

2.3-Ditosyl-4.6-dichlor- β -methylglucosid aus 2.3.4.6-Tetratosyl- β -methylglucosid: 1 g Tetratosyl- β -methylglucosid wurde in 10 g Pyridin mit 15 g Pyridin, in das 2 g Salzsäure-Gas eingeleitet worden waren, 2 Tage im Ölbad auf 80° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung 0.4 g gut krystallisierte Substanz vom Schmp. 147.5—148°, Mischprobe.

$[\alpha]_D^{18} = +23.2^\circ$ (Chloroform).

Einwirkung von Pyridin-Hydrochlorid in Pyridin auf α -Methylglucosid.

2 g α -Methylglucosid wurden in 20 g Pyridin mit 30 g Pyridin, in das 4 g Salzsäure-Gas eingeleitet worden waren, 2 Tage im Ölbad auf 80° erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit überschüssiger Natriumbicarbonat-Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Nach dem Entfärben krystallisierte 1.0 g unverändertes α -Methylglucosid. Aus der Mutterlauge konnten weitere Mengen Glucosid isoliert werden. Auch in den letzten Anteilen der Mutterlauge war ein chlorhaltiger Körper nicht nachweisbar.

Die vorliegende Untersuchung ist von der Philosophischen Fakultät der Universität Berlin als Dissertations-Arbeit von cand. phil. Hans Stenzel angenommen worden.

195. W. J. Müller und E. Löw: Über die Existenz einer Oxyd-Schicht auf Gold.

(Eingegangen am 11. April 1935.)

In der Literatur ist über die Existenz einer Oxyd-Schicht auf dem Gold nichts bekannt. Es war wohl die allgemeine Annahme, daß das edle Verhalten des Goldes auf seiner Stellung in der Spannungsreihe beruht. Daß das Gold bei höheren Temperaturen Sauerstoff aufnimmt, geht wohl aus den Versuchen von G. Neumann¹⁾ hervor, der nach längerem Verweilen von Gold im Sauerstoffstrom bei etwa 450° beim nachträglichen Behandeln mit Wasserstoff eine Reduktion von Sauerstoff, den er allerdings als okkludiert betrachtet, zu Wasser, in nicht unbeträchtlichem Umfang feststellen konnte.

Bei Versuchen über die anodische Passivität des Goldes²⁾ haben wir Beobachtungen gemacht, welche darauf hinweisen, daß das Gold sich bei Raum-Temperatur an der Luft mit einer Oxyd-Schicht bedeckt, worüber wir nachstehend berichten.

Unterzieht man einen massiven Gold-Zylinder von 1 qcm Stirnfläche als geschützte Elektrode³⁾ der anodischen Behandlung, so beobachtet man in 5-n. Salzsäure als Elektrolyt und einer Platin-Drahtnetz-Elektrode als Kathode, daß der der Passivierung entsprechende Stromabfall von 298 Milliampère auf 156 Milliampère, nach 85 Sek. eintritt. Verfolgt man die Erscheinung mit Hilfe des Reflexions-Polarisationsmikroskops⁴⁾, so beobachtet

¹⁾ G. Neumann, Monatsh. Chem. **13**, 40 [1892].

²⁾ Über diese Untersuchung wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

³⁾ W. J. Müller, „Die Bedeckungs-Theorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung“. Verlag Chemie 1933, S. 10 (als „Buch“ zitiert).

⁴⁾ Buch S. 18.

man bei gekreuzten Nikols Erscheinungen, die in Fig. 1, Bild A—D, photographisch festgehalten sind. Zu Beginn des Versuches erscheint die Metalloberfläche ziemlich dunkel, dies entspricht dem Bild A. Während der ersten 5 Sek. tritt eine weitgehende Aufhellung des Gesichtsfeldes ein, wobei die beobachteten Krystallflächen eine verschieden starke Aufhellung des Gesichtsfeldes bewirken⁵⁾. Kurz vor Eintritt der Passivierung beobachtet man die Erscheinung die auf dem Bild C festgehalten ist, welche einer Bedeckung durch ein krystallisiertes Salz, also Bedeckungs-Passivierung, entspricht. Während des raschen Abfalls und kurz nachher ändert sich das Bild noch einmal, es tritt eine offenbar stark reflektierende, nicht mehr polarisierende, sekundäre Bedeckung ein (Bild D), welche nach Analogie mit den Beobachtungen über chemische Passivität⁶⁾ nur aus einem Goldoxyd, beziehungsweise -hydroxyd, bestehen kann.

Das Resultat dieser Versuche ist zweifellos dies, daß das Gold beim Einbringen in die 5-n. HCl-Lösung schon mit einer stark reflektierenden oder absorbierenden Schicht bedeckt war, welche beim Einsetzen der Elektrolyse abgestoßen wurde, wie dies z. B. auch beim Eisen⁷⁾ beobachtet wird.

Diese Tatsache legt nun den Versuch nahe, nachzusehen, ob sich auf einer durch Abbeizen von dieser Schicht befreiten Gold-Elektrode eine solche Schicht an der Luft erneut bildet. Zu diesem Zweck wurde die Gold-Elektrode wie oben gebeizt, rasch herausgenommen, mit destilliertem Wasser und Alkohol abgewaschen, mit einem Tuch getrocknet und dann unter dem Reflexions-Polarisationsmikroskop fixiert. Nach verschiedenen Zeiten wurden dann bei gleicher Nicol-Stellung und gleicher Belichtungszeit Aufnahmen gemacht, welche das Bild in Fig. 2 (1—8) ergaben, aus welchem klar hervorgeht, daß mit der Zeit eine Verschlechterung des Reflexionsvermögens, d. h. die Bildung einer stark absorbierenden, beziehungsweise reflektierenden Schicht eintritt. Das Bild 1 wurde zur Zeit 0, 2 nach 2 Stdn., 3 nach 4 Stdn., 4 nach 8 Stdn., 5 nach 10 Stdn., 6 nach 21 Stdn., 7 nach 27 Stdn. und 8 nach 69 Stdn. aufgenommen. Um einen Einblick in den gesetzmäßigen Verlauf dieser Erscheinung zu gewinnen, wurde auf den Bildern durch eine Maske genau dieselbe Stelle ausgeblendet und der Weißgehalt mit Hilfe eines Stufen-Photometers nach Pulfrich bestimmt. Das Resultat dieser Bestimmung ist in Fig. 3 wiedergegeben, die zweifellos dartut, daß die Schwärzung gesetzmäßig vor sich geht.

Daß es sich hier nicht um eine oberflächliche Umwandlung des anisotropen Goldes in reguläres handelt, beweisen die in Fig. 4 festgehaltenen Passivierungs-Versuche in $\frac{5}{100}$ -n. Salzsäure, in welcher nach früheren Erfahrungen beim Eisen⁸⁾ ein Abstoßen der Schicht zu Anfang der Elektrolyse nicht zu erwarten war. Alle diese Versuche sind mit einem angelegten Potential von 1.5 Volt angestellt.

⁵⁾ Diese Erscheinung ist sehr merkwürdig, da Gold als regulär krystallisierender Stoff keine Polarisations-Erscheinungen zeigen sollte. Worauf die hier beobachtete Doppelbrechung beruht, ist für den Zweck dieser Untersuchung gleichgültig. Kundt, Wied. Ann. 27, 61 [1886], nach Gmelin-Kraut, Bd. V/2, S. 1560 [1914], hat beobachtet, daß konische, durch Kathoden-Zerstäubung hergestellte Spiegel in der Mitte anisotrop sind. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, um diese Erscheinung aufzuklären.

⁶⁾ W. J. Müller u. E. Löw, Ztschr. Elektrochem. 40, 520 [1934].

⁷⁾ Buch, S. 69 ff.

⁸⁾ W. J. Müller u. O. Löwy, Monatsh. Chem. 49, 47 [1928].

A B C D



Fig. 1.

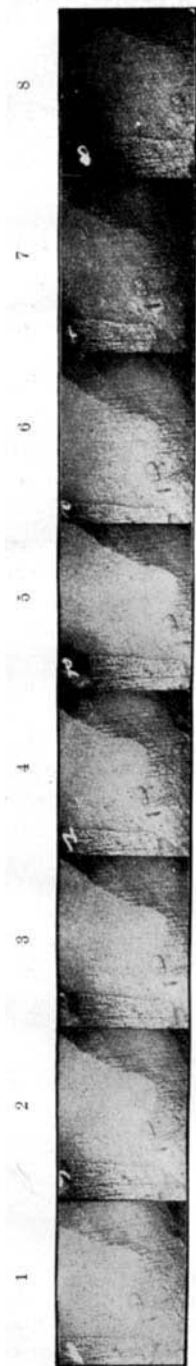


Fig. 2.

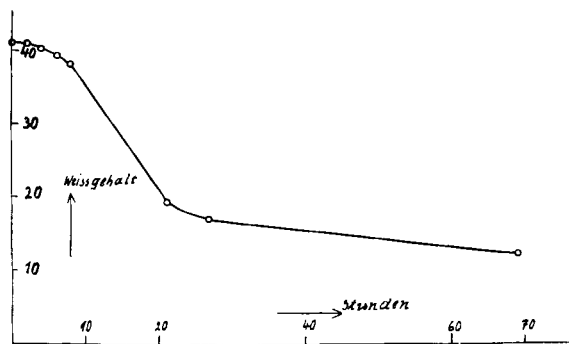


Fig. 3.

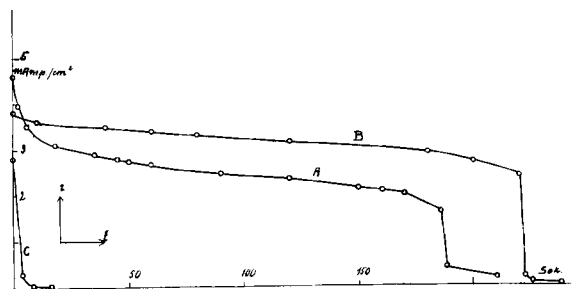


Fig. 4.

Die Kurve A mit einer Passivierungszeit von 187 Sek. erhält man mit einer frisch auf der 00-Scheibe abgeschliffenen Elektrode. Die Kurve B mit einer auf 221 Sek. verlängerten Passivierungszeit erhält man mit einer, in 5-n. Salzsäure-Elektrolyten mit 4 Volt und 5 Sek. lang anodisch abgebeizten und rasch abgewaschenen Elektrode; die Kurve C entspricht dem Verhalten des Versuchsstückes, nachdem es 69 Stdn. der Atmosphäre ausgesetzt war. Die Passivierungszeit ist entsprechend der kleinen bleibenden freien Goldoberfläche auf etwa 2 Sek. gesunken.

Durch diese Versuche ist also die Existenz einer Oxyd-Schicht auf Gold, welches längere Zeit der Luft ausgesetzt war, nachgewiesen. Die offenbar langsame Bildung dieser Oxyd-Schicht und ihr günstiges Verhalten für die Beobachtung im Reflexions-Polarisationsmikroskop werden wohl geeignet sein, das Studium der Bildung derartiger Oxyd-Schichten zu erleichtern und weitere Aufschlüsse über die Bildung derartiger Oxyd-Schichten zu geben.

Wien, im April 1935. Institut für chem. Technologie anorgan. Stoffe
an d. Techn. Hochschule in Wien.

196. Mitizo Asano und Tiaki Azumi: Über die Reduktion der Dihydro-proto-lichersterinsäure und der Lichersterinsäure, (V. Mitteil.¹) über Bestandteile des isländischen Moores).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Medical College Kanazawa, Japan.]

(Eingegangen am 23. April 1935.)

Trotz ihrer ungesättigten Natur absorbiert die Lichersterinsäure (II) unter den gewöhnlichen Bedingungen in Gegenwart von Platin oder Palladium keinen Wasserstoff, während die isomere Proto-lichersterinsäure (I) dabei leicht zu einem Dihydro-Derivat hydriert wird. Bei der Reduktion von Lichersterinsäure mittels Jodwasserstoffsäure hat Boehm²) eine Fettsäure $C_{18}H_{36}O_2$, die er λ -Iso-stearinsäure nannte, erhalten, deren Konstitution aber noch unaufgeklärt geblieben ist.

Wird die Lichersterylsäure¹) (IV) mit Hydrazin-Hydrat behandelt, so liefert sie das 4-Methyl-6-*n*-tridecyl-pyridazinon (III), welches, mit Natriumäthylat im Rohr erhitzt, glatt λ -Iso-stearinsäure liefert. Andererseits haben wir durch Kuppeln von *n*-Pentadecyljodid mit Natrium-iso-bernsteinsäure-ester die λ -Iso-stearinsäure synthetisiert; es kann deshalb keinem Zweifel unterliegen, daß man diese Säure nunmehr als α -Methyl-*n*-heptadecansäure zu bezeichnen hat.

Wenn man die Dihydro-proto-lichersterinsäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr erhitzt und die Reaktionsprodukte mit Zink und Eisessig reduziert, so erhält man eine Dicarbonsäure $C_{19}H_{36}O_4$, die sich als identisch mit der α -Methyl- α' -*n*-tetradecyl-bern-

¹) I. Mitteil.: Journ. pharmac. Soc. Japan **539**, 1 [1927]; II.: ebenda **51**, 390 [1931]; III.: ebenda **51**, 395 [1931]; IV.: B. **65**, 1175 [1932].

²) Arch. Pharmaz. **241**, 1 [1903].