

man aus reinstem, thiophenfreiem Benzol und synthetischem Thiophen eine 0.4—0.5-procentige Auflösung von Thiophen in Benzol, so giebt diese Lösung die Liebermann'sche Reaction mit aller Schärfe.

Aus dem mitgetheilten Befunde ergibt sich also, dass zur Zeit die Reinbenzole des Handels einen Fremdstoff enthalten müssen, der die Liebermann'sche Reaction zu verhindern oder zu verdecken vermag. Da nun die Theerbenzole zur Zeit der Entdeckung des Thiophens (1883) unzweifelhaft die in Rede stehende Reaction gegeben haben, liegt es nahe, anzunehmen, dass entweder Art oder Verarbeitung des Steinkohlentheers seit jener Zeit eine andere geworden sein muss. Zu Anfang der 80er Jahre stammte nun alles Benzol aus dem Theer der Gasanstalten, während heutzutage in Deutschland vorwiegend Cokereibenzol verarbeitet wird. Möglicher Weise liegt also in diesem Umschwung der Produktionsverhältnisse eine Erklärung für die mitgetheilte Beobachtung.

Bezüglich der chemischen Natur des neuen Fremdstoffes möchte ich vor der Hand nur constatiren, dass von anderen schwefelhaltigen Begleitern des Theerbenzols Schwefelkohlenstoff die Liebermann'sche Reaction nicht zu verhindern vermag. Vielleicht finden sich unter den im Vorlauf der Leichtöldestillation beobachteten, wenig untersuchten Mercaptanen Stoffe, die reactionsverhindernd zu wirken vermögen. Ein niederer Siedepunkt derartiger Verbindungen schliesst ihr spurenweises Vorkommen im Reinbenzol nicht aus. Haftet doch auch Schwefelkohlenstoff trotz einer Siedepunktsdifferenz von nahezu 34° hartnäckig dem Benzol an; trotz der vollkommenen Colonnenapparate, die es gestatten, ein Benzol zu erzeugen, das innerhalb weniger zehntel Grade des Celsiusthermometers constant siedet.

Ich beabsichtige, die Untersuchung über Vorkommen und Natur des neuen Fremdstoffes im Theerbenzol weiter fortzusetzen.

Darmstadt, 16. Januar 1904.

53. Ernst Berl: Beiträge zur Kenntniss der Elektrolyse geschmolzener organischer Salze.

(Eingegangen am 16. Januar 1904.)

Die im Züricher elektrochemischen Laboratorium auf dem Gebiete der Elektrolyse geschmolzener anorganischer Salze gemachten Beobachtungen luden dazu ein, die Untersuchungen auf geschmolzene organische Verbindungen auszudehnen, umsomehr, als nur wenige Angaben über diesbezügliche einschlägige Arbeiten in der Literatur zu finden waren.

In seinen aus dem Jahre 1833 stammenden Untersuchungen über Leitfähigkeit im allgemeinen und über primäre und secundäre Zersetzungen beschreibt Faraday eine Reihe von Versuchen, die er an geschmolzenen organischen Präparaten durchführte, wobei er nachweisen konnte, dass geschmolzene Cyanalkalien, Rhodanalkalien, Kalium- und Natrium-Acetat und Ferrocyanide den Strom leiten, während Eisessig, ein Gemenge von Margarinsäure und Oel-Säure, künstlicher Campher, Wallrat, Campher, Naphtalin, Harz, Sandarakharz und Schellak im geschmolzenen Zustande sich als Nichtleiter erwiesen. Für CCl_4 , C_2Cl_4 und C_2Cl_6 zeigten die Untersuchungen von Faraday und Bleeckrode¹⁾, dass sie ebenfalls den Nichtleitern zuzuzählen sind. Technische Anwendungen der Elektrolyse geschmolzener organischer Körper liegen der Veröffentlichung von Szarvasy²⁾ zu Grunde, der durch Elektrolyse eines Gemisches von geschmolzenem Anilinchlorhydrat und Anilin Indulinfarbstoffe erhielt; isolirt konnten Indulin, Anilindindulin, Indulin 6 B und Azophenin werden.

Lassar-Cohn³⁾ studirt die Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumacetat, wobei das interessante Resultat erhalten wird, dass an der Kathode Methan und Wasserstoff, an der Anode Kohlensäure gebildet wird. Die an der Elektrolyse wässriger Lösungen organischer Salze gemachten Erfahrungen lassen dieses Verhalten als abnormes Phänomen erscheinen, da Kohlenwasserstoffe hier unter allen Bedingungen an der Anode gebildet werden. Lassar-Cohn versuchte auch die *m*-Oxybenzoësäure im geschmolzenen Zustande zu elektrolysiren, sie erwies sich indessen als völliger Nichtleiter.

Schall und Klien⁴⁾ erhalten bei der Elektrolyse einer Lösung von geschmolzenem *o*-nitrobenzoësäurem Kalium in *o*-Nitrobenzoësäure Nitrobenzol, anstatt des zu erwartenden *o,o*-Dinitrodiphenyls, während durch Elektrolyse einer Auflösung von benzoësäurem Natrium in geschmolzener Benzoësäure⁵⁾ geringe Mengen Diphenyl erhalten werden, die indess auch spurenweise durch längeres Erhitzen der Schmelze ohne Stromarbeit gebildet werden können.

Diese von den früheren Untersuchungen völlig abweichenden Resultate bilden die Basis vorliegender Arbeit. Es mag vorweg betont werden, dass die Elektrolyse geschmolzener organischer Salze deswegen kein gut zu bearbeitendes Gebiet ist, weil kein Salz existirt, das für sich allein geschmolzen völlig unzersetzt auch nur einige Zeit im Schmelzflusse gehalten werden kann. Auch erweisen sich die Ver-

¹⁾ Ann. d. Physik und Chem. 1878, N. F. 3, 180.

²⁾ Szarvasy, Zeitschr. für Elektrochemie 6, 403.

³⁾ Ann. d. Chem. 251, 357.

⁴⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 5, 526.

⁵⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 6, 102.

bindungen als schlechte Leiter, sodass sie einen erheblichen Antheil der bei der Elektrolyse aufgewandten Stromarbeit in Joule'sche Wärme in sich umsetzen und die beim einfachen Schmelzen bereits auftretende Selbstzersetzung hierdurch wesentlich beschleunigt wird. Die experimentellen Angaben von Lassar-Cohn bezüglich Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumacetat konnten bestätigt, indess aber auch gezeigt werden, dass die abnormen Erscheinungen, die im Auftreten von Kohlenwasserstoffen an der Kathode bestehen, auf secundäre Einwirkung des primär abgeschiedenen Alkalimetalls auf den Elektrolyten beruhen. Unter Carbonatbildung und Kohleabscheidung tritt eine tiefgreifende Zersetzung des organischen Salzes unter Wasserstoffentwicklung und Entstehung des um ein Kohlenstoffatom ärmeren gesättigten Kohlenwasserstoffs ein.

Die gleiche Erscheinung konnte durch Einwirkung von Alkalimetall (Kalium oder Natrium) auf das geschmolzene Salz reproducirt und Vorgänge beobachtet werden, die sich mit dem kathodischen der Elektrolyse völlig decken.

Wird der zersetzende Einfluss des abgeschiedenen Alkalis dadurch ausgeschaltet, dass ein Schwermetallsalz, z. B. Bleiacetat, unter Anwendung einer Quecksilberkathode (um die Bildung von Bleibäumen zu verhindern), elektrolysiert wird, so wird durch den Strom das Metall kathodisch abgeschieden, während anodisch nur Kohlensäure auftritt. Hierbei wurde das Auftreten anscheinend phenolartiger Substanzen constatirt, die ihre Entstehung hauptsächlich pyrochemischen Reactionen verdanken.

a) Essigsäure Salze.

Von den in den Kreis der Untersuchung gezogenen Salzen erwiesen sich nur die Acetate soweit stabil, dass sie einer längeren Untersuchung bezüglich ihres Verhaltens im Schmelzflusse unterworfen werden konnten. Auch beim vorsichtigen Einschmelzen wird unter ganz schwacher Acetonentwicklung beim Kalium- und Natrium-Acetat die Bildung brauner Flocken constatirt. Behufs Herabsetzung dieser Selbstzersetzung wurden Gemische von Kalium- und Natrium-Acetat hergestellt und bei einem Mischungsverhältniss von 7 Grammmol. Kaliumacetat zu 3 g Grammmol. Natriumacetat der Schmelzpunkt des Gemisches bei 225° beobachtet, während Kaliumacetat bei 292°, Natriumacetat bei 314° schmilzt. Die Leitfähigkeit des Gemisches ist indess noch viel geringer als die der einfachen Salze, sodass die Untersuchungen vorzugsweise mit dem Kaliumacetat durchgeführt wurden.

Die Elektrolyse wurde in einem weiten Rohr vorgenommen, in dem zwei kreisrunde Platinelektroden im Abstände von 8 mm etagenförmig übereinander angeordnet wurden. Die Temperatur der Schmelze

betrug am Beginn der Elektrolyse 320° und stieg während derselben um 5° . Die beobachtete Klemmenspannung war 8 Volt, die Stromstärke 0.2 Ampère, nach Beendigung der Elektrolyse erwies sich die Kathode mit einem sammtschwarzen Kohlenüberzug bedeckt. Die Gase wurden in einer Drehschmidt'schen Absorptionskugel aufgefangen, im Hempel-Petterson'schen Apparate analysirt, wobei die Bestimmung des Wasserstoffs durch Absorption mittels metallischem Palladium, die des Kohlenwasserstoffes durch Verbrennung mit Sauerstoff in einer Drehschmidt'schen Palladiumdrahtcapillare ausgeführt wurde.

In 32.6 ccm Gas wurden gefunden:

6.8 ccm Kohlensäure = 20.86 pCt.

14.2 ccm Wasserstoff = 43.56 pCt.

17.4 ccm Contraction

8.45 ccm Kohlensäure

} nach der Verbrennung mit Sauerstoff.

Verhältniss von Contraction: zu $\text{CO}_2 = 2.06 : 1$, für Methan = $2 : 1$, nach
 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$: Methanmenge = $\text{CO}_2 = 8.45$ ccm oder
 1 Vol. 2 Vol. 1 Vol. 25.92 pCt.

3 Vol.

Der Rest von 3.15 ccm = 9.66 pCt. ist Luft.

Hier, wie bei den anderen Gasanalysen konnte ein stöchiometrisches Verhältniss von Kohlensäure zu Wasserstoff und Kohlenwasserstoff nicht constatirt werden.

b) Einwirkung von metallischem Kalium auf geschmolzenes Kaliumacetat.

In einem mit einem seitlichen, horizontalen Stutzen versehenen, schwer schmelzbaren Glasrohr wird Kaliumacetat vorsichtig eingeschmolzen. An dem seitlichen Stutzen ist ein Gasabsorptionsgefäss angeschlossen, andererseits geht durch den aufgesetzten Stopfen des Glasrohrs ein Victor Meyer'sches Fallrohr von T-Form mit seitlichem Glasstab hindurch. Auf dem Glasstab ruht ein Röhrchen mit metallischem Kalium, das nach beendetem Einschmelzen in die Schmelze fallen gelassen wird. Das Kalium fliesst sofort aus; es erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung, die Schmelze trübt sich und wird undurchsichtig. Die Temperatur steigt, das Erhitzen wird auf kurze Zeit unterbrochen. Das Undurchsichtigwerden der Schmelze beruht auf Kohleabscheidung, wie denn auch der ganze Process unter tiefgreifender Zersetzung vor sich geht.

40 ccm angewandtes Gas:

17.41 ccm Wasserstoff = 43.53 pCt.

8.99 ccm Contraction

4.70 ccm Kohlensäure

} nach der Verbrennung mit Sauerstoff.

Verhältniss von Contraction zu $\text{CO}_2 = 1.88 : 1$, für Methan berechnet $2 : 1$.
 für Aethan » $1.25 : 1$.

Methanmenge = $\text{CO}_2 = 4.70 = 11.75 \text{ pCt.}$, der Rest von $17.89 \text{ ccm} = 44.72 \text{ pCt.}$ ist Luft.

Auch hier liegt unzweideutig in der Hauptmenge Methan vor. so dass man den sicheren Rückschluss ziehen kann, dass mit Rücksicht auf die Gleichheit der Erscheinungen bei Elektrolyse und directer Einwirkung metallischen Kaliums auf geschmolzenes Kaliumacetat die Vorgänge dem gleichen Reactionsschema folgen.

Die durch Einwirkung von Alkalimetall auf geschmolzenes Kaliumacetat erhaltene Schmelze enthält Kaliumcarbonat. Am seitlichen Stutzen des Zersetzungsgefässes wird ein Kühler aufgesetzt und an diesen ein Chlorcalciumrohr und Natronkalkrohre geschaltet. Durch den Stopfen des Gefässes geht neben dem Fallrohr noch ein Tropftrichter. Während des Einschmelzens wird kohlensäurefreie Luft durch den Apparat geleitet, nach erfolgter Einwirkung des Kaliums erstarren gelassen. Es wird Wasser einfliessen gelassen, die Schmelze gelöst und die Kohlensäurebestimmung durchgeführt:

15.704 g Kaliumacetat eingeschmolzen,
0.2547 g Kalium eingetragen,
0.0430 g Zunahme des Natronkalkrohrs.

Es sind demnach 29.9 pCt. des verwendeten Kaliums zur Carbonatbildung herangezogen worden. Ein angestellter Leerversuch ergab nur geringe Zunahme des Natronkalkrohrs.

c) Propionsaures Kalium.

Die Einwirkung metallischen Kaliums konnte auch auf propionsaures Kalium ausgedehnt werden, während von einer Untersuchung der Elektrolyse abgesehen werden musste, da das Salz sich hierbei tiefgreifend zersetzt. In den entstehenden Producten sind dann ungesättigte, d. h. durch Oleum absorbirbare Kohlenwasserstoffe enthalten; auch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirt ein kleines Gasquantum, was auf die Bildung von Kohlenoxyd schliessen lässt.

Die Einwirkung von Kalium auf geschmolzenes Kaliumpropionat wurde im gleichen Apparate wie die Zersetzung des Acetats vorgenommen.

Angewandte Gasmenge: 53.4 ccm.
Gefunden: 37.6 ccm Wasserstoff = 70.41 pCt.
 $\left. \begin{array}{l} 26.0 \text{ ccm} \text{ Contraction} \\ 22.2 \text{ ccm} \text{ Kohlensäure} \end{array} \right\} \text{ nach der Verbrennung mit Sauerstoff.}$

Verhältniss zwischen Contraction zu Kohlensäure gefunden zu: $1.17:1$,
für Aethan nach $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ berechnet zu $1.25:1$.

$\underbrace{2 \text{ Vol.} \quad 7 \text{ Vol.}}_{9 \text{ Vol.}} \quad 4 \text{ Vol.}$

Aus vorstehender Gleichung: Aethan = $\frac{\text{CO}_2}{2} = 11.1 \text{ ccm} = 20.79 \text{ pCt.}$

Der Rest von 4.7 ccm = 8.80 pCt. ist Luft.

Es geht auch hier der Process der Einwirkung von Kalium auf Kaliumpropionat in gleicher Weise, wie bei den Acetaten, vor sich, d. h. unter Bildung des um ein Kohlenstoffatom ärmeren, der Säure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs

d) Aromatische Carbonsäuren.

Die von Schall und Klien¹⁾ gezeigte Bildung von Nitrobenzol bei der Elektrolyse einer Lösung von *o*-nitrobenzoësaurem Kalium in geschmolzener *o*-Nitrobenzoësäure ist analog der Bildung von Methan aus Acetaten zu betrachten. Die an der Elektrolyse der wässrigen Salzlösungen von Carbonsäuren gemachten Beobachtungen liessen hier das Auftreten von *o*,*o*-Dinitrodiphenyl an der Anode durch Zusammenschluss zweier ungesättigter Kohlenwasserstoffreste erwarten. An dessen Stelle bildet sich aber Nitrobenzol; auch hier tritt die gleiche Erscheinung ein, dass der der Carbonsäure zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff, hier Nitrobenzol, sich bildet. Die diesbezüglichen Versuche, diese Erscheinung durch directe Einwirkung von Kalium auf geschmolzene *o*-Nitrobenzoësäure zu reproduciren, waren von Erfolg begleitet. Auch hier bildet sich das Nitrobenzol und, wie zu erwarten war, in gleicher Weise bei der Reaction mit *m*-Nitrobenzoësäure.

o-Nitrobenzoësäure wird in einem Kölbchen vorsichtig eingeschmolzen und etwas Kaliumcarbonat eingetragen, wobei lebhaftere Kohlensäureentwicklung stattfindet. Wird nun metallisches Kalium in die Schmelze geworfen, so tritt unter Feuererscheinung eine heftige Reaction ein. Es entwickeln sich schwarze Dämpfe, die intensiv nach Nitrobenzol riechen. Werden die Dämpfe in ein grösseres Gefäss geleitet, so setzen sie schwarzen Staub ab, der neben Kohle wahrscheinlich das von Löb²⁾ beschriebene Einwirkungsproduct von Alkalimetall auf Nitrobenzol in benzolischer Lösung enthält. Das Nitrobenzol condensirt sich auch in Form kleiner, brauner Tröpfchen. Nach Aufnahme in alkoholischem Kali wird die Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert, der verdunstete Aetherauszug mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch nitriert, das gebildete Dinitrobenzol in Bismarckbraun übergeführt.

Zur weiteren Identificirung wurde die Ueberführung in Anilin und Kuppelung mit Sulfanilsäure herangezogen. In gleicher Weise

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 5, 256.

²⁾ Diese Berichte 30, 1572 [1897].

wurde *m*-Nitrobenzoësäure untersucht und die Bildung von Nitrobenzol constatirt.

Eine weitere Mittheilung von Schall über die Elektrolyse aromatischer Carbonsäuren liegt in der Bildung von Diphenyl bei der Elektrolyse von Natriumbenzoat, gelöst in geschmolzener Benzoësäure, vor¹⁾. Man wird nicht fehlgehen, wenn man diese Bildung von Diphenyl vorzugsweise pyrochemischen Reactionen zuweist, indem es aus dem primär gebildeten Benzol entsteht. Auch hier zeigt es sich, dass bei der Einwirkung von Kalium auf geschmolzene Benzoësäure geringe Mengen Benzol gebildet werden. Wir haben also den gleichen Vorgang wie bei der *o*-Nitrobenzoësäure anzunehmen, gleichzeitig aber die Bildung von Biphenyl der durch die Stromwärme bedingten Erhitzung des Elektrolyten zuzuschreiben.

Die Bildung des der Carbonsäure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs, durch die Einwirkung von Alkalimetall auf die geschmolzene Carbonsäure resp. deren Salze, scheint eine allgemein gültige Reaction zu sein. Es lässt sich in manchen Fällen schwer unterscheiden, ob diese Bildung auf durchgreifende Reaction des Alkalimetalls zu setzen ist oder theilweise bedingt ist durch die durch die Reaction herbeigeführte Temperatursteigerung.

Gerade die Einwirkung auf aromatische Säuren, wie Salicylsäure, Anthranilsäure, theilweise auch Benzoësäure, die bei der Destillation bereits die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe liefern, kann nur auf Grund quantitativer Versuche eindeutig entschieden werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zürich, 15. Januar 1904. Elektrochemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

54. M. Dünschmann: Ueber Anthrachinon- α -monosulfosäure.

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Im Heft Nr. 16 des vorigen Jahrganges dieser Berichte (S. 4194) veröffentlicht M. Iljinski eine Abhandlung über die Darstellung isomerer α -Sulfosäuren des Anthrachinons unter Anwendung von Quecksilber als Contactsubstanz.

Im Eingange seiner Mittheilung behauptet er, dass es bisher unmöglich war, durch Sulfiren von Anthrachinon zu anderen als in der *m*-Stellung substituirten Derivaten zu gelangen, und stützt sich dabei

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 6, 102.