

Cevin ist wesentlich weniger toxisch; erst bei Dosen von 0.05 g wirkt es bei Kaltblütern lähmend, und zwar wirkt es direct auf die motorischen Nervenendigungen, später auch auf das motorische Centrum ein, die Sensibilität bleibt erhalten. Beim Warmblütern ist 0.1 pro Kilo Kaninchen die toxische Dosis, sie erzeugt gleichfalls Lähmung, gleichzeitig bestehen andauernde krampfhaft Schleuderbewegungen des Kopfes, in späterem Stadium treten krampfhaft Zuckungen der Extremitäten hinzu. Temperatur herabsetzend wirkt es nicht, auch bei künstlich erzeugter Fiebertemperatur — Einspritzen von virulenten Pyocyanculturen — setzt es die Temperatur nicht herab. Es erzeugt zwar geringe locale Anästhesie, dieselbe ist jedoch therapeutisch nicht verwerthbar, da sie mit Reizung der Schleimhäute verbunden ist. Bei Menschen wirkt es nicht anästhesirend.

### 113. Hans Verwer und Friedrich Groll:

#### Zur Frage des Kohlenstoffgehaltes elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens.

Bemerkungen zu einem Aufsatz der HHrn. S. Avery und Benton Dales.

[Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. März.)

In Heft No. 1 dieser Berichte (S. 64) vom 23. Januar 1899 veröffentlichten die HH. S. Avery und Benton Dales eine Arbeit über »Die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens«. Unter Anderem wird hier die elektrolytische Ausscheidung des Eisens aus der mit oxalsaurem Ammonium versetzten Lösung des Eisenammoniumoxalates <sup>1)</sup> besprochen. Die Verfasser kommen zu dem Schluss, dass 1. das Eisen nach dieser Methode nicht vollständig abgeschieden werde, sondern dass die abgegossene Lösung noch eisenhaltig sei; 2. dass die Eisenniederschläge trotzdem ein zu hohes Gewicht zeigen, was einem Gehalte derselben an Kohlenstoff zuzuschreiben sei.

Trotzdem die genannten Herren in ihrer Arbeit den vollgültigen experimentellen Beweis für diese Behauptung erbracht zu haben scheinen, so stehen doch ihre Beobachtungen in so schroffem Gegensatz zu den langjährigen Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium mit der Eisenelektrolyse gemacht worden sind, dass eine Nachprüfung ihrer Angaben nicht ganz zwecklos erschien.

Was zunächst die unvollständige Abscheidung des Eisens aus der Lösung angeht, so sei bemerkt, dass es in Classen's »Analyse durch Elektrolyse« wörtlich heisst <sup>1)</sup>: »Zur Erkennung der Endreaction

<sup>1)</sup> Classen, quantit. Anal. dch. Elektrolyse, IV. Aufl., S. 148 u. ff., engl. Ausgabe, III. Aufl., S. 137.

nimmt man mit Hülfe eines Capillarrohres eine geringe Menge der entfärbten Flüssigkeit aus der Schale heraus, übersättigt mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt mit Rhodankalium.«

Wenn man die ungemeine Empfindlichkeit der Rhodankaliumreaction in Betracht zieht, so kann man wohl eine dieser Bedingung genügende Elektrolytflüssigkeit als im Sinne des Analytikers vollkommen eisenfrei bezeichnen. Es kann also keine Bestimmung »genau nach Classen« ausgeführt sein, wenn die abgegossene Lösung noch Eisen enthält. Zur Prüfung der Elektrolytflüssigkeit auf Eisen nach ausgeführter Elektrolyse dampften wir die abgegossenen Flüssigkeiten von acht, unten angeführten Eisenelektrolysen stark ein; der Rückstand lieferte nach vorangegangener Oxydation weder mit Rhodankalium, noch sonst irgend einem Reagens die geringste Eisenreaction. Wohl ist es aber in einzelnen Fällen beobachtet worden, dass die durchlochten Uhrgläser, die während der Dauer der Elektrolyse die Platinschale bedeckten, an der Unterseite kleine, gelbe Pünktchen zeigten, die sich beim Lösen mit Salzsäure und Betupfen mit Rhodankalium als eisenhaltig erwiesen. Diese Pünktchen rühren einfach von minimalen Theilchen der Elektrolytflüssigkeit her, welche durch die von der Platinanode aufsteigenden Gasblasen mitgerissen und an's Uhrglas gespritzt waren, eine Fehlerquelle, der doch gewiss leicht abzuhelfen ist. Die beistehende Analysenreihe zeigt deutlich ein sehr geringes, die Brauchbarkeit der Methode wohl nicht beeinträchtigendes Mindergewicht der Eisenniederschläge gegenüber der theoretischen Menge. »Eingewogene Substanz« war reines, umkrystallisiertes Eisenoxydulammoniumsulfat. Es wurden ca. 8 g Ammoniumoxalat zu jeder Analyse verwendet und die Bestimmung bei 50–60° ausgeführt.

No.	Ein- gewogene Substanz g	Ampères pro qdm Kathoden- fläche	Volt	Dauer des Versuches	Fe gefunden	Fe berechnet
I.	1.0011	1	3	3½ Std.	0.1425	0.1430
II.	1.1375	1	2.8	3 Std. 10 Min.	0.1612	0.1625
III.	1.0685	0.95	2.5	15 Std. (üb. Nacht)	0.1500	0.1526
IV.	1.1585	0.95	3	15 Std. (üb. Nacht)	0.1649	0.1655
V.	1.4824	0.95–1	2.5	4 Std. 20 Min.	0.2115	0.2117
VI.	2.1068	1.05	2.6–2.8	4 Std. 20 Min.	0.3003	0.30097
VII.	1.2080	1	2.9	4 Std. 15 Min.	0.1721	0.17257
VIII.	2.2494	1.1	3	4 Std. 15 Min.	0.3200	0.3213

Hiermit schien uns zur Genüge dargethan, dass weder Eisen in der Lösung verbleibt, noch dass die Niederschläge zu schwer ausfallen.

Um nun auch festzustellen, ob thatsächlich die nach der Ammoniumoxalatmethode erhaltenen Eisenniederschläge nachweisbare

Mengen von Kohlenstoff enthalten, wurde im Wesentlichen die Versuchsanordnung der HHrn. Avery und Dales beibehalten. Als Kathode diente eine Platinplatte von 1 qdm Grösse, schwach mattirt, als Anode eine ebensolche, doch unmattirt. Zwischen diesen wurde eine nach Classen's Vorschrift bereitete Lösung von Mohr'schem Salz in Ammoniumoxalatlösung elektrolysiert. Nach der Elektrolyse wurde die mit Eisen beschlagene Kathode zusammengerollt und in ein sorgfältig ausgeglühtes Verbrennungsrohr geschoben, worin das Eisen auf die übliche Weise im Sauerstoffstrome verbrannt wurde.

Es wurde eine Sauerstoffbombe benutzt, deren Gas, da es Kohlensäure enthielt, vor dem Eintritt in den Ofen durch ein System von Absorptionsgefässen mit Kalilauge und Barytwasser geleitet wurde. Die aus dem Ofen entweichenden Gase wurden in Barytwasser aufgefangen. Bei keinem einzigen der Versuche war eine Trübung des Barytwassers wahrzunehmen. Verbrannt wurden:

1. ein Niederschlag von 0.745 g Fe;
2. „ „ „ 0.305 g Fe;

ausserdem noch eine ganze Reihe von nicht gewogenen Niederschlägen.

Um ganz sicher zu gehen, wurden in Platinschalen in einem Falle 0.8915 g Eisen, ein andermal 1.4675 g in schön metallischer Form mit Ammoniumoxalat elektrolytisch niedergeschlagen, diese Niederschläge wurden in einer Lösung von Kupferchlorid - Chlorammonium aufgelöst<sup>1)</sup>. Es liess sich nicht die Spur eines Rückstandes in der Lösung entdecken. Es war also sicherlich in keinem der beobachteten Fälle auch nur die geringste Menge von Kohlenstoff im Eisenniederschlag vorhanden, was sich mit früher hier gemachten Beobachtungen deckt.

Wir glauben daraufhin annehmen zu dürfen, dass, im Gegensatz zu den Beobachtungen der HHrn. Avery und Dales, der Gebrauch des Ammoniumoxalates bei der Elektrolyse von Eisensalzen keine Veranlassung giebt zur gleichzeitigen Ausscheidung von Kohlenstoff an der Kathode, sei es als solcher, sei es als Metallcarbid, dass ferner die Eisenniederschläge kein zu hohes Gewicht ergeben, sowie dass das Eisen ganz vollständig aus der Lösung ausgeschieden wird.

Offenbar zeigen die Oxalsäure und ihre Salze hierin ein anderes Verhalten, als z. B. die Citronensäure und Weinsäure und deren Salze. Es mag hierbei erinnert werden an das Verhalten der Oxalsäure an und für sich bei der Elektrolyse, wobei sie nach den

---

<sup>1)</sup> Classen, Quantit. Anal., IV. Aufl., S. 244. Fresenius, Quantit. Anal., II., S. 415.

Forschungen von Brester<sup>1)</sup>, Bourgoin<sup>2)</sup> Balbiano und Alessi<sup>3)</sup>, Bunge<sup>4)</sup>, Renard<sup>5)</sup> an der Kathode nur Wasserstoff, an der Anode Kohlenoxyd und Kohlensäure liefert. In der Wärme tritt an der Anode nur Kohlensäure auf. Gerade auf diesem Verhalten beruht die weitgehende Verwendbarkeit der oxalsauren Salze, die sich der freien Säure völlig analog verhalten, zur Metallelektrolyse, im Gegensatz zu anderen organischen Säuren und ihren Salzen. Darauf deutet auch schon die Constitution der Oxalsäure hin, der ja ausser in den Carboxylgruppen jeder Kohlenstoffgehalt abgeht. Dass der Gebrauch der Citronensäure und der Weinsäure, die noch andere kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, bei der Eisen- und Phosphorelektrolyse die Bildung kohlenstoffhaltiger Niederschläge bewirkt, erscheint an und für sich schon viel glaubhafter. In der That wurde schon früher durch die auf Veranlassung von Classen angestellten Versuche Heidenreich's<sup>6)</sup> bestätigt, dass mit Benutzung dieser letzteren beiden Säuren elektrolytisch abgeschiedenes Eisen relativ viel Kohlenstoff enthält<sup>7)</sup>.

Der Frage des Kohlenstoff- und Phosphor-Gehaltes von Eisenniederschlägen, die aus Ammoniummetaphosphatlösungen erhalten werden, näherzutreten, unterliessen wir vorab, da diese Methode hier nicht geübt wird.

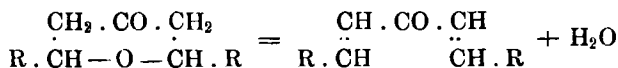
Wir gedenken jedoch, auch in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen.

#### 114. P. Petrenko-Kritschenko: Ueber Tetrahydropyrylverbindungen.

(Eingegangen am 15. März.)

[Zweite Mittheilung.]

Mit dieser kleinen Notiz will ich meine erste Mittheilung<sup>8)</sup> über die in der Ueberschrift genannten Verbindungen ergänzen. Die Umwandlung der Hydropyrone in ungesättigte Ketone:



<sup>1)</sup> Jahresber. f. Chem. 1867, 87,      <sup>2)</sup> Compt. rend. 67, 97.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 1882, 190. Diese Berichte 15, 2236.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 11, 78.

<sup>5)</sup> Ann. Chim. phys. [5] 17, 289. Siehe auch: Löb, »Unsere Kenntn. i. d. Elektrolyse u. Elektrosynthese organischer Verbindungen«.

<sup>6)</sup> Heidenreich, diese Berichte 29, 1585.

<sup>7)</sup> Vergl. Nicholson u. Avery, Journ. Am. Chem. Soc. 18, 657.

<sup>8)</sup> Diese Berichte 31, 1508.