

Phenylmethylbutadiën liefert beim Behandeln mit Natrium und Alkohol glatt einen dünnflüssigen, intensiv cymolartig riechenden Kohlenwasserstoff, der unzersetzt über Natrium bei 205° siedet. Er zeigt die Natur einer ungesättigten Verbindung und ist, nach seinem Siedepunkte zu urtheilen, ein Dihydroproduct, wahrscheinlich ein *Amenylbenzol* der Formel  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C} : CH_2$ .



Das Dibromid,  $C_{11}H_{14}Br_2$ , farblose, glänzende Blättchen, aus Eisessig, schmilzt bei 65—66°.

1-Phenyl-3-Methyl-pentadiën(1.3),  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \overset{\cdot}{C} : CH \cdot CH_3$ ,  
 $CH_3$

entsteht aus Benzylidenaceton in guter Ausbeute, wenn man an Stelle des Jodmethyls Jodäthyl zur Einwirkung bringt. Es ist ein farbloses, lichtbrechendes Oel von angenehmem, terpineolartigem Geruch, der aber nur in grosser Verdünnung hervortritt. In concentrirtem Zustande riecht es mehr esterartig. Sdp. 132—133° (i. D.) bei 21 mm Druck. Spec. Gewicht  $0.9523 \frac{23^{\circ}}{4^{\circ}}$ . Es verharzt an der Luft.

0.1484 g Sbst.: 0.4932 g  $CO_2$ , 0.1236 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{14}$ . Ber. C 91.1, H 8.8.

Gef. » 90.6, » 9.25.

0.2159 g Sbst. in 19.654 g Benzol: 0.370°.

Ber. M 158. Gef. M 148.

Ich beabsichtige die Untersuchungen in umfassender Weise weiterzuführen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 439. Erich Müller und O. Friedberger: Die Darstellung der freien Ueberjodsäure durch Elektrolyse.

[Aus dem elektrochem. Laboratorium d. K. S. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 30. Juni 1902.)

Die rein chemischen Methoden<sup>1)</sup> zur Darstellung der Ueberjodsäure sind mehr oder weniger umständlich, und nachdem es dem Einen von uns gelungen war<sup>2)</sup>, jodsaure Salze durch Elektrolyse in überjodsaure überzuführen, wurden Versuche angestellt, auch die freie Jodsäure elektrolytisch zu freier Ueberjodsäure zu oxydiren, die aber seiner Zeit zu keinem Resultate führten.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 28, 514; Ann. d. Chem. 17, 254; Pogg. Ann. 138, 406 u. 410; diese Berichte 3, 4 [1870].

<sup>2)</sup> Z. f. Elektrochem. 7, 509.

Dem Grunde für die merkwürdige Erscheinung, dass in alkalischen Jodat-Lösungen, nicht aber in sauren die elektrolytische Perjodatbildung erfolgte, kamen wir näher, als wir den Process in alkalischer Lösung verfolgten und unser Augenmerk gleichzeitig auf die Spannungsverhältnisse richteten, die bei constant gehaltener Stromstärke an der Zelle herrschten. Hierbei konnte man beobachten, wie von Beginn der Elektrolyse an glatten Platinelektroden mit der Zeit die Klemmenspannung stetig anstieg und im gleichen Tempo auch die Stromausbeute an Perjodat wuchs. Hatte die Klemmenspannung einen constanten Werth angenommen, so hatte auch die Perjodatausbeute das Maximum erreicht. Unterbricht man den Strom auf eine kurze Zeit und schaltet ihn wieder ein, so beobachtet man fast das Gleiche auf's Neue. Klemmenspannung und Ausbeute an Perjodat steigen wiederum mit der Zeit von einem niedrigen auf einen constanten maximalen Werth.

Der folgende Versuch soll diese Verhältnisse ganz kurz zur Anschauung bringen.

Eine etwa 3-procentige Lösung von Kaliumjodat, die in Bezug auf Kalilauge normal war, wurde an glatten Platinelektroden mit einer Stromdichte von 0.8 Amp./qdm bei 8—9° elektrolysiert.

Zeit	Spannung	Strom
Stunden		Ausbeute an Perjodid
$\frac{3}{4}$	3.19 Volt	33.6 pCt.
$1\frac{3}{4}$	3.27 »	41.8 »
$2\frac{1}{4}$	3.31 »	51.4 »
Strom 5 Min. unterbrochen und wieder eingeschaltet.		
$\frac{1}{4}$	3.00 Volt	22.5 pCt.
$1\frac{1}{2}$	3.31 »	52.9 »
Strom 5 Min. unterbrochen und wieder eingeschaltet.		
$\frac{1}{4}$	3.05 Volt	24.4 pCt.

In diese eigenthümlichen Erscheinungen wurde erst Licht gebracht durch die Untersuchungen von F. Foerster und E. Müller<sup>1)</sup>, aus denen hervorgeht, dass dieser zeitliche Anstieg der Klemmenspannung in unserem Falle keineswegs eine Eigenthümlichkeit der bei der Perjodatbildung sich abspielenden Vorgänge ist, sondern dass er auch in indifferenten Elektrolyten stets beobachtet wird und somit dem charakteristischen Verhalten des Platins überhaupt bei anodischer Sauerstoffentwicklung zuzuschreiben ist.

Die Genannten stellten fest, dass der stets zu beobachtende zeitliche Anstieg der Klemmenspannung verursacht sei durch den Anstieg des Anodenpotentials, und da wir gewohnt sind, mit dessen Werth

<sup>1)</sup> Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu Würzburg 1902. Zeitschr. f. Elektrochemie.

die an der Anode sich abspielenden chemischen Vorgänge in Verbindung zu bringen, so ist ersichtlich, dass mit der Zeit sich diese Vorgänge ändern können. Da wir speciell nach der Theorie von Nernst den Druck des Sauerstoffs an der Anode um so höher einschätzen, je höher deren Potential ist, so werden elektrolytische Oxydationsprocesse an Platinelektroden mit der Dauer des Stromdurchganges und der dadurch hervorgerufenen Erhöhung des Anodenpotentials unter Umständen erst nach einer bestimmten Zeit einsetzen oder mit der Zeit an Umfang gewinnen. Diese Folgerungen werden durch die oben besprochene Jodatelektrolyse in alkalischer Lösung auf's Beste bestätigt.

Die Untersuchungen von Foerster und Müller haben nun weiter ergeben, dass, wenn man an glatter Anode zwischen platinirten Kathoden einmal Natronlauge und ein andermal Schwefelsäure mit der gleichen Stromstärke elektrolysirte, im letzteren Falle die Klemmenspannung um ein Beträchtliches tiefer liegt als im ersteren, und es führte dies zu der Vermuthung, dass in sauren Lösungen die Perojodatbildung aus dem Grunde ausblieb, weil es hier nicht möglich war, am Platin zu genügend hohen Anodenpotentialen zu gelangen.

Wir beschlossen deshalb, Bleisuperoxyd als Anodenmaterial zu wählen.

Schon Le Blanc<sup>1)</sup> vermuthete, dass der Bleisuperoxydplatte im Accumulator eine gewisse Ueberspannung zukommt, die auch von Nernst und Dolezalek<sup>2)</sup> vorausgesagt war, und die es ermöglicht, dass durch die verzögerte Sauerstoffentwicklung hohe Anodenpotentiale erreicht werden. Durch Verwendung von Bleisuperoxydanoden gelang die Oxydation der Chromoxydsalze zu Chromaten, die an Platinanoden nur unvollkommen verlief<sup>3)</sup>, die Bildung von Chinon aus Anilin<sup>4)</sup> die ebenfalls an glatter Platinanode ausbleibt<sup>5)</sup>. Elbs<sup>6)</sup> stellte ferner fest, dass an Bleisuperoxydanoden eine völlige Oxydation des Methylalkohols zu Kohlensäure eintritt, während an glatter Platinanode hauptsächlich Aldehyd entsteht. Auch bei anderen Oxydationsprocessen treten an Bleisuperoxydelektroden besondere Eigenheiten auf<sup>7)</sup>.

Das aus diesen zahlreichen Beispielen ersichtliche eigenthümliche Verhalten von Bleisuperoxydanoden, welches nach Nernst und Dolezalek durch ein an ihm sich einstellendes hohes Anodenpotential bedingt ist, zeigte sich nun in der That auch bei der Elektrolyse der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektroch. 7, 291. D. R.-P. 103860.

<sup>2)</sup> ebenda, 6, 550.

<sup>3)</sup> Segelsberger, ebenda 6, 308.

<sup>4)</sup> Elbs, Chemiker-Ztg. 17, 210.

<sup>5)</sup> Liebmann, Zeitschr. f. Elektroch. 2, 497.

<sup>6)</sup> ebenda, 6, 607.

<sup>7)</sup> D. R.-P. 117251. D. R.-P. 117129.

Jodsäure. Es gelang uns, die Letztere an Bleisuperoxydanoden vollständig in Ueberjodsäure überzuführen.

Bevor wir zur Mittheilung der Versuche übergehen, welche sich mit der Darstellung der Ueberjodsäure durch Elektrolyse beschäftigen, seien einige Worte gesagt über die quantitative Bestimmung der Ueberjodsäure bei gleichzeitiger Gegenwart von Jodsäure, die zur Feststellung der Stromausbeute resp. der eingetretenen völligen Umwandlung unerlässlich war.

Es können hierbei zwei Wege eingeschlagen werden:

1. Man neutralisirt das Gemisch der Jod- und Ueberjod-Säure mit Natronlauge unter Zusatz von wenig Phenolphthaleïn als Indicator bis zur deutlichen Rosafärbung, setzt Bicarbonat und Jodkalium hinzu und titirt das ausgeschiedene Jod mit einer Lösung von arseniger Säure bekannten Titers. Der aus dem Verbrauch der arsenigen Säure sich berechnende Sauerstoff entspricht einem Viertel des gesammten, in der Ueberjodsäure enthaltenen Sauerstoffs. Den in der Jod- und Ueberjod-Säure enthaltenen Gesamtsauerstoff findet man, indem man in bekannter Weise eine gemessene Menge der Lösung beider mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titirt.

2. Man neutralisirt das Gemisch beider Säuren ebenfalls mit Natronlauge. Es ist bekannt, dass die dabei entstehenden, neutralen Perjodate auf Zusatz von Jodkalium Jod ausscheiden. Dieses Jod entspricht nun nicht einem Viertel des im Perjodat enthaltenen Gesamtsauerstoffs, sondern einer geringen Menge. Man kann es ausserdem nicht durch Thiosulfat titiren, weil das neben Jod in der Lösung verbleibende Perjodat auf das Thiosulfat in anderer Weise als Jod oxydirend einwirkt. Erst wenn man in der Lösung eine bestimmte Wasserstoffionen-Concentration erzeugt, entspricht das auf Zusatz von Jodkalium ausgeschiedene Jod einem Viertel des Perjodatsauerstoffs, das man dann mit Thiosulfatlösung titiren kann.

Um das Viertel des Perjodatsauerstoffs zu finden, versetzt man also die zu untersuchende Lösung mit einer 30-procentigen Lösung von Natriumacetat, die in Bezug auf freie Essigsäure  $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{10}$ -normal ist, setzt Jodkalium hinzu und titirt alsbald mit Thiosulfat.

Die erste Methode übertrifft die zweite an Exactheit, und wir haben uns ihrer stets zu unseren Bestimmungen bedient.

Die Versuche zur elektrolytischen Darstellung der Ueberjodsäure wurden wie folgt ausgeführt. In eine kleine, runde Thonzelle von 26 mm lichtem Durchmesser und 55 mm Höhe, die als Anodenraum diente, kamen stets 15 ccm einer 50-procentigen Lösung von Jodsäure. Diese Zelle wurde in ein kleines Bechergläschen gestellt, das als Kathodenraum diente und mit verdünnter doppelnormaler Schwefel-

säure gefüllt war. Die Kathoden bestanden aus zwei kleinen Platinblechen von je 10 qcm einseitiger Oberfläche und waren an zwei entgegengesetzten Seiten der Thonzelle angebracht. Als Anode diente ein U-förmig gebogenes, vor jedem Versuch unter den gleichen Bedingungen elektrolitisch mit Bleisuperoxyd überzogenes Bleirohr, welches ca. 3.5 mm dick war und in einer Länge von 70 mm mit der Anodenlösung in Berührung stand. Durch dieses Rohr konnte, falls Kühlung erwünscht war, Leitungswasser fließen. Der ganze Apparat stand bei den Versuchen in der Kälte in einem grösseren Glasgefäss, durch welches ebenfalls beständig Leitungswasser floss.

Nach beendeter Elektrolyse wurde die Anodenlösung stets zu 50 ccm verdünnt, filtrirt und in ihr Jodat und Perjodatsauerstoff, wie angegeben, bestimmt.

Zur Darstellung der Stromausbeute war stets in den Stromkreis ein Kupfervoltmeter eingeschaltet.

Die verwandte Strommenge betrug stets 125 Amp. Minuten.

Titer der zur Titration verwandten Lösungen:

1 ccm Thiosulfat = 0.0007682 g O; 1 ccm  $\text{As}_2\text{O}_3$  = 0.0008 g O.

### 1. Einfluss der Stromdichte.

#### Versuch 1.

$D_A = 0.07$  Amp./qcm; Temperatur: 12–13°.

Anodenlösung: 1 ccm = 172.9 ccm Thiosulfat.

Stromstärke: 0.5 Ampère. Spannung: 3.1 Volt.

Nach der Elektrolyse:

1 ccm = 63.0 ccm Thiosulfat,

1 ccm = 13.1 ccm  $\text{As}_2\text{O}_3$  = 0.524 g  $\frac{1}{4}$ -Perjodat-Sauerstoff.

Im Kupfervoltmeter ausgeschieden 2.56 g Cu = 0.644 g Sauerstoff.

= 81.4 pCt. Stromausbeute.

Aus obiger Titration ergeben sich:

Gesamt-Jodat- und -Perjodat-Sauerstoff = 2.4198 g

Gesamt-Perjodat-Sauerstoff = 2.0960 g

Es bleiben 0.3238 g Jodat-Sauerstoff.

Vor der Elektrolyse Jodat-Sauerstoff = 1.9923 g

Nach » » » » = 0.3238 g

1.6685 g

In Perjodat übergegangen 1.5720 g = 78.9 pCt. Jodat.

Verlust 0.0965 g

#### Versuch 2.

$D_A = 0.35$  Amp./qcm; Temperatur: 12–13°.

Anodenlösung: 1 ccm = 165.3 ccm Thiosulfat.

Stromstärke: 2.5 Amp. Spannung: 5.7 Volt.

Nach der Elektrolyse:

1 ccm = 57.8 ccm Thiosulfat.

1 ccm = 9.65 ccm  $\text{As}_2\text{O}_3$  = 0.3860 g  $\frac{1}{4}$ -Perjodat-Sauerstoff.

Im Kupfervoltmeter ausgeschieden: 2.53 g Cu = 0.636 g Sauerstoff

= 60.7 pCt. Stromausbeute.

Aus obiger Titration ergeben sich:

Gesamt-Jodat- und -Perjodat-Sauerstoff	= 2.2200 g
Gesamt-Perjodat-Sauerstoff	= 1.5440 g
Es bleiben	0.6760 g Jodat-Sauerstoff.
Vor der Elektrolyse Jodat-Sauerstoff	= 1.9047 g
Nach » » » »	= 0.6760 g
	1.2287 g
In Perjodat übergegangen	= 1.1580 g = 60.8 pCt. Jodat.
Verlust	= 0.0707 g

## 2. Einfluss der Temperatur.

Versuch 3 (zu vergleichen mit Versuch 2).

$D_A = 0.35$  Amp./qcm; Temperatur 60°.

Anodenlösung: 1 ccm = 172.9 ccm Thiosulfat.

Stromstärke: 2.5 Amp. Spannung: 4.3–4.4 Volt.

Nach der Elektrolyse:

1 ccm = 60.6 ccm Thiosulfat.

1 ccm = 12.2 ccm  $As_2O_3$  = 0.4880 g  $\frac{1}{4}$ -Perjodat-Sauerstoff.

Im Kupfervoltmeter ausgeschieden: 2.63 g Cu = 0.6616 g Sauerstoff  
= 73.8 pCt. Stromausbeute.

Aus obiger Titration ergibt sich:

Gesamt-Jodat- und -Perjodat-Sauerstoff	= 2.3276 g
Gesamt-Perjodat-Sauerstoff	= 1.9520 g
Es bleiben	0.3756 g Jodat-Sauerstoff.
Vor der Elektrolyse Jodat-Sauerstoff	= 1.9923 g
Nach » » » »	= 0.3756 g
	1.6167 g
In Perjodat übergeführt	= 1.4640 g = 73.5 pCt. Jodat.
Verlust	= 0.1527 g

## 3. Einfluss der Concentration.

Versuch 4 (zu vergleichen mit Versuch 2).

$D_A = 0.35$  Amp./qcm; Temperatur: 15–16°.

Anodenlösung: 1 ccm = 29.05 ccm Thiosulfat.

Stromstärke: 2.5 Amp. Spannung: 6.6–7.1 Volt.

Nach der Elektrolyse:

1 ccm = 10.4 ccm Thiosulfat.

1 ccm = 2.30 ccm  $As_2O_3$  = 0.0920 g  $\frac{1}{4}$ -Perjodat-Sauerstoff.

Im Kupfervoltmeter niedergeschlagen: 2.65 g Cu = 0.6666 g Sauerstoff  
= 13.8 pCt. Stromausbeute.

Aus obiger Titration ergibt sich:

Gesamt-Jodat- und -Perjodat-Sauerstoff	= 0.3995 g
Gesamt-Perjodat-Sauerstoff	= 0.3680 g
Es bleiben	0.0315 g Jodat-Sauerstoff.
Vor der Elektrolyse Jodat-Sauerstoff	= 0.3347 g
Nach » » » »	= 0.0315 g
	0.3032 g
In Perjodat verwandelt	= 0.2760 g = 82.4 pCt. Jodat.
Verlust	= 0.0272 g

Durch weitere Versuche wurde nunmehr der wichtigen Frage nachgegangen, ob es möglich sei, eine Lösung von Jodsäure vollständig in Ueberjodsäure überzuführen. Da die bisher gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass für die Stromausbeute Temperatur- und Stromdichte-Aenderung von keinem wesentlichen Einfluss waren, so haben wir in der Folge, um den beim Arbeiten in der Wärme eintretenden grösseren Verlusten an Jodsäure vorzubeugen, bei 12—13° und mit nicht zu kleiner Stromdichte gearbeitet.

Ein Versuch sei angeführt, bei dem ca. das Vierfache der zur völligen Oxydation der Jodsäure theoretisch benöthigten Strommenge verwendet wurde.

Versuch 5.

DA = 0.28 Amp./qcm; Temperatur 15—16°.

Anodenlösung: 1 ccm = 153.6 ccm Thiosulfat.

Dauer der Elektrolyse: 4 $\frac{1}{2}$  St., Stromstärke 2 Amp., Spannung 6.0 Volt.

Nach der Elektrolyse:

1 ccm = 58.35 ccm Thiosulfat,

1 ccm = 14.04 ccm As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.5616 g  $\frac{1}{4}$ -Perjodat-Sauerstoff.

Im Kupfervoltmeter niedergeschlagen: 10.35 g Cu = 2.603 g Sauerstoff = 21.6 pCt. Stromausbeute.

Aus obiger Titration ergibt sich:

Gesammt-Jodat- + -Perjodat-Sauerstoff = 2.2412 g

Perjodat-Sauerstoff . . . . . = 2.2464 g

Es bleiben = 0.00 g Jodat-Sauerstoff.

Vor der Elektrolyse vorhandener Jodat-Sauerstoff = 1.7699 g

Nach » » » » » = 1.6845 g = 95.1 pCt. Jodat

Verlust = 0.0854 g.

Die Titration ergibt, wie man sieht, dass in der Anodenzelle jodsäurefreie Ueberjodsäure vorhanden ist. Wie schon erwähnt, muss die Anodenlösung filtrirt werden, da sie braun gefärbt und weiss getrübt ist. Zu dem Ende muss man sie jedoch zuvor stark verdünnen, damit sie das Filtrirpapier nicht angreift und klar filtrirt. Die klare Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, wo alsbald die Ueberjodsäure in grossen Krystallen erscheint.

Man lässt im Exsiccator erkalten, gießt die schwefelsäurehaltige Mutterlauge ab, löst neuerdings in wenig Wasser und dampft wieder ein. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle werden auf dem Thonteller von Feuchtigkeit oberflächlich befreit und im Exsiccator getrocknet.

Bei Versuch 5 wurden 5.0 g feste Säure erhalten. 0.1008 g bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, in Wasser gelöst, neutralisirt und nach Zusatz von Bicarbonat und Jodkalium mit  $\frac{1}{10}$ -As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titirt, brauchten 8.6 ccm = 6.74 pCt.  $\frac{1}{4}$ -Perjodat-Sauerstoff; ber. 7.02 pCt. Sie enthielten nur noch Spuren von Schwefelsäure.

Beim Arbeiten mit kleinen Mengen hat man so beträchtliche Verluste, die bedingt sind durch das Entfernen anhaltender Schwefelsäure. Salz- oder Salpeter-Säure, die sich beim Eindampfen verflüchtigen würden, lassen sich jedoch als Kathodenflüssigkeit nicht verwenden. Salzsäure reducirt die Ueberjodsäure und Salpetersäure greift die Bleisuperoxydanode an.

Der in den angeführten Versuchen beobachtete Verlust ist nur zum geringsten Theile durch Diffusion der Anodenlösung in den Kathodenraum bedingt. In der Hauptsache wird er verursacht durch die rein chemische Einwirkung von Bleisuperoxyd auf die gelösten Säuren unter Bildung schwer löslicher Bleisalze.

Durch besondere Versuche überzeugten wir uns, dass gepulvertes Bleisuperoxyd, mit einer Lösung von Jodsäure längere Zeit in Berührung gelassen, stets geringe Mengen Ueberjodsäure erzeugt, dass aber gleichzeitig, besonders in der Wärme, ein beträchtlicher Theil des Gesamtsauerstoffs verschwindet.

Es wurden schliesslich noch die früheren Versuche mit einer Anode aus glattem Platin wiederholt, um zu sehen, ob an ihr die Bildung der Ueberjodsäure völlig ausbleibt, da die oben gegebene titrimetrische Bestimmung ein besseres Urtheil hierüber erlaubte als die früher durchgeführte Bestimmung des Gesamtsauerstoffs. Hierbei ergab sich, dass auch an einer glatten Platinanode Jodsäure oxydirt wird, nur in ganz wesentlich geringerem Umfange als an Bleisuperoxyd, nämlich mit einer Stromausbeute von 1.1 pCt.

Ein mit Mangansuperoxyd überzogenes Platinblech, als Anode verwandt, gab eine noch geringere Ausbeute an Ueberjodsäure, nämlich 0.39 pCt.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass in der für die Oxydation der Jodsäure geschilderten Weise versucht wurde, die Bromsäure zu oxydiren, dass jedoch die Bildung einer Ueberbromsäure nicht nachgewiesen werden konnte.

Dresden, im Juni 1902.