

Bei 22° ist also das Wachstum am besten und gleichzeitig die Ausbeute an Gluconsäure am höchsten. Bei den höheren Temperaturen geht der Abbauprozess zu schnell zur Citronensäure weiter, so daß zu einer Zeit, wo das Maximum von Gluconsäure vorliegen würde, schon ein zu großer Teil in Citronensäure umgewandelt ist. Bei den niedrigen Temperaturen ist die Ausbeute an Gluconsäure nur deshalb geringer, weil die Versuche hier etwas zu früh unterbrochen worden sind.

Wir können nach diesen weiteren Versuchen aussagen, daß die Gluconsäure nicht bloß bei der Gattung *Aspergillus*, sondern auch bei starken Säurebildnern der Gattung *Citromyces* das erste Oxydationsprodukt darstellt.

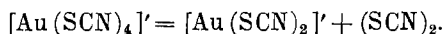
Über die weiteren Umsetzungen des Glucose-Moleküls behalten wir uns weitere Mitteilungen vor.

186. H. P. Kaufmann und J. Liepe: Chloride des Rhodans.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. April 1924.)

N. Bjerrum und A. Kirschner¹⁾ gebührt das Verdienst, in jüngster Zeit unsere Aufmerksamkeit auf das freie Rhodan gelenkt zu haben. Bei der Untersuchung der Zusammensetzung und Komplexität des Aurirhodanid-Komplexes führten sie Messungen von Platinelektroden-Potentialen in Aurirhodanid-Lösungen aus, die den Ablauf folgender Reaktion erkennen ließen:



Die Dissoziationsprodukte des Tetrarhodano-auriat-Ions sind also das Dirhodano-auriat-Ion und das bis dahin unbekannte freie Rhodan. Letzteres veranlaßte sekundäre Reaktionen. Für seine Zersetzung wesentlich war die Bestimmung des Normal-Potentials Rhodan-Rhodan-ion zu 0.769, nach dem Rhodan in der Reihe der freien Halogene zwischen Brom und Jod (entsprechende Zahlen: Jod 0.54, Brom 1.09) zu stehen kommt. Es mußte also aus Lösungen seiner Salze durch Brom in Freiheit gesetzt werden und selber Jod aus wäßrigen Jod-ionen-Lösungen frei machen.

Nachdem es nahezu gleichzeitig E. Söderbäck²⁾ gelungen war, Rhodan in Lösungen und fester Form rein darzustellen, bestätigten mannigfaltige Umsetzungen seine auffallende Ähnlichkeit mit den Halogenen. Diesbezügliche Versuche sind außer den genannten Autoren von H. Lecher³⁾ und seinen Mitarbeitern, F. Challenger⁴⁾ und uns⁵⁾ ausgeführt worden. Unterschiede der Reaktionsfähigkeit des Rhodans und der Halogene kann man einmal an der mehr oder weniger weitgehenden Halogenierung bzw. Rhodanierung des gleichen Stoffes erkennen, wie wir es am Beispiel des Dihydrokollidin-dicarbonsäure-äthylesters zeigten, zum anderen — bei Bildung völlig struktur-analoger Verbindungen — an der Geschwindigkeit der sich abspielenden Prozesse. Interessant aber mußte vor allem die Klärung der Frage sein, ob sich Rhodan mit den Halogenen in Verbindung bringen läßt.

1) Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan. Host & Sohn, Kopenhagen 1918.

2) A. 419, 217 [1919].

3) B. 54, 632 [1921], 55, 1474, 1481, 1483 [1922], 56, 1104 [1923].

4) Soc. 123, 1046 [1923].

5) Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 33, 139 [1923]; B. 56, 2514 [1923].

Den Verbindungen des Jods mit Chlor entsprechend, kann bei der Einwirkung von Chlor auf Rhodan ein Rhodanmonochlorid $(\text{SCN})\text{Cl}$ und ein Rhodantrichlorid $(\text{SCN})\text{Cl}_3$ erwartet werden. In letztgenannter Verbindung erscheint der Rhodanrest 3-wertig. Betrachten wir die Struktur der Rhodanchloride, so läßt sich die zwischen Rhodan, $\text{CN} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CN}$, und Schwefelchlorür, $\text{Cl} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{Cl}$, erkennbare Analogie durch einen Vergleich mit den Schwefelchloriden und Schwefelcyaniden leicht erweitern: Das Rhodanmonochlorid, $\text{S}(\text{CN}) \cdot \text{Cl}$, kann — theoretisch — vom Schwefeldichlorid, SCl_2 , durch Ersatz eines Chloratoms durch Cyan, vom Schwefeldicyanid, $\text{S}(\text{CN})_2$, umgekehrt durch Substitution eines Cyanradikals durch Chlor abgeleitet werden. Das Rhodantrichlorid, $\text{S}(\text{CN})\text{Cl}_3$, steht ähnlich zwischen dem Schwefeltetrachlorid, SCl_4 , und dem noch unbekanntem Schwefeltetracyanid⁶⁾, $\text{S}(\text{CN})_4$. Man könnte also das Monochlorid auch als Schwefelchlorid-cyanid, das Trichlorid als Schwefel-trichlorid-cyanid bezeichnen, doch veranlaßt uns die Tatsache, daß die genannten Verbindungen bei ihrer hydrolytischen Spaltung (siehe später) Rhodanwasserstoff abgeben, eine Nomenklatur vorzuziehen, die die Anwesenheit des Rhodanrestes erkennen läßt.

Rhodanmonochlorid.

Erst mühsame und infolge der Reizwirkung der Reaktionsprodukte erschwerte Versuche führten zu einem positiven Ergebnis, so einfach an sich das Prinzip unserer Arbeitsweise auch zu sein scheint. Gasförmiges Chlor wurde in gut gekühlte Lösungen von Rhodan in geeigneten Lösungsmitteln eingeleitet. Die Auswahl der letzteren war von großer Bedeutung, eine Erfahrung, die sehr häufig bei Versuchen mit Rhodan schon gemacht wurde. Wir benutzten vor allem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chloräthyl, Bromäthyl und Äthylenchlorid. Nur in erstgenanntem Lösungsmittel entsteht das Rhodanmonochlorid in annehmbarer Ausbeute.

Leitet man gasförmiges Chlor, gereinigt und getrocknet, in lebhaftem Strom durch eine gut gekühlte Lösung von Rhodan in Chloroform, so bildet sich in kleiner Menge ein amorpher, weißer Niederschlag, herrührend von einer Reaktion zwischen Rhodan und Chlorwasserstoff, welcher letzterer sich bei einer geringfügigen Chlorierung des Chloroforms bildet. Die entstandene Verbindung, als Dichlor-imido-dithio-azolidin angesprochen, entspricht vollkommen den Angaben von E. Söderbäck⁷⁾. Daneben aber scheidet sich an den Wänden des Gefäßes ein anderer Stoff in schönen Krystallen ab, dessen Menge, nach Unterbrechung des Chlor-Stromes, bei Einstellen des Gefäßes in Kältemischung oder Aufbewahrung bei strenger Winterkälte sich vermehrt. Die Analysenwerte sprechen für die Formel $(\text{SCN})\text{Cl}$. Beim Erhitzen im Capillarrohr tritt bei ungefähr 150° Gelbfärbung ein, und es hinterbleibt schließlich ein braunes Produkt, ohne daß ein Schmelzen zu beobachten ist. Diese Eigenschaft und die Tatsache, daß der neue Stoff einen ausgesprochenen Geruch nicht besitzt, ließ uns vermuten, daß wir eine polymere Verbindung, vielleicht cyclisch gruppiert oder trimolekular nach Art des Cyanurchlorids, $(\text{SCN})_3\text{Cl}_3$, »Rhodanurchlorid«, in Händen hatten. Die in Chloroform ausgeführte Molekulargewichts-Bestimmung bewies jedoch, daß zum mindesten in diesem Lösungsmittel monomolekulares Rhodanchlorid, $(\text{SCN})\text{Cl}$, vorliegt.

⁶⁾ Mit Versuchen zur Darstellung dieses Stoffes sind wir beschäftigt.

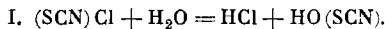
⁷⁾ loc. cit.

Die Destillation der stechend riechenden Mutterlauge ergab Fraktionen bei 137° (Schwefelchlorür), Anteile ohne scharfen Siedepunkt und eine Fraktion bei ca. 162° (das spätere beschriebene Rhodantrichlorid). Aus den bei noch höherer Temperatur übergehenden Anteilen krystallisierte beim Stehen Cyanurchlorid aus. Es sind also 3 Reaktionen, die sich nebeneinander abspielen: 1. $(\text{SCN})_2 + \text{Cl}_2 = 2(\text{SCN}\cdot\text{Cl})$; 2. $(\text{SCN})_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{S}_2\text{Cl}_2 + 2(\text{CN})\text{Cl}$ [$3(\text{CN})\text{Cl} \rightarrow (\text{CN})_3\text{Cl}_3$]; 3. $(\text{SCN})_2 + 3\text{Cl}_2 = 2(\text{SCN})\text{Cl}_3$. Es gelang uns in über 60 Versuchen trotz mannigfaltiger Abänderung der Versuchsbedingungen — Verwendung titrierter Lösungen von Rhodan und Chlor, wechselnde Mengen des Chlors, Änderung der Temperatur und Konzentration usw. — nicht, die Reaktion nur nach 1. ablaufen zu lassen. Infolge der unter ganz ähnlichen Bedingungen vor sich gehenden Nebenreaktionen waren die Ausbeuten wechselnd, teils sehr schlecht, im besten Falle 30% der Theorie erreichend.

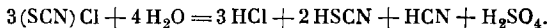
Hydrolyse.

In seinem Verhalten gegen Wasser zeigt das Rhodanchlorid durch eine ziemliche Beständigkeit einen bemerkenswerten Gegensatz zu dem struktur-analogen Schwefeldichlorid. Als Zersetzungsprodukte entstehen Schwefel, Blausäure, Chlorwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

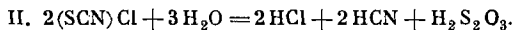
Daß unter den Zersetzungsprodukten Rhodanwasserstoffsäure gefunden wurde, ist ein Beweis für die feste Verkettung zwischen Schwefelatom und Cyanrest. Sie deutet auf eine dem Jodchlorid analoge Hydrolyse hin:



Die unterrhodanige Säure erleidet die von N. Bjerrum formulierte sekundäre Spaltung zu Schwefelsäure, Rhodanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure. Die Gesamtgleichung der Zersetzung wäre also:

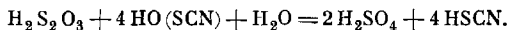


Die Bildung von Schwefel zwingt jedoch zu der Annahme, daß das Rhodanchlorid gleichzeitig eine dem Schwefeldichlorid analoge Zersetzung erfährt, die primär zur Thioschwefelsäure führt:



Letztere zerfällt, zumal in der Wärme und bei Gegenwart von reichlich gebildeter Chlorwasserstoffsäure, in Schwefel und schweflige Säure, die durch unterrhodanige Säure (nach I gebildet) zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Es kann auch angenommen werden, daß Thioschwefelsäure und unterrhodanige Säure zur Umsetzung kommen:



In verdünnt alkalischer Lösung verläuft die Hydrolyse in gleicher Weise, in stark alkalischer fehlt die Schwefel-Ausscheidung, dafür wird Polysulfid gebildet.

Rhodantrichlorid.

Die günstigsten Verhältnisse zur Darstellung bietet Äthylbromid als Lösungsmittel des Rhodans. Man leitet unter guter Kühlung Chlor in reichlichem Überschuß ein, bis die Lösung eine dunkelgelbe Farbe angenommen hat. Bei der Vakuumdestillation (20 mm) stellt der bei 54—56° übergehende Anteil das Rhodantrichlorid, $(\text{SCN})\text{Cl}_3$, vor. Es ist eine Flüssigkeit von der Farbe der Schwefelchloride, hat stechend scharfen Geruch und erhebliche Reizwirkung, besonders auf die Tränendrüsen. Seine Dämpfe erzeugen beim Einatmen Kopfschmerz und haben schwach narkotische Wirkung. Im Gegensatz zu dem leicht zersetzlichen Schwefeltetrachlorid siedet es bei normalem Druck nahezu unzersetzt bei 152—153°. Mit indifferenten organischen Lösungsmitteln ist es in jedem Verhältnis mischbar.

Hydrolyse.

Das Rhodantrichlorid setzt sich wie das Monochlorid mit Wasser sehr träge um. Es entstehen Schwefel, Rhodanwasserstoffsäure, Blausäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Auch hier kann das Wasser eine Spaltung nach zwei Richtungen bewirken: I. $(\text{SCN})\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + (\text{SCN})(\text{OH})_3$ [$2(\text{SCN})(\text{OH})_3 = \text{H}(\text{SCN})\text{O}_3 + \text{HO}(\text{SCN}) + 2\text{H}_2\text{O}$]; II. $(\text{SCN})\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{HCN} + \text{H}_2\text{SO}_3$.

Nach I verläuft die Reaktion analog der Hydrolyse des Jodtrichlorids. Rhodansäure und unterrhodanige Säure zerfallen wieder in Schwefelsäure, Rhodanwasserstoffsäure und Blausäure. Nach Gleichung II (der Zersetzungsgleichung des Schwefeltetrachlorids entsprechend) entsteht schweflige Säure, die zu einem Teil durch die nach I entstehenden sauerstoff-reichen Verbindungen zu Schwefelsäure oxydiert wird, zu einem anderen Teil Thioschwefelsäure bzw. Schwefel bildet: $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HSCN} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HCN}$.

Etwas anders gestaltet sich die Zersetzung in alkalischer Lösung. Nach Spaltung mit 10-proz. Natronlauge ließ sich in der Lösung Cyanwasserstoffsäure (wenig), Rhodanwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Thioschwefelsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak nachweisen.

Wahrscheinlich spielen sich auch hier die in den vorstehenden Gleichungen wiedergegebenen Reaktionen ab, doch tritt I stark zurück. Die Menge der gebildeten Rhodansäure bzw. unterrhodanigen Säure reicht daher zur Oxydation des Thiosulfats nicht aus. Ein Teil desselben kann sich in der alkalischen Flüssigkeit mit Natriumcyanid zu Sulfid und Rhodanid umsetzen: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaCN} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaSCN}$. Das Auftreten von Ammoniak und Kohlensäure deutet auf eine hydrolytische Spaltung hin, bei der die Reaktion zwischen C und S angreift, wie sie ähnlich Lecher⁶⁾ bei der alkalischen Hydrolyse der Rhodanamine nachgewiesen hat: $\text{SCl}_2\text{CN} + \text{NaOH} = \text{NaOCN} + \text{SCl}_2 + \text{HCl}$. Das entstehende Schwefeldichlorid wird zu Thiosulfat bzw. Sulfit und Schwefel weiter umgesetzt. Das Cyanat zerfällt, da in der Wärme gearbeitet wurde, in Kohlensäure und Ammoniak.

Die angegebenen Umsetzungen decken möglicherweise den Hydrolysenvorgang beim Trichlorid nicht völlig. In einigen Versuchen trat eine äußerst stechend riechende mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit auf, die bei längerem Erwärmen verschwand, wahrscheinlich ein primäres Hydrolysenprodukt. Darüber, wie auch über das chemische Verhalten der Rhodanchloride, sollen weitere Versuche angestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

Rhodanmonochlorid.

In eine mit Eiswasser gekühlte Rhodanlösung, aus 30 g Bleirhodanid und 14 g Brom in 100 ccm Chloroform dargestellt, leitete man einen lebhaften Chlor-Strom (9 g Kaliumpermanganat und 40 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.17). Nach ca. 1 Stde. wurde der Versuch unterbrochen und die Lösung 2 Stdn. in Kältemischung eingestellt. Den entstandenen Niederschlag, aus gut ausgebildeten Krystallen und einer kleinen Menge amorpher Substanz bestehend, krystallisierte man nach dem Absaugen aus heißem Benzol um. Der geringe Rückstand erwies sich als Rhodan-dihydrochlorid. Die Benzol-Lösung schied beim Erkalten Rhodanmonochlorid in weißen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge war durch Einengen (Absaugen an der Pumpe) eine weitere Menge zu erhalten. Ausbeute 3,5 g.

0.21315 g Sbst.: 0.10085 g CO_2 , 0.0002 g H_2O . — 0.2514 g Sbst.: 0.3850 g AgCl . — 0.1512 g Sbst.: 0.3780 g BaSO_4 .

$(\text{SCN})\text{Cl}$. Ber. C 12,8, H 0,0, Cl 37,93, S 34,2. Gef. C 12,9, H 0,01, Cl 37,89, S 34,3.

⁶⁾ B. 56, 1106 [1923].

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.1086 g Sbst. in 21.1 g Chloroform: 0.17^o Differenz.
Ber. Mol.-Gew. 93. Gef. Mol.-Gew. 108.

Um die Reproduzierbarkeit des Versuches zu verbessern, setzten wir bei späteren Versuchen eine Spatelspitze grob sublimiertes Eisen-3-chlorid hinzu.

Bei einem der zahlreich angestellten Versuche hinterließ der Rest der Chloroform-Lösung bei freiwilligem Abdunsten eine weiße Krystallmasse, die, mit Äther gewaschen, weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 115^o ergab. Die Menge reichte zur Analyse nicht aus (monotrope Form des Chlorids?).

Das Rhodanchlorid löst sich verhältnismäßig gut in heißem Chloroform, Eisessig und Benzol. Aus erstgenanntem Lösungsmittel scheidet es sich in derben Krystallen ab. Diese färbten sich nach einigen Tagen gelb, auch bei Aufbewahrung bei Luftabschluß. Mit Kaliumjodid in Eisessig oder Aceton schied sich anfangs langsam, in der Hitze schneller reichlich Jod ab, doch blieb die titrimetrisch ermittelte Jodmenge hinter der für die Summe von Rhodan und Chlor errechneten zurück.

Zersetzung mit Wasser.

1 g Rhodanchlorid, mit 20 ccm Wasser versetzt, zeigte sich nach 2 Stdn. noch unverändert. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad trat Zersetzung unter Abscheidung eines gelben Niederschlages ein, der frei von Stickstoff und Halogen war und sich durch seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff als Schwefel erwies. Das Filtrat roch stark nach Blausäure. Mit Hilfe eines durch die mit Natriumbicarbonat versetzte Lösung durchgeleiteten Kohlensäure-Stromes wurde die Blausäure in eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitrat-Lösung übergeführt und als Silbercyanid identifiziert. Die zurückbleibende Lösung gab mit Ferrichlorid die für Rhodanwasserstoffsäure typische Rotfärbung. Eine weitere Probe, mit ammoniakalischer Zinkchlorid-Lösung versetzt, gab keinen Niederschlag (Fehlen von H₂S). Strontiumnitrat rief eine in Salpetersäure unlösliche Fällung hervor (Schwefelsäure). Der Rest der Lösung wurde mit Silbernitrat versetzt, das Gemisch von Chlorid und Rhodanid abfiltriert, letzteres durch Kochen mit Schwefelsäure zerstört und das Chlorid und Sulfid des Silbers reduziert. Nach Entfernung des Silbers und Schwefelwasserstoffs war in der Lösung Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen.

Versetzte man zur alkalischen Hydrolyse 1 g Chlorid mit 20 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, so zeigte sich in der Kälte keine Veränderung. In der Wärme trat Spaltung analog der mit Wasser ein. Bei Anwendung von warmer 20-proz. Natronlauge ging das Chlorid völlig in Lösung, beim Ansäuern trat Geruch nach Schwefelwasserstoff und Schwefel-Abscheidung ein, im übrigen waren die Ergebnisse die gleichen.

Rhodantrichlorid.

Die Chloroform-Mutterlaugen der vorstehend beschriebenen Versuche wurden fraktioniert destilliert. Das Lösungsmittel ging stark gelb gefärbt über, bei 137^o destillierte Schwefelchlorür ab. Die Fraktion 150—156^o zeigte nach nochmaliger Destillation einen konstant bei 152—153^o siedenden Anteil, dessen Stickstoff-Bestimmung auf Rhodantrichlorid hinwies.

0.60189 g Sbst.: 45.1 ccm N (9.5^o, 751 mm).

(SCN)Cl₃. Ber., N 8.8. Gef. N 8.95.

Der Destillationsrückstand schied nach längerem Stehen Krystalle von Cyanurchlorid (Schmp. 146^o) aus.

Da das Rhodantrichlorid mit dem abdestillierten Lösungsmittel zum Teil übergang, benutzten wir bei weiteren Versuchen Rhodanlösungen in Äthylbromid. 30 g Bleirhodanid setzte man mit 14 g Brom in 200 ccm Bromäthyl um, filtrierte und leitete in die gekühlte Lösung einen lebhaften Chlorstrom bis zur dunklen Gelbfärbung ein. Nach Filtration zur Beseitigung des in kleiner Menge gebildeten Hydrochlorids destillierten bei 20 mm zwischen 54° und 56° rund 8 g des Trichlorids als äußerst stechend riechendes und zu Tränen reizendes Öl von gelber Farbe über. Bei normalem Druck destillierte es nahezu unzersetzt zwischen 152° und 153°.

Zur Analyse wurde ein durch 2-malige Vakuumdestillation gereinigtes Präparat benutzt.

0.2864 g Sbst.: 0.0790 g CO₂, 0.0001 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 0.5173 g AgCl. — 0.2026 g Sbst.: 0.2832 g BaSO₄. — 0.2175 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 758 mm).

(SCN)Cl₃. Ber. C 7.3, H 0.0, Cl 64.6, S 19.5, N 8.5. Gef. C 7.5, H 0.04, Cl 63.9, S 19.2, N 8.8.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.6332 g Sbst. in 18.2 g Benzol: Depression 1.06°.

Ber. Mol.-Gew. 164. Gef. Mol.-Gew. 164.

Zersetzung mit Wasser.

1 g Trichlorid mit 30 ccm Wasser versetzt. In der Kälte trat bei kräftigem Durchschütteln langsam eine milchige Trübung ein. Auf dem Wasserbad erwärmt, machte sich ein äußerst stechender Geruch einer leicht flüchtigen Substanz (Chlorocyan?) bemerkbar. Rückstand Schwefel, in der Lösung Rhodanwasserstoffsäure, Blausäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, in üblicher Weise erkennbar.

1 g Substanz mit 30 ccm 10-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad erhitzt. Schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff (Bleipapier wird geschwärzt) und Ammoniak erkennbar. Dann beobachteten wir ein leicht bewegliches, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmendes Öl von intensivem Geruch, das bei längerem Erwärmen verschwand. Beim Ansäuern der Flüssigkeit entwich Kohlendioxyd. Die in üblicher Weise ausgeführte qualitative Analyse bewies die Anwesenheit von Blausäure (wenig), Rhodanwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, schwefliger Säure, Thioschwefelsäure und Schwefelsäure.

187. H. P. Kaufmann und P. Gaertner: Titrations mit freiem Rhodan.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. April 1924.)

Bei präparativen Arbeiten mit freiem Rhodan, dargestellt aus Rhodaniden (Bleirhodanid) und Brom, kann man mit ausreichender Genauigkeit dessen Menge aus der des verwandten Broms berechnen. Zur Ausführung von Versuchen, die in der nächstfolgenden Abhandlung beschrieben werden, benötigten wir jedoch eine völlig exakte Methode der Bestimmung von Rhodan in organischen Lösungsmitteln.

E. Söderbeck¹⁾ hat Rhodan, gelöst in Kohlenstofftetrachlorid und Äthylbromid, durch Zusatz von alkohol. Cadmiumjodid und Titration des ausgeschiedenen Jods zu bestimmen versucht. Die erhaltenen Werte entsprachen teils dem Titer der zur Darstellung des Rhodans benutzten Bromlösungen, teils zeigten sie aber Abweichungen bis zu 20%. Der direkte Vergleich von Brom- und Rhodanlösungen ist dadurch er-

¹⁾ A. 419, 217 [1919].