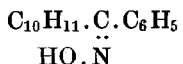
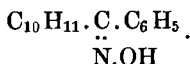


und den Schmp. 166—167° zeigt. Durch 1½-stündiges Kochen mit 45-procentiger Schwefelsäure wurde der Körper verseift.

Dabei bildeten sich eine Säure, die sich als identisch mit Benzoësäure erwies, und β -Tetrahydronaphtylamin, welches mit Acetylchlorid wieder das oben beschriebene Acetyl- β -tetrahydronaphtalid vom Schmp. 107° lieferte. Das Umlagerungsproduct des hochschmelzenden Oxims ist also Benzoyl- β -tetrahydronaphtalid und das Oxim selbst besitzt folgende Configuration:



Das zweite Oxim (Schmp. 116°) lagert sich in einen Körper vom Schmp. 141° um; bei der Verseifung (unter denselben Bedingungen) giebt der Letztere Anilin (durch Chlorkalkreaction charakterisirt) und eine Säure, die den Schmp. 153° zeigt. Wahrscheinlich ist dieselbe β -Tetrahydronaphtoësäure (α -Tetrahydronaphtoësäure ist bekannt, sie schmilzt bei 125°). Das Umlagerungsproduct des zweiten Oxims ist also das Anilid der β -Tetrahydronaphtoësäure. Das Oxim hat die folgende Configuration:



Die Natur der Umlagerungsproducte der beiden zuletzt beschriebenen Oxime spricht dafür, dass bei der Friedel-Crafts'schen Reaction das Benzoylradical analog dem Acetylreste in β -(6)-Stellung des Tetrahydronaphtalinkerns eintritt.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Moskau.

411. F. Foerster und A. Friessner:

Zur Kenntniss der Elektrolyse wässriger Lösungen an platinirten Anoden und über elektrolytische Dithionatbildung.

[Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Sächs. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 3. Juli 1902.)

Wenn man eine Lösung von Schwefelsäure oder von Natronhydrat bei constant gehaltener Temperatur und ganz gleichbleibender Stromstärke zwischen platinirten Elektroden elektrolysert, beobachtet man ein ganz continuirliches Ansteigen der Klemmenspannung, welches anfangs schneller, später immer langsamer erfolgt, aber auch nach 1—2 Tagen noch nicht abgeschlossen ist. Die Erscheinung rührt daher, dass das Potential der Anode zu immer höheren Werthen an-

steigt. Folgender, einer ausführlicheren, demnächst in der Zeitschrift für Elektrochemie erscheinenden Mittheilung von F. Foerster und Erich Müller entnommene Versuch kann die Verhältnisse veranschaulichen, Er wurde bei 16° mit 0.3 Ampère und zwar der Stromdichte 0.021 Amp/qcm ausgeführt zwischen zwei schwarzplatinirten Elektroden:

Elektrolyt und Natronlauge.

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Klemmenspannung in Volt = K	Anodenpotential in Volt = A	Differenz der absoluten Zahlen K - A
10 Min.	2.04	- 1.798	0.242
36 »	2.085	- 1.839	0.246
47 »	2.12	- 1.872	0.248
60 »	2.14	- 1.896	0.244
1 ³ / ₄ Std.	2.16	- 1.920	0.240
2 ³ / ₄ »	2.185	- 1.941	0.244
8 »	2.23	- 1.987	0.243
23 »	2.31	- 2.044	0.266

Die sich ergebende constante Differenz zwischen Klemmenspannung und Anodenpotential zeigt, da die Stromstärke constant blieb, dass das Kathodenpotential während der Elektrolyse keine Aenderung erfuhr. Solche erleidet allein das Anodenpotential, und zwar, wie man sieht, nur ganz allmählich. Schaltet man den elektrolysirenden Strom aus, belässt aber ein geeignetes Voltmeter an den Klemmen der Zelle, so zeigt dieses das Vorhandensein von Polarisationsspannungen bis 2.05 Volt an. Diese Höchstwerthe liegen also fast 1 Volt höher als die E. K. 1.1 Volt einer Zelle, deren platinirte, in Natronlauge tauchende Elektroden mit Wasserstoff bezw. Sauerstoff unter Atmosphärendruck gesättigt sind. Die anodische Polarisation kann also Platinschwarz viel stärker mit Sauerstoff beladen, als es durch reines Sauerstoffgas möglich ist. Wie diese Beladungen zu Stande kommen können, soll hier nicht erörtert werden. Die Versuche lehren, dass die Sauerstoffbeladungen stetig erfolgen, also als ob das Platinschwarz den Sauerstoff in irgend einer Form gelöst enthält.

Aus diesen Lösungen wird der Sauerstoff nur sehr langsam freiwillig wieder abgegeben, wenn die polarisirenden Kräfte zu wirken aufhören; eine nur Secunden dauernde kathodische Polarisierung nimmt aber sofort der Anode das hohe Potential wieder, ein Zeichen, dass dies durch sehr geringe Sauerstoffmengen bedingt ist.

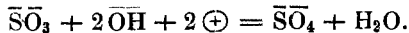
Durch verschieden starke und lange anodische Polarisierung kann man also einer mit Platinschwarz überzogenen Elektrode sehr wechselnde, von dem im Zustand der frischen Platinirung zu beobachtenden Werthe erheblich verschiedene Potentiale aufzwingen. Da diese, wie

gesagt, sich auch ziemlich lange halten, wird man mit derartig verschieden vorbehandelten platinirten Elektroden auch sehr wechselnde Wirkungen hervorrufen können.

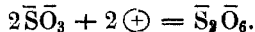
In welchem Maasse dies möglich ist, kann als Beispiel das Verhalten des Natriumsulfites bei der Elektrolyse zeigen. Dieses widersteht im Gegensatz zum Bisulfit und zur schwefligen Säure der kathodischen Reduction durchaus. Man kann es deshalb bei beliebigen Temperaturen ohne Diaphragma zum Studium der anodischen Vorgänge elektrolysiren.

An der Anode entsteht, sofern die Sulfitconcentration nicht sehr gering ist, keine nachweisbare Menge von gasförmigem Sauerstoff. Es spielen sich die folgenden beiden Vorgänge ab:

1. Es erfolgt Sulfatbildung durch die depolarisirende Wirkung der $\bar{S}\bar{O}_3$ -Ionen auf die $O\bar{H}$ -Entladung:



2. Es findet Dithionatbildung statt durch theilweise Entladung der $\bar{S}\bar{O}_3$ -Ionen:



Von diesen erfordert die Sulfatbildung das niedrigere Anodenpotential. Sie umfasst an frisch platinirter Anode 100 pCt. der Stromarbeit. Die Dithionatbildung aber, welche offenbar als Analogon der Persulfatbildung erscheint, ist an ein höheres Anodenpotential gebunden; an Bleisuperoxydanoden kann sie mit einer Stromausbeute von über 50 pCt. durchgeführt werden. Das aus dem Elektrolyten isolirte Natriumdithionat zeigte alle für dieses Salz kennzeichnenden Eigenschaften. Man kann beide Vorgänge nebeneinander titrimetrisch verfolgen, da sie den Jodtiter der Sulfitlösung im Sinne obiger Gleichungen in verschiedenem Maasse verändern, und die Dithionatbildung an der Anode keine Säure liefert, welche das gleichzeitig an der Kathode entstehende Alkali neutralisirt, mithin den Elektrolyten alkalisch macht.

Während nun an frisch platinirter Anode keine Dithionatbildung stattfindet, kann man dieselbe Anode zur Dithionaterzeugung zwingen, wenn man sie zuvor über Nacht in Natronlauge anodisch polarisirt; andererseits kann man ihr später durch kurze kathodische Polarisation diese Fähigkeit wieder zum grössten Theil nehmen. Völlig auf das Ausgangsstadium kommt man nicht zurück, da die Oberflächenentwicklung der frischen Platinirung im Laufe der Versuche sich naturgemäss etwas vermindert.

Bei den folgenden Versuchen dienten je 125 ccm einer Lösung von etwa 380 g $Na_2SO_3, 7H_2O$ in 1 L als Elektrolyt. Als Elektroden wurden zwei senkrecht eingesetzte, schwarz platinirte Platinbleche

(wirksame Kathodenfläche 12 qcm, wirksame Anodenfläche 17 qcm) benutzt. Die Anode war in der Mitte durchbohrt, und trug hier ein Glasrohr angeschmolzen, welches zwecks Messung des Anodenpotentials zur Calomeldecinormalelektrode führte. Stromstärke = 0.17 Amp.

$$D_A = \frac{0.01 \text{ Amp.}}{1 \text{ qcm}}. \text{ Temperatur } 15^\circ \text{ const. Versuchsdauer } 10 \text{ Stunden.}$$

Vorbehandlung der Anode	Klemmen- spannung während des Versuches	Anoden- potential gegen die Normal- wasserstoff- elektrode	Stromausbeute an Dithionat
5 Min. mit $\frac{3 \text{ Amp}}{100 \text{ qcm}}$ platinirt und dadurch kathodisch polarisirt	1.440 bis 1.480 Volt	— 0.319 bis — 0.353 Volt	0 pCt. Dithionat 100 » Sulfat
Dieselbe Anode, frisch nachplatinirt und dann mit 0.25 Amp. 40 Stunden in reiner Natronlauge anodisch polarisirt	1.820 bis 1.890 Volt	— 0.642 bis — 0.785 Volt	47 pCt. Dithionat 53 » Sulfat
Dieselbe Anode, ohne Nachplatinirung vorübergehend mit 0.5 Amp. kathodisch polarisirt	1.510 bis 1.620 Volt	— 0.411 bis — 0.521 Volt	8 pCt. Dithionat 92 » Sulfat

Diese Versuche zeigen, wie lange eine anodisch mit Sauerstoff beladene platinirte Elektrode ihr Potential beibehalten und dasselbe dann bei anderen, an ihr eingeleiteten, elektrolytischen Vorgängen betheiligten kann. Mit einer platinirten Anode kann man also sehr wechselnde Wirkungen erzielen. Ausser den durch die vorstehenden Versuche gegebenen Stromausbeuten an Dithionat konnten auch alle möglichen Zwischenwerthe bei zahlreichen Versuchen erhalten werden.

Um dem Einwande zu begegnen, dass Spuren von Mangandioxyd das Verhalten der in Natronlauge vorbehandelten Anoden bedingen könnten, war bei dem zuletzt angeführten Versuch die Vorpolarisirung in einer Natronlauge vorgenommen worden, welche durch Einwirkung von Natrium auf Wasser gewonnen wurde, und welche bei erschöpfender Behandlung mit Chlor keine Spur von Rosafärbung durch Uebermangansäure erkennen liess.

Bemerkenswerth ist, dass die durch Vorpolarisirung der platinirten Anoden erzielten Wirkungen durch Steigerung der Stromdichte nicht erreicht werden können. Es kann sogar bei sehr hohen Stromdichten, bei denen ja in der Umgebung der Anode ein erheblicheres Sauerwerden der Lösung erfolgt, der Fall eintreten, dass die Dithionat-

bildung beeinträchtigt wird — eine Erscheinung, welche wohl mit der Thatsache in Beziehung steht, dass aus Bisulfidlösung anodisch niemals Dithionat erhalten werden konnte.

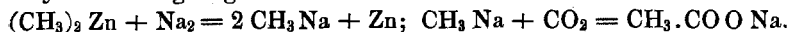
Zum Schluss sei bemerkt, dass auch einer glatten Platinanode durch anodische Polarisierung in Natronlauge bei der Sulfit electrolyse ein erhöhtes Potential und damit eine gesteigerte Fähigkeit zur Dithionatbildung ertheilt werden kann.

Dresden, 1. Juli 1902.

412. J. Houben und L. Kesselkaul: Synthesen von Carbonsäuren.

(Eingegangen am 2. Juli 1902.)

Im Jahre 1858 hat Wanklyn mehrere interessante Synthesen von Carbonsäuren ausgeführt, indem er Kohlendioxyd auf Gemische von Zinkalkylen und Natrium einwirken liess. Die Synthese verläuft derart, dass sich zunächst aus Zinkalkyl und Natrium das entsprechende Natriumalkyl bildet, welches dann CO_2 addirt. Mit Zinkalkylen allein gelingt die Reaction nicht.



Wanklyn gewann so die Propion-¹⁾, Essig-²⁾ und Isobutylessigsäure³⁾, jedoch mit sehr geringen Ausbeuten, sodass die Synthese ohne praktische Bedeutung ist. Befriedigendere Resultate erhielt man bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Natriumverbindungen der Monoalkylacetylene: Lagermark führte mit guter Ausbeute Allylnatrium in Tetrolsäure⁴⁾, Glaser das Phenylacetylnatrium in Phenylpropionsäure⁵⁾ über. Analog stellte Faworski⁶⁾ die Propyl-, Isopropyl- und Butyl-Acetylen-carbonsäure dar. Auch die bekannte Säuresynthese von Kekulé ist hier zu nennen, die in der Einwirkung von feuchtem Kohlendioxyd auf ein Gemisch von Halogenkohlenwasserstoff und Natrium besteht und zu verschiedenen Säuren, hauptsächlich der aromatischen Reihe, geführt hat⁷⁾.

In neuester Zeit hat durch die Arbeiten von Grignard und anderen Forschern das Magnesium grosse Bedeutung für Synthesen

1) Ann. d. Chem. 107, 125. 2) Ann. d. Chem. 111, 234.

3) Wanklyn und Schenk, Ann. d. Chem. Suppl. 6, 120.

4) Diese Berichte 12, 854 [1879]. 5) Ann. d. Chem. 154, 162.

6) Journ. f. prakt. Chem. 37, 419. Diese Berichte 21, Ref. 177 [1888].

7) Kekulé, Ann. d. Chem. 137, 180. Kekulé und Thorpe, diese Berichte 2, 421 [1869]; R. Meyer und F. Müller, diese Berichte 15, 496, 698, 1905 [1882].