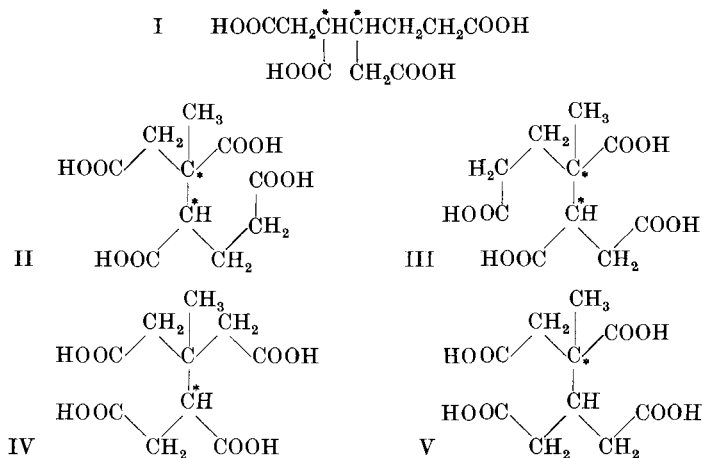


Diese zwei neuen Befunde sowie die eingangs erwähnten Argumente b) und c) begrenzen die Zahl der möglichen Konstitutionsformeln für die Hexan-tetracarbonsäure auf die vier Formeln II–V; diese sind so gezeichnet, wie man sie aus den Ringen A und B des Steroid-Alkaloid-Gerüsts ableiten kann. Über die Entscheidung zwischen diesen vier Möglichkeiten werden wir demnächst in einem anderen Zusammenhang berichten.



Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

251. Zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern. Über die Theorie der Entladung von komplexen Ionen

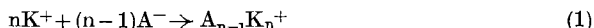
von N. Ibl und G. Trümpler.

(30. X. 53.)

Bekanntlich entsteht bei der elektrolytischen Abscheidung der meisten Metalle je nach den Elektrolysebedingungen ein kompakter Niederschlag oder ein loses, mehr oder weniger dunkles Pulver. In den letzten Jahren ist dieser Übergang von der kompakten zur dispersen Abscheidungsform namentlich von Kudra¹⁾ wiederholt auf die Entladung von komplexen Kationen zurückgeführt worden.

¹⁾ O. Kudra & E. Gitman, *Ž. prikl. Chim.* **20**, 605 (1947); **21**, 372 (1948); Chem. Abstr. **42**, 1824_g (1948); **44**, 9830_e (1950); O. Kudra & P. P. Turow, *Ž. Fiz. Chim.* **25**, 391, 519 (1951); Chem. Abstr. **45**, 8378_p, 10101_r (1951); O. Kudra, *Zapiski Inst. Chim. Akad. Nauk SSR.* **5**, 127 (1938); **4**, 49 (1937); Chem. Abstr. **33**, 44_a (1939); C. **1939**, I, 353; *Ž. Fiz. Chim.* **9**, 286 (1937); Chem. Abstr. **32**, 2435_o (1938); O. Kudra & G. S. Kleibs, *Ž. Fiz. Chim.* **15**, 228, 234 (1941); Chem. Abstr. **36**, 6417_g, 6418_z (1942).

Eine grössere Zahl von Untersuchungen deutet darauf hin, dass in Lösungen verschiedener binärer Elektrolyte wie z. B. CdSO_4 komplexe Ionen vorhanden sind¹⁾. *Kudra* nimmt an, dass sich komplexe Kationen gemäss dem Schema



bilden können²⁾. Lösungen von AgNO_3 würden z. B. Ag_2NO_3^+ -Kationen³⁾, Lösungen von CdSO_4 $\text{Cd}_2\text{SO}_4^{++4)}$ oder $\text{Cd}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_n^{++5)}$ -Ionen enthalten. Die Wirkungsweise dieser komplexen Ionen bei der Pulverabscheidung hätte man sich wie folgt vorzustellen. Wenn bei der Elektrolyse die Konzentration der einfachen Kationen im Kathodenfilm genügend absinkt, so wird bei Überschreiten eines gewissen Kathodenpotentials auch eine unmittelbare Entladung der komplexen Ionen einsetzen. So werden dann z. B. bei AgNO_3 -Lösungen neben den einfachen Ag^+ -Kationen auch Ag_2NO_3^+ -Ionen an der Kathode entladen. Das gebildete neutrale Ag_2NO_3 wird dabei in das Ag-Gitter eingebaut und verhindert dessen normale Ausbildung. Nach dem Zerfall der unbeständigen Ag_2NO_3 -Molekel bleibt fein verteiltes Ag-Pulver zurück.

Diese Theorie der Pulverbildung ist in verschiedener Hinsicht verknüpft mit der neuerdings wiederholt untersuchten Erscheinung der 2. Zersetzungsspannung.

Bekanntlich versteht man in der Regel unter Zersetzungsspannung diejenige Spannung, bei der zwischen Pt-Elektroden ein nennenswerter Strom durch die untersuchte Lösung zu fließen beginnt⁶⁾. Dieser Zersetzungsspannung, welche sich auf der Stromspannungskurve durch einen Knickpunkt äussert, entspricht z. B. bei der Elektrolyse von CuSO_4 der Beginn der Cu-Abscheidung. Bei hohen Stromdichten beobachtet man dann bei einer wesentlich höheren Badspannung einen 2. Knickpunkt (2. Zersetzungsspannung). Diese Erscheinung ist von *Kudra* in zahlreichen Lösungen sowohl an festen Kathoden wie auch an der Hg-Tropf-Elektrode untersucht worden⁷⁾. Er fand, dass die 2. Zersetzungsspannung (im Gegensatz zur 1. Zersetzungsspannung) bei einem gegebenen Metall stark von der Konzentration und von dem Anion des elektrolysierten Salzes abhängt. Bei Verwendung fester Kathoden fällt die 2. Zersetzungsspannung mit dem Übergang von der kompakten zur dispersen Abscheidungsform zusammen, und sie wird ebenfalls von *Kudra* auf die Entladung von komplexen Ionen zurückgeführt. Die Erscheinung der 2. Zersetzungsspannung ist in letzter Zeit auch von anderen Autoren, so namentlich von *Lozhkarev & Ozerov*⁸⁾, *Ikovič*⁹⁾ und *Turov & Skobets*¹⁰⁾ untersucht worden, welche sie jedoch auf andere Weise erklären.

¹⁾ Vgl. z. B. *S. Glasstone*, The electrochemistry of solutions (London 1945), S. 41, 133, 175; *Gmelin's* Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System Nr. 33, S. 61 (1925).

²⁾ *O. Kudra & E. Gitman*, Ž. prikl. Chim. **21**, 372 (1948); Chem. Abstr. **44**, 9830_e (1950).

³⁾ *O. Kudra*, Ž. Fiz. Chim. **9**, 286 (1937); Chem. Abstr. **32**, 2435_g (1938).

⁴⁾ *Blomberg*, Chem. Weekblad **12**, 246 (1915).

⁵⁾ *N. A. Izgaryshev & E. Ya. Maivorova*, Ž. obšč. Chim. **6**, 1208 (1936); Chem. Abstr. **31**, 1707_g (1937).

⁶⁾ Vgl. z. B. *G. Kortüm*, Lehrbuch der Elektrochemie (Weinheim 1952), S. 374; *G. Milazzo*, Elektrochemie (Wien 1952), S. 128.

⁷⁾ *O. Kudra & E. Gitman*, Ž. prikl. Chim. **21**, 284 (1948); Chem. Abstr. **42**, 8673_c (1948); *E. M. Skobets & O. K. Kudra*, Ž. prikl. Chim. **20**, 1176 (1947); Chem. Abstr. **43**, 2873_a (1949). Vgl. ferner die unter ¹⁾ aufgeführten Arbeiten.

⁸⁾ *M. A. Lozhkarev & A. M. Ozerov*, Ž. Fiz. Chim. **24**, 731 (1950); Chem. Abstr. **44**, 10547_h (1950). Diese Autoren, welche auch die Hypothese der Entladung von komplexen Ionen als Ursache der Pulverbildung kritisierten, haben die 2. Zersetzungsspannung an der Hg-Tropf-Elektrode bei Anwesenheit eines Leitelektrolyten im Überschuss untersucht. Sie fanden bei verschiedenen Salzlösungen keine Abhängigkeit der 2. Zersetzungsspan-

Ohne hier auf diese Diskussion über die Natur der 2. Zersetzungsspannung näher einzutreten, soll im folgenden kurz gezeigt werden, dass, was die Ursache der Pulverbildung anbelangt, eine Entladung von komplexen Ionen im oben geschilderten Sinne hierfür nicht in Frage kommen dürfte. Dies kann in einfacher Weise nachgewiesen werden, wenn man die Erscheinungen der Pulverbildung quantitativ mit den Transportvorgängen an der Kathode verknüpft.

Bei konstanter Stromdichte scheidet sich bekanntlich unmittelbar nach Stromeinschalten zunächst stets kompaktes Metall ab, und die Pulverbildung setzt erst nach einiger Zeit ein¹). Diese Zeit entspricht derjenigen, welche verstreicht bis zum Erreichen einer vernachlässigbar geringen Konzentration der abcheidbaren Kationen im Kathodenfilm (Transitionszeit). Für eine gegebene Stromdichte i kann der Absolutwert der Transitionszeit τ berechnet werden aus der *Faraday*'schen Zahl F , dem Diffusionskoeffizienten D_S des elektrolysierten Salzes, seiner Konzentration c_0 sowie der Überführungszahl n_A des Anions nach der bekannten Gleichung von *Sand*²):

$$i\sqrt{\tau} = \frac{Fz c_0 \sqrt{\pi D_S}}{2 n_A} \quad (2)$$

(z = Wertigkeit des Elektrodenvorgangs)

Nun zeigen die Stromspannungskurven von *Kudra*, dass die Stromdichte nach Überschreiten der 2. Zersetzungsspannung bei weiterer Steigerung der Badspannung noch sehr stark zunimmt. Sie steigt auf Werte, welche 2- bis 3mal, verschiedentlich bis 10mal, grösser sind, als der Grenzstrom, welcher nach der 1. Zersetzungsspannung erreicht wird. Mit anderen Worten wäre der Diffusionsstrom der komplexen Ionen bedeutend grösser als der Grenzstrom der einfachen Kationen. Folglich müsste auch die Konzentration der komplexen Ionen grösser sein als diejenige der einfachen Kationen. Nun zeigt aber Gl. (1), dass bei Entstehung eines komplexen Ions n einfache Kationen verbraucht werden (wobei n zumindest gleich 2 ist). Daraus folgt, dass die Konzentration der einfachen Kationen nur einen Bruchteil der analytischen Gesamtkonzentration des elektrolysierten Salzes betra-

nung von dem Anion oder von der Konzentration, woraus sich die Schlussfolgerung ergab, dass es sich um eine H_2 -Abscheidung handle. Die Verhältnisse ohne Leitelektrolyt (wie sie von *Kudra* untersucht wurden) sind allerdings in verschiedener Hinsicht wohl nicht unmittelbar vergleichbar mit denjenigen der freien Ionenwanderung (Überschuss eines Leitelektrolyts).

⁹) *D. Ilkovič*, Collection Czechoslov. Chem. Commun. **4**, 480 (1932).

¹⁰) *P. P. Turov & E. M. Skobets*, Ž. Fiz. Chim. **24**, 694 (1950).

¹) *O. Kudra*, Z. physikal. Ch. A **175**, 377 (1936); *N. Ibl & G. Trümpler*, Helv. **35**, 363 (1952); daselbst weitere Literatur.

²) *H. J. S. Sand*, Phil. Mag. (6) **1**, 45 (1901). Vgl. auch *A. Rius, J. Llopis & S. Polo*, Anales real Soc. espan. fis. y quim. **45 B**, 491 (1949); *N. Ibl & G. Trümpler*, Helv. **34**, 1217 (1951); *B. Levich*, Acta Physicochim. U.R.S.S. **19**, 133 (1944).

gen könnte. Wenn nun die Hypothese richtig ist, dass die Pulverbildung einsetzt, wenn die Konzentration der einfachen Kationen auf Null abgesunken ist und die Abscheidung der komplexen Ionen beginnt, so müsste man bei der Berechnung der Zeit des Beginns der Pulverbildung in Gl. (2) für c_0 die Konzentration der einfachen Kationen einsetzen. Die Zeit, welche bis zum Beginn der Pulverabscheidung verstreicht, würde dann nur einen Bruchteil der Transitionszeit betragen, welche aus Gl. (2) berechnet wird, wenn man für c_0 die analytische Gesamtkonzentration des gelösten Salzes einsetzt. Nun zeigt sich aber, dass die Zeit des Beginns der Pulverbildung weitgehend übereinstimmt mit der aus der analytischen Gesamtkonzentration berechneten Transitionszeit. Dass dies bei Lösungen von CuSO_4 , AgNO_3 und ZnSO_4 der Fall ist, wurde bereits in einer früheren Mitteilung¹⁾ gezeigt. Weitere in dieser Hinsicht auswertbare Messwerte liegen bei CdSO_4 vor. Bei dieser Lösung steigt die Stromstärke nach Überschreiten der 2. Zersetzungsspannung auf das 8fache des Sättigungsstroms an, welcher nach Überschreiten der 1. Zersetzungsspannung erreicht wird²⁾. Bei Annahme von komplexen Ionen des Typus $\text{Cd}_2\text{SO}_4^{++}$ bedeutet dies, dass das bei der Pulverbildung beobachtete $i\sqrt{\tau}$ grössenordnungsmässig 10- bis 20mal kleiner sein müsste, als das nach Gl. (2) aus der analytischen Gesamtkonzentration berechnete $i\sqrt{\tau}$ ³⁾. Die experimentell bestimmten Zeiten des Beginns der Pulverbildung⁴⁾ ergeben bei 0,31-m. CdSO_4 einen $i\sqrt{\tau}$ -Wert von 224 mA $\sqrt{\text{sec cm}^{-2}}$ und bei 0,63-m. CdSO_4 einen solchen von 411 mA $\sqrt{\text{sec cm}^{-2}}$ (bei 10⁰). Der aus der analytischen Gesamtkonzentration berechnete Wert beträgt im ersten Fall 207 mA $\sqrt{\text{sec cm}^{-2}}$, im zweiten Fall 414 mA $\sqrt{\text{sec cm}^{-2}}$ ⁵⁾.

¹⁾ N. Ibl & G. Trümpler, Helv. **35**, 363 (1952).

²⁾ O. Kudra, Mem. Inst. Chem. Acad. Sci. Ukrain. S.S.R. **5**, 127 (1938), Fig. 4; E. M. Skobets & O. Kudra, Ž. prikl. Chim. **20**, 1176 (1947), Fig. 1.

³⁾ Bei dieser Überlegung wird allerdings angenommen, dass die Diffusionskoeffizienten der einfachen und der komplexen Ionen etwa gleich gross sind. Nun wäre aber z. B. im Fall des CdSO_4 eine Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem aus der Gesamtkonzentration berechneten $i\sqrt{\tau}$ noch nicht einmal dann vorhanden, wenn der Diffusionskoeffizient des komplexen Cd-Ions 7mal grösser wäre als derjenige des einfachen Ions. Ein solcher Unterschied zwischen diesen beiden Diffusionskoeffizienten ist aber ganz unwahrscheinlich. Jander & Möhr (Z. physikal. Ch. A **190**, 81 (1942)) haben z. B. bei einer Reihe von komplexen Ionen Diffusionskoeffizienten festgestellt, welche stets um weniger als 20—30% von denjenigen der einfachen Ionen verschieden waren.

⁴⁾ O. Kudra, Z. physikal. Ch. A **175**, 377 (1936). Diese Messungen erfolgten zwar unter Bedingungen (senkrechte, zylindrische Kathode), bei denen die Voraussetzungen, unter welchen Gl. (2) abgeleitet ist (Linearität der Diffusion, Abwesenheit von Konvektion), nicht ohne weiteres erfüllt sind. Die ohne Berücksichtigung der Konvektion abgeleitete Theorie der linearen Diffusion ist aber auch für Elektroden, wie sie von Kudra verwendet wurden, gültig, insofern man die Messungen auf verhältnismässig kurze Zeiten nach Stromschalten beschränkt. Vgl. hierzu Ibl & Trümpler, Helv. **35**, 363 (1952); E. M. Skobets & N. S. Kavetskii, Ž. Fiz. Chim. **24**, 1486 (1950); Z. Karaoglanoff, Z. El. Ch. **12**, 5 (1906).

⁵⁾ Bei der Anwendung von Gl. (2) wurden die aus den Leitfähigkeiten berechneten Werte von D_3 und n_A verwendet.

Die Hypothese, dass die Pulverabscheidung einsetzt, wenn eine Entladung von komplexen Ionen beginnt, entspricht somit nicht den tatsächlichen Verhältnissen.

Zusammenfassung.

Die Theorie der Entladung von komplexen Ionen bei der elektrolitischen Abscheidung von Metallpulvern wird kurz diskutiert an Hand der quantitativen Verknüpfung des Beginns der Pulverbildung mit den Transportvorgängen an der Kathode.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

252. Nachweis einer α -Ketol-Gruppierung im Cevagenin.

8. Mitteilung über Veratrum-Alkaloide¹⁾

von A. Stoll, D. Stauffacher und E. Seebeck.

(31. X. 53.)

Vor kurzem stellten wir für das Cevagenin²⁾ eine Konstitutionsformel zur Diskussion, in welcher unter anderem im Ring A eine diskundäre Glykolgruppe, und im Ring F eine Ketogruppe angenommen wurde.

Mit Hilfe schonend wirkender Oxydationsmittel versuchten wir nun weiteren Einblick in die Konstitution des Cevagenins zu gewinnen. Dabei zeigte es sich, dass das 2,3,5-Triphenyl-tetrazolium-chlorid (TTC)³⁾ in alkalischem Milieu Cevagenin zum Dehydro-cevagenin oxydiert⁴⁾, das sich vom Ausgangsmaterial durch das Fehlen von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet. Dehydro-cevagenin, das zwischen

¹⁾ 7. Mitteilung, Helv. **36**, 1570 (1953).

²⁾ A. Stoll & E. Seebeck, Helv. **35**, 1942 (1952).

³⁾ Zusammenfassende Darstellung über Anwendung von TTC in Medizin und Biologie: J. Kiesevalter, Die Pharmazie **7**, 580 (1952).

⁴⁾ Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit mit TTC erfuhren wir durch eine uns freundlich übermittelte Privatmitteilung von Herrn Dr. H. Auterhoff (Würzburg) vom 26. Oktober 1953, dass er anlässlich der Tagung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft in Hamm (24. Oktober 1953) über die Oxydation von Cevagenin mit TTC gesprochen und auf das Vorliegen einer α -Ketolgruppe im Cevagenin hingewiesen habe. Den Nachweis einer α -Ketol-Gruppierung erbrachte er einerseits durch die Farbreaktion des Dehydro-cevagenins mit Eisen(III)-chlorid, andererseits durch die Bildung eines Cevageninosazons, und durch den Vergleich von UV.-Spektren mit Adipoin und seinem Oxydationsprodukt als Modellsubstanzen. Wir möchten deshalb nicht zögern, jetzt schon einen Teil der Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Oxydation von Cevagenin, soweit sie die Oxydation mit TTC betreffen, ebenfalls bekanntzugeben.