

Kathodenmaterial geeignet ist, vorausgesetzt, daß die auf der Oberfläche befindliche Oxydhaut vor dem Gebrauch mechanisch (z. B. durch Sandstrahl) entfernt wird<sup>2)</sup>. Für manche Zwecke haben sich Kathoden aus rostfreiem Stahl (V2A-Stahl) bewährt<sup>3)</sup>. Auch die Quecksilberkathode konnte sich im Laufe der Zeit manche Anwendungsbereiche erobern. Bemerkenswert ist z. B. die von W. Moldenhauer<sup>4)</sup> und seinen Mitarbeitern verwendete Anordnung, bei welcher das Quecksilber sich nicht wie üblich am Gefäßboden, sondern in einem verschiebbaren Glasloffel befindet. Hierbei konnten die sich sonst aus der hohen Überspannung an Quecksilber für manche Metalltrennungen ergebenden Schwierigkeiten in der Weise vermieden werden, daß die elektrolytische Abscheidung des einen Metalls nach Überführung des anderen in eine sich als Bodenkörper absetzende unlösliche Verbindung geschieht (z. B. Zn-Trennung von Pb als PbSO<sub>4</sub>). Von den Nachteilen der Quecksilberkathode, z. B. der Schwierigkeit der Trocknung des gebildeten Amalgams und dem notwendigen Verzicht auf Elektrolysen bei höheren Temperaturen, hat sich H. Paweck (gemeinsam mit R. Weiner)<sup>5)</sup> durch Verwendung einer Kathode aus Woodschem Metall frei machen können. An dieser, bei etwa 70° flüssigen Elektrode liegt die Überspannung des Wasserstoffs bei höheren Temperaturen sogar noch ein wenig höher als beim Quecksilber. Die Kathode aus Wood-Metall hat sich als besonders geeignet zur Bestimmung solcher Metalle erwiesen, deren Abscheidung in glatter, festhaftender Form an einer Platinkathode schwierig ist (z. B. Bi, Pb, Cd, Ag).

Was die Verwendung geeigneter Stromquellen anbelangt, so haben neuerdings I. A. Athanasiu und Th. Jonescu<sup>6)</sup> zeigen können, daß man zur Elektroanalyse auch gleichgerichteten Wechselstrom unbedenklich verwenden kann. In den letzten Jahren ist das schon von Ullgren (1868) und Hollard (1903) angegebene Prinzip der elektrolytischen Abscheidung ohne Zuhilfenahme eines von außen angelegten Stromes, also allein durch die Wirkung des stromliefernden Prozesses im Innern eines kurzgeschlossenen galvanischen Elementes, wieder aufgenommen worden. Die kathodischen Abscheidungsverhältnisse werden hierbei durch passende Wahl des Anodenmetalles reguliert. H. J. S. Sand<sup>7)</sup> konnte dieses

<sup>2)</sup> Vgl. B. Felkenheuer u. E. Cremer, Siemens-Ztschr. 1932, Heft 5, S. 1.

<sup>3)</sup> A. Schleicher u. L. Toussaint, diese Ztschr. 39, 822 [1926].

<sup>4)</sup> W. Moldenhauer, ebenda 42, 331 [1929].

<sup>5)</sup> H. Paweck u. R. Weiner, Ztschr. analyt. Chem. 72, 225 [1927]; 79, 113 [1930].

<sup>6)</sup> I. A. Athanasiu u. Th. Jonescu, Bull. Chim. Soc. Roumaine de Chim. 33, 69 [1931]; Ztschr. analyt. Chem. 90, 289 [1932].

<sup>7)</sup> H. J. S. Sand, Analyst 55, 309 [1930].

Prinzip der „Eigenelektrolyse“ erfolgreich für die quantitative Bestimmung kleiner Wismut- und Kupfergehalte (ca. 0,05%) im Weichblei bei Verwendung von Bleianoden anwenden. Bei guter Rührung war die Wismutabscheidung z. B. schon nach 15 min vollständig. P. S. Tutundžic<sup>8)</sup> bestimmte Kupfer und Silber ebenfalls mit Hilfe der Eigenelektrolyse. In besonderen Fällen, z. B. bei manchen Metalltrennungen, die wegen Einhaltung eines bestimmten Potentials ständige Beobachtung verlangen, scheint daher die Eigenelektrolyse wegen ihrer einfachen Durchführung auch in der Praxis Vorteile zu bieten.

Bei der Suche nach neuen, Zeit und Material sparenden Verfahren ist auch die Elektroanalyse mit in die erfolgreiche Entwicklung der Mikrochemie einbezogen worden. Die mikroelektrolytischen Verfahren der Emichschen und Preglschen Schule lehnen sich im allgemeinen eng an die Methodik der Makroanalyse, insbesondere an die Schnellelektrolyse, an.

Im Durchschnitt lassen sich etwa 0,2—5 mg eines Metalls bei einem etwa zwischen 1 und 3% liegenden Fehler im Zeitraum von etwa 10 min quantitativ niederschlagen.

Auch für die qualitative Spurensuche sind in letzter Zeit elektrolytische Verfahren verwendet worden. H. J. Brenneis<sup>9)</sup> scheidet die Metalle an einem elektrolytischen Objektträger besonderer Konstruktion ab und identifiziert sie unter dem Mikroskop durch charakteristische Reaktionen. Zum Zwecke des Nachweises bringt A. Glazunow<sup>10)</sup> zwischen die zu untersuchende, anodisch geschaltete Metallprobe und eine indifferente Kathode ein angefeuchtetes Reagenspapier. Beim Stromschluß wird das in Lösung gehende Metall durch Farbreaktionen angezeigt.

Im Laufe der Jahre ist die Literatur über Analyse durch Elektrolyse außerordentlich umfangreich geworden. Eine kaum übersehbare Fülle von Einzeltatsachen, Beobachtungen, Verbesserungsvorschlägen ist mitgeteilt worden. Es wird in Zukunft eine wichtige Aufgabe sein, hieraus die sichersten Verfahren auszuwählen und durch Ermittlung der zulässigen Bereiche für Konzentration, Temperatur, elektrische Größen, Zeit, ferner der optimalen Bedingungen möglichst vielseitig anwendbare Standardmethoden aufzubauen. Der Anstoß zu einer solchen Rationalisierung der Elektroanalyse ist wiederum vom Aachener Institut ausgegangen, wo A. Schleicher<sup>11)</sup> und seine Mitarbeiter bereits vor einiger Zeit mit diesen dankenswerten Untersuchungen begonnen haben. So wird also die alte Classensche Tradition in diesen Werken weiterleben.

Hellmut Fischer. [A. 20.]

<sup>8)</sup> P. S. Tutundžic, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190, 59 [1930].

<sup>9)</sup> H. J. Brenneis, Mikrochemie 9, 385 [1931].

<sup>10)</sup> A. Glazunow, Chim. et Ind. 21, Nr. 2 bis, S. 425 [1929].

<sup>11)</sup> A. Schleicher, Metall u. Erz 28, 398 [1931].

## Über die Einwirkung von wasserfreiem Chlorwasserstoff unter Druck auf organische Verbindungen.

Von Prof. Dr. HANS HEINRICH SCHLUBACH, Dr. HORST ELSNER und Dr. HERBERT KNOOP.

Chemisches Staatsinstitut, Universität Hamburg.

(Eingeg. 13. Januar 1934.)

Die eigenartige Wirkung, welche trockner Chlorwasserstoff unter Druck auf Cellulose<sup>1)</sup> ausübt, legt die Frage nahe, ob dieser Effekt auf Cellulose und nahe verwandte Polysaccharide beschränkt ist oder ob er sich auch bei wesentlich anders gebauten organischen Verbindungen wiederfindet. Ihre Beantwortung schien uns auch für das Verständnis des Abbaumechanismus der Cellulose wünschenswert zu sein, war doch zu erwarten, aus einem gleichartigen oder ähnlichen Verhalten gegen

einfach gebaute organische Verbindungen mit bekannter Konstitution Schlüsse auf die Vorgänge bei der Cellulose ziehen zu können. Wir haben deshalb eine Reihe von Verbindungen geprüft, die konstitutiv zur Cellulose in Beziehung zu setzen sind. Darüber hinaus geben unsere Versuche ein Bild von der allgemeinen Wirkung dieses neuen, bisher nur in ganz vereinzelten Fällen auf organische Verbindungen angewandten Reagens.

Da in der Cellulose eine kettenförmige Anordnung der Bausteine von bedeutender Länge angenommen

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 45, 245 [1932].

wird, haben wir zunächst geprüft, ob eine verdeckende Wirkung des Chlorwasserstoffs auf lange Ketten überhaupt festzustellen ist. Wir wählten deshalb einen aliphatischen Kohlenwasserstoff von bedeutender Kettenlänge, das Dicetyl  $C_{32}H_{68}$ , als erstes Untersuchungsobjekt, das nach der Würtzschen Synthese leicht aus dem Cetyljodid in genügender Reinheit erhalten werden kann.

In einer Durobax-Röhre wurden über etwa 1 g reinem, gegen Permanganat und Tetraniromethan beständigem Dicetyl etwa 10 cm<sup>3</sup> Chlorwasserstoff kondensiert. Das Rohr wurde nach dem Zuschmelzen 117 h bei 15° aufbewahrt. Hierbei wurde eine leichte Gelbfärbung der Flüssigkeit beobachtet, die aber nach dem Öffnen des Rohres und Abdampfen des Chlorwasserstoffs verschwand. Die zurückbleibende rein weiße Substanz erwies sich als unverändertes Dicetyl.

Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe werden also durch Chlorwasserstoff unter Druck nicht angegriffen.

Da demnach die abbauende Wirkung des Chlorwasserstoffs die Gegenwart von Sauerstoff zur Voraussetzung hat, haben wir eine Reihe von Beispielen mit verschiedenartig gebundenem Sauerstoff untersucht.

Aliphatisches Hydroxyl lässt sich bekanntlich mit Halogenwasserstoffsäuren verestern, wenn man die gasförmigen Halogenwasserstoffe in die betreffenden Alkohole einleitet. Wir fanden nun, daß ein- und mehrwertige aliphatische Alkohole nur dann von Chlorwasserstoff unter Druck in ihre Ester umgewandelt werden, wenn sie in unreinem Zustande angewandt werden.

Die reinen Alkohole werden garnicht oder nur unwesentlich angegriffen.

1. n-Butylalkohol, reinst, wurde 20 h mit trockenem Chlorwasserstoff unter einem Druck von 39–32 at und bei einer Temperatur von 18–19° behandelt. Nach der Entfernung des unveränderten Alkohols und Fraktionierung wurde n-Butylchlorid in einer Ausbeute von etwa 30% erhalten.

2. n-Butylalkohol wurde zweimal über Natrium destilliert und der gleichen Behandlung unterworfen. n-Butylchlorid ließ sich nicht isolieren, aus dem Gehalt an gebundenem Chlor konnte die Bildung von etwa 4% errechnet werden.

3. Glycerin, das durch Erhitzen in offener Schale auf 200° teilweise entwässert war, wurde 20 h mit Chlorwasserstoff unter einem Druck, der von 38 auf 20 at fiel, stehen gelassen. Bei der Aufarbeitung wurden aus 34,4 g Glycerin 12,6 g Monochlorhydrin erhalten. Der Spaltungsgrad betrug demnach 23%.

4. Glycerin, das durch Destillation im Hochvakuum gereinigt war, wurde der gleichen Behandlung unterworfen. Das Glycerin blieb unverändert. Nach dem geringen Gehalt an gebundenem Chlor betrug der Umsetzungsgrad etwa 1%.

5. Eine Ausnahme machte nur das Glykol. Hier wurde auch bei Verwendung eines zweimal im Hochvakuum destillierten Materials bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff ein kompliziertes Gemisch erhalten. Anscheinend findet hier wegen der Nachbarschaft von zwei primären Hydroxylgruppen eine Anhydrisierung statt. Das gebildete Äthylenoxyd reagiert dann nach verschiedenen Richtungen weiter. Der Umsetzungsgrad betrug etwa 30%.

Aliphatisches und aromatisches Säurehydroxyl werden ebenfalls nicht angegriffen.

1. Reine, kristallisierte Essigsäure wurde 20 h bei einem Druck von 39 bis 33 at mit Chlorwasserstoff behandelt. Die Essigsäure blieb unverändert. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ließen sich nicht nachweisen.

2. Palmitinsäure blieb bei der gleichen Behandlung unverändert, ebenso

3. Benzoesäure.

Ätherartig gebundener Sauerstoff bleibt ebenfalls unverändert.

1. Diäthyläther wurde 25 h mit Chlorwasserstoff behandelt. Er blieb ganz unverändert, ebenso

2. Anisol.

Ester werden langsam angegriffen.

1. Essigester wurde nach 26 h zu 12,3% gespalten.

2. Fette werden bei Zimmertemperatur langsam, bei erhöhter Temperatur rascher gespalten. Es entstehen freie Fettsäuren und die Chlorhydrine des Glycerins.

Glykoside werden rascher gespalten.

1.  $\alpha$ -Methylglucosid mit der Drehung  $[a]D^{20} = +154^\circ$  wurde bei 19° 20 h mit Chlorwasserstoff unter Sättigungsdruck behandelt. Die zurückbleibende rotviolette, schaumige Masse zeigte nach Entfernung des überschüssigen Chlorwasserstoffs eine Drehung von  $+95,4^\circ$  und einen Reduktionswert nach Bertrand von 1,2%. Der Methoxylgehalt war von 16,0% auf 7,45% gesunken. Hieraus ergab sich ein Spaltungsgrad von 53,4%.

2. Der gleiche Versuch wurde bei 24° durchgeführt. Spaltungsgrad: 60,0%.

3.  $\beta$ -Methylglucosid von der Drehung  $-33^\circ$  wurde wie bei 1. behandelt. Die Drehung stieg auf  $+90,0^\circ$ . Reduktionswert nach Bertrand 6,0%. Der Methoxylgehalt war von 16,0% auf 10,56% gefallen. Danach betrug der Spaltungsgrad 34,0%.

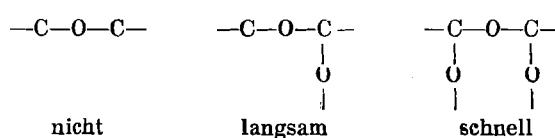
4. Der gleiche Versuch, jedoch bei 25°, ergab einen Spaltungsgrad von 49,1%.

B. Helferich und S. Böttger<sup>2)</sup> erhielten, abweichend von diesem Befund, bei der Einwirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff auf die beiden Methylglucoside stark reduzierende und fluorhaltige Substanzen. Es fällt auf, daß das  $\beta$ -Methylglucosid bei unserer Reaktion schwerer gespalten wird als das  $\alpha$ -Isomere, während bei Einwirkung wässriger Säure nach E. F. Armstrong<sup>3)</sup> das Umgekehrte der Fall ist.

Säureanhydride werden besonders glatt gespalten.

Essigsäureanhydrid wurde bei 20° unter einem von 42 auf 18 at fallenden Druck 20 h mit Chlorwasserstoff behandelt. Das Anhydrid war quantitativ in Essigsäure und Acetylchlorid zerlegt.

Die Wirkung des trockenen Chlorwasserstoffs unter Druck auf organische sauerstoffhaltige Verbindungen ist also eine spezifische: Sie wächst in dem Maße, in dem sich an den Kohlenstoffatomen, die der Sauerstoffbrücke benachbart sind, Sauerstoff anhäuft:



Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Erfahrungen, die beim Abbau der Cellulose gewonnen wurden, so steht diese in ihrer Spaltbarkeit in der Mitte zwischen einem Ester und einem Säureanhydrid. Wenn sie dem Abbau wesentlich leichter unterliegt als ein Glykosid, so muß dies dem Umstand zugeschrieben werden, daß sie als sehr hochmolekulares Gebilde leichter der Verdeckung anheimfällt als das verhältnismäßig kleine Molekül eines Glykosids. Der Vergleich der Einwirkung des trocknen Chlorwasserstoffs unter Druck auf ähnlich gebaute Verbindungen bestätigt also durchaus die Vorstellungen, die wir uns über den Bau der Cellulose machen. [A. 7.]

<sup>2)</sup> LIEBIGS Ann. 476, 155 [1929].

<sup>3)</sup> Die Kohlenhydrate und Glucoside, II., S. 140.