

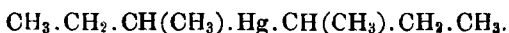
### 576. Julius Tafel: Eine merkwürdige Bildungsweise von Quecksilberalkylen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

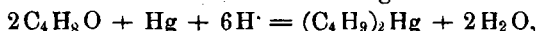
(Eingeg. am 9. October 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor einigen Jahren habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Karl Schmitz<sup>1)</sup> die elektrolytische Reduction von Aceton bearbeitet und gefunden, dass dieselbe an Quecksilberkathoden in schwefelsaurer Lösung in der Hauptsache zum Isopropylalkohol führt. Schon bei gelegentlicher Anwendung der Methode auf grössere Mengen Aceton wurde beobachtet, dass dabei flüchtige, quecksilberhaltige Stoffe als lästige Nebenproducte auftreten.

Als nun neuerdings die Reaction zur Gewinnung von secundärem Butylalkohol aus Methyläthylketon Verwendung finden sollte, zeigte sich, dass unter Umständen die Bildung von Quecksilberverbindungen in den Vordergrund tritt, derart, dass bei geeigneter Versuchsanordnung die Elektrolyse nach einiger Zeit von selbst zum Stillstand kommt, weil sich über der Quecksilberkathode ein schweres, quecksilberhaltiges Oel in grosser Menge als nichtleitende Zwischenschicht absetzt. Dieses Oel besteht zum grössten Theil aus Quecksilberdi-*sec.*-butyl:



Die Reduction verläuft also dann in der Hauptsache unter Mitwirkung des Materials der Kathode nach folgender Gleichung:



während die Reduction zum secundären Alkohol in den Hintergrund tritt. Es ist dies der Fall, wenn bei hoher Temperatur (40—60°) reducirt wird, während bei sehr niedriger Temperatur Quecksilberverbindungen nur in untergeordneter Menge auftreten.

Der gleiche Einfluss der Temperatur zeigt sich bei der Reduction von Aceton an Quecksilberkathoden<sup>2)</sup>.

Uebrigens tritt neben dem Quecksilberdi-*sec.*-butyl noch mindestens eine andere Quecksilberverbindung als Reductionsproduct auf. Sie bleibt als gelber Rückstand, wenn man bei niederem Druck das Quecksilberdi-*sec.*-butyl abdestillirt. Sie ist sehr zersetzlich, und ihre Natur soll erst noch festgestellt werden.

Aehnliche Verhältnisse, wie an Quecksilber, scheint die Reduction des Methyläthylketons auch an Bleikathoden zu bieten. Das Blei

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 287 [1902].

<sup>2)</sup> Bei der für die Darstellung von Isopropylalkohol (l. c.) angegebenen Temperatur von 15° tritt die Bildung von Quecksilberverbindungen fast ganz zurück.

überzieht sich während der Elektrolyse mit geringen Mengen eines braunrothen Oels, das sich in Aether löst, in dieser Lösung sich aber rasch unter Abscheidung eines weissen, bleihaltigen Niederschlags zersetzt.

Es ist wohl anzunehmen, dass die oben geschilderte Bildung von Quecksilberdi *sec.*-butyl Zwischenstufen durchläuft. Aber unabhängig von dieser Frage scheint mir die Thatsache, dass in diesem Falle grosse Mengen des Kathodenmaterials entgegen der Richtung des positiven Stromes aus der Kathode heraustreten, lehrreich für unsere allgemeine Kenntniss der Elektrodenvorgänge zu sein.

Es ist mehrfach beobachtet worden, dass beim Arbeiten mit Kathoden, welche vom Elektrolyten chemisch angegriffen werden (z. B. Blei oder Zinn in Salzsäure oder Schwefelsäure), während der Elektrolyse die Metalle sich im Elektrolyten gelöst vorfinden<sup>1)</sup>. Als Erklärung hierfür liegt die Annahme nahe, dass das Metall trotz dem Stromdurchgang an stromlosen Stellen der ungleichartig angenommenen Elektrodenoberfläche rein chemisch aufgelöst werde<sup>2)</sup>. Diese Auslegung ist im vorliegenden Falle kaum zulässig, weil die Quecksilberoberfläche in nicht allzu unzuweckmässig gebauten Apparaten als gleichartig und in allen Theilen stromdurchflossen gelten wird. Aber es scheint mir eine derartige Annahme ohne weiteres entbehrlich, wenn man zugiebt, dass das Elektrodenmetall die Elektrode nicht nothwendig als Ion verlassen muss, sondern dass es sich unter Umständen als elektrisch neutrales Atom an den Kathodenvorgängen betheiligen kann. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass etwas derartiges unter Umständen primär auch z. B. bei der Reduction von Nitrokörpern in salzsaurer Lösung an Zinnekathoden stattfindet, und dass die gebildeten Metallverbindungen erst secundär wieder unter Bildung von Metallionen zersetzt werden.

#### Experimentelles.

Zur Orientirung über den Einfluss specieller Versuchsbedingungen auf die Bildung von Quecksilberverbindungen wurde eine Reihe von Versuchen in einem früher beschriebenen<sup>3)</sup> Apparat angestellt.

Behufs Feststellung der Rohausbeute wurde nach Beendigung der Elektrolyse der ganze Inhalt des Kathodenraums in einen Scheidetrichter gegeben, das gebildete Oel vom Quecksilber, wie von der wässrigen Schicht sorgfältig getrennt und direct gewogen.

<sup>1)</sup> So z. B. neuerdings von Chilesotti, Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 159 und 204.

<sup>2)</sup> Vergl. Walter Loeb, Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 644 [1900].

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 282 [1902].

Im Beginn der Reduction trat meist eine graue Trübung der Kathodenflüssigkeit durch fein vertheiltes Quecksilber ein, welche sich häufig im Laufe der Reduction wieder verlor, manchmal aber auch blieb.

Den Einfluss der Temperatur, der Schwefelsäureconcentration und der Versuchsdauer auf die Rohausbeute illustriert die folgende Zusammenstellung von Resultaten, welche mit 5 g Methyl-äthyl-keton, in 50 ccm Säure gelöst, an einer Quecksilberkathode von 25 qcm<sup>1)</sup> erzielt worden sind. Der Elektrolyseur stand je nach Bedürfniss in Eiskochsalzgemisch, kaltem oder warmem Wasser.

1. In 8-procentiger Säure mit 2.5 Ampère
 

bei ca. 8°	nach 3 Stunden	0.5 g,
» » 20°	»	1.3 »
» » 52°	»	4.8 »
2. In 20-procentiger Säure mit 6 Ampère
 

bei ca. 50°	nach 1¼ Stunden	5.2 g.
-------------	-----------------	--------
3. In 30-procentiger Säure mit 6 Ampère
 

bei ca. 30°	nach 1¼ Stunden	2.7 g,
» » 50°	» 1¼ »	5.9 und 5.3 g,
» » 50°	» 2½ »	4.5 g.

Es ist also eine Temperatur von etwa 50° als Optimum für die Reaction zu bezeichnen, und zwar bleibt, auf die gleiche Strommenge bezogen, die Rohausbeute von Stromdichte und Säureconcentration ziemlich unabhängig. Eine allzulange Versuchsdauer scheint der Ausbeute schädlich zu sein.

Der auffallende Einfluss einer Temperatursteigerung legte die Frage nahe, ob vielleicht die Bildung des Quecksilberdi-*sec.*-butyls an ein primäres Inlösengehen von Quecksilber gebunden sei, also durch entladene Quecksilberionen hervorgerufen werde. Diese Frage scheint mir verneinend entschieden durch einen Versuch, bei welchem die Quecksilberkathode mit einer Aufschlammung von Mercurosulfat in 8-procentiger Säure bedeckt war. Es ergab:

bei ca. 8° nach 3 Stunden ca. 0.1 g

Rohausbeute, trotzdem unter solchen Bedingungen für die Entladung von Quecksilberionen die günstigsten Bedingungen herrschten.

#### Darstellung von Quecksilberdi-*sec.*-butyl.

Es wurde ein Apparat verwandt, welcher dem oben citirten in grösseren Dimensionen nachgebildet war. Da derselbe vortheilhaft

---

<sup>1)</sup> Das Quecksilber war in der üblichen Weise mit Salpetersäure und durch Vacuumdestillation gereinigt.

auch zu anderen Versuchen verwendet werden kann, so mag er etwas genauer beschrieben werden.

Als Kathodenraum diente ein Glasbecher von 11.5 cm Durchmesser und 16 cm Höhe, welcher von vornherein (auf Dreifuss) in einem mit 40° warmem Wasser gefüllten Ueberlauf-Gefäss stand<sup>1)</sup>, dessen Temperatur durch Zuströmenlassen von Leitungswasser regulirt werden kann. Der Boden des Gefässes ist etwa 1 cm hoch mit Quecksilber bedeckt, in welches eine durch Glas isolirte, in eine Platinscheibe endigende Stromzuführung aus Kupferdraht von oben hineinführt. Die Kathodenfläche beträgt somit 100 qcm. Mittels eines starken Gummiringes und eines paraffinirten Holzdeckels wird die als Anodenraum dienende poröse Porzellanzelle (7 cm äussere Weite) so in den Glasbecher eingehängt, dass ihr Boden 2—2½ cm von dem Quecksilberspiegel entfernt ist. Als Anode dient ein von Leitungswasser durchströmter Hohlzylinder aus Blei, welcher mittels eines paraffinirten hölzernen Halters frei in die Zelle hineingehängt wird.

Als Anodenflüssigkeit diente 20 procentige Schwefelsäure. Der Kathodenraum wurde mit 30 g Keton und 300 ccm 30-procentiger Schwefelsäure beschickt. Bei 25 Ampère Stromstärke und einer Temperatur von 45—50° betrug die Klemmenspannung 7.6—7.8, bei einem zweiten Versuch 7.8—8.4 Volt.

Schon wenige Minuten nach Schliessen des Stromes machen sich die bernsteingelben Tropfen der Quecksilberverbindung bemerkbar, welche sich bald zu grossen, beweglichen Ballen vereinigen. Bei der eben beschriebenen Versuchsanordnung verhindert die Wasserstoffpolarisation der Quecksilberoberfläche in der Regel eine gleichmässige Ausbreitung des Oels, aber 1¼—1½ Stunden nach Beginn der Elektrolyse trat eine solche jedesmal sofort ein, wenn der Strom für einen Moment geöffnet wurde. Erst durch Schütteln des ganzen Apparates kann dann die Elektrolyse wieder in Gang gebracht werden.

Nach zwei Stunden betrug die Menge des gebildeten Oels 41.5 g (bei einem anderen Versuch 39 g). Dasselbe wurde abgehoben, filtrirt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im hohen Vacuum aus einem nicht über 80° erwärmten Wasserbade destillirt.

Dabei wurde der von E. Fischer und Harries beschriebene Apparat<sup>2)</sup> mit der Abäoderung benutzt, dass zwischen die Vorlage und den viertheiligen Hahn-Stern ein T-Rohr eingeschaltet wurde, dessen mit besonderem Hahn

<sup>1)</sup> Ist zu anderen Zwecken Kühlen mit Eiskochsalzgemisch nothwendig, so wird der Becher am besten in einen Ring eingehängt, der an einem schweren Stativ verstellbar werden kann. Es ist zu diesem Zweck sein oberer Rand etwa 1½ cm horizontal nach aussen umgelegt. Solche Becher haben mir in vorzüglicher Ausführung die Neuen Oberlausitzer Glashüttenwerke Schweig & Comp. in Berlin SO. geliefert.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2160 [1902].

versehene Abzweigung zu einem halb mit ausgeglühter Holzkohle gefüllten, in flüssige Luft getauchten Rundkolben führte<sup>1)</sup>. Vor dem Einfüllen der flüssigen Luft wurde der ganze Apparat mit der Wasserluftpumpe evacuirt, dann aber die Verbindung mit der Pumpe unterbrochen.

Unter solchen Umständen destillirte der grösste Theil des Oels bei vier Operationen übereinstimmend bei 46° über, trotzdem die Druckmessung mit dem Volummanometer stark verschiedene Werthe (0.12, 0.25, 0.28, 0.32 mm) ergab. Es liegt dies vermuthlich daran, dass die Druckbestimmungen an dem mit so vielen Hähnen und Gummiverbindungen versehenen Apparat, welcher selbstverständlich nicht vollkommen dicht sein kann, in Folge starker Druckgefälle im Innern wenig zuverlässig sind, andererseits aber der Druck im vorderen Theil des Apparates, also auch im Destillirgefäss, durch die Versuchsbedingungen sehr annähernd fixirt ist.

Der Destillationsrückstand ist ein gelbes Oel. Seine Menge betrug bei einem Versuch fast 30 pCt. des Rohproducts, bei anderen Versuchen aber weniger<sup>2)</sup>. Er kann auch im hohen Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden. Der Versuch dazu führt vielmehr schon bei 90° Badtemperatur zu einer sehr stürmischen Zersetzung, bei welcher viel Quecksilber abgeschieden wird.

Das im Vacuum bis 80° übergegangene Destillat ist farblos und besteht aus reinem Quecksilberdi-*sec.*-butyl.

Seine Verbrennung bot zuerst einige Schwierigkeit, weil sich die Substanz bei höherer Temperatur unter Verpuffung zersetzt. Sie lässt sich aber glatt durchführen, wenn man ein Schiffchen zur Hälfte mit reinem Seesand füllt und in diesem die Substanz durch Auftropfen vertheilt. Im übrigen wurde die Analyse nach der von Frankland und Duppa<sup>3)</sup> beschriebenen Methode durchgeführt. Eine Quecksilberbestimmung geschah durch Erhitzen mit Salpetersäure nach Carius und Abscheidung als Quecksilbersulfid nach Volhard.

0.4820 g Sbst.: 0.5461 g CO<sub>2</sub>, 0.2419 g H<sub>2</sub>O. — 0.3393 g Sbst.: 0.3836 g CO<sub>2</sub>, 0.1692 g H<sub>2</sub>O, 0.2152 g Hg. — 0.5278 g Sbst.: 0.3862 g HgS.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Hg. Ber. C 30.54, H 5.73, Hg 63.76.  
Gef. » 30.89, 30.83, » 5.62, 5.59, » 63.46, 63.70.

Das reine Quecksilberdi-*sec.*-butyl lässt sich unter gewöhnlichem Luftdruck nur unter ziemlich starker Zersetzung destilliren. Dagegen destillirt es bei 15 mm fast ohne Zersetzung zwischen 91° und 93°. Im übrigen zeigt es die allgemeinen Eigenschaften der schon bekannten Quecksilberalkyle.

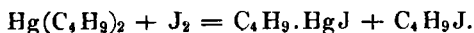
<sup>1)</sup> Vergl. Wohl und Losanitsch, diese Berichte 38, 4149 [1905].

<sup>2)</sup> Die Verwendung einer schwachen (8-procentigen) Schwefelsäure scheint seine Menge stark herabzudrücken. Sie ist jedoch wegen Kühlschwierigkeiten unbequem.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 130, 107 Anm. [1864].

2-Jod-*n*-butan aus Quecksilberdi-*sec.*-butyl.

Eine ätherische Lösung des Quecksilberdi-*sec.*-butyls nimmt zwei Atome Jod unter sofortiger Entfärbung auf, wobei sich ohne Zweifel folgender Vorgang abspielt:



Das Quecksilber-*sec.*-butyljodid krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in prächtigen, weissen Krystallen aus, die aber sehr unbeständig sind und rasch gelb werden. Von einer Analyse habe ich abgesehen.

Dagegen liess sich aus der Reaktionsmasse nach Abtreiben des Aethers durch Erhitzen im Vacuum ohne Schwierigkeit das gebildete Butyljodid abdestilliren, welches durch die Analyse und den Siedepunkt (118–119° bei 743 mm) als secundäres Butyljodid (2-Jodbutan) identificirt wurde.

0.2635 g Sbst.: 0.2479 g CO<sub>2</sub>, 0.1161 g H<sub>2</sub>O. — 0.5063 g Sbst.: 0.6449 g AgJ.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J. Ber. C 26.09, H 4.89, J 69.02.

Gef. » 25.69, » 4.89, » 68.83.

Bei diesen Versuchen, deren Ausdehnung in mehrfacher Richtung in Angriff genommen ist, haben mich nach einander die HHrn. Dr. Emmert und Dr. Wassmuth in dankenswertheater Weise unterstützt.

## 577. Franz Fischer und Hans Marx:

## Ueber die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsperoxyd.

## Erster Theil.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. October 1906.)

## 1. Historisches.

Wenn wir diese hier vorliegende Abhandlung mit einem Rückblick auf die Entwicklung unserer Kenntnisse beginnen, soweit sie sich auf die thermische Bildung von Ozon beziehen, so thun wir dies, weil wir bisher aus äusseren Gründen davon Abstand genommen haben, dagegen das Bedürfniss fühlen, den Arbeiten Anderer, auf denen wir weitergebaut haben, gerecht zu werden.

In einem Vortrage: »Zur Theorie des Ozons,« hat Nernst<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass die Bildung von dissociirtem Sauerstoff und

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 891 [1903].