

Über die Autoxydation von Diphenylcarbazon

Von

P. KRUMHOLZ und H. WATZEK

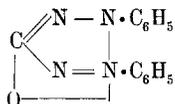
Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien 16

Vorstand Prof. Dr. F. FEIGL

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 17. 6. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 6. 1937)

Das Diphenylcarbazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N = N \cdot C_6H_5$ ist bekanntlich sowohl zur Salzbildung mit Schwermetallen als auch mit Alkalien befähigt. Wässrige Lösungen der Alkalisalze des Diphenylcarbazon sind jedoch nicht beständig und verlieren bei längerem Stehen ihre intensive orangerote Farbe¹. Als Zersetzungsprodukt entsteht neben anderen Verbindungen ein farbloses Oxydationsprodukt des Diphenylcarbazon, welches ursprünglich als Diphenylcarbodiazon aufgefaßt wurde². Nach Untersuchungen von E. BAMBERGER³ besitzt letztere Verbindung jedoch die Konstitution eines Diphenyl-oxy-tetrazoliumbetains



Es wurde nun festgestellt, daß die Entfärbung des Diphenylcarbazon in ammoniakalischer Lösung wesentlich rascher erfolgt als etwa in natriumcarbonatalkalischer der gleichen Wasserstoffionenkonzentration. Des weiteren wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der Entfärbung durch Spuren von Kupfersalzen wesentlich beschleunigt, dagegen durch geringe Mengen an Kaliumcyanid weitgehend herabgesetzt wird.

Bei Ausschluß von Luftsauerstoff sind ammoniakalische Lösungen von Diphenylcarbazon stabil; die Entfärbung derselben bei Luftzutritt beruht demnach auf einer Autoxydation des Diphenylcarbazon. Bei der Bestimmung der zur Entfärbung ammo-

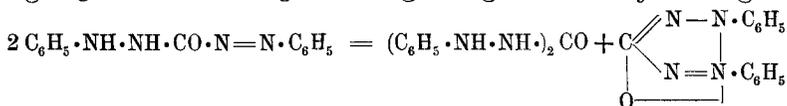
¹ P. CAZENEUVE, Bull. Soc. chim. France (3) **23** (1900) 592.

² G. HELLER, Liebigs Ann. Chem. **263** (1891) 269.

³ E. BAMBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 3749; Liebigs Ann. Chem. **446** (1926) 260.

niakalischer Lösungen von Diphenylcarbazon nötigen Sauerstoffmenge wurde gefunden, daß ein Atom Sauerstoff ein Molekül Diphenylcarbazon zu oxydieren vermag. Übereinstimmend mit diesem Befund wurde als Oxydationsprodukt des Diphenylcarbazon das um zwei Wasserstoffatome ärmere „Betain“ isoliert.

In Lösungen, die neben Ammoniak noch Ammonchlorid enthalten, demnach ein kleineres p_H besitzen, ist die durch ein Sauerstoffatom entfärbte Carbazonmenge wesentlich größer. Eine Erklärung hiefür brachte die Feststellung, daß unter diesen Versuchsbedingungen reichliche Mengen an Diphenylcarbazon entstehen. Offenbar disproportioniert sich das Diphenylcarbazon, angeregt durch dessen gleichzeitig erfolgende Autoxydation gemäß



zu Diphenylcarbazon und dem oben erwähnten Betain.

Die katalytische Wirkung des Kupfers bei der Autoxydation des Diphenylcarbazon ließ vermuten, daß die Oxydation des letzteren nicht unmittelbar durch Sauerstoff erfolgt, vielmehr primär durch eine Kupferverbindung bewirkt wird. Die katalytische Wirkung des Kupfers könnte darauf beruhen, daß aus Kupfer (2) durch Autoxydation zunächst Kupfer (3)⁴ entsteht, welches das Carbazon unter Rückbildung von Kupfer (2) zu dem Betain oxydiert. Das Carbazon könnte aber auch durch Kupfer (2) unter Bildung von Kupfer(1) oxydiert und letzteres durch Sauerstoff wieder in Kupfer (2) übergeführt werden. Übereinstimmend mit der letzteren Annahme wurde festgestellt, daß ammoniakalische Kupfer(2)salzlösungen Diphenylcarbazon auch bei Ausschluß von Sauerstoff zu oxydieren vermögen, wobei sowohl die orangerote Farbe des Carbazon als auch die blaue Kupferaminfarbe verschwindet. Schüttelt man eine durch Kupferzusatz eben entfärbte ammoniakalische Lösung von Diphenylcarbazon mit Luft, dann erscheint in wenigen Sekunden die blaue Kupfer(2)aminfarbe wieder. Die quantitative Bestimmung der zu der Oxydation des Diphenylcarbazon nötigen Kupfermenge ergab, daß 2 Moleküle des Kupfer(2)salzes ein Molekül Diphenylcarbazon unter Entfärbung oxydieren.

Die katalytische Wirkung des Kupfers bei der Autoxydation des Diphenylcarbazon dürfte demnach darauf beruhen,

⁴ Über die Rolle von Kupfer(3)verbindungen bei kupferkatalysierten Oxydationsreaktionen vgl. F. FEIGL und R. UZEL, Mikrochemie 19 (1936) 132.

daß das Kupfer(2)aminion das Diphenylcarbazon (bzw. dessen in alkalischer Lösung vorliegendes Anion) unter Bildung von Kupfer(1) oxydiert; das entstandene Kupfer(1) autoxydiert sich zu Kupfer(2) und kehrt wieder in die Reaktion zurück. Die vergiftende Wirkung von Kaliumcyanid beruht offenbar auf der Bildung des bekanntlich nicht autoxydablen Kupfer(1)cyanids.

Um einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen wurde die Kinetik derselben in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner Diphenylcarbazon, Kupfer und Ammoniak untersucht. Die kinetischen Messungen erfolgten durch photometrische Verfolgung der Entfärbung ammoniakalischer Lösungen von Diphenylcarbazon mit Hilfe einer kürzlich an anderer Stelle beschriebenen Anordnung⁵. Um Störungen durch Änderungen des p_H auszuschalten, wurden die Messungen unter Verwendung eines NH_3-NH_4Cl -Puffers (1:1) ausgeführt. Die Lösungen wurden bei 15° mit Luft gesättigt.

Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden die reziproken Werte der Viertelwertzeiten $1/\tau$ verwendet.

Die Ermittlung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kupfer- und Ammoniakkonzentration erfolgte bei einer Carbazonkonzentration von $3,5 \cdot 10^{-5}$ Molen im Liter. Die Kupferkonzentration wurde von $1,75 \cdot 10^{-7}$ bis $3 \cdot 10^{-6}$ Molen im Liter, die Ammoniakkonzentration (bezogen auf freies NH_3) von $6,25 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-1}$ Molen im Liter variiert.

Fig. 1. zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kupferkonzentration bei konstanter Carbazonkonzentration und verschiedenen Ammoniakkonzentrationen. Bei Ammoniakkonzentrationen zwischen $2,5$ bis $10 \cdot 10^{-2}$ Molen im Liter besteht eine lineare Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Kupferkonzentration, die bei geringeren Ammoniakkonzentrationen nicht mehr vorhanden ist.

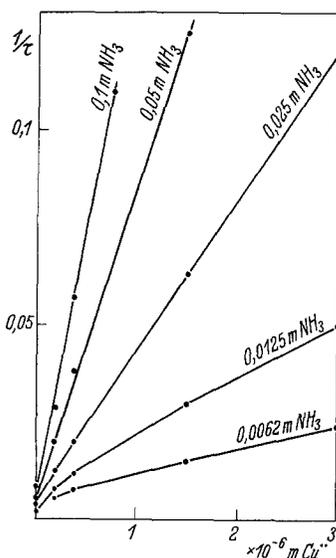


Fig. 1.

⁵ P. KRUMHOLZ, *Microchimica Acta* I (1937) 205.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht auch ohne Zusatz von Kupfer einen merklichen Betrag, was im Hinblick auf die katalytische Wirkung schon geringster Kupfermengen auf einen Eigengehalt der Reaktionsansätze an Kupfer zurückzuführen sein dürfte. Extrapoliert man die Geschwindigkeitskurven bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse, so erhält man als vermutlichen Kupfergehalt der Reaktionsansätze den Betrag von $0,5-1 \cdot 10^{-7}$ Molen Kupfer im Liter⁶. Übereinstimmend mit diesem Wert wurde gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Kalium-

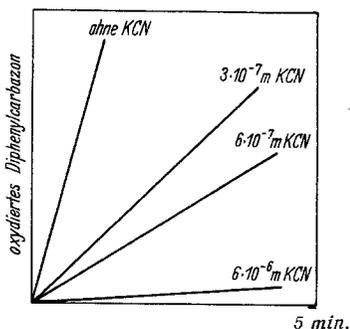


Fig. 2.

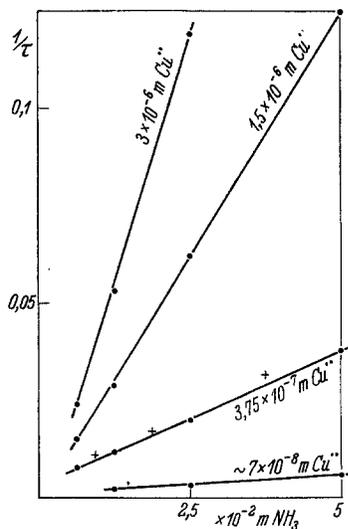


Fig. 3.

cyanidzusätze von der Größenordnung einer etwaigen Kupfer(1)-cyanidbildung (bezogen auf obigen Kupfergehalt) wesentlich herabgesetzt wird (Fig. 2). Eine Kaliumcyanidmenge von $3 \cdot 10^{-7}$ Molen im Liter hemmt danach die Reaktion um das ca. vierfache, höhere Cyanidkonzentrationen verringern die Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend. Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Autoxydation des Diphenylcarbazons bei völliger Abwesenheit von Kupferionen unterbleibt.

Was die Herkunft des in den Reaktionsansätzen zweifellos vorhandenen Kupfers betrifft, so dürfte dieses sowohl von dem verwendeten Wasser als auch von den Reagentien herrühren. Versuche, den Kupfergehalt durch Destillation des Wassers über Säuren, Laugen, Zinn und Zink herabzusetzen verliefen ergebnislos.

⁶ W. REINDERS und S. I. VLES, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44** (1925) 257, bestimmten in analoger Weise bei der Untersuchung der Autoxydation von Sulfid den Kupfergehalt ihrer Reaktionsansätze zu $3 \cdot 10^{-7}$ Molen im Liter. — F. HABER und O. H. WANSBROUGH JONES, Z. physik. Chem. **18** (1932) 119, zu $2,5 \cdot 10^{-6}$ Molen im Liter.

Wie aus Fig. 3 hervorgeht ist die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb eines Bereiches von ca. 6 bis $50 \cdot 10^{-3}$ Molen NH_3 im Liter auch bei Variation der Kupfermenge eine lineare Funktion der Ammoniakkonzentration.

Bei weiterer Erhöhung der Ammoniakkonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr linear zu, erreicht bei ca. 0.1 Molen NH_3 im Liter ein Maximum, um bei höheren NH_3 -Konzentrationen wieder abzunehmen (Fig. 4). Eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration

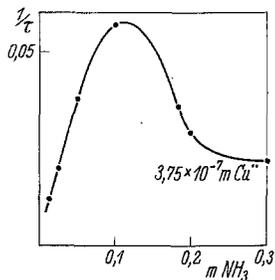


Fig. 4.

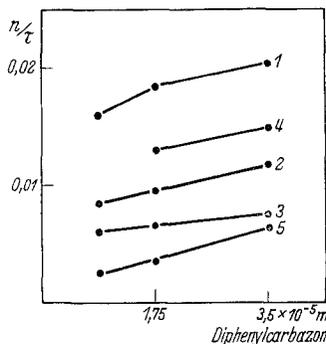


Fig. 5.

- 1 = $3.75 \cdot 10^{-7}$ m Cu^{++} ; $2.5 \cdot 10^{-2}$ m NH_3 .
 - 2 = $3.75 \cdot 10^{-7}$ m Cu^{++} ; $1.25 \cdot 10^{-2}$ m NH_3 .
 - 3 = $3.75 \cdot 10^{-7}$ m Cu^{++} ; $6.2 \cdot 10^{-3}$ m NH_3 .
 - 4 = $1.5 \cdot 10^{-6}$ m Cu^{++} ; $6.2 \cdot 10^{-3}$ m NH_3 .
 - 5 = ca 10^{-7} m Cu^{++} ; $5 \cdot 10^{-2}$ m NH_3 (Ordinatenwerte $\times 0.5$).
- $n = 3.5 \cdot 10^{-5}$ m : x · m Diphenylcarbazon.

auf das Dreifache (Puffer $3\text{NH}_3 : 1\text{NH}_4\text{Cl}$) bewirkt, wie aus Fig. 3 hervorgeht, keine wesentliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Diphenylcarbazons ist bei Kupfergehalten von 3.5 — $15 \cdot 10^{-7}$ Molen im Liter sehr gering, merklich dagegen bei sehr geringen Kupferkonzentrationen (Fig. 5). Es ist jedoch möglich, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Carbazonkonzentration in letzterem Falle zumindest teilweise durch einen Kupfergehalt des Diphenylcarbazons vorgetäuscht wird.

Dagegen besteht, wie einige orientierende Messungen zeigten, eine bedeutende Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration. In einer an Kupfer $3.75 \cdot 10^{-7}$ m, an Ammoniak $2.5 \cdot 10^{-2}$ m und an Diphenylcarbazon $3.5 \cdot 10^{-5}$ m Lösung ist die Reaktionsgeschwindigkeit in einer sauerstoffgesättigten Lösung etwa dreimal höher als in einer luftgesättigten.

Die Resultate der kinetischen Messungen zeigen zunächst, daß zumindest bei höheren Kupferkonzentrationen, bei denen eine nur geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der

Carbazonkonzentration besteht, das Diphenylcarbazon offenbar nicht an dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang teilnimmt, wohl aber Kupfer, Sauerstoff und Ammoniak. Vermutlich ist die Autoxydation des gebildeten Kupfer(1)salzes langsamer als die Reaktion zwischen Diphenylcarbazon und Kupfer(2)aminsalz und daher geschwindigkeitsbestimmend. Die Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Ammoniakkonzentration macht es wahrscheinlich, daß letzteres den Autoxydationsvorgang von Kupfer(1) beschleunigt.

Eine beschleunigende Wirkung auf die Autoxydation des Diphenylcarbazons besitzt aber nicht nur das Ammoniak, sondern auch dessen organische Derivate. In Tabelle 1 sind die Viertelwertzeiten von Reaktionsansätzen mit einigen Aminen in einer an Kupfer $3 \cdot 10^{-6}$ *m*, an Diphenylcarbazon $3 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ *m* und an Amin 10^{-2} *m* Lösung angeführt. Zur Konstanthaltung des p_H wurden die Versuche in einem 0.2 *m* Soda-Bicarbonatpuffer vom $p_H=10.4$ ausgeführt.

Tabelle 1.

Ohne Amin	Ammoniak	Methylamin	Dimethylamin	Trimethylamin	Pyridin
$\tau^7=150$	22	60	115	65	47

Es wurde weiterhin eine Reihe von als Oxydationskatalysatoren bekannten Schwermetallsalzen hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung auf die Autoxydation des Diphenylcarbazons in ammoniakalischer Lösung untersucht.

Die Versuche wurden in einer an Ammoniak $5 \cdot 10^{-2}$ *m*, an Diphenylcarbazon $3 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ *m* Lösung unter Zusatz von je 10^{-5} *g* Metall (als Chlorid oder Nitrat) pro Kubikcentimeter ausgeführt. In Tabelle 2 sind die Viertelwertzeiten sowie deren reziproke Werte abzüglich des Wertes des Blindversuches ausgeführt.

Tabelle 2.

Metall	O	Ag	Hg	Pb	Zn	Fe	Ni	Co	Mn	Pt	Pd	Cu
$\tau=130$		85	140	130	100	110	90	50	45	10	35	0.08 ⁸ sek.
$1/\tau - 1/\tau_0=4$			-1	0	2	1	3	12	14	90	22	12500×10^3

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist die katalytische Wirksamkeit der untersuchten Metalle mit Ausnahme des Platins im Vergleich mit der Aktivität des Kupfers sehr gering und ver-

⁷ Die Meßresultate sind quantitativ ohne weiteres nicht vergleichbar; bei einem p_H von 10.4 liegt Ammoniak zu ca. 90%, Trimethylamin zu ca. 80% Pyridin praktisch vollständig als katalytisch wirksames, nicht versalztes Molekül vor, während Mono- und Dimethylamin als stärkere Basen zu ca. 60% versalzt sind.

⁸ Berechnet aus Messungen bei geringeren Kupfergehalten.

mutlich (zumindest teilweise) auf eine Verunreinigung derselben mit Kupfer (ca. 0·01 bis 0·1 %) zurückzuführen. Aber auch die Wirksamkeit des Platins ist um ca. 2 Zehnerpotenzen geringer als die des Kupfers.

Die katalytische Wirkung des Kupfers auf die Autoxydation des Diphenylcarbazon ist danach von bemerkenswerter Spezifität.

Diese bedeutende Spezifität und die hohe Empfindlichkeit der Reaktion lassen es als aussichtsreich erscheinen, diese für die quantitative Bestimmung sehr geringer Kupfermengen, vornehmlich in Wässern zu verwenden. Die unter bestimmten Bedingungen vorhandene Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Kupferkonzentration bedeutet hierbei einen wesentlichen Vorteil. Einige diesbezügliche Versuche ergaben z. B. in käuflichem destilliertem Wasser Kupfergehalte bis zu $2 \cdot 10^{-6}$ Molen Kupfer im Liter.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Diphenylcarbazon durch Luftsauerstoff.

100 cm^3 fassende Schliffflaschen wurden mit 75 cm^3 bei 15° mit Luft gesättigten Wassers und 10 cm^3 *m* NH_3 gefüllt und eine Lösung von 40 γ Kupfer (als Sulfat) zugesetzt. Hierauf wurden verschiedene Mengen einer 1% igen methanolischen Lösung von reinem Diphenylcarbazon⁹ zugefügt, rasch mit Wasser aufgefüllt und luftfrei verschlossen. Nach Zusatz von 0·75 cm^3 der Carbazonlösung trat nach ca. 1 Minute Entfärbung ein. 1 cm^3 der Carbazonlösung wurde in 5–10 Minuten, 1·5 cm^3 in ca. 1 Stunde verbraucht. Auf Zusatz von 1·75 cm^3 trat auch nach 24 Stunden keine völlige Entfärbung ein. Für die in 100 cm^3 Wasser bei 15° vorhandene Sauerstoffmenge von 1·0 *mg* berechnet sich unter Zugrundelegung der Annahme, daß ein Sauerstoffatom ein Molekül Diphenylcarbazon oxydiert, ein Verbrauch von 15 *mg* Diphenylcarbazon, während ein Verbrauch von 15 bis 17 *mg* gefunden wurde.

Wird der gleiche Versuch unter Zusatz von 10 cm^3 eines an NH_3 und NH_4Cl molaren Puffers ausgeführt, dann werden Mengen bis zu 1·5 cm^3 der 1% igen Carbazonlösung annähernd so rasch verbraucht wie in rein ammoniakalischer Lösung. Im Gegensatz zu dieser werden aber nach längerem Stehen weitaus

⁹ Vgl. dazu P. KRUMHOLZ und E. KRUMHOLZ, Mh. Chem. 70 (1937) 431, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 146 (1937) 431.

größere Carbazonmengen entfärbt. So verschwindet nach ca. 6 Stunden die Färbung von 5 cm^3 der Carbazonlösung bis auf einen geringen Rest. Nach 24 Stunden verschwindet die Färbung von 10 cm^3 Carbazonlösung bis auf eine Menge von ca. 1 cm^3 (bestimmt durch Vergleich der Farbe der Lösung mit Carbazonlösungen bekannten Gehaltes).

Es scheint danach keine einfache stöchiometrische Beziehung zwischen Sauerstoffgehalt und Carbazongehalt zu bestehen.

Werden die Versuche in einer reinen Wasserstoffatmosphäre mit luftfreiem Wasser ausgeführt, dann werden 0.5 cm^3 der 1%igen Carbazonlösung nach ca. 6 Stunden entfärbt, wahrscheinlich zufolge eines nicht vollständigen Ausschlusses von Luftsauerstoff. Bei Luftzutritt erfolgt die Entfärbung in wenigen Sekunden. Daraus darf wohl geschlossen werden, daß eine Entfärbung von Diphenylcarbazonlösungen bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht stattfindet.

Werden die in Anwesenheit von NH_3 und NH_4Cl entfärbten Carbazonlösungen mit einer schwefelsauren 0.005%igen Lösung von Kaliumbichromat versetzt, dann tritt bei Mengen von mehr als 1 cm^3 der 1%igen Diphenylcarbazonlösung in 100 cm^3 die für Diphenylcarbazid charakteristische Violettfärbung auf¹⁰, deren Intensität bei Verwendung größerer Mengen an Diphenylcarbazon sehr beträchtlich ist.

Darstellung von Diphenyl-oxy-Tetrazoliumbetain durch Autoxytation von Diphenylcarbazon.

100 cm^3 0.1 *m* Ammoniak werden nach Zusatz von 0.1 *mg* Kupfer (als Sulfat) innerhalb einer Stunde unter Schütteln portionenweise mit einer Lösung von 0.5 *g* Diphenylcarbazon in 25 cm^3 Methanol versetzt. Nach Zugabe der halben Carbazonmenge werden weitere 0.1 *mg* Kupfer zugefügt. Ist die rote Farbe des Diphenylcarbazons verschwunden, was zumeist nach ca. 1 Stunde der Fall ist, so wird die schmutzig-gelbe Lösung im Vacuum bei ca. 40° eingedampft. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen, filtriert und mit viel Äther gefällt. Das Rohprodukt (ca. 0.25 *g*) wird aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle umgelöst. Ausbeute an reinem Betain vom Knallpunkt¹¹ $178\text{--}180^\circ$ 0.16 bis 0.2 *g*.

¹⁰ P. KRUMHOLZ und E. KRUMHOLZ, loc. cit. Das verwendete Diphenylcarbazon war praktisch frei von Diphenylcarbazid.

¹¹ E. BAMBERGER, loc. cit.

Oxydation von Diphenylcarbazon durch Kupfer(2)-aminalsalz.

In einem mit einer Mikrobürette von 10 cm^3 Inhalt verbundenen Kölbchen von 150 cm^3 Inhalt werden 4.64 mg Kupfer (als Sulfat) in 75 cm^3 Wasser gelöst zum Sieden erhitzt und unter Durchleiten von Wasserstoff erkalten gelassen. Hierauf wird 1 cm^3 Ammoniak (d 0.91) zugefügt und im Wasserstoffstrome eine 0.1% ige methanolische Lösung von reinem Diphenylcarbazon zufließen gelassen. Ca. 9 cm^3 der Carbazonlösung werden im Maße des Zutropfens entfärbt, ein weiterer halber Kubikcentimeter in einigen Minuten. Auf Zusatz eines weiteren Kubikcentimeters bleibt die Färbung ca. 20 Minuten bestehen und verschwindet dann langsam, offenbar durch Zutritt geringer Sauerstoffmengen. Unter Zugrundelegung der Annahme, daß ein Molekül Diphenylcarbazon durch 2 Moleküle Kupferaminalsalz oxydiert wird, berechnet sich ein Verbrauch von 9.44 mg Diphenylcarbazon, während experimentell ein Verbrauch von 9—10 mg gefunden wurde.

Reaktionskinetische Messungen.

Die kinetischen Messungen erfolgten durch zeitliche Verfolgung der Entfärbung ammoniakalischer Lösungen von Diphenylcarbazon mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers¹². Das Photometer befand sich in einem Thermostaten von 15° , bei welcher Temperatur sämtliche Messungen ausgeführt wurden. Zur Aufnahme der Reaktionsansätze dienten Küvetten von 5 cm^3 Inhalt bei einer Schichthöhe von ca. 25 mm . Die Messungen erfolgten mit blau-gemittelttem Licht (Filter BG 7 4 mm dick von SCHOTT und GEN Jena, Durchlässigkeitsmaximum ca. $500\text{ }\mu$).

Das Photometer wurde zunächst mit Carbazonlösungen bekannter Konzentration geeicht und die Ausschläge des zur Ableseung des Photostromes dienenden Meßinstrumentes graphisch als Funktion der Konzentration aufgetragen. Um eine Oxydation des alkalischen Eichlösungen zu vermeiden erhielten letztere neben 1% NaOH einen Zusatz von 0.5% KCN.

Sämtliche Gefäße waren gut ausgedämpft und wurden vor jeder Verwendung mit Salpeter-Schwefelsäure gereinigt. Das Trocknen der Pipetten erfolgte durch Durchblasen (nicht Saugen!) eines gereinigten Luftstromes.

¹² P. KRUMHOLZ, loc. cit.

Das zu der Herstellung der Lösungen verwendete Wasser wurde durch Destillation von Leitungswasser in der von F. RAPPAPORT¹³ beschriebenen Apparatur bereitet und in gut gedämpften Flaschen aus Jenaer Glas aufbewahrt. Das gleiche gilt für die aus reinstem Ammoniak und Salzsäure bereiteten Pufferlösungen.

Das Diphenylcarbazon¹⁴ wurde durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol gereinigt und zu 0'02 bis 0'08% in über Silberoxyd destilliertem Alkohol gelöst. Da die Farbtintensität der Lösungen bei längerem Stehen zunimmt, wurden höchstens drei Tage alte Lösungen verwendet.

Zur Ausführung der kinetischen Messungen wurden die Reaktionsansätze aus Puffer und Kupferlösung (Volumen 4'7 cm^3) in den Küvetten vorgekühlt und zu einem bestimmten Zeitpunkt 0'1 cm^3 der Diphenylcarbazonlösung mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung¹⁵ eingeblasen. Nach verschiedenen Zeiten wurden die Ausschläge des Meßinstrumentes abgelesen, mit Hilfe der Eichkurve die zugehörigen Carbazonkonzentrationen ermittelt und graphisch als Funktion der Reaktionszeiten dargestellt. Bei geringen Reaktionszeiten erfolgte die Zeitmessung mit Hilfe eines Metronoms. In den meisten Fällen wichen die Geschwindigkeitskurven innerhalb der Viertelwertzeiten nicht merklich von einer Geraden ab; wo dies der Fall war, wurden die Viertelwertzeiten nicht direkt dem Geschwindigkeitsdiagramm entnommen, sondern durch Extrapolation der Anfangsgeschwindigkeiten ermittelt.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen betrug bei Viertelwertzeiten von mehr als 10 Sekunden bei kupferfreien Ansätzen 10—20%, bei größeren Kupferkonzentrationen 5—10%. Jede Messung wurde zumindest einmal wiederholt, für jede Reaktion etwa 10 Punkte der Geschwindigkeitskurve aufgenommen. Auf die detaillierte Angabe der zahlreichen Einzelmessungen wird verzichtet, da eine genaue rechnerische Auswertung der Resultate im Hinblick auf die Kompliziertheit der Reaktion kaum möglich ist und die prinzipiellen Ergebnisse aus den graphischen Darstellungen hervorgehen.

¹³ F. RAPPAPORT.

¹⁴ Für die kinetischen Messungen wurde die Molekülverbindung zwischen Diphenylcarbazon und Diphenylcarbazonid (vgl. P. KRUMHOLZ und E. KRUMHOLZ, loc. cit.) verwendet, da zur Zeit der Ausführung der Messungen diese Verbindung als reines Diphenylcarbazon galt und letzteres noch nicht bekannt war.

¹⁵ P. KRUMHOLZ, loc. cit.