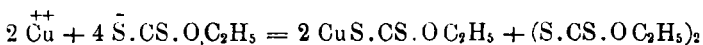


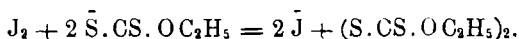
487. Bror Holmberg: Titrimetrische Bestimmung von Kallum-xanthogenat.

(Eingegangen am 18. November 1913.)

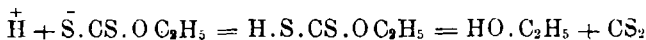
Für die titrimetrische Bestimmung des Kalium-xanthogenats sind zwei prinzipiell verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, nämlich die Titrierung mit Kupfersulfat ohne ¹⁾ oder mit Indicatoren ²⁾ gemäß der Reaktionsgleichung:



und die jodometrische Titrierung in bicarbonat-haltiger Lösung ³⁾ gemäß der Gleichung:



Da mir beide Methoden für einen gewissen, hier nicht näher zu erörternden Zweck wenig geeignet schienen, habe ich versucht, das Xanthogenat durch alkalimetrische Rest-Titration zu bestimmen. Wie nämlich schon Zeise fand und H. v. Halban ⁴⁾ vor kurzem kinetisch studierte, zerfällt die freie Xanthogensäure leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, also nur indifferente Stoffe, und wenn diese Reaktion nur quantitativ und hinreichend schnell vor sich geht, sollte es möglich sein, gemäß der Gleichung:



das Xanthogenat mit einer bekannten Menge Säure zu zersetzen und dann den Säure-Überschuß durch Zurücktitrierung mittels Alkalis zu bestimmen, wobei ein Äquivalent von dem Xanthogenat verbrauchter Säure eben einem Äquivalentgewicht von diesem Salz entsprechen sollte. Dies ist in der Tat auch der Fall, und man braucht nach dem Zusatz der Säure (unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen) höchstens 10 Minuten zu warten, bis die Xanthogensäure vollständig zersetzt ist. Bei der darauffolgenden Titrierung mit der Lauge bekommt man mit Phenolphthalein sowohl wie mit Methylrot tadellose Umschläge, und die Resultate sind, wie die Beleg-Analysen zeigen, ebenso genau wie bei jeder Titrierung einer starken Säure mit einer starken Base.

¹⁾ E. A. Grete, A. 190, 211 [1878].

²⁾ N. V. Moro, G. 26, 1, 494 [1896]. — B. Oddo, G. 33, II, 134 [1903].

³⁾ Gastine, C. r. 98, 1588 [1884]. — E. Rupp und L. Krauß, B. 35, 4157 [1903].

⁴⁾ B. 45, 2418 [1912]. Ph. Ch. 82, 325 [1913].

Da mehrere Schwermetalle in Wasser unlösliche Xanthogenate geben, könnte man vielleicht durch Ausfällen des Metalls mit Kalium-xanthogenat und darauffolgende Bestimmung des überschüssigen Xanthogenats nach der eben erwähnten Methode schnelle Methoden zur Bestimmung einiger dieser Metalle ausarbeiten, wobei allerdings vorausgesetzt werden muß, daß eine neutrale Lösung eines Salzes des betreffenden Metalls sich hinreichend bequem und sicher darstellen läßt. Dieser Forderung genügt besonders das Quecksilber, welches als zweiwertiges Haloidsalz bei Gegenwart von Alkalihaloidsalzen in genügenden Konzentrationen völlig neutral gegen die gewöhnlichen Indikatoren reagiert¹⁾. Da außerdem das Mercuri-xanthogenat sehr schwer löslich sein muß, denn Kalium-xanthogenat zersetzt Quecksilbercyanid²⁾ sowohl wie Amidoquecksilbersulfat³⁾, so könnte es wahrscheinlich möglich sein, die Bestimmung des Xanthogenat-Überschusses vorzunehmen, ohne das Quecksilber-xanthogenat zuerst zu entfernen. Diese Annahme zeigte sich auch als richtig, wenn Bromide, Chloride oder Sulfate anwesend waren, nicht aber wenn die Lösung einen so starken Komplexbildner wie das Jod-Ion enthielt, denn obgleich das Quecksilber von Kalium-xanthogenat auch bei Gegenwart von Jodkalium so vollständig ausgefällt wird, daß Schwefelwasserstoff das Filtrat nicht verändert, so wird doch das Quecksilber-xanthogenat von Säuren langsam zersetzt, wenn Jodide anwesend sind. In diesem Falle ist es daher notwendig, das Quecksilber-xanthogenat erst abzufiltrieren und dann das Kalium-xanthogenat im Filtrat zu bestimmen, was aber dank der Grobkörnigkeit des (besonders unter diesen Umständen ausgefallenen) Quecksilber-xanthogenats hier eine außergewöhnlich bequeme Operation ist. Mittels Kalium-xanthogenats läßt sich also das Quecksilber schneller und bequemer als in irgend einer andren Weise bestimmen, und die Genauigkeit der Methode ist dieselbe wie bei jeder acidimetrischen Titrierung. Voraussetzungen sind nur, daß das Quecksilber zweiwertig ist, daß keine andren, durch Xanthogenate fällbaren Metalle und keine oxydierenden Stoffe (wie Salpetersäure) anwesend sind, und natürlich auch, daß die Lösung keine so schwachen Säuren oder Basen enthält, daß sie nicht titrimetrisch bestimmbar sind, also Forderungen, welche leicht erfüllbar sind, da ja, wie oben gesagt, Bromide und Sulfate anwesend sein dürfen.

¹⁾ E. Rupp, Ch. Z. **32**, 1077 [1908]. — L. Rosenthaler und A. Abelman, C. **1913**, II, 1166.

²⁾ Zeise, zitiert nach H. Hlasiwetz, A. **122**, 87 [1862].

³⁾ C. Neuberg, Bio. Z. **24**, 435 [1910].

Umgekehrt wäre es ja jetzt möglich, eine Restmethode zur Bestimmung von Kalium-xanthogenat mittels Quecksilberchlorid anzugeben, was vielleicht in einigen Fällen vorteilhaft sein könnte, aber direkte Versuche hierüber habe ich nicht für notwendig angesehen.

Experimentelles.

Bestimmung von Kalium-xanthogenat.

Das zu allen Versuchen benutzte Kalium-xanthogenat wurde aus käuflichem Schwefelkohlenstoff und absolutem alkoholischen Kali (1:4) bereitet, einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Die wäßrige Lösung des Salzes gab keine Färbung mit Phenolphthalein, aber ein Tropfen 0.1-n.-Baryt genügte, um dauernde Rotfärbung zu erzeugen. Durch Methylrot wurde die Lösung schwach gelblich rot gefärbt und ein Tropfen 0.1-n.-Chlorwasserstoffsäure gab intensiv rotviolette Färbung. Wenn mehr Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wurde, verblaßte die Farbe plötzlich, offenbar weil die frei gemachte Xanthogensäure den Indicator chemisch veränderte. Beim Arbeiten mit diesem Indicator ist daher die Indicator-Lösung erst nach der Zersetzung der Xanthogensäure zuzusetzen. Die verwendete Chlorwasserstoffsäure war 0.09815-normal und die Barytlaug 0.1079-normal. Bei der Ausführung der Versuche wurde eine abgewogene Menge (Xanthog. ber.) Kalium-xanthogenat in ca. 20 ccm Wasser gelöst, eine genügende Menge (ccm HCl) Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und nach einer gewissen, in Minuten angegebenen (Zt) Zeit mit Baryt (ccm baOH) zurücktitriert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Zu den zehn ersten Versuchen wurde Phenolphthalein und in dem letzten Methylrot benutzt. Die Temperatur war stets ca. 20—21°.

Zt	ccm HCl	ccm baOH	Xanthog. ber.	Xanthog. gef.
ca. 1/2.	15.14	6.59	0.1839	0.1243
5	15.03	3.08	0.1831	0.1831
10	14.92	2.44	0.1930	0.1926
15	15.08	3.51	0.1762	0.1765
20	15.00	3.47	0.1758	0.1760
30	14.65	3.43	0.1712	0.1712
45	11.98	0.50	0.1797	0.1798
60	11.83	1.68	0.1573	0.1570
90	11.62	1.50	0.1577	0.1569
120	14.97	2.60	0.1912	0.1905
20	16.54	2.00	0.2260	0.2256

Da gemäß H. v. Halban (a. a. O.) Alkohol den Zerfall der Xanthogensäure stark katalysiert, machte ich einige Versuche, um zu sehen, ob man durch Zusatz dieses Stoffes die Zeit zwischen dem Ansäuern und der Zurücktiterung noch abkürzen könnte, aber wie die folgenden Versuche zeigen, verursacht der Alkohol in den hier in Frage kommenden Systemen keinen wesentlichen Unterschied.

0.1789 g Kalium-xanthogenat wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 13.10 ccm Chlorwasserstoffsäure versetzt und nach 5 Minuten bei 17° mit 1.93 ccm Baryt zurücktitiert. Xanthogenat gefunden 0.1728 g.

In einem Parallelversuch wurden 0.1916 g Kalium-xanthogenat in 20 ccm Wasser und 2 ccm Alkohol gelöst, mit 14.53 ccm Säure versetzt und nach 5 Minuten mit 2.33 ccm Baryt zurücktitiert. Xanthogenat gefunden 0.1883 g.

In zwei andren Parallelversuchen wurde erst nach 10 Minuten zurücktitiert (Temperatur auch hier 17°) und in beiden Fällen stimmten die berechneten und gefundenen Mengen absolut überein.

Bestimmung von Quecksilber.

Zu den folgenden Versuchen wurden dieselben Reagenzien wie oben verwendet, als Quecksilbersalz diente reines Quecksilberchlorid. Zu der neutralen Lösung dieses Salzes wurde eine abgewogene, in etwas Wasser gelöste Menge Kalium-xanthogenat gesetzt und dann unmittelbar Chlorwasserstoffsäure im Überschuß zugefügt. Nach bestimmten Zeiten wurde dann direkt (mit Ausnahme von Versuch 12) mit Baryt zurücktitiert. Umschlag sowohl mit Phenolphthalein wie mit Methylrot völlig scharf. Es ist nur zu bemerken, daß das Quecksilber-xanthogenat besonders beim Ausfällen die Indicatoren etwas adsorbiert, und da außerdem das Methylrot von freier Xanthogensäure zerstört wird, so empfiehlt es sich immer, unmittelbar vor der Zurücktitation von neuem Indicator zuzusetzen. Bei Verwendung von Methylrot wird das Quecksilber-xanthogenat schwach rosa gefärbt, aber da sich das Salz dank seinem hohen spezifischen Gewicht nach dem Umrühren sehr schnell absetzt, wird die Schnelligkeit und Genauigkeit der Bestimmungen hierdurch in keiner Weise beeinträchtigt.

Versuch 1. 10.00 ccm 0.1482-n. Quecksilberchlorid-Lösung (Konzentration durch Einwägung bestimmt) wurden mit 0.3361 g Kalium-xanthogenat in etwas Wasser und dann mit 15.36 ccm Chlorwasserstoffsäure versetzt. Nach 10 Minuten (Temperatur in allen Versuchen 18–20°) wurde mit 8.30 ccm Baryt und Phenolphthalein zurücktitiert.

Versuch 2. Wie Versuch 1. Xanthogenat 0.2562 g; Chlorwasserstoffsäure 13.80 ccm; Zeit 25 Minuten; Baryt 11.45 ccm.

Versuch 3. Wie oben. Xanthogenat 0.3282 g; Säure 8.29 ccm; Zeit 45 Minuten; Lauge 2.28 ccm.

Versuch 4. 0.2637 g Quecksilberchlorid und 0.5 g Kaliumsulfat wurden in 20 ccm Wasser gelöst. Dann 0.4048 g Xanthogenat, 9.94 ccm Säure und nach 20 Minuten 3.71 ccm Lauge. Indicator wie oben.

Versuch 5. Wie Versuch 4, aber Quecksilberchlorid 0.2058 g; Kaliumsulfat 1.0 g, Xanthogenat 0.3045 g, Säure 10.33 ccm und Baryt 5.90 ccm.

Versuch 6. Quecksilberchlorid 0.3301 g; Xanthogenat 0.4909 g; Säure 11.38 ccm; Zeit 30 Minuten; Baryt 4.57 ccm; Indicator Methylrot.

Versuch 7. Wie Versuch 6, aber Quecksilberchlorid 0.1542 g; Xanthogenat 0.2131 g; Säure 8.19 ccm und Baryt 5.65 ccm.

Versuch 8. 0.2035 g Quecksilberchlorid und 0.5 g Natriumchlorid wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 12.05 ccm Chlorwasserstoffsäure und etwas Phenolphthalein versetzt. Die Lösung verbrauchte dann 11.21 ccm Baryt, ehe sie schwach rosa gefärbt (und etwas getrübt) wurde. Nach Zusatz von noch 1.0 g Natriumchlorid wurde sie intensiv rot (und klar) und verbrauchte dann zur Entfärbung 0.24 ccm Säure. Der Umschlag war jetzt völlig scharf. Zusammen wurden also 12.29 ccm Säure genommen, entsprechend 11.18 ccm Baryt. Das Quecksilber wurde dann mit 0.3221 g Xanthogenat ausgefällt, 10.12 ccm Säure zugesetzt und nach 10 Minuten mit 4.47 ccm Baryt zurücktitriert.

Versuch 9. 0.2822 g Quecksilberchlorid und 0.5 g Natriumchlorid wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 10.19 ccm Chlorwasserstoffsäure und etwas Methylrot versetzt, wonach zur Neutralisation 9.26 ccm, ber. 9.27 ccm, Baryt verbraucht wurden. Umschlag scharf. Das Quecksilber wurde dann mit 0.4015 g Xanthogenat ausgefällt, dann 10.41 ccm Säure zugesetzt und nach 10 Minuten mit 5.49 ccm Baryt zurücktitriert.

Versuch 10. 0.3133 g Quecksilberchlorid und 1.0 g Natriumbromid wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 10.13 ccm Chlorwasserstoffsäure und etwas Phenolphthalein versetzt, wonach 9.26 ccm, ber. 9.22 ccm, Baryt zur Neutralisation verbraucht wurden. Umschlag ziemlich scharf. Danach: Xanthogenat 0.4541 g; Säure 12.08 ccm; Zeit 10 Minuten und Baryt 6.12 ccm.

Versuch 11. 0.2452 g Quecksilberchlorid und 0.8 g Natriumbromid wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 5.57 ccm Chlorwasserstoffsäure und etwas Methylrot versetzt, wonach mit 5.07 ccm, ber. 5.07 ccm, Baryt neutralisiert wurde. Umschlag scharf. Danach: Xanthogenat 0.4148 g; Säure 11.10 ccm; Zeit 20 Minuten und Baryt 2.87 ccm.

Versuch 12. 0.2803 g Quecksilberchlorid und 2 g Kaliumjodid wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 0.4335 g Kalium-xanthogenat versetzt. Nach 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur wurde das ausgefällte Quecksilber-xanthogenat abfiltriert und gewaschen und das Filtrat mit 10.14 ccm Chlorwasserstoffsäure versetzt. Nach 15 Minuten wurde mit 3.28 ccm Baryt zurücktitriert. Indicator Phenolphthalein.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der berechneten und der gefundenen Quecksilbermengen.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
Hg ber. g	0.1482	0.1482	0.1482	0.1947	0.1520	0.2437
Hg gef. g	0.1484	0.1479	0.1480	0.1950	0.1522	0.2438
Versuch Nr.	7	8	9	10	11	12
Hg ber. g	0.1138	0.1502	0.2083	0.2313	0.1810	0.2069
Hg gef. g	0.1135	0.1498	0.2076	0.2308	0.1808	0.2062

Zum Schluß beschreibe ich auch einige Versuche, welche falsche Werte gegeben haben, weil die oben genannten Bedingungen nicht erfüllt waren.

0.2290 g Quecksilberchlorid und 1.5 g Kaliumjodid wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 10.16 ccm Chlorwasserstoffsäure und etwas Phenolphthalein versetzt, wonach 9.26 ccm, ber. 9.24 ccm, Baryt zur Neutralisation verbraucht wurden. Umschlag scharf. 0.3112 g Kalium-xanthogenat wurden zugefügt und dann direkt 9.11 ccm Säure zugesetzt. Nach 15 Minuten wurde mit 4.65 ccm Baryt zurücktitriert. Ber. Hg 0.1691 g. Gef. Hg 0.1549 g.

0.2178 g Quecksilberchlorid und 2 g Kaliumjodid wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 0.3062 g Kalium-xanthogenat und dann direkt mit 10.01 ccm Chlorwasserstoffsäure versetzt. Nach 10 Minuten wurde mit 5.31 ccm Baryt und Phenolphthalein zurücktitriert. Ber. Hg 0.1608 g. Gef. Hg 0.1501 g. Danach wurden noch 10.03 ccm Säure zugesetzt und nach 90 Minuten mit 7.74 ccm (statt ber. 9.12 ccm, wenn das Quecksilber-xanthogenat nicht angegriffen geworden wäre) Baryt neutralisiert. Nach dem Filtrieren gab Schwefelwasserstoff im Filtrat eine kräftige Fällung von Quecksilbersulfid.

0.1928 g Quecksilberchlorid und 1.0 g Natriumnitrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 0.2898 g Kalium-xanthogenat und dann mit 9.15 ccm Chlorwasserstoffsäure versetzt. Nach 20 Minuten wurde mit 4.90 ccm Baryt neutralisiert. Indicator Phenolphthalein. Ber. Hg 0.1423 g. Gef. Hg 0.1439 g. Offenbar ist ein wenig von der Xanthogensäure vor dem Zersetzen von der Salpetersäure oxydiert worden, was einen scheinbar zu hohen Quecksilbergehalt ergeben hat.

Über die Haltbarkeit des Kalium-xanthogenats.

Wie schon mehrere Verfasser bemerkt haben, ist eine Xanthogenat-Lösung nur wenig haltbar, auch wenn sie vor der Kohlensäure der Luft geschützt wird. Dies kann auch ich bestätigen, denn von einer 0.1173-n. Lösung des Kalium-xanthogenats, welche in einer durch ein Natronkalk-Rohr verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, verbrauchten 10.00 ccm nach 24 Stunden 0.14 ccm Chlorwasserstoffsäure, ehe die Lösung gegen Phenolphthalein neutral war. Danach wurde Xanthogenat entsprechend 11.73 ccm statt berechnet 11.95 ccm Chlorwasserstoffsäure gefunden. Nach 14 Tagen waren die entsprechenden Zahlen 0.60 ccm (Umschlag ziemlich unscharf) und 10.45 ccm.

Das feste Salz wird auch beim Liegen an der Luft langsam zersetzt, denn 0.2492 g Kalium-xanthogenat, das während 3 Wochen auf

einem Uhrglas offen im Laboratorium gelegen hatte, verbrauchten dann nur 15.67 ccm statt berechneter 15.84 ccm Chlorwasserstoffsäure.

Dagegen verbrauchten 0.1970 g Salz, das während derselben Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt worden war, 12.55 ccm, berechnet 12.52 ccm Säure.

Da das Kalium-xanthogenat also gut in trockner Luft aufbewahrt werden kann, und da es außerdem durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, in dem es in der Wärme bedeutend leichter als in der Kälte löslich ist, leicht und effektiv gereinigt werden kann, so braucht seine Zersetzlichkeit kein Hindernis für seine Anwendung in der Analyse zu sein.

Lund, Universität, November 1913.

488. S. Gabriel: Einwirkung von Ammoniak auf ω -Brom-acetophenon.

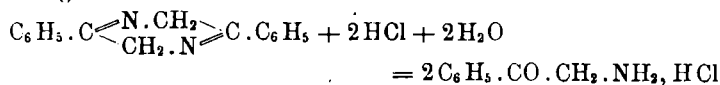
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 20. November 1913.)

Die aus einer Lösung von ω -Brom-acetophenon in alkoholischem Ammoniak sich ausscheidenden gelbroten Krystalle (K) geben, wie ich vor einiger Zeit¹⁾ beschrieben habe, bei der Behandlung mit Salzsäure

- I. Amino-acetophenon-chlorhydrat, $C_6H_5.CO.CH_2.NH_2.HCl$,
- II. Diphenacylamin-chlorhydrat, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2NH.HCl$ und
- III. 2.5-Diphenyl-pyrazin, $C_{16}H_{12}N_2$, vom Schmp. 194°.

Das erstgenannte war aus dem in den roten Krystallen (K) ursprünglich enthaltenen orangeroten Dihydro-2.5-diphenyl-pyrazin durch Hydratation unter dem Einfluß der Salzsäure nach der Gleichung:



hervorgegangen, und das dritte, 2.5-Diphenyl-pyrazin, hatte sich durch spontane Oxydation der Dihydrobase gebildet.

Die sekundäre Base II dagegen sollte in den gelbroten Krystallen präexistieren.

Erwägt man aber, daß diese Base in Alkohol leicht löslich ist, und nur unter großen Verlusten umkrystallisiert werden kann, weil

¹⁾ B. 41, 1143 [1908].