

allen seinen Eigenschaften ein völliges Analogon des symm. Phtalylglutarsäureesters.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigester, in denen er weit schwerer, als symm. Phtalylglutarsäureester löslich ist, wird er in Blättchen oder prismatischen Krystallen vom Schmp. 188° erhalten. In Aether, Benzol, Chloroform ziemlich leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung intensive Blaufärbung.

0.1824 g Sbst.: 0.4673 g CO_2 , 0.0933 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 70.05, H 5.58.

Gef. » 69.87, » 5.68.

347. S. Avery und Benton Dales: Der Kohlenstoffgehalt des elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens. Bemerkungen zu einem Aufsatz der HHrn. Hans Verwer und Friedrich Groll.

(Eingegangen am 4. August.)

Im Heft No. 6 dieser Berichte (S. 806) vom 10. April 1899 haben die HHrn. Hans Verwer und Friedrich Groll eine Nachprüfung unserer Arbeit über »Die Fehler-Quellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens«¹⁾ veröffentlicht. Diese Herren kommen zu Resultaten, die von den unsrigen, in so fern als unsere Arbeit die Bestimmung des Eisens in Ammoniumdoppeloalatlösung betrifft, soweit verschieden sind, dass wir es für zweckmässig halten, irgend welche Erklärungen zu bieten.

Der zweite Schluss, welchen die HHrn. Verwer und Groll uns zumuthen, d. h., »dass die Eisenniederschläge trotzdem ein zu hohes Gewicht zeigen, was einem Gehalte derselben an Kohlenstoff zuzuschreiben sei«, ist nicht in unserem Aufsatz zu finden, und den ersten Theil dieser Anmerkung hatten wir nicht im Sinne gehabt. Die Mehrzahl unserer Bestimmungen zeigte zwar ein geringes Mindergewicht, wie auch die der HHrn. Verwer und Groll. Von den drei von uns angegebenen Bestimmungen zeigten zwei ein sehr kleines Uebergewicht; wir hatten aber nicht im Sinne, zu behaupten, dass ein solches Uebergewicht gewöhnlich vorkommt. Wir möchten auch darauf hinweisen, dass die Resultate unserer drei Bestimmungen ebenso genau mit dem berechneten Eisen stimmen, wie die Ergebnisse der acht von den HHrn. Verwer und Groll ausgeführten Bestimmungen; keine der drei Bestimmungen hat einen grösseren Procent-Fehler gegeben, als die zuverlässigste von denen, welche die HHrn. Verwer und Groll angegeben haben.

¹⁾ Diese Berichte 32, 64.

In so weit als unsere Schlüsse die Bestimmung des Eisens in Doppeloxalat- und in Citrat-Lösung betreffen, sind sie so trefflich im Central-Blatt¹⁾ referirt worden, dass wir sie hier wiederholen: »Durch eine Reihe von Analysen beweisen die Verfasser, dass keines der zur Zeit üblichen Verfahren, das Eisen elektrolytisch zu bestimmen, zuverlässig ist; immer bleibt etwas Metall in Lösung, und die scheinbar genauen Resultate rühren lediglich davon her, dass das ausgeschiedene Eisen beim Arbeiten in oxalsaurer Lösung 0.15—0.5 pCt. Kohlenstoff enthält, ein Fehler, der sich auf 1.2—5 pCt. erhöht, wenn man die von Smith empfohlene Citronensäurelösung anwendet.«

Die HHrn. Verwer und Groll behaupten, dass wir nicht genau nach der Methode Classen's vorgegangen sind, weil wir von der von Classen angegebenen Endreaction nicht gesprochen haben. Sie sagen: »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.« Diesen Versuch haben wir mehrmals angestellt, aber die Reaction war nicht befriedigend für uns. Ueber diesen Punkt führen wir die Aussage von Claus²⁾ an: »Mehrbasische Säuren hingegen, Weinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure, besonders Klee- und Phosphor-Säure, entfärben die durch Eisenrhodanid gefärbten Flüssigkeiten. Ein namhafter Zusatz von Salzsäure bringt in den meisten Fällen die ursprüngliche Färbung wieder hervor, nur bei der Phosphor- und Klee-Säure wenig oder garnicht. Es versteht sich von selbst, dass alkalisch reagirende Salze, wie die der Phosphor- und Bor-Säure, ebenfalls die Reaction aufheben. Es ergibt sich aus dem Angeführten, dass bei Gegenwart von mehrbasischen organischen Säuren und von ihren Salzen, wenn sie nur schwach mit Salzsäure angesäuert sind, besonders aber wenn Phosphor- oder Klee-Säure oder ihre Salze vorhanden sind, das Rhodankalium garnicht auf Eisen reagirt, dass aber durch Zusatz von viel Salzsäure die Reaction wieder hervorgerufen werden kann, nur nicht bei Gegenwart von Klee- und Phosphor-Säure.«

Wahrscheinlich spricht Claus von sehr verdünnten Lösungen, und obwohl wir die Thatsache zugeben, dass die Eisenrhodanid-Färbung in Gegenwart von Oxalsäure durch die Hinzufügung einer genügenden Quantität Salzsäure, selbst bei ziemlich verdünnten Lösungen, hervorgerufen werden konnte, sind wir doch davon überzeugt, dass die Gegenwart von Oxalsäure fast völlig, wenn nicht gänzlich, das Wiederhervorrufen der rothen Färbung bei sehr verdünnten Lösungen

¹⁾ Für 1899, Bd. I, p. 503.

²⁾ Ann. d. Chem. 99, 53.

verhindert. Um die Wirkung der Gegenwart kleiner Quantitäten Oxalsäure zu verhindern, muss ein sehr grosser Ueberschuss von Salzsäure gebraucht werden. Dieses Uebermaass von Salzsäure verdünnt die Lösung sehr und mindert dadurch, wenn auch auf eine andere Weise, die Empfindlichkeit der Reaction. Hier möchten wir auch die HHrn. Verwer und Groll auf folgende von Classen ¹⁾ selbst angegebene Behauptungen aufmerksam machen, nämlich dass, wenn eine Lösung des Eisen-Kalium- oder -Ammonium-Doppeloxyalats, die sich durch eine mehr oder weniger grüne Färbung auszeichnet, der Elektrolyse unterworfen wird, erstens das Eisenoxydul-doppelsalz gebildet wird, welches dann zweitens unter Abscheidung metallischen Eisens zersetzt wird: die grüne Lösung wird deshalb zuerst roth, dann später farblos. So müsste das Eisen, wenn nur eine kleine Menge noch in der Lösung übrig bliebe, meistens in dem Eisenoxydul-Zustand vorhanden sein. Deshalb glauben wir, es könnte noch in der Lösung, nach der Elektrolyse wenigstens, wägbare Quantitäten Eisen geben, welche durch Rhodankalium nicht erkannt werden könnten.

Sollten die HHrn. Verwer und Groll unseren Aufsatz so aufgefasst haben, als behaupteten wir, dass die Bestimmung des Eisens in Doppeloxyalat-Lösung bei Gelegenheiten, wo sie besser, als die zur Zeit üblichen gravimetrischen und volumetrischen Methoden passen, nicht genau genug für praktische Zwecke wäre, so haben sie uns missverstanden. Alles, was wir im Sinne hatten, war, dass kleine Quantitäten von Kohlenstoff mit dem Eisen ausgeschieden werden, und dass die Niederschläge nicht zu schwer sind, weil es gewöhnlich noch in der Lösung genug Eisen giebt, um den ausgeschiedenen Kohlenstoff zu ersetzen.

Unter der Tabelle der Resultate der HHrn. Verwer und Groll findet sich folgender Satz: »Hiermit schien uns zur Genüge dargethan, dass weder Eisen in der Lösung verbleibt, noch dass die Niederschläge zu schwer ausfallen.« Dass die Niederschläge zu schwer ausfallen, haben wir nicht behauptet. No. III von ihren Bestimmungen zeigt ein Mindergewicht von 0.0026 g bei Anwendung von 0.1526 g Eisen, d. h. einen Verlust von 1.8 pCt.; in No. VIII giebt es ein Mindergewicht von 0.0013 g bei Anwendung von 0.3123 g Eisen, oder mehr als 0.4 pCt. zu wenig; in No. II kommt ein Verlust von fast 0.9 pCt., oder 0.0013 g bei Anwendung von 0.1625 g Eisen, vor. Nehmen wir an, dass die Niederschläge nichts anders als Eisen enthalten; was kann denn aus dem Eisen des oben angegebenen Verlustes geworden sein, wenn es nicht in der Lösung verbleibt? Bei sorgfältiger Behandlung giebt es keine Gelegenheit, Eisen zu verlieren.

¹⁾ Quant. Analysis by Electrolysis, 3rd auth. Engl. Ed., p. 138.

Was die Entdeckung von Kohlensäure durch die Verbrennung des Eisenniederschlags in einem Ofen betrifft, so ist es merkwürdig, dass die Bestimmungen, die in der höchsten, von Classen angegebenen Strom-Spannung geleitet wurden, mehr Kohlensäure gaben, als die, welche nach Classen's niedrigerer Strom-Grenze ausgeführt wurden; jene aber zeigten weniger in der Lösung bleibendes Eisen und die Niederschläge stimmten besser mit dem berechneten Gewicht überein. Die HHrn. Verwer und Groll haben alle ihre Bestimmungen bei Classen's niedriger Spannung ausgeführt, die unsrigen aber wurden bei der höheren Spannung ausgeführt. So scheint es denn, dass je niedriger die Spannung, desto geringer der Gehalt an Kohlenstoff, aber auch desto grösser der Gehalt an Eisen ist, welcher in der Lösung bleibt. Da die Bestimmungen der HHrn. Verwer und Groll meistens ein bemerkenswerthes Mindergewicht zeigen, scheinen sie, wie die unsrigen, mit obigen Bemerkungen im Einklang zu sein.

Die HHrn. Verwer und Groll sagen weiter, dass sie nicht nur keinen mit Eisen abgeschiedenen Kohlenstoff erhielten, sondern dass, wenn die Zusammensetzung der Oxalsäure in Betracht gezogen wird, es ganz unwahrscheinlich sei, dass der elektrische Strom Kohlenstoff daraus abscheiden würde, und dass dieser Schluss durch viele Forscher bestätigt sei. Sie sagen: »Es mag hierbei erinnert werden an das Verhalten der Oxalsäure an und für sich bei der Elektrolyse, wobei sie nach den Forschungen von Brester¹⁾, Bourgoin²⁾, Albiano und Alessi³⁾, Bunge⁴⁾, Renard⁵⁾ an der Kathode nur Wasserstoff, an der Anode nur 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 Eisenelektrolyse die Bildung kohlenstoffhaltiger Niederschläge bewirkt, erscheint an und für sich schon viel glaubhafter.«

Bemerkenswerth ist es jedoch, dass die HHrn. Verwer und Groll die Thatsache nicht beachtet haben, dass Oxalsäure nach Albiano und Alessi durch elektrolytischen Wasserstoff zu Glykolsäure reducirt wird. Um zu bestimmen, ob der Wasserstoff des elektrischen

¹⁾ Jahresb. f. Chem. 1867, 87.

²⁾ Compt. rend 67, 97.

³⁾ Gazz. chim. 1882, 190. Diese Berichte 15, 2236.

⁴⁾ Diese Berichte 11, 78.

⁵⁾ Ann. chim. phys. (5) 17, 289.

Stromes denselben reducirenden Effect wie der von dem Kupferzink-Paare ausgehende auf Oxalsäure ausübt, haben wir eine Reihe von Versuchen angefangen, wovon wir später die Hauptpunkte veröffentlichen werden.

Immerhin ist die Arbeit weit genug fortgeschritten, um uns zu der Behauptung Veranlassung zu geben, dass bei bestimmten Bedingungen beträchtliche Mengen von Glykolsäure durch den Wasserstoff des elektrischen Stromes erhalten werden können. Es wurden 50 g krystallisirte Oxalsäure in 750 ccm Wasser aufgelöst, die Lösung in einen Becher gegossen und mit einer eisernen Kathode und einer Platin-Anode, wovon jede eine Oberfläche von ca. 58 qcm besass, versehen. Der Versuch wurde zwei und eine halbe Stunde mit einem Strome von 10 Amp. und einer Spannung von 10 Volt, fortgesetzt. Der Strom erhitzte die Lösung fast bis zum Siedepunkt. Wasser wurde zuweilen hinzugefügt, um das verdampfte zu ersetzen.

Die Lösung wurde mit Calciumhydrat neutralisirt und dann filtrirt; aus dem Filtrat krystallisirte nach dem Eindampfen bis auf 100 ccm das Calciumglykolat in beträchtlichen Mengen aus. Das Salz wurde in einem Luftbade getrocknet und als wasserfreies Salz gewogen. Der organische Rest wurde durch sorgfältige Verbrennung abgetrieben, das Residuum stark geblüht und als CaO gewogen.

$[\text{CH}_2(\text{OH}).\text{COO}]_2\text{Ca}$. Ber. CaO 29.47. Gef. CaO 29.56.

Später wurde eine Analyse des krystallinischen Salzes ausgeführt. Das Salz wurde als drei Molekül Krystall-Wasser enthaltend angenommen; denn Böttinger¹⁾ sagt, dass es aus stark eingeeengten und übersättigten Lösungen mit drei Molekülen Wasser krystallisirt. Es wurde an der Luft getrocknet.

$[\text{CH}_2(\text{OH}).\text{COO}]_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. CaO 22.99. Gef. CaO 22.57.

Die krystallinische Form des Salzes wurde mit der des aus Chloraussigsäure erhaltenen Calciumglykolats identisch gefunden.

Die Frage erhebt sich natürlich, ob Glykolate es erlauben, dass Kohlenstoff mit Eisen sich abscheidet. Dasselbe ist ja und für sich wahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass andere Oxyssäuren eine grosse Neigung hierzu haben. Dass Glykolsäure keine Ausnahme von der Regel bildet, zeigt folgender Versuch.

Zu einer Lösung von 7 g Ammoniumglykolat wurde ca. 1 g Eisen-oxydulammoniumsulfat (0.1543 g Eisen) hinzugefügt, das Ganze auf 120 ccm verdünnt und mit einem Strome von 4.3 Amp. und einer Spannung von 4.1 Volt während 22 Stunden elektrolysirt. Die Lösung gab immer noch eine Färbung mit Rhodankalium; der beinahe schwarze Niederschlag wog 0.1656 g. Als er in verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Ann. d. Chem. 198, 228.

gelöst wurde, gab es einen starken Geruch von Kohlenwasserstoff, und viele Partikel von Kohlenstoff lösten sich nicht auf.

Später haben wir Oxalsäure in Gegenwart von Schwefelsäure und mit einer Elektroden-Spannung von 4 Volt zu Glykolsäure reducirt. Bis jetzt haben wir Ammoniumglykolat aus Ammoniumoxalat durch Elektrolyse nicht erhalten können; da aber nach den HHrn. Verwer und Groll die oxalsauren Salze sich der freien Säure »völlig analog verhalten«, dürfen wir wohl annehmen, dass Ammoniumglykolat als ein Zwischenproduct bei der Abscheidung von kohlenstoffhaltigem Eisen gebildet wird.

Die Frage, ob Glykolate sich unter den Bedingungen, welche bei der Elektrolyse gewöhnlich vorkommen, bilden, wird noch weiter in diesem Laboratorium untersucht werden.

Chemical Laboratory. University of Nebraska.

348. B. Stollé: Ueber das Oxim des Diphenylharnstoffs.

(Eingegangen am 7. August.)

Erhitzt man Thiocarbanilid mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung, die man durch Umsetzung von Natriumalkoholat mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat gewonnen hat, unter Zusatz von Bleioxyd einige Zeit am Rückflusskühler, filtrirt und engt das Filtrat stark ein, so scheidet sich in der Kälte nach längerem Stehen eine weisse, in filzigen Nadeln krystallisirende Substanz aus. Dieselbe wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; die Analyse ergab auf das Oxim des Diphenylharnstoffs stimmende Werthe.

$C_{13}H_{13}N_3O$. Ber. N 18.5, C 68.72, H 5.72.

Gef. » 18.79, 18.68, » 68.30, » 5.79.

Schmp. 151°. Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung.

Ob zunächst Carbodiphenylimid entstanden ist und auf dieses Hydroxylamin eingewirkt hat, oder ob letzteres sich unmittelbar mit Thiocarbanilid umgesetzt hat, muss noch festgestellt werden.

Hr. Laske wird die Untersuchung auf weitere Abkömmlinge des Thioharnstoffs ausdehnen, wie auch die Einwirkung von Derivaten des Hydrazins auf Thioharnstoffe bei Gegenwart von Bleioxyd untersuchen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.
