

sucht. Das Platinsalz fällt ölig aus. Das Pikrat, ein dichter, gelber Niederschlag, reinigte ich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, es ist in Aether schwer löslich und schmilzt bei 152°.

$C_8H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Ber. C 47.5, H 5.4.

Gef. » 47.2, » 5.8.

Das Goldsalz ist viel schwerer reducirbar, als das der zuerst dargestellten Base, ich konnte es daher aus heissem Wasser umkrystallisiren. In Aether ist es unlöslich und schmilzt unter Zersetzung bei 158°.

$C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$ . Ber. Au 42.54. Gef. Au 42.49.

## 11. S. Avery und Benton Dales:

### Die Fehler-Quellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens.

(Eingeg. am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die Schwierigkeiten, die der Erlangung von chemisch reinem Eisen im Wege stehen, sind wohl bekannt. Die Verunreinigungen im elektrolytischen Eisen aber sind nur oberflächlich untersucht worden. Um festzustellen, in welchem Maasse diese Verunreinigungen die quantitative Bestimmung des Eisens durch Elektrolyse beeinflussen, führten wir eine grosse Anzahl von Versuchen aus, von denen einige hier mitgetheilt werden sollen.

### Die Bestimmung von Eisen in Ammoniumdoppeloxalat-lösungen.

Diese Methode wurde erst von Parodi und Mascazzini<sup>1)</sup> vorgeschlagen und von Classen<sup>2)</sup> weiter ausgearbeitet. Wir folgten den Vorschriften des letzteren. Drei Bestimmungen wurden genau nach Classen ausgeführt. Wir benutzten eine Lösung von Eisenoxydulsulfat, deren Eisengehalt als Eisenoxyd in einer Anzahl von genau übereinstimmenden Versuchen festgestellt wurde. Angewendet: 0.3404 g Eisen, 8 g Ammoniumoxalat, 120 ccm Flüssigkeit.

	Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Temperatur des Raumes	Dauer	Gefunden
1.	0.94—1	4.2—4.3	—	4 Std.	0.3407 g
2.	0.9—1.4	4.1—4.4	—	5 »	0.3401 »
3.	0.9—1	4.1—4.3	—	5 »	0.3405 »

Diese Resultate stimmen gut mit den von Classen angegebenen überein.

<sup>1)</sup> Gazz. Chim. Ital. 8.

<sup>2)</sup> Classen und von Reiss, diese Berichte 14, 1622 oder Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 3. Engl. Auflage, S. 137.

Die obigen Flüssigkeiten wurden nun nach der Elektrolyse zum Trocknen abgedampft, zur Fortschaffung von Ammonium- und Oxalsäure-Verbindungen geglüht und das Eisen im Rückstand als Eisenoxyd bestimmt. Das gefundene Gewicht entsprach in (1) 0.0017 g, in (2) 0.0009 g und in (3) 0.0012 g Eisen. Das Eisen wurde in keinem Falle durch den elektrischen Strom vollständig abgeschieden, obgleich die Metallniederschläge in (1) und (3) etwas zu schwer waren.

Einen Eisenniederschlag lösten wir in einer sauren, gesättigten Lösung von Kupferkaliumchlorid. Eine feinvertheilte Substanz, die wie Kohlenstoff aussah, blieb in der Lösung zurück.

Einen andern Eisenniederschlag, welcher auf einem vorher ausgeglühten Platinstreifen abgeschieden war, glühten wir in einem kleinen Verbrennungsofen in einem Sauerstoffstrome. Die entweichenden Gase wurden in frisches Barytwasser geleitet, worauf sich ein schwerer weisser Niederschlag von Baryumcarbonat ergab. Zum Vergleich wurde eine Bestimmung durchgeführt, ohne das Eisen einzuschieben; doch gab das Barytwasser keine Spur einer Fällung.

Nimmt man nun an, dass Kohlenstoff die einzige Beimengung sei, so zeigen die oben angeführten Bestimmungen (1), (2), (3) ein Uebergewicht, welches einem Kohlenstoffgehalt von 0.17 pCt. bis 0.59 pCt. des angewandten Eisens entspricht. Wie allgemein bekannt, bietet die directe Bestimmung durch die Verbrennung das beste Verfahren, den Kohlenstoffgehalt genau festzustellen. Zu diesem Zweck wurden zwei Geissler'sche Apparate von möglichst gleicher Grösse und Schwere mit denselben Quantitäten von Aetzkali und Kalilauge gefüllt. Den einen davon benutzten wir zur Absorption der Gase, den andern als Gegengewicht. Der gastrocknende Apparat war so eingerichtet, dass Sauerstoff oder Luft durch das Verbrennungsröhr und einen Geissler'schen Apparat eine Stunde lang geleitet werden konnte, ohne das Gewicht des letzteren zu ändern. Prüfungshalber wurde der ganze Apparat Controllversuchen unterworfen, die zwischen je zwei auf einander folgenden Verbrennungen stattfanden. Das Eisen, dessen Kohlenstoffgehalt festzustellen war, schieden wir auf vorher im Sauerstoffstrome ausgeglühten Silberstreifen ab. Die Gewichte von Kohlenstoff, aus den gefundenen Gewichten der Kohlsäure berechnet, folgen:

Gewicht der Niederschläge	Kohlenstoff
0.8270 g	0.0035 g
0.8247 »	0.0018 »
0.8236 »	0.0017 »
0.8218 »	0.0018 »
0.8264 »	0.0019 »
0.6743 »	0.0014 »

Diese Resultate zeigen einen Kohlenstoffgehalt von 0.21 pCt. bis 0.42 pCt. des Eisengewichts.

Aus diesen Bestimmungen, so wie auch aus anderen, hier nicht angegebenen schliessen wir, dass, wenn das von Classen vorgeschlagene Verfahren genau eingehalten wird, das Durchschnittsgewicht des mit dem Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffs sich auf 0.22 pCt. des Niederschlaggewichts beläuft, und dass circa dieselbe Quantität von Eisen noch in der Lösung zurückbleibt.

Die Bestimmung von Eisen in citronensauren Lösungen.

Diese Methode wurde von Smith<sup>1)</sup> vorgeschlagen und in der ersten Auflage seines Buches als »vortrefflich für Eisenbestimmungen geeignet« charakterisirt. Nicholson und Avery<sup>2)</sup>, sowie fast gleichzeitig Heidenreich<sup>3)</sup>, haben bewiesen, dass Eisen, das aus citronensauren Lösungen abgeschieden wurde, immer durch Kohlenstoff verunreinigt ist. Trotzdem ist die Methode in einer neuen Auflage des Buches mit denselben Worten, nur unter Hinzufügung des Satzes: »Der Eisenniederschlag enthält zuweilen Kohlenstoff« beschrieben. Die von Heidenreich erlangten Resultate wurden durch unsere Versuche völlig bestätigt.

Drei Bestimmungen wurden nach Smith's Anweisungen ausgeführt. Dabei gebrauchten wir Eisen als Eisenoxydulsulfat. Angewendet: 0.0300 g Eisen, 20 ccm citronensaure Natriumlösung (28 g per  $\frac{1}{4}$  L), etwas freie Citronensäure.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Dauer	Gefunden
0.5—0.75	6.9—7.3	4 Std.	0.0316 g
1 —1.6	9 —10	3 »	0.0316 »
1 —1.5	8.5—10	2 »	0.0304 »

Drei andere Bestimmungen wurden wie oben ausgeführt, nur mit dem Unterschied, dass die Lösung circa viermal so viel Eisen und auch citronensaures Natrium enthielt.

Stromdichte Ampère	Elektroden- spannung Volt	Dauer	Gefunden	Anstatt
0.63—0.86	4.6—5	15 Std.	0.1408 g	0.1379 g
0.51—0.7	4.1—4.8	15 »	0.1409 »	0.1379 »
1.2 —1.5	—	16 »	0.1413 »	0.1379 »

In einer vierten Bestimmung, die abgesehen von der Dauer — diesmal 24 Stunden — den oben angeführten genau entsprach, ergab der Niederschlag ein Gewicht von 0.1433 g.

<sup>1)</sup> Smith, Elektrochemische Analyse, 2. Eng. Auflage, S. 92.

<sup>2)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 18, 657.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1585.

Nimmt man nun wieder an, dass das Uebergewicht gänzlich und allein von Kohlenstoff herrührt, so variirt der Kohlenstoffgehalt in den obigen Bestimmungen zwischen 1.3 pCt. und mehr als 5.0 pCt. Eine Verbrennung zeigte 1.45 pCt. Kohlenstoff in einem Eisenniederschlag. In letzterem Versuche wurde nicht alles in der Lösung erhaltene Eisen auf dem Streifen abgeschieden. Der Kohlenstoffgehalt tritt immer im Verhältniss zur Vollkommenheit des Abscheidungsprocesses auf. Obgleich der Kohlenstoffgehalt beträchtlich variirt, sind wir doch durch viele Versuche zur Ueberzeugung gekommen, dass der Eisenniederschlag gewöhnlich durch circa 2.0 pCt. Kohlenstoff verunreinigt ist.

#### Die Bestimmung von Eisen in Ammoniummetaphosphatlösungen.

Diese Methode wurde, in ihrer gegenwärtigen Form, von Moore<sup>1)</sup> zuerst mitgetheilt. Folgt man ihr genau, so ergeben sich gleichmässigere Resultate, als man sie durch die vorigen Methoden erreicht; auch ist weit weniger Gefahr vorhanden, dass sich während der Elektrolyse Eisenoxydverbindungen ausscheiden. Beim Gebrauch einer Stromstärke von 1200 cem Knallgas pro Stunde soll sich nach Moore 0.75 g Eisen schnell und vollständig in einer Stunde abscheiden. Unsere Versuche bewiesen, dass bei einer Stromstärke von  $N. D_{100} = 2$  Ampère und einer Elektrodenspannung von 5 Volt 0.2 g Eisen in kaum weniger als 5 Stunden abgeschieden wurde. Unter den soeben angeführten Bedingungen führten wir eine Anzahl von Bestimmungen aus.

Angewendet	Gefunden
0.2392 g	0.2403 g
0.2300 »	0.2310 »
0.2300 »	0.2308 »
0.2300 »	0.2305 »
0.5798 »	0.5802 »

Die Flüssigkeiten in den drei letzten Versuchen enthielten nach der Analyse Eisen, welches sich leicht durch Schwefelammonium erkennen liess.

Löst man die Niederschläge in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so bleibt ein schwarzer Rückstand, der zu schwer ist, um Kohlenstoff zu sein. Er ist löslich in heisser, concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, und leicht löslich in Königswasser, ist aber in verdünnten Säuren unlöslich. Man erhält eine klare Lösung dadurch, dass man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure auflöst, der durch Kochen concentrirten Flüssigkeit Salpetersäure zusetzt und sie er-

<sup>1)</sup> Moore, Chem. News 53, 209.

wärmt. Nachdem das Eisen durch Schwefelammonium weggeschafft ist, kann man in dem Filtrat leicht durch Ammoniummolybdat Phosphorsäure erkennen.

Einen Niederschlag, den wir auf einem vorher ausgeglühten Silberstreifen erhalten hatten, glühten wir in einem Strome von Sauerstoff. Die Gase wurden durch Barytwasser geleitet, und es ergab sich eine leichte doch merkliche Fällung, welche alle Eigenschaften des Baryumcarbonats besass.

#### Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die hier gegebenen Resultate zeigen: dass das nach Classen abgeschiedene Eisen 0.15 pCt. bis 0.5 pCt. Kohlenstoff enthält; dass das nach Smith bestimmte Eisen 1.2 pCt. bis 5.0 pCt. enthält; dass die nach Moore's Methode erlangten Resultate ein Uebergewicht der Niederschläge von 0.2 pCt. bis 0.5 pCt. zeigen, welches theilweise oder gänzlich von Phosphor und Kohlenstoff herrührt.

Chemical Laboratory, University of Nebraska.

#### 12. Thomas B. Baillie und Julius Tafel: Reduction von Acylaminen zu Alkylaminen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 2. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Durch die Untersuchungen des Einen von uns über die Constitution des Strychnins ist unter Anderem der Beweis erbracht worden, dass in diesem Alkaloïd ein Sauerstoffatom einer amidartig gebundenen Carbonylgruppe angehöre<sup>1)</sup>. In neuerer Zeit ist es gelungen, dieses Sauerstoffatom durch Wasserstoff zu ersetzen und so zu einer Base zu gelangen, welche alle chemische Eigenschaften der alkylirten Tetrahydrochinoline aufweist<sup>2)</sup>.

Die Reduction des Amidsauerstoffs gelang beim Strychnin recht glatt durch Elektrolyse einer stark schwefelsauren Lösung des Alkaloids. Wir haben nun eine Untersuchung darüber begonnen, in wie weit sich etwa diese Methode zur Gewinnung anderer Alkylamine aus Acylaminen verwerthen lasse, und es hat sich ergeben, dass eine Reihe der einfachen Acylamine in der That der elektrolytischen Reduction in dem gewünschten Sinne zugänglich ist, so Benzamid, Dimethylbenzamid, dann Acetanilid, Acetyl-*o*-toluidin, ferner Acetyl-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 36.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 301, 289.