

Ich lasse es in den meisten Fällen nicht mehr nach L. Claisen's¹⁾ Vorschrift bereiten, sondern nach einem einfacheren Verfahren²⁾ welches ich früher kurz beschrieben habe, und welches uns bisher für diese Zwecke ganz ausgezeichnete Dienste geleistet hat.

4. Die drei Ingredientien dürfen nur langsam auf einander einwirken. Sie werden daher mit Aether verdünnt und ihr Gemisch zweckmässig mehrere Tage lang mit Eis und Kochsalz gekühlt.

Den Haupttheil der Reactionsproducte bilden die Natriumsalze der festen Teraconsäure und der Teraconestersäuren. Ihre wässrige, neutrale Lösung ist mit Sorgfalt in Extractionsapparaten auszuäthern, um alle vorhandenen indifferenten Stoffe zu entfernen.

5. Das bisherige fractionirte Ausfällen der Säuren haben wir unterlassen; wir versetzen neuerdings die gekühlte Salzlösung mit einem sehr grossen Ueberschusse von 30—50-procentiger Schwefelsäure und erreichen dadurch, dass der grösste Antheil der Teraconsäure direct in fast farblosen Nadeln oder Krusten auskrystallisirt. Die Estersäuren werden in der von R. Fittig und N. Petkow angegebenen Weise mit Baryhydrat verseift und sowohl die aus den Baryumsalzen gewonnene Säure als auch die primär erhaltene mit Benzol ausgekocht und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt. Man gewinnt auf diese Weise eine Teraconsäure, die bei 164° unter starker Zersetzung schmilzt.

Hr. stud. Alfred Lenzner ist zur Zeit beschäftigt, die in den Mutterlaugen enthaltenen Säuren zu charakterisiren; er isolirte beispielsweise in ganz geringer Menge eine früher nicht beobachtete, bei ca. 245° schmelzende Säure.

Die Ausbenten nach diesem vereinfachten Verfahren sind noch nicht endgültig bestimmt; sie übertreffen die früheren um ein bedeutendes. Ich muss mich für heute mit der Mittheilung begnügen, dass Hr. Lenzner aus je 720 g Bernsteinsäureester 600 g feste und 200 g syrupöse Rohsäuren erhalten hat.

41. S. Tanatar: Die Zersetzung des Hydroperoxyds durch elektrolytischen Sauerstoff und Wasserstoff.

(Eingegangen am 5. Januar 1903.)

Hydroperoxyd bildet sich nicht direct bei der Elektrolyse. Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, der Carbonate und Orthoborate bilden sich zuerst Peroxyde, durch deren Zersetzung secundär Hydroperoxyd entsteht. Im Gegentheil wird freies Hydroperoxyd bei der Elektrolyse saurer wie alkalischer Lösungen zersetzt.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1010 [1889].

²⁾ H. Stobbe, Ann. d. Chem. 308, 89 [1899]; vergl. auch ebenda 314, 143 [1901].

Zu einer 20-procentigen Lösung der Schwefelsäure wurde so viel reines chlorfreies Hydroperoxyd zugesetzt, dass jedes Cubikcentimeter der Lösung 3.1 ccm $\frac{1}{10}$ -normaler Chamäleonlösung verbrauchte. Nach der Elektrolyse dieser Lösung während fünf Stunden zwischen Platin-elektroden sank der Hydroperoxydgehalt der Lösung allmählich bis auf 0.2 ccm Chamäleon. Als Elektrizitätsquelle diente eine Batterie aus zwei Accumulatoren von 2 Volt. Ich überzeugte mich, dass die Zersetzung des Hydroperoxyds in derselben Zeit ohne Elektrolyse, nur infolge der Contactwirkung des Platins der Elektroden, sehr gering war — sie wird durch höchstens 0.2 ccm Chamäleon gemessen. Bei der Elektrolyse bildet sich Ozon. Bei dieser Art von Versuchen, deren ich eine Anzahl ausgeführt habe, kann man aber nicht wissen, ob die Zersetzung des Hydroperoxyds der Reduction durch Wasserstoff oder der Oxydation durch Sauerstoff (oder Ozon) zuzuschreiben ist. Auch die Analyse der Anoden- und Kathoden-Flüssigkeit, sowie das getrennte Ansammeln der Gase an der Anode und Kathode erlaubten es mir nicht, sichere Schlüsse über den Process der Zersetzung des Hydroperoxyds zu ziehen. Folgende Anordnung führte jedoch zum Ziele:

In den Stromkreis einer Batterie aus zehn Elementen wurden zwei Hofmann'sche Voltmeter mit Platindrähten eingeschaltet. Eins der Voltmeter war mit 15-procentiger Schwefelsäure beschickt, das andere enthielt eine Lösung des reinen Hydroperoxyds, nebst 15-procentiger Schwefelsäure oder anderen Elektrolyten. Vor jeder Reihe der Versuche ist es nöthig, die Zersetzung des Peroxyds durch das Platin der Elektroden allein (ohne Elektrolyse) zu bestimmen. Sie war für die Dauer von 15–30 Minuten in den meisten Fällen so gering (nicht über 0.5 ccm), dass man sie ohne grosse Fehler in Abzug bringen kann. Es stellte sich heraus, dass Hydroperoxyd gleichzeitig an der Anode oxydirt und an der Kathode reducirt wird, wie aus folgender Zusammenstellung der Versuchsergebnisse ersichtlich ist.

Die Lösung enthält:	Dauer der Elekt.	Voltam. mit H_2SO_4		Voltam. mit der Lösung	
		O_2	H_2	O_2	H_2
15 pCt. H_2SO_4 + 1.5 pCt. H_2O_2	5 M.	5 ccm	10 ccm	8.5 ccm	8.5 ccm
15 » » + 1.5 » »	7.5	7.4	15	12	11
15 pCt. H_2SO_4 + 3 pCt. H_2O_2	11	6.0	12	12	3.5
15 » » + 3 » »	—	9	18	18	4.5
15 » » + 3 » »	—	12	25.5	25	5.5
15 pCt. H_2SO_4 + 6 pCt. H_2O_2	10	7	15	15	0.1
15 » » + 6 » »	7	4.9	10	10	0.0 ¹⁾

¹⁾ d. h. weniger als 0.1 ccm.

Es ist also klar, dass, wie Sauerstoff an der Anode, so auch Wasserstoff an der Kathode mit Hydroperoxyd in Wechselwirkung treten und es zerlegen: an der Kathode wird der Wasserstoff zur Reduction des Hydroperoxyds zu Wasser verbraucht, an der Anode wird Hydroperoxyd oxydirt, sodass ein Volumen Sauerstoff zwei Volumina Sauerstoff aus dem Hydroperoxyd frei macht:



Je concentrirter die Hydroperoxydlösung ist, um so vollständiger ist die Einwirkung der sich entwickelnden Gase auf Hydroperoxyd. Schon bei einem Gehalt von 3 pCt. Hydroperoxyd ist die Einwirkung des Sauerstoffs quantitativ; bei 6 pCt. Gehalt ist es auch die Einwirkung des Wasserstoffs. Man kann nicht annehmen, dass vielleicht sich an der Anode primär bildendes Ozon Hydroperoxyd zersetzt, denn wahrscheinlich würde dann die Reaction als



verlaufen und das Volumen des Sauerstoffs nicht das Doppelte des Volumens dieses Gases im eigentlichen Voltmeter betragen, sondern nur $\frac{4}{3}$. Nach meinen Beobachtungen muss ozonhaltiger Sauerstoff sehr langsam auf Hydroperoxyd wirken: ich liess einen Strom von elektrolytisch dargestelltem ozonhaltigem Sauerstoff durch 20 ccm einer sauren Hydroperoxydlösung zwei Stunden lang streichen und bemerkte dabei keinen Verlust an Hydroperoxyd. Sind es vielleicht die Ionen der Schwefelsäure, die das Hydroperoxyd zerstören? Auf diese Frage sollen folgende Versuche Antwort geben:

Die Lösung enthält:	Dauer der Elektrolyse	Voltam. mit H_2SO_4		Voltam. mit der Lösung	
		O_2	H_2	O_2	H_2
	Minuten				
25 pCt. HNO_3 + 3 pCt. H_2O_2	20	5	10.5	11	5.
25 » » + 3 » »	15	9.5	20	19	7.
20 » H_3PO_4 + 5 » »	30	4.5	9	9	0.
20 » » + 3 » »	30	4.5	9	9	0.
5 » NaOH + 3 » »	15	2	4	5	0. ¹⁾
5 » » + 3 » »	5	0.7	1.5	2.3	0.

Da also die Zersetzung des Hydroperoxyds von der Natur der Anionen unabhängig ist, so ist es einfacher anzunehmen, dass hier der Sauerstoff im besonderen Zustande das Hydroperoxyd oxydirt.

¹⁾ Alkalische Lösungen von Hydroperoxyd zersetzen sich, sodass in diesem Falle eine grosse Correctur von je 5 ccm an der Anode und Kathode angebracht ist.

Diese Ergebnisse scheinen im Widerspruche zu stehen mit der von Berthelot und Richarz gefundenen Thatsache, dass bei der Elektrolyse der Lösungen, welche weniger als zwei Mol. Wasser auf ein Mol. Schwefelsäure enthalten, Hydroperoxyd in geringer Menge entsteht. Folgende Versuche sollen Aufklärung über diese Frage geben:

Die Lösung enthält:	Voltam. mit H ₂ SO ₄		Voltam. mit der Lösung	
	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂
Auf 1 Vol. H ₂ O + 2 Vol. H ₂ SO ₄ + 0.5 Vol. 3-procentiges H ₂ O ₂	3 2.2	6 4.5	2.5 2	4. 3.
idem 2 Vol. H ₂ SO ₄ + 1 ³ / ₄ Vol. H ₂ O + ¹ / ₄ Vol. 3-procentiges H ₂ O ₂	3.5 6	6.5 12	3 5.5	6. 9.5
idem Dieselbe Lösung bei 50 ⁰	4 4.5	8 9	4 5.3	7.7 8.

Starke Schwefelsäure schützt also das Hydroperoxyd, besonders vor Oxydierung.

Schliesslich will ich bemerken, dass die Vergrösserung der Oberfläche der Elektroden für die Vollständigkeit der Einwirkung der Elektrodengase auf Hydroperoxyd günstig ist. Ebenso wirkt die Verminderung der Stromstärke.

Odessa, chemisch. Laboratorium der Neuruss. Universität.

^{18.}/_{31.} Decembe. 1902.

42. C. Harries: Bemerkung zu E. Bamberger's und M. Tichvinsky's Phenyl-diäthyltriazan.

[Aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 3. Januar 1903.)

E. Bamberger und M. Tichvinsky haben im vorletzten Heft der Berichte¹⁾, allerdings unter besonderem Vorbehalt, ein Phenyl-diäthyltriazan beschrieben, welches sie aus dem Nitrosamin des Phenyl-diäthylhydrazin durch Reduction erhalten haben wollen:



Da ich aber schon früher auf analogem Gebiet gearbeitet habe, und zu abweichenden Resultaten gelangt bin, welche Publication den

¹⁾ Diese Berichte 35, 4187 [1902].