

gewählt. Wenn der Rührer eingebracht und angestellt ist, wird jetzt in die rechte Küvette die Farblösung zugegeben, bis die Farbe auf der rechten Seite etwas stärker rosa bzw. dunkler erscheint. Es empfiehlt sich, die Küvetten nach jeder Bestimmung mit einem kleinen Glasheber zu entleeren, weil man dann den Rührer in seiner Stellung belassen kann.

Der oben beschriebene Apparat wird von der Firma Hellige, Freiburg, unter der Bezeichnung „Hellige-Vitaminometer“ (nach Dr. Ott) geliefert. Es wurde durch Kombination von z.T. schon in anderen Apparaten verwendeten Bestandteilen zusammengestellt nach Vorschlägen des Verfassers auf Grund umfangreicher Vitaminuntersuchungen in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Darmstadt.

**Bestimmung von Gesamt-Vitamin C:** Der dazu bereitgestellte Teil des Extrakte wird in einem 200-cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit 20 cm<sup>3</sup> Quecksilberacetatlösung und 20 cm<sup>3</sup> Bleiacetat-Natriumacetat-Lösung versetzt. Ungeachtet einer dabei entstehenden Fällung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Dann wird mit einem Stopfen verschlossen und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird mit 4%iger Metaphosphorsäurelösung bis zur Marke aufgefüllt, durchgemischt und filtriert. Aus etwa 100 cm<sup>3</sup> des Filtrats wird nun in einem Erlenmeyer-Kölbchen der Schwefelwasserstoff mit sauerstofffreiem Stickstoff oder Kohlendioxyd quantitativ (Bleipapier!) herausgetrieben. Schließlich wird wie oben titriert. Das Resultat wird, entsprechend seiner Verdünnung, mit 2 multipliziert.

### Herstellung der Lösungen.

1. Dichlorphenol-Indophenol-Lösung: Etwa 250 mg 2,6-Dichlorphenol-Indophenol werden in 1 l lauwarmem, frischdestilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wird unter häufigem Umschütteln 24 h stehen gelassen und dann vom Ungelösten abfiltriert. Eine so hergestellte Lösung ist je nach der Reinheit des Farbstoffes etwa  $\frac{1}{1000}$  normal. Etwa 12 cm<sup>3</sup> entsprechen 1 mg Ascorbinsäure. Die Lösung wird in einer dunklen Flasche im Eisschrank aufbewahrt. Unter diesen Bedingungen hält sich der Titer etwa 14 Tage.

Einstellung der Farblösung: Eine  $\frac{n}{10}$  Cebion-(Merck)-Lösung (= 880 mg in 100 cm<sup>3</sup> 2%iger Metaphosphorsäurelösung) wird mit einer eingestellten  $\frac{n}{10}$  Jodlösung titriert, um die Reinheit des Cebions zu kontrollieren. Dann wird eine bestimmte Menge der Cebionlösung mit 2%iger Metaphosphorsäurelösung auf das 1000fache verdünnt. 20 cm<sup>3</sup> dieser Lösung werden nun in dem Apparat wie oben angegeben titriert.

2. Quecksilberacetatlösung: 125 g Mercuriacetat werden auf 1 l Wasser gelöst.

3. Bleiacetat-Natriumacetat-Lösung: 500 g Natriumacetat und 125 g Bleiacetat werden auf 1 l Wasser gelöst.

Um auch in tierischen Extrakten, die störende Substanzen enthalten, das Vitamin C in dem neuen Apparat bequem bestimmen zu können, sollen die Möglichkeiten des Apparates durch Anwendung besonderer Farbscheiben auch auf die Methylenblautitration und die colorimetrische Bestimmung mit Phosphor-Wolframsäure ausgedehnt werden.

[A. 48.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die analytische Bestimmung der Eisencyanverbindungen

Von Dr.-Ing. RICHARD HÜNERBEIN

Mitt. aus dem Laboratorium für technische Chemie Dr.-Ing. R. Hünerbein, Frankfurt a. M.

Eingeg. 5. Mai 1938

Nach dem Vorschlag von Feld wird das Cyanid der Eisen-cyanverbindung überführt in Quecksilbercyanid durch Behandeln mit Quecksilberoxyd in alkalischer, magnesium-chloridhaltiger Lösung; aus dem Reaktionsgemisch wird dann nach Zugabe von Säure Cyanwasserstoff abdestilliert, der in einer mit Ätznatronlösung beschickten Vorlage aufgefangen wird. Das auf diese Weise isolierte Cyanid wird nach „Liebig-Deniges“ titriert (in schwach ammoniakalischer, jodidhaltiger Lösung). Das Verfahren von Feld wird in der Praxis kaum angewandt, es steht in dem Ruf, unzuverlässig zu sein und ohne erkennbare Ursache bald zu hohe, oft aber zu niedrige Werte zu geben.

Eingehende Untersuchungen ergaben, daß die Umsetzung von Eisencyansalz mit Quecksilberoxyd unter den von Feld angegebenen Reaktionsbedingungen leicht unvollständig bleibt. Verschiedene Nebenreaktionen machen es schwer, den Verlauf dieser Umsetzung zu erkennen. Die Primärreaktion verläuft gemäß der Gleichung:



(in einer Aufschwemmung von Quecksilberoxyd darf man sich den gelösten Anteil hydratisiert vorstellen als Quecksilberhydroxyd).

Die Triebkraft der obigen Umsetzung ist die Bildung der völlig undissozierten Molekülverbindung „Quecksilbercyanid“, die Umsetzung wird jedoch gehemmt durch die Bildung von Alkalihydroxyd. Es kommt zur Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes, der die Umsetzung mit steigender Konzentration an Alkalihydroxyd immer stärker unvollständig bleiben läßt. Umgekehrt kann durch Einwirkung von Ferrohydroxyd auf Quecksilbercyanid in stark alkalischer Lösung bei genügend langer Einwirkungsdauer Ferrocyanid gebildet werden.

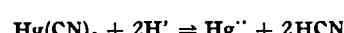
Diese Primärreaktion wird überlagert durch eine Oxydationsreaktion. Ferrohydroxyd wird in schwach alkalischer

Lösung sehr rasch zu Ferrihydroxyd durch Quecksilber(II)-Ionen oxydiert, wobei — bei Abwesenheit eines schwerlöslichen Mercurosalze bildenden Anions — Quecksilbermetall entsteht.



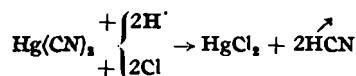
Zur restlosen Überführung von Ferrocyanid in Mercuriacyanid ist es nach diesen Untersuchungen notwendig, das Ferrocyanid in schwach alkalischer Lösung zur Umsetzung zu bringen mit einer Quecksilberverbindung, die unter diesen Bedingungen eine große Mercurionenkonzentration besitzt. Als am zweckmäßigsten erwies sich die Anwendung von Mercuriacetatlösung. Diese setzt sich bei der Einwirkung auf eine heiße, schwach alkalische Ferrocyanidlösung um, ohne Quecksilber(II)-oxyd entstehen zu lassen. Ionen, die wenig dissozierte Mercuriverbindungen bilden, sind dem Reaktionsgemisch fernzuhalten — vor allem also Chloride usw.

Für den zweiten Teil des Verfahrens — die Zerlegung des im Reaktionsgemisch vorhandenen Mercuricyanides unter Abspaltung von Cyanwasserstoff — sind folgende Gesichtspunkte maßgebend: Mercuricyanid ist beständig in Gegenwart solcher Säuren, die stark dissozierte Mercurisalze bilden. Das Gleichgewicht:

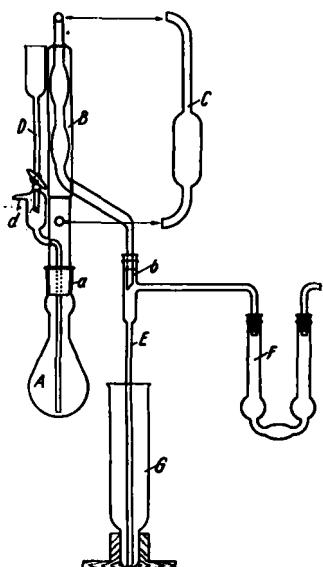


kann nur dann zu einer Umsetzung unter Bildung von Cyanwasserstoff geführt werden, wenn die entstehenden Mercurionen durch gleichzeitig anwesende Anionen unter Bildung wenig dissoziierter Mercuriverbindungen abgefangen und der Cyanwasserstoff durch Abdestillieren aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Zur Bildung dieser wenig dissoziierten Mercurisalze sind geeignet: Chlorwasserstoffsäure und — in noch höherem Maße — Bromwasserstoffsäure. (Die Konzentration an Hg<sup>++</sup>-Ionen hat in einer gesättigten Mercurichlorid-

lösung den Wert:  $1 \cdot 10^{-8}$  n; in einer entsprechenden Mercuri-bromidlösung den Wert:  $0,9 \cdot 10^{-8}$  n.)



Die praktische Anwendung des Verfahrens konnte vereinfacht werden durch Schaffung eines Apparates gemäß untenstehender Skizze, der sich durch große Stabilität und durch auf ein Mindestmaß beschränkte Wartung und Beaufsichtigung auszeichnet.



Cyanbestimmungsapparat.

Als Destillationskolben dient ein *Kjeldahl*-Kolben mit kurzem Hals A, der durch Schiff verbunden ist mit einem Kühleraufsatz B derart, daß sich der Kühler in der Achse des Kolbens über diesem befindet. Die Dämpfe werden durch eine Umleitung C (in die ein als Tröpfchenfänger wirkender größerer Hohlraum eingeschaltet ist) von oben in den Kühler geführt. Ein Trichter-Hahnrohr D dient der Zugabe von Reagenslösungen nach Zusammenstellen des Apparates, durch ein Ansatzrohr d kann während des Destillierens ein Gasstrom oder auch Wasserdampf in den Apparat eingeführt werden. Das Kondensat wird überführt in ein T-Rohr E. Es sammelt sich hierdurch in einem Kelchglas G, dessen unterster Teil einen wesentlich geringeren Querschnitt besitzt, als der (größere) obere Teil und das vor Beginn der Destillation mit einer genügenden Menge Auffangflüssigkeit (zum Auffangen von HCN dient n-NaOH) beschickt worden ist, um zu veranlassen, daß unkondensierbare Gase ihren Weg nehmen durch die seitliche Abzweigung des „T“-Rohres und das mit diesem verbundene Peligot-Rohr F.

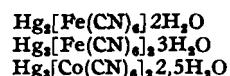
Durch diese Anordnung wird erreicht, daß der Apparat störungsfrei arbeitet; selbst wenn durch Verlöschen der Flamme im Destillationskolben Unterdruck entsteht, wird das Kondensat nicht zurückgesaugt, es steigt in den senkrechten Schenkel des „T“-Rohres nur so weit, bis durch das Peligot-Rohr Luft in den Apparat eintritt<sup>1)</sup>.

Das aus den oben entwickelten Ableitungen entstandene neue Analysenverfahren ist bereits vielseitig erprobt und ergibt genaue, zuverlässige Werte z. B. bei der Untersuchung von Gasreinigungsmasse, von Eisencyansalzen aller Art und von sonstigen Eisencyanverbindungen (Blaufarben).

Zu geringe CN-Ionen-Konzentration wurde auch als Ursache erkannt für die häufig unvollständige Umsetzung von  $\text{Hg}^{II}$  mit dem **Kobaltcyankomplex**. Die Voraussetzung zur Bildung von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  ist dann gegeben, wenn in einer Lösung  $\text{Hg}^{II}$ -Ionen und  $(\text{CN})^-$ -Ionen in solchen Konzentrationen auftreten, daß das Ionenprodukt von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , nämlich  $[\text{Hg}^{II}] \cdot [\text{CN}]^2$  erreicht bzw. überschritten wird. Es gelingt, Kobaltcyanid zur Umsetzung zu bringen durch Anwenden einer Lösung großer  $\text{Hg}^{II}$ -Ionen-Konzentration, die z. B.  $[\text{Hg}(\text{CN})]\text{OH}$  und  $[\text{Hg}(\text{CN})](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$  enthält.

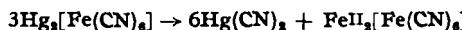
Ferner wurden die im Verlauf dieser Arbeit auftretenden Niederschläge beim Zusammentreffen von  $\text{Hg}^{II}$  mit den Ionen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ , die zwar bekannt, aber noch nicht isoliert waren, näher untersucht.

Es gelang, diese Niederschläge zu isolieren und, da ein Gehalt an fest gebundenem Wasser vorlag, als die Hydrate



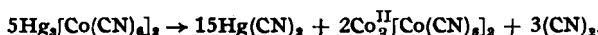
zu identifizieren.

Von dem Niederschlag aus  $\text{Hg}^{II}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , also  $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  war bekannt, daß er sehr unbeständig ist und leicht eine Spaltung erfährt unter Bildung von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und Eisenferricyanid. Es gelang nachzuweisen, daß  $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen unterhalb  $50^\circ$  beständig ist und daß bei höheren Temperaturen der Zerfall quantitativ im Sinne der Gleichung verläuft:



Es gelang ferner nachzuweisen, daß auch die Verbindungen  $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Hg}_2[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  der analogen Spaltung unter Abspaltung des Quecksilbers als  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  fähig sind. Bei  $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  erfolgt diese Spaltung, wenn der in Wasser suspendierte Niederschlag auf Temperaturen oberhalb  $80^\circ$  erwärmt wird, unter Bildung von Eisen(III)-ferricyanid.

$\text{Hg}_2[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  ist wesentlich beständiger als die analogen Eisencyanverbindungen. Spaltung tritt ein beim Erhitzen der trocknen Verbindung im Vakuum auf Temperaturen von etwa  $300^\circ$ , wobei man ein Sublimat von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und im Rückstand unter Verflüchtigung von  $(\text{CN})^-$  Kobaltokobaltcyanid erhält, so daß die Spaltung gemäß folgender Gleichung verläuft:



[A. 49.]

<sup>1)</sup> Der oben geschilderte Apparat, der sich bei den verschiedenartigsten quantitativen Destillationen bewährt hat, ist im Handel erhältlich.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 3. Tagung für medizinisch-naturwissenschaftliche Zusammenarbeit.

Frankfurt a. M. vom 2.—3. Juni 1938.

#### „Chemie und Physiologie des Eiweißes.“

K. Felix, Frankfurt a. M.: „Die Struktur des Eiweißes als Grundlage für sein physiologisches Verhalten.“

Gegenstand des einleitenden Vortrages war, die derzeitigen Kenntnisse von der Struktur der Proteine darzustellen, die ihrem physiologischen Verhalten zugrunde liegen. Nach der kurzen Besprechung der bekannten Tatsachen des Aufbaues der Proteine aus Aminosäuren wurde auf die Frage der Bindungsmöglichkeiten der Aminosäuren, die Struktur der Peptide und Proteine, vorwiegend derjenigen der einfacheren Eiweißkörper, wie Clupein, Sturin u. a., näher eingegangen.

Es ist bemerkenswert, daß das Molekulargewicht einer großen Anzahl von Proteinen ein ganzzahliges Vielfaches von 17000 beträgt. Man gewinnt den Eindruck, als ob 17000 eine Struktureinheit im Aufbau der Eiweißmoleküle darstelle. Nimmt man an, daß diese Grundeinheit von 17000 ein einziges Peptid darstellt, so enthielte es bei einem durchschnittlichen Molekulargewicht der Aminosäuren von 115 rund 144 Aminosäuren. Aus dieser Anzahl kann die Länge der Peptidkette errechnet werden unter der Voraussetzung, daß sie gestreckt ist. Hiernach hätte das Bauelement vom Molekulargewicht 17000 die Länge von etwa 500 Å. Das Clupein mit seinen 33 Aminosäuren, dessen Molekulargewicht nur etwa ein Viertel von 17000 beträgt, hat nur eine Länge von 109 Å. Das Hämoglobin (Molekulargewicht 68000) könnte dadurch zustande kommen, daß 4 Grundelemente von 17000 entweder zu einer einzigen langen Kette hintereinander angeordnet sind oder daß die 4 Ketten parallel nebeneinander liegen. Da das Hämoglobinmolekül aber wahrscheinlich Knäuelform hat, ist anzunehmen,