

platinchlorür Thioglykolsäure gesetzt wird. Die ganze Lösung geht allmählich in eine gelbe Masse über. Nach dem Waschen ist die Platinthioglykolsäure eine rothe, harte Masse, unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Alkalien. Die meisten übrigen Salze der Plathioglykolsäure sind unlöslich.

0.4149 g Sbst.: 0.0677 g H₂O, 0.1970 g CO₂, 0.2135 g Pt. — 0.3051 g Sbst.: 0.3785 g BaSO₄.

PtS₂C₄H₆O₄. Ber. Pt 51.68, S 17.01, C 12.73, H 1.60.

Gef. » 51.47, » 17.05, » 12.98, » 1.83.

103. Peter Klason und Tor Carlson:

Ueber die volumetrische Bestimmung von organischen Sulfhydraten und Thiosäuren.

(Eingegangen am 15. Februar 1906.)

Die organischen Sulfhydrate und Thiosäuren sind in wasserfreier Form nicht autoxydabel. Ganz anders ist das Verhältniss sowohl in wässriger wie in alkoholischer Lösung, wobei sie allmählich in Bisulfide übergehen. Dass Wasserstoffsuperoxyd dabei eine Rolle spielt, hat Engler¹⁾ beim Phenylsulfhydrat gezeigt. Wasserstoffsuperoxyd reagirt auch in der That auf Sulfhydrate nach der Gleichung $2R.SH + H_2O_2 = R_2S_2 + H_2O$. Als quantitative Methode hat diese Reaction jedoch keine Allgemeingültigkeit denn in besonderen Fällen wenigstens kann die Oxydation noch weiter gehen. Diese Autoxydation der Sulfhydrate wird beschleunigt durch die Anwesenheit von Alkalien²⁾, Eisen- und Kupfer-Salzen³⁾.

Bekanntlich ist die Reaction $H_2S + J_2 = 2HJ + S$ in verdünnter Lösung praktisch genommen vollständig. Schon daraus folgt, dass die Reaction $2R.SH + J_2 = R_2S_2 + 2HJ$ wahrscheinlich auch unter denselben Umständen quantitativ verläuft. Dass organische Sulfhydrate durch Jod in Bisulfide übergeführt werden, findet man auch vielfach in der Literatur angegeben. So hat z. B. Klason angegeben,

¹⁾ Engler und Broniatowsky, diese Berichte 37, 3274 [1901].

²⁾ Märker, Ann. d. Chem 136, 88; Flesch, diese Berichte 6, 480 [1873].

³⁾ Klason, diese Berichte 14, 409 [1881].

dass Thioglykolsäure¹⁾ und verschiedene Thiocyanursäuren²⁾ von Jod zu Bisulfiden oxydirt werden. Gewöhnlich wird aber dabei die Anwesenheit von Alkali vorgeschrieben, um die gebildete Jodwasserstoffsäure zu neutralisiren. So geben z. B. Kekulé und Linnemann³⁾ an, dass Aethylbisulfid durch Einwirkung von Jod auf eine wässrige Lösung von Natriummercaptid entsteht. Dieselben Angaben machen Hübner und Alsberg⁴⁾ bei Natriumphenylmercaptid. Für die volumetrische Bestimmung von Thioglykolsäure durch Jod schreiben Rosenheim und Davidsohn⁵⁾ die Anwesenheit von Natriumbicarbonat vor.

Wir wollen hier zeigen:

1. dass die Reaction zwischen Sulphydraten und Jod nach der erwähnten Gleichung unter gewissen Bedingungen in der That quantitativ verläuft; nur Rhodanwasserstoff verhält sich indifferent gegen Jod;

2. dass die Anwesenheit von Bicarbonat nicht nur überflüssig ist, sondern sogar Veranlassung geben kann zu einer mehr oder weniger weitergehenden höheren Oxydation;

3. dass die aromatischen Sulphydrate so starke Säuren sind dass sie mit Alkalien in alkoholischer Lösung neutrale Salze geben und in Folge dessen mit Alkali und Phenolphthaleïn als Indicator titrirt werden können.

1. Aromatische Sulphydrate. Wir haben die festen, leicht in absoluter Reinheit darstellbaren Substanzen: *p*-Thiokresol und β -Thionaphtol benutzt. Sie wurden durch Reduction der entsprechenden Sulfochloride mit siedendem Zinnchlorür erhalten, wobei die Umsetzung quantitativ verläuft. Die Sulphydrate werden nachher durch Destillation im Vacuum gereinigt. Abgewogene Mengen wurden in Alkohol gelöst und die Lösungen direct mit $\frac{1}{1}$ -wässriger Jodlösung titrirt, bis zur schwachen Gelbfärbung. Eine nöthige Bedingung dabei ist, dass soviel Alkohol anwesend ist, dass das entstandene; Bisulfid sich in Lösung hält; andernfalls kann diese Verbindung leicht Jod an sich nehmen, wodurch das Resultat zu hoch wird und keine deutliche Indication eintritt. Der Gehalt der alkoholischen Mercaptanlösung ist am besten nicht mehr als 2 g in 100 ccm.

1) loc. cit.

2) Journ. für prakt. Chem. N. F. 33, 123 [1886].

3) Ann. d. Chem. 123, 273.

4) ibid. 156, 330.

5) Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 231.

R. SH	ccm	$\frac{n}{10}$ -Jod ccm	R. SH gefunden g	Differenz von ber. Menge g
<i>p</i> -Thiokresol	20.00	14.36	0.1783	- 0.0001
	20.00	14.40	0.1788	+ 0.0004
	20.00	14.36	0.1783	- 0.0001
	20.00	14.34	0.1780	- 0.0004
	20.00	14.40	0.1788	+ 0.0004
	20.00	14.38	0.1785	+ 0.0001
β -Thionapto	20.00	10.60	0.1697	+ 0.0006
	20.00	10.58	0.1694	+ 0.0003
	20.00	10.56	0.1691	\pm 0.0000
	20.00	10.61	0.1699	+ 0.0008
	30.00	15.77	0.2525	- 0.0009
	30.00	15.75	0.2523	- 0.0013

Aliphatische Sulphydrate. Hier verläuft die Reaction auch quantitativ, wiewohl es schwieriger ist, dies direct zu zeigen, theils wegen der Leichtfluchtigkeit der Verbindungen, theils wegen der Schwierigkeit, sie in absoluter Reinheit zu bekommen. Die Indication ist jedoch scharf und stabil, und das Resultat wird nicht verändert, auch wenn die während der Reaction gebildete Jodwasserstoffsäure neutralisirt wird. Wir haben Methyl-, Aethyl- und Isobutyl-Sulhydrat in dieser Weise analysirt. Unsere Präparate zeigten eine durchschnittliche Reinheit von etwa 98 pCt.

Thioglykolsäure. Wir gingen dabei von einer reinen Säure in krystallinischer Form aus. Die beiden letzten Proben enthielten etwa 10 pCt. Chlorwasserstoff.

Thioglykol-säure ccm	$\frac{n}{10}$ -Jod ccm	Thioglykolsäure gefunden g	Diff. renz von ber. Menge g
15.00	18.78	0.1730	\pm 0.0000
15.00	18.79	0.1731	- 0.0001
25.00	31.30	0.2883	\pm 0.0000
25.00	31.32	0.2885	+ 0.0002
15.00	18.74	0.1726	- 0.0004
25.00	31.33	0.2886	+ 0.0004

Thiacetsäure. Diese Säure konnten wir nicht in absolut reiner Form erhalten. Das benutzte Präparat gab jedoch mit Jod constante Werthe.

Thiacetsäure	$n/_{10}$ -Jod	CH ₃ .CO.SH		Differenz
		Gefunden	Ber. aus d. erh Mittelwerth pro ccm	
ccm	ccm	g	g	g
10.00	7.70	0.0586	0.0584	+ 0.0002
10.00	7.68	0.0584	0.0584	± 0.0000
20.00	15.30	0.114	0.1168	- 0.0004
20.00	15.28	0.1163	0.1168	- 0.0005
25.00	19.12	0.1455	0.1460	- 0.0005
30.00	23.00	0.1750	0.1752	- 0.0002
30.00	23.02	0.1752	0.1752	± 0.0000

2. Wie schon erwähnt, geben Rosenheim und Davidsohn an, dass die Reaction zwischen Thioglykolsäure und Jod in Bicarbonatlösung zur Bildung von Dithioglykolsäure quantitativ verläuft, ohne jedoch experimentelle Daten hierfür zu liefern. Angestellte Versuche belehrten uns aber, dass dabei keine völlig constanten und immer zu hohe Werthe erhalten werden, was wahrscheinlich darauf beruht, dass die Reaction theilweise weiter geht, bis zur Bildung von Sulfoessigsäure, ebenso wie es der Fall ist bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd. In folgender Tabelle sind 1, 2 ohne, 3, 4, 5 mit Bicarbonat in der Lösung ausgeführt. Die oxydirende Einwirkung des Jods auf Dithioglykolsäure in Bicarbonatlösung tritt am besten hervor bei der Vergleichung der beiden letzten Versuche, wobei die Thioglykolsäure zur Jodlösung gesetzt wurde bis zur Entfärbung, das eine Mal ohne (6), das andere Mal mit (7) Bicarbonat in der Lösung.

No.	Thioglykolsäure	$n/_{10}$ -Jod	Thioglykolsäure gefunden	Differenz
	ccm			ccm
	ccm	ccm	g	g
1	10.00	16.69	0.1537	+ 0.0002
2	10.00	16.63	0.1532	- 0.0003
3	10.00	17.00	0.1575	+ 0.0040
4	10.00	17.00	0.1566	+ 0.0031
5	10.00	17.20	0.1584	+ 0.0049
6	10.20	17.00	0.1566	+ 0.0001
7	8.39	17.00	0.1566	+ 0.0278

Bei der Thiacetsäure geht die Oxydation in Bicarbonatlösung noch viel weiter als bis zu in erster Hand gebildetem Acetylbisulfid und dazu auch schneller.

3. Die aromatischen Sulfhydrate haben einen so ausgeprägten, negativen Charakter, dass sie in alkoholischer Lösung sogar sehr genau durch Alkali titrirt werden können. Je mehr Kohlenstoff im Molekül

vorhanden ist, desto genauer fällt die Bestimmung aus. Schon Thio-
kresol, welches ja ein methylsubstituirtes Thiophenol ist, giebt eine
merkbar geringere Schärfe der Indication. Bei den aliphatischen
Sulhydraten ist die Indication undeutlich, und bei der Thioglykol-
säure versagt die Titirung der SH-Gruppe gänzlich, und zwar nicht
nur in wässriger, sondern auch in alkoholischer Lösung.

R.SH	ccm	$\frac{n}{10}$ -KOH ccm	R.SH gefunden g	Differenz von ber. Menge g
Thiophenol	10.00	20.97	0.2309	- 0.0002
	10.00	21.00	0.2313	+ 0.0002
	10.00	21.03	0.2316	+ 0.0005
	10.00	20.95	0.2307	- 0.0004
<i>p</i> -Thiokresol	20.00	18.32	0.2274	- 0.0008
	20.00	18.30	0.2272	- 0.0010
	20.00	18.41	0.2285	+ 0.0003
	20.00	18.50	0.2296	+ 0.0014
β -Thionaphтол	20.00	14.02	0.2245	- 0.0005
	20.00	14.10	0.2258	+ 0.0008
	25.00	17.51	0.2804	- 0.0009
	25.00	17.53	0.2807	- 0.0004

Thiacetsäure, die eine noch stärkere Säure als Essigsäure ist,
giebt selbstverständlich scharfe Indication. Durch combinirte jodo-
metrische und alkalimetrische Bestimmungen kann ein, wie es scheint,
sich immer vorfindender Gehalt von Essigsäure bestimmt werden.

Stockholm, Technische Hochschule.

104. St. von Niementowski: Ueber *o*-Azo-acetanilid.

[Vorgelegt der Akad. d. Wissensch. in Kraków.]

(Eingegangen am 10. Februar 1906.)

R. Willstätter und A. Pfannenstiel beschrieben, wie ich in
diesen Tagen bemerkt habe, im Jahrbuch des letzten Jahrganges dieser
Berichte¹⁾ ein *o*-Azoacetanilid, welches durch Acetylire des *o*-Azo-
anilins, eines von ihnen isolirten Oxydationsproductes des *o*-Phenyl-
endamins, dargestellt wurde. Dieses veranlasst mich zur Mittheilung
einer anderen Bildungsweise des Körpers, welche von mir bereits im
Jahre 1896 aufgefunden wurde. Ich war damals mit der Ausarbeitung

¹⁾ Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel, diese Berichte
38, 2351 [1905].