

wenn auch erheblich langsamer als mit Methylalkohol. Der dabei entstehende Trichlor-acetimido-äthyläther wurde auch isoliert, erwies sich aber als so zersetzlich, daß er in völlig reinem Zustande nicht erhalten werden konnte.

Zur Darstellung wurden z. B. 6 g Trichlor-acetonitril II mit 16 ccm absolutem Alkohol, dem 5 Tropfen Aceton zugesetzt waren, 15—20 Std. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Danach ist der Nitril-Geruch völlig verschwunden. Nach dem Abtreiben des Alkohols wurde der Rückstand einmal im Vakuum fraktioniert. Sdp. des Äthers 74—75° (39 mm). Er riecht ähnlich terpen-artig wie der Methyläther. Schon nach etwa 15 Minuten langem Stehen beginnt Zersetzung unter Ausscheidung von Krystallen.

0.2073 g Sbst.: 11.53 ccm N (12°, 755 mm).

$C_4H_6ONCl_3$. Ber. N 7.35, Gef. N 6.62.

Die vorliegenden Versuche bestätigen, daß — allerdings nur bei Gegenwart gewisser katalytisch wirkender Substanzen — Trichlor-acetonitril mit Methyl- und Äthylalkohol offenbar infolge der Anwesenheit der drei negativen Chloratome ohne Chlorwasserstoff unter Bildung der entsprechenden Imidoäther reagiert. Es ist daher wahrscheinlich, daß im Gegensatz zu der früheren Angabe¹⁾ auch andere negativ substituierte Nitrile bei Gegenwart entsprechender Katalysatoren in gleicher Weise reagieren werden.

133. Richard Willstätter: Bestimmung kleiner Eisenmengen als Rhodanid²⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Labor. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 21. April 1920.)

Die Analyse von Peroxydase-Präparaten stellte mir die Aufgabe, kleine Eisenmengen zu bestimmen, die in der physiologischen Chemie oft wichtig ist. Der Eisengehalt des Enzyms schwankt zwischen 0.2 und 0.5%, die zu bestimmenden Eisenmengen liegen oft zwischen 0.1 und 0.02 mg. Die Methode von Margueritte ist in solchen Fällen nicht geeignet. Vermeidet man auch bei dem langwierigen Vertreiben des zur Ferrosalz-Bildung angewandten Schwefelwasserstoffs Kork- und Kautschuk-Verbindungen, und entsauerstofft man den Kohlensäure-

¹⁾ Steinkopf, a. a. O.

²⁾ Bei dieser Arbeit unterstützte mich mein trefflicher Assistent Kurt Riehmann, der leider Anfang 1919 an der Grippe gestorben ist.

strom, der das Entfernen des Schwefelwasserstoffs unterstützt, durch Leiten über erhitztes Kupfer, so bleibt doch der Einfluß der Fehler zu bedeutend, wenn es sich um geringe Bruchteile eines Milligramms Eisen handelt.

Eine genaue Methode, die überdies sehr rasch ausführbar ist, besteht in der colorimetrischen Bestimmung des Ferrisalztes als Rhodanid. Die Methode ist schon häufig angewandt worden, ihre Genauigkeit läßt sich aber noch erheblich steigern.

L. Lapique¹⁾ hat diese colorimetrische Bestimmung zuerst angewandt und dafür folgende Sätze aufgestellt: Bei gleichen Eisenmengen nimmt die Farbintensität mit steigender Rhodanidmenge zu; bei gleicher Rodanidmenge ist die Farbintensität der Eisenmenge proportional; die Lösung muß sauer sein, aber die Säurekonzentration ist ohne Einfluß auf den Farbton. Ferner haben F. Mylius²⁾ sowie J. König³⁾ über die Rhodanid-Methode gearbeitet. Mylius empfiehlt auf Grund der Untersuchungen von G. Magnanini⁴⁾, die zu vergleichenden Lösungen mit denselben Mengen Salzsäure, Rhodanid und Wasser auf den nämlichen Dissoziationszustand zu bringen. König verwendet Lösungen von folgender Zusammensetzung: 1—15 ccm Eisenlösung mit 0.1—1.5 mg Fe unter Zusatz von 2—3 ccm 10-proz. Rhodanammonium und 1 ccm konz. Salzsäure auf 100 ccm verdünnt; und er bedient sich zur Bestimmung des Eisengehalts empirisch hergestellter Farbtafeln. Auch in neueren Arbeiten, von denen die von P. N. van Eck⁵⁾ (Einige Bemerkungen zu der colorimetrischen Eisenbestimmung als Ferrisulfoeyanid nach Cod. Alim., Blz. 110) hervorzuheben ist⁶⁾, wird eine ähnlich geringe Rhodanid-Konzentration (1 ccm Rhodanat in 100 ccm) verwendet.

Die so und nach König erhaltene Ferrirhodanid-Lösung hat bei kleinen Eisenmengen einen nur gelblichen Farbton, der im Colorimeter nicht genau genug bestimmt werden kann. Die Farbe läßt sich aber bedeutend verstärken, wenn man zu 1 ccm der Eisenlösung 1 ccm Salzsäure hinzufügt und mit 10-proz. Rhodanid-Lösung auf 100 ccm auffüllt. Noch mehr wächst die Farbintensität, wenn mit konzentrierterem, z. B. 40-proz. Ammoniumrhodanid auf 100 ccm aufgefüllt wird. Beim Auffüllen mit 10-proz. Rhodanid finde ich nämlich die Farbintensität $2\frac{1}{4}$ -mal stärker als nach König, bei Anwendung von 40-proz. Rhodanid wird die Farbe 3-mal intensiver, wohl durch Anwachsen der Menge von komplexem Eisenrhodanat. Damit sind die Bedingungen für eine empfindlichere Bestimmung

¹⁾ Bl. [3] 7, 81 und 113 [1892].

²⁾ B. 25, 675 [1892].

³⁾ Ch.-Z. 21, 599 [1897].

⁴⁾ R. A. L. 1891, I 104 und G. 21, II 62 [1891].

⁵⁾ Pharm. Weekblad 53, 1570 [1916]

⁶⁾ Vergl. auch L. Berman, Journ. Biol. Chem. 35, 231 [1918].

kleiner Eisenmengen gegeben: Man vergleicht colorimetrisch die Versuchslösung mit einer Standardlösung von bestimmtem Eisengehalt, indem beide (0.5—1 ccm) mit 0.5 ccm konz. Salzsäure versetzt und frisch mit 40-proz. Rhodanammonium (bei größerem Eisengehalt genügt 10-proz.) auf 50 ccm gebracht werden.

Dabei sind zwei Umstände zu beachten: die Unbeständigkeit des Ferrirhodanats und der Eisengehalt auch der reinsten Rhodanidsorten des Handels (gef. 0.225 mg Fe in 1 kg reinst. Rhodanammonium).

Die Farbe der Ferrirhodanid-Lösung geht allmählich zurück. Beim Vergleich von gealterten Lösungen mit einer frischen ergab sich z. B. in $\frac{1}{2}$ Stde. Abnahme um 6, in $1\frac{1}{2}$ Stdn. um 14, in 24 Stdn. um 72 Proz. der Farbibintensität. Die Erscheinung erklärt sich dadurch, daß das Ferrisalz von Rhodanwasserstoff reduziert wird; das entstehende Ferrosalz scheint diesen Vorgang nicht zu beschleunigen, der Rückgang der Farbe verlangsamt sich. Die konzentrierten Lösungen von reinstem käuflichem Rhodanid sind rötlich; diese Störung wird durch kurzes Aufkochen beseitigt; die Lösung bleibt dann auch beim Abkühlen farblos.

Die Zuverlässigkeit der Methode wurde z. B. mit 3 Lösungen geprüft, die in 1 ccm 0.10, 0.050, 0.025 mg Fe^{III} enthielten. Die Proben füllte ich mit je 0.5 ccm konz. Salzsäure und 40-proz. Rhodanammonium auf 50 ccm auf. Der colorimetrische Vergleich ergab für die zweite Probe 51 % ($\pm 1\%$), für die dritte 26 % ($\pm 1\%$) der ersten anstatt 50 und 25 %.

Ferner wurde z. B. 14.70 mg Eisendraht in Salpetersäure gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt. Um ähnliche Verhältnisse wie im Versuch zu haben, wurden Proben von 0.5 und 1.0 ccm zusammen mit Traubenzucker versetzt, dann in Salzsäure gelöst. Beim Vergleich im Colorimeter von Duboscq mit einer Ferriammoniumsulfat-Lösung, die in 1 ccm 0.05 mg Fe enthielt, wurde gefunden: 0.0297 und 0.0592 mg, statt ber. 0.0294 und 0.0588 mg. Der Fehler der Ablesung betrug höchstens $\pm 2\%$.