

[*m*-Nitranilin-azo]-acetylaceton.

Die Kuppelung der Componenten wird in salzsaurer Lösung und unter denselben Bedingungen wie beim vorhergehenden Präparat ausgeführt. Das Rohproduct krystallisirt man zur Reinigung aus Eisessig um.

Man erhält die Verbindung auf diese Weise in orangegelben Blättchen vom Schmp. 140°. Sie zeigen im allgemeinen die Eigenschaften der stellungsisomeren Substanzen.

0.1423 g Sbst.: 0.2743 g CO<sub>2</sub>, 0.0575 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 53.0, H 4.4.

Gef. » 52.5, » 4.4.

Aus den drei genannten [Nitranilin-azo]-acetylacetonen wurden nach bekannten Methoden die entsprechenden Pyrazole und Isoxazole gewonnen.

#### 354. Erwin Rupp und Albert Schied: Ueber die Jodometrie des Rhodanwasserstoffs.

(Eingegangen am 9. Juni 1902.)

Die gravimetrische Ermittlung von Rhodanwasserstoff basirt auf der Bestimmung der Schwefelsäuremenge, welche bei energischer Oxydation, z. B. mittels Salpetersäure nach Borchers<sup>1)</sup>, aus dem Rhodanmolekül hervorgeht.  $\text{HCNS} + 3 \text{O} = \text{HCN} + \text{SO}_3$ . Wir suchten uns nun der  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung als Oxydationsmittel zu bedienen, um dadurch zu einer titrimetrischen Rhodanbestimmung zu gelangen, welche in halogenwasserstoffhaltigem Untersuchungsmaterial die argentometrische Methode von Volhard zu ergänzen im Stande ist.

Es ergab sich, dass in neutralen Rhodanidlösungen bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur keine oder nur ganz unbedeutende Jodmengen aufgenommen werden. Bicarbonatalkalisch gemachte Rhodanidlösungen hingegen entfärbten grosse Mengen von Jodlösung momentan, erst gegen das Reactionsende hin verlangsamt sich die Aufnahme der Halogenverbindung dermaassen, dass Zeitintervalle von etwa 10 Minuten erforderlich sind, um die letzterforderlichen  $\frac{1}{10}$ -ccm Jodlösung zu entfärben.

Es wurde darum von der directen Titration Abstand genommen und eine Versuchsreihe von Resttitrationen angesetzt, bei denen eine bekannte Menge Rhodanidlösung mit ca. 1 g reinem Mononatriumcarbonat nebst einem gemessenen Ueberschuss von  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung

<sup>1)</sup> Repert. d. anal. Chem. 1881, 130.

versetzt wurde. Die Proben liess man, um Kohlensäure-Abspaltung möglichst zu vermeiden, ohne umzuschwenken und ohne auf die Lösung des Bicarbonats bedacht zu sein, in gut schliessenden Glasstopfenflaschen verschieden lange Zeiten stehen und titirte hierauf mittels  $\frac{1}{10}$ -Thio-sulfat auf farblos. Das Resultat war folgendes: Pro 10 ccm einer Rhodanlösung mit 12.156 g Rhodankalium im Liter:

$\frac{1}{10}$ -Jodlösung angewandt	$\frac{1}{10}$ -Jodlösung verbraucht	nach
20 ccm	9.95—10 ccm	$\frac{1}{2}$ Stunde
20 »	9.98 »	1 »
20 »	9.95—10 »	2 »
20 »	9.95—10 »	3 »
30 »	9.95—10 »	12 »
40 »	9.95—10 »	12 »

Es war also nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen Constanz der Resultate eingetreten, sodass hiermit die erforderlichen Arbeitsbedingungen ermittelt waren.

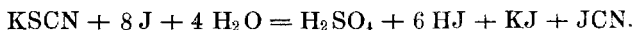
Dementsprechend verbrauchten 2.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Rhodan mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jod und ca. 1 g Mononatriumcarbonat  $\frac{1}{2}$  Stunde lang vor Licht geschützt sich selbst überlassen und mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat zurücktitirt:

20.0, 20.0, 20.02 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

Es entsprechen also 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 2.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung.

Rechnet man auf molekulare Mengen um, so ist daraus ersichtlich, dass 8 Atome Jod = 1 Mol. Rhodanid und 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 0.0012156 g KSCN sind, daher 0.012156 g KSCN = 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Verbraucht wurden 9.95—10 ccm.

Es verläuft somit die Umsetzung im Sinne der Gleichung:



Wegen des gebildeten Jodcyans kann die Titration nicht mit Anwendung von Stärkelösung als Indicator ausgeführt werden, da Ersteres, wie von der Jodometrie der Cyanide<sup>1)</sup> her bekannt, ebenfalls Jodstärkereaction giebt. Es ist also einfach auf farblos zu titiren. Da Lösungen, welche viel Jodcyan neben Jodkalium enthalten, einen leichten Stich in's Gelbliche haben, so ist es, damit die Jodcyan-Concentration nicht zu sehr anwächst, empfehlenswerth, das zu titirende Volumen der Untersuchungsflüssigkeit so zu bemessen, dass nicht mehr als etwa 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung gebunden werden.

Bestimmung von Rhodanwasserstoff und Salzsäure.

I. SCN' + Cl': 10 ccm einer Mischung aus gleichen Volumen  $\frac{1}{10}$ -Natriumchlorid- und  $\frac{1}{10}$ -Kaliumrhodanid-Lösung wurden mit 20 ccm

<sup>1)</sup> Mohr's Lehrbuch 1896, 330.

$\frac{n}{10}$ -Silberlösung gefällt, mit verdünnter Salpetersäure und Eisenalaunlösung versetzt und der Silber-Ueberschuss mittels  $\frac{n}{10}$ -Rhodan nach Volhard zurückgemessen.

Es waren verbraucht worden 9.95—10 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat.

II. SNC': 2.5 ccm obiger Mischung wurden mit etwas Wasser, 0.5 g Mononatriumcarbonat und 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung wohlverschlossen  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, ohne zu schütteln, bei Seite gestellt. Durch Rücktitration mit  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat wurde alsdann ermittelt, dass durch Rhodan 9.95 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung in sämtlichen Proben absorbiert worden waren.

Berechnung:

10 ccm Lösung verbrauchten für  $Cl' + SCN' = 9.98$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat.  
 2.5 » » » »  $SCN' = 9.95$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Jod = 99.5 pCt.,  
 also 10 ccm Lösung = 39.8 ccm  $\frac{n}{10}$  Jod =  $\frac{39.8}{8} = 4.975$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat  
 für  $SCN'$ ,  
 somit  $9.98 - 4.975 = 5.005$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat für  $Cl' = 100.1$  pCt.

Bestimmung von Rhodan- und Cyan-Wasserstoff.

I.  $SCN' + CN'$ : 20 ccm einer Mischung aus 10 ccm KCN-Lösung = 0.0699 KCN = 10.75 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat und 10 ccm KSCN-Lösung = 0.03146 g KSCN = 26 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jod wurden in einem Maasskolben mit 40 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat-Lösung, 10 ccm verdünnter Salpetersäure und genügend Wasser auf das Volumen von 100 ccm gebracht. In 50 ccm des Filtrates wurde nach Volhard der Silbernitrat-Ueberschuss zurücktitriert, wozu durchschnittlich 7.03 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat verbraucht worden waren.

Da Cyanide gleich den Rhodaniden mit Jodlösung titrierbar sind,  $KCN + J_2 = JCN + KJ$ , so sollte nur durch eine jodometrische Titration eine zweite Summenbestimmung von  $CN' + SCN'$  ausgeführt werden, und mussten sich mit Hilfe dieser beiden, von einander unabhängigen Gleichungen die Componenten berechnen lassen.

Diese zweite Summenbestimmung musste indess aufgegeben werden, da sie in Folge der nicht absolut genau verlaufenden jodometrischen Bestimmung von  $CN'$  schwankende Resultate ergab. Es wurde darum auf die Bestimmung einer Einzelcomponente zurückgegriffen.

II.  $SCN'$ : Um Rhodan für sich zu bestimmen, wurde der Cyanwasserstoff mittels Weinsäure entfernt, welche dem Rhodan nichts anzuhaben vermag. Man kocht zu diesem Behufe das Untersuchungsmaterial mit 0.3—0.5 g Weinsäure 15—20 Minuten auf dem Drahtnetze im offenen Kolben mit aufgesetztem Trichter.

Nachdem man sich durch den Geruch von der Abwesenheit von Blausäure überzeugt hat, wird der Rhodanwasserstoff, sei es mit Jod,

sei es nach Volhard, wiederum bestimmt. Bei den angestellten Versuchen verbrauchten 10 ccm obiger Mischung, nach dem Erhitzen der weinsauren Lösung mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung versetzt, zur Rücktitration:

4.15—4.5 ccm	$\frac{1}{10}$ -Thiosulfat,	wenn 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt,
6.2—6.75 »	»	» 30 » » » » »
6.6—6.8 »	»	» 5 Minuten zum Sieden erhitzt,
6.9—7.0 »	»	» 10 » » » »
7.0 »	»	» 15—20 » » » »

Höher stieg der Werth nicht mehr.

Berechnung: Pro 10 ccm Mischung:

$SCN' + CN' = 7.03$  ccm  $\frac{1}{10}$ -Silberniträt,

$SCN' = 20 - 7 = 13$  ccm  $\frac{1}{10}$ -Jod = 100 pCt.,

13 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jod = 1.62 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silberniträt pro  $SCN'$ ,

$CN' = 7.03 - 1.62 = 5.41$  ccm  $\frac{1}{10}$ -Silberniträt = 100.6 pCt.

der angewandten Mengen.

Bestimmung von Rhodan-, Cyan- und Chlor-Wasserstoff.

Die Versuchsflüssigkeit war zusammengesetzt aus gleichen Volumen  $\frac{1}{10}$ -KSCN-Lösung,  $\frac{1}{10}$ -Chlornatrium-Lösung und einer KCN-Lösung, von der 10 ccm = 7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silberniträt = 0.0456 g KCN entsprachen.

I.  $Cl' + CN' + SCN'$ : Der Totalverbrauch an  $\frac{1}{10}$ -Silberniträt für sämtliche drei Componenten wurde in folgender Weise ermittelt: 10 ccm der Mischlösung wurden in 20 ccm angesäuertes  $\frac{1}{10}$ -Silberniträt-Lösung gebracht, das Volumen auf 100 ccm ergänzt und abfiltrirt. In 50 ccm Filtrat wurde in üblicher Weise der Ueberschuss an Silberlösung mittels  $\frac{1}{10}$ -Rhodan zurückgemessen. Da 5.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Rhodan hierzu erforderlich waren, so belief sich der Verbrauch an  $\frac{1}{10}$ -Silberniträt in toto auf 9 ccm.

II.  $Cl' + SCN'$ : 50 ccm obiger Untersuchungsflüssigkeit wurden zwecks Verjagung des Cyanwasserstoffs mit ca. 1 g Weinsäure 15 Minuten lang auf der Asbestplatte in schwachem Sieden erhalten. Hernach wurde in einen 100 ccm Kolben gefüllt und das Volumen mit Wasser auf die Marke gebracht.

In 20 ccm dieser verdünnten Lösung = 10 ccm Urlösung wurde, wie oben bereits angeführt, nach Volhard die Summe von  $HCl + HSCN$  bestimmt. Es ergab sich im vorliegenden Fall, dass auf beide eine  $\frac{1}{10}$ -Silberniträt-Menge von 6.65 ccm entfiel. Die Bestimmung des Gehaltes an

III.  $SCN'$  lehnte sich gleichfalls an die oben gegebenen Daten an, indem 10 ccm der unter II beschriebenen, von Blausäure befreiten und verdünnten Lösung jodometrisch behandelt wurden.

Hierbei wurden verbraucht 13.2—13.3 ccm, im Mittel also 13.25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung pro 5 ccm der ursprünglichen Lösung.

Berechnung für 10 ccm ursprünglicher Lösung:

$SCN' + CN' + Cl = 9$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat,

$SCN' + Cl' = 6.65$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat,

$CN' = 9 - 6.65 = 2.35$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat = 100.85 pCt.,

$SCN' = 26.5$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Jod = 99.5 pCt.,

26.5 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jod = 3.3125 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat pro  $SCN'$ ,

$Cl = 6.65 - 3.3125 = 3.337$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat = 100.2 pCt.

der angewandten Mengen.

Ueber die titrimetrische Trennung des Rhodanwasserstoffs von Ferrocyanwasserstoff und die Jodometrie des Letzteren wird demnächst berichtet werden.

Freiburg i. B. Chem. Universitäts-Laborat. (philos. Abth.).

### 355. C. Paal: Ueber die Einwirkung ätzender Alkalien auf Eialbumin.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn.

C. Neuberg.)

Eine vor längerer Zeit erfolgte Mittheilung W. Fahrion's<sup>1)</sup> über die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf die Eiweiss- und Leim-gebenden Substanzen gab mir Veranlassung, mich mit dem Verhalten der Proteinstoffe gegen ätzende Alkalien zu beschäftigen, nachdem ich schon vorher die gemässigte Einwirkung von Salzsäure gegen Gelatine und Albumin untersucht und dabei die Bildung alkohollöslicher Pepton- und Proteosen-Chlorhydrate beobachtet hatte<sup>2)</sup>. W. Fahrion behauptete, durch Einwirkung von Salzsäure auf die mit alkoholischer Natronlauge zersetzten Proteinstoffe eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_8H_{16}N_2O_8$  erhalten zu haben, die er »Proteinsäure« nannte. In Gemeinschaft mit W. Schilling konnte ich zeigen<sup>3)</sup>, dass die Fahrion'sche Proteinsäure aus Gelatine und Eialbumin nichts anderes als die alkohollöslichen Glutin- bzw. Albuminpepton-Chlorhydrate darstelle. Diese Salze enthalten je nach der Dauer der

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 19, 1000 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1202 [1892]; 27, 1827 [1894]; 31, 956 [1898].

<sup>3)</sup> Chemiker-Zeitung 19, 1487 [1895].