

Ueber die Beziehungen beider Körper kann ich vorerst nichts Sicheres aussagen; vielleicht ist die grüne Form monomolekular, die andere dimolekular.

Die stabile, sogenannte violette Modification erhält man beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus heissem Benzol in Form von feinen, zu Kugeln vereinigten Nadelchen, welche eine schwer zu beschreibende, grau-violette Farbe besitzen und bei  $126 - 127^{\circ}$  unter langsamer Gasentwicklung zu dunklem Oel schmelzen.

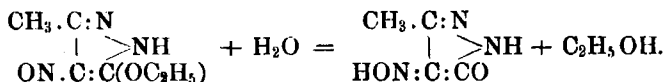
0.1532 g Subst.: 0.2621 g  $\text{CO}_2$ , 0.0845 g  $\text{H}_2\text{O}$ . -- 0.1499 g Subst.: 35.6 ccm N ( $22^{\circ}$ , 755 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. C 46.45, H 5.80, N 27.10.

Gef. » 46.65, » 6.10, » 27.30.

Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether und Wasser; die Lösungen sind grün gefärbt. Kohlensaures Natrium nimmt die Verbindung leicht auf mit rother Farbe, die bei Zusatz von Salzsäure in Grün und dann in Gelb umschlägt.

Sehr empfindlich ist die Substanz gegen kalte, selbst sehr verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, welche die Verseifung zu Isos-nitrosomethylpyrazolon (Schmp.  $232^{\circ}$ ) bewirken:



Hrn. Dr. H. Kopitzsch, welcher mich bei der Ausführung einzelner Versuche bereitwilligst unterstützte, spreche ich hierfür mein besten Dank aus.

Jena, 12. Juli 1904.

#### 429. Alfred Coehn und Stefan Jahn: Ueber elektrolytische Reduction der Kohlensäure.

(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

Das Studium der Reduction organischer Substanzen hat durch Verwendung des elektrischen Stromes in mehrfacher Hinsicht Förderung erfahren. Die individuellen Verschiedenheiten der für bestimmte Fälle geeigneten Reductionsmittel haben sich zum grossen Theil auf Unterschiede des Potentials zurückführen lassen. Dem entsprechend gelang es, lediglich durch Abstufung des Kathodenpotentials von demselben Ausgangsmaterial verschiedene Reductionsstufen gesondert zu erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges konnte durch Beachtung der Stromstärke bei bestimmtem Gehalt an Depolarisator

gemessen werden. Endlich führte die Möglichkeit, das Reductionspotential auf elektrischem Wege über dasjenige der zur Verfügung stehenden Reductionsmittel hinaus zu steigern, zu Reductionen, die bis dahin nicht ausführbar gewesen waren.

Von den untersuchten — dem Reductionsprocess unterworfenen — Depolarisatoren waren die meisten in Lösung befindlich. In einer Reihe von Fällen wurde ein schwer löslicher Depolarisator auch in Suspension erhalten und die suspendirten Theile bildeten dann ein Reservoir, aus dem die geringe gelöste Menge ergänzt und in constanter Concentration erhalten wurde. Aehnlich würden die Verhältnisse bei Gasen liegen. Bei diesen bietet sich eine Reihe von praktisch und theoretisch interessanten Aufgaben. Bearbeitet wurde bisher lediglich ein Fall, das Acetylen, von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit J. Billitzer<sup>1)</sup>. Es bedarf keiner weiteren Ausführung, dass es von Interesse erscheint, die Hilfsmittel, welche die Elektrochemie bietet, auch beim Studium des in der Natur wichtigsten Reductionsprocesses heranzuziehen; und so soll im Folgenden die elektrolytische Reduction der Kohlensäure behandelt werden.

Von früheren Arbeiten ohne Benutzung des elektrischen Stromes kommt vor allem eine Untersuchung von A. v. Lieben in Betracht<sup>2)</sup>, welche die Reduction der Kohlensäure durch Einwirkung wasserzersetzender Metalle zum Gegenstande hatte. Der Verfasser sieht das Resultat seiner Arbeit darin, »dass jedesmal dann Reduction der Kohlensäure eintritt, wenn in Gegenwart von Wasser nascirender Wasserstoff, gleichviel wie dargestellt, mit Natrium (Kalium, Baryum), Natronlauge oder Natriumcarbonat und mit überschüssiger Kohlensäure zusammentrifft. Es zeigen sich aber ausserdem Erscheinungen, die darauf schliessen lassen, dass ein Unterschied in der Wirkung zwischen nascirendem Wasserstoff verschiedenen Ursprungs bestehen kann, indem nämlich der aus Magnesium-Amalgam entwickelte Wasserstoff keine Reductionswirkung ausübt, auch nicht, als die Entwicklung durch Platinirung des Magnesiums beschleunigt wurde«. Lieben folgert — was durchaus den neueren Anschauungen über den Gegenstand entspricht — »dass hier ein Unterschied besteht, der mit den ungleichen Energiemengen zusammenhängen mag, die das Freiwerden des Wasserstoffs im einen und anderen Falle begleiten«. An anderer Stelle fasst er das für uns wichtigste Ergebniss so zusammen: »Bicarbonat von Alkali- oder alkalischen Erd-Metallen, besonders wenn sie in der Entstehung begriffen, d. h. die Bedingungen zu ihrer Bildung gegeben

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektroch. 7, 681 [1901].

<sup>2)</sup> Wiener Monatsh. 16, 211 [1895]; 18, 582 [1897].

sind, werden durch nascirenden Wasserstoff leicht und zwar immer zu Ameisensaurem Salz reducirt.«

Ein elektrolytischer Versuch zur Reduction von Kohlensäure ist vor längerer Zeit ausgeführt worden von Royer<sup>1)</sup>, der Ameisensäure qualitativ nachweist.

Für die Prüfung, ob überhaupt Reduction bei der Elektrolyse stattfindet, stehen uns drei Wege zu Gebote, zunächst der Vergleich des in der Zelle und in einem gleichzeitig eingeschalteten Voltameter entwickelten Wasserstoffs. Ferner nach längerer Elektrolyse die Prüfung auf die Anwesenheit von Reductionsproducten. Endlich die Messung der Entladungsspannung des Wasserstoffs vor und nach Zusatz des zu reducirenden Stoffes: eine Erniedrigung im zweiten Fall zeigt den Eintritt zur Reductionswirkung an. Die letzte Methode — die Aufnahme der Zersetzungscurve — verräth dabei zugleich in einer Mehrzahl von Unstetigkeiten das Auftreten einer Mehrzahl von Reductionsproducten.

Wir hatten uns dieser Methode nur bedienen können zur Untersuchung, ob in stark saurer Lösung eine Reduction der Kohlensäure stattfindet. In fünffach normaler Schwefelsäure wurden die kathodischen Strom Potentialcurven an Platin, Palladium, Nickel, Kohle, Quecksilber aufgenommen. Wird die Flüssigkeit dann mit Kohlensäure gesättigt, so zeigt sich bei Wiederholung die Curvenform ungeändert, d. h. das Signal, das den Eintritt einer Reaction andeuten würde, bleibt aus.

In stark saurer Lösung wird also Kohlensäure elektrolytisch nicht reducirt, auch nicht durch Wasserstoff, welcher mit hoher Ueberspannung entwickelt wird.

Für die weiter in Betracht kommenden Lösungen, Carbonatlösung und Bicarbonatlösung, ist die Anwendung der Methode nicht möglich, da die Festlegung des Entladungspunktes für Wasserstoff ohne den Depolarisator aus den Werthen für die Hydrolyse dieser Salze zwar berechenbar, jedoch zu directem Vergleich experimentell nicht ausführbar ist.

Wir bedienen uns daher der praktischen Elektrolyse und zwar in folgender Anordnung: Ein aus dem betreffenden Metall gefertigter Cylinder von 10 cm Höhe, 8 cm Durchmesser, also rund 250 qcm einseitiger Oberfläche, steht als Kathode in einem etwas weiteren Becherglas; Anoden- und Kathoden-Raum sind durch eine immer wieder benutzte Thonzelle getrennt, als Anode wurde ein Platinblech verwendet.

In Uebereinstimmung mit den Messungen der Zersetzungsspannung liess sich bei der Elektrolyse von Säuren, in welchen Kohlensäure

<sup>1)</sup> Compt. rend. 70, 731 [1870].

gegen die Kathode geleitet wurde, keinerlei Reductionsproduct nachweisen.

Das gleiche negative Resultat ergab die Elektrolyse von Natrium-Carbonat.

Wurde dagegen für die Anwesenheit von Natriumbicarbonat an der Kathode gesorgt, so fand eine Einwirkung statt und es entstanden Reductionsproducte. Nach einigen Vorversuchen mit Natriumbicarbonatlösung erwies sich kalt gesättigte Kaliumsulfatlösung als ein für unsere Zwecke geeigneter Elektrolyt; sorgt man nämlich für dauernde Sättigung an Kohlensäure durch ständiges Durchleiten eines Gasstromes, so wird bei geringen Stromdichten das kathodisch entstandene Alkali neutralisirt, und die Flüssigkeitsschicht an der Elektrode enthält in genügender Menge Bicarbonat. Die Stromstärke betrug meist 0.25 Amp., die Stromdichte also ca. 0.001 Amp. qcm. In den Stromkreis war ein Kupfervoltameter eingeschaltet, das die Zahl der Coulombs, die meist zwischen 1.5—2.5 Amp.-Std. variirte, zu messen erlaubte. Wir haben bei Zimmertemperatur gearbeitet; da kleine Schwankungen in den Dimensionen ohne Belang waren, sind die Versuche mit einander gut vergleichbar.

Die Anwesenheit von Reductionsproducten zeigt sich durch Titration mit Permanganat. Da in lufthaltigen Lösungen an der Kathode das ebenfalls Permanganat reducirende Wasserstoffsuperoxyd entstehen kann, wurde durch besondere Versuche mit Titansäure dessen Abwesenheit constatirt.

Die in Betracht kommenden Reductionsproducte, Ameisensäure und Formaldehyd, sind in wässriger Lösung beständig, in grösserer Verdünnung — wie wir uns überzeugten — nicht flüchtig und leicht nachweisbar.

Es ergab sich das unter den Umständen, unter welchen überhaupt elektrolytische Reduction der Kohlensäure eintritt, Ameisensäure erhalten wird. Sie wurde identificirt auf dem von A. v. Lieben<sup>1)</sup> eingeschlagenen Wege durch Herstellung des Baryumsalzes.

250 ccm der Elektrolytflüssigkeit enthielten nach der Permanganattitration 0.930 g Ameisensäure; im Destillat wurde das Baryumsalz hergestellt:

Die Ausbeute an Salz betrug 88.6 pCt. Die Analyse des Salzes ergab: Ba(HCOO)<sub>2</sub>: 2.0375 g. Ba SO<sub>4</sub>: 2.0955 g.

Ber. Ba 60.42. Gef. Ba 60.52.

Weitere Versuche zeigten, dass Ameisensäure das ausschliessliche Reductionsproduct ist. Dies lässt sich besonders einfach nachweisen bei Verwendung eines neutralen Elektrolyten, wie Kaliumsulfat. Die nach der Elektrolyse erfolgende Vermischung der alkalischen Katho-

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. 16, 218 [1895].

denlange mit der äquivalent sauren Anodenlange muss wieder eine neutrale Flüssigkeit geben. Ist aber kathodisch Ameisensäure entstanden, so ergibt sich deren Menge einfach aus dem Säuretiter des Gesamt-Elektrolyten. Wird nun ausserdem durch Titration mit Permanganat die Gesamtmenge der Reductionsproducte festgestellt und als Ameisensäure gerechnet, so mussten beide Bestimmungen den gleichen Werth ergeben, falls nur Ameisensäure entstanden ist. Dagegen würde gleichzeitige Entstehung etwa von Formaldehyd einen grösseren Werth bei der Permanganatbestimmung ergeben. Es wurde also nach Beendigung der Elektrolyse Anoden- und Kathoden-Flüssigkeit vereinigt, die Kohlensäure durch einen kräftigen Luftstrom verdrängt und in aliquoten Theilen der meist etwa 600 ccm betragenden Flüssigkeit titirt. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der gefundenen Zahlen.

Elektrode	Amalgamirter Zinkeylinder							Verzinkter Zinkeylinder			Amalgamirter Kupfereylinder	
Oxydationstiter	6.1	23.4	23.0	7.9	41.0	8.3	7.6	13	17	5.1	3.7	
Säuretiter	6.1	20.0	23.0	7.3	33.0	8.2	7.2	11.5	16.7	5.0	3.6	
pCt. Differenz	0	14.5	0	8	9.5	1	5	11.5	1.5	3	3	

Ob die Abweichungen, die — wenn sie auftreten — immer nach derselben Seite liegen, von einem constanten Versuchsfehler herrühren, bedarf noch näherer Untersuchung.

Die qualitative Prüfung auf andere Reductionsproducte, Formaldehyd, Oxalsäure etc., hat stets ein negatives Resultat ergeben.

Für die Reduction ist die Innehaltung bestimmter Bedingungen bezüglich des Kathodenmaterials erforderlich. Es hat sich ergeben, dass Kohlensäure an den meisten Elektroden nur spurenweise oder garnicht reducirt wird. Geprüft wurde Eisen, Platin, Kupfer frisch verkupfert, Blei in üblicher Weise präparirt, Zink, Quecksilber. An frisch aus cyankalischem Bade verzinktem Zink kann Ameisensäure bis zu 50 pCt. der berechneten Menge gewonnen werden, entsprechend der hohen Ueberspannung, die dieses Metall im reinen Zustand dem an ihm entwickelten Wasserstoff aufzwingt, doch wechseln die Ausbeuten mit der Art der Verzinkung und dem Grade der Reinheit in weiten Grenzen. An Quecksilber zeigt sich ebenfalls Reduction, aber seiner Verwendung tritt hindernd der Umstand entgegen, dass sich in der schwach sauren Lösung zunächst Amalgam bildet; erst nach Sättigung des Quecksilbers findet Reduction statt, sodass die Ausbeuten dementsprechend schlecht erscheinen.

Um diese Stromvergeudung durch Amalgambildung zu vermeiden, benutzten wir endlich Elektroden aus amalgamirtem Zink. Dieses Material zeigte sich von überraschender Wirksamkeit, aber die erhaltenen günstigen Resultate waren zunächst nicht beliebig reproducirbar.

Die Ursache des spontanen Versagens der Elektrode kennen zu lernen, waren zahlreiche weitere Versuche erforderlich. Die Anordnung blieb ungeändert, doch wurde vor jeder Elektrolyse der Zinkcylinder frisch amalgamirt, wozu blosse Benetzung mit Quecksilber in 5–10-procentiger Salzsäure genügt; die Amalgamierungsflüssigkeit wird immer wieder verwendet, nur die Säure zeitweilig erneuert. Neue Zinkcylinder wurden vor der Amalgamation in Kalilauge kathodisch mit hohen Stromdichten (1–2 Amp. auf 100 cm<sup>2</sup>) eine halbe Stunde gebeizt.

Diese Versuche lieferten die folgenden Ergebnisse:

a) Bei wiederholter Benutzung desselben Zinkcylinders nimmt seine Wirkung rasch zu; dieser active, scheinbar sehr labile Zustand, verschwindet plötzlich und die Elektrode bleibt dann dauernd deformirt, d. h. für Reductionszwecke unbrauchbar. Die folgende Versuchsreihe ist typisch für diesen Verlauf.

57, 76, 82, 1, 25, 23, 10, 29 pCt.

b) Reinheit des Materials spielt keine wesentliche Rolle. Zinkbleche verschiedener Sorten verhalten sich ähnlich, auch kann zur Amalgamation neuer Zinkcylinder das Quecksilber der früheren Versuche verwendet werden, in diesem Fall sind die ersten Ausbeuten sogar besser und zwar im Durchschnitt 40–60 pCt., während reines Quecksilber häufig anfänglich viel geringere Reductionswirkung zeigte.

c) Die Formirbarkeit ist eine Eigenschaft des Zinkamalgams, Kupferamalgam bleibt in seiner Wirkung unter gleichen Bedingungen constant; 4 mit einem Kupfercylinder analog durchgeführte Versuche ergaben folgende Ausbeuten: 45.5, 42.5, 49.5, 49.5 pCt.

Die Ursache des nach einer Reihe von Versuchen mit gleichem Zinkamalgam-Cylinder plötzlich eintretenden Abfalls der Ausbeute scheint nach unseren bisherigen Erfahrungen darin zu liegen, dass die durch Vorpolarisation erzielte Activirung der Elektrode von Stromschwankungen empfindlich beeinflusst wird, derart, dass ein Ueberschreiten einer bestimmten Stromdichte den activen Zustand plötzlich aufhebt. Diese Thatsache steht im Einklang mit den interessanten Arbeiten der HHrn. Russ<sup>1)</sup>, Luther und Beislee<sup>2)</sup>. Russ hat zeigen können, dass solche Elektroden allmählich einem stabilen, aber activen Zustande zustreben. Es ist uns schliesslich gelungen, durch sorgfältige Vermeidung von Stromschwankungen einen offenbar stabilen und wirksamen Zustand zu erhalten. Eine derartige Elektrode gab bei wiederholter Benutzung fast quantitative Ausbeuten, es gelang sogar bei heftiger Durchmischung der Flüssigkeit mittels an drei Stellen eingeleiteter Kohlensäure die Stromdichte auf den zehnfachen Betrag

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 44, 641 [1903].    <sup>2)</sup> Dieselbe 45, 216 [1903].

(ca. 2—2.5 Amp. auf 250 qcm) zu steigern, ohne dass Wasserstoffentwicklung bemerkbar geworden wäre.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass die Elektrolyse reiner, wässriger Kohlensäurelösung ebenfalls, wenn auch in schlechter Ausbeute, Ameisensäure ergaben.

Aus den hier kurz mitgetheilten Versuchen, über welche noch ausführlich berichtet werden soll, hat sich ergeben: Die Unmöglichkeit, Kohlensäure in sauren Lösungen elektrolitisch zu reduciren, zeigt, dass es nicht das undissociirte Molekül sein kann, auf welches der Wasserstoff einwirkt. Das Versagen der Wirkung bei Carbonatlösung lehrt, dass auch nicht das dort vorhandene  $\text{CO}_3$ -Ion reducirt wird. Es folgt vielmehr aus der Reducirbarkeit Bicarbonat-haltiger Lösungen, dass es das  $\text{HCO}_3$ -Ion ist, welches der Reductionswirkung unterliegt. Die elektrolitische Reduction der Kohlensäure erfolgt an solchen Elektroden, an welchen der Wasserstoff mit hoher Ueberspannung entladen wird. Als einziges Product bei allen Potentialen, bei welchen überhaupt Reduction eintritt, wird Ameisensäure — und zwar unter bestimmten Bedingungen in quantitativer Stromausbeute — erhalten.

Göttingen. Institut für physikalische Chemie, Juni 1904.

#### 430. Emil Fischer und Umetaro Suzuki: Synthese von Polypeptiden. III.

##### Derivate der $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure.

(Eingegangen am 22. Juli 1904.)

Nach den Beobachtungen von Willstätter<sup>1)</sup> wird die  $\alpha, \delta$ -Dibromvaleriansäure durch Ammoniak in  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure verwandelt. Es schien deshalb möglich, auf ähnliche Art das Radical der Pyrrolidincarbonsäure mit anderen Aminosäuren zu Polypeptiden zu vereinigen. Bei einem Versuche mit Alanin haben wir diese Vermuthung bestätigt gefunden. Wird das Chlorid der  $\alpha, \delta$ -Dibromvaleriansäure mit einer alkalischen Lösung von Alanin zusammengebracht, so entsteht in reichlicher Menge das  $\alpha, \delta$ -Dibromvalerylalanin,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_3$ , und bei Einwirkung von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1160 [1900].