

Orthopropionsäureäthylester, $C_2H_5 \cdot C(OC_2H_5)_3$ ¹⁾, wurde ebenso aus Propionimidooätherchlorhydrat (s. o.) und Alkohol dargestellt.

Dem Orthoessigester ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp₇₆₆. 161°. Sdp₁₂. 54.2° (Bad 60°).

Ausbeute: 30 g aus 60 g Imidoätherchlorhydrat.

0.1924 g Sbst.: 0.4337 g CO₂, 0.1972 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3402 g CO₂, 0.1575 g H₂O.

C₉H₂₀O₃. Ber. C 61.36, H 11.36.

Gef. » 61.48, 61.04, » 11.39, 11.51.

Die Untersuchungen über Orthoketonäther und Orthosäureester²⁾ werden nach mehreren Richtungen hin fortgesetzt. Zunächst will E. Hess die Reaktionsfähigkeit dieser Substanzen studieren.

418. K. Arndt und K. Willner: Anodische Störungen bei der Schmelzflußelektrolyse.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Juni: eingegangen am 26. Juni 1907.)

Der elektrische Strom bietet der Theorie noch ein sehr bequemes Mittel, um Salze zu zerlegen, in Wirklichkeit aber ist seine Anwendung sehr oft mit zahlreichen Schwierigkeiten verbunden, weil Nebenreaktionen auftreten. Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sind derartige Störungen besonders häufig, weil die meist sehr hohe Temperatur die unerwünschten Nebenvorgänge außerordentlich begünstigt.

Leitet man z. B. in geschmolzenes Chlorzink den elektrischen Strom, so scheidet sich nicht ohne weiteres kompaktes Zink an der Kathode ab, sondern das Metall verteilt sich als feiner, bläulicher Nebel in der Schmelze, gelangt in die Nähe der Anode und vereinigt sich mit dem dort entwickelten Chlorgas wieder zu Zinkchlorid. Erst wenn durch langandauernde Elektrolyse die letzte Spur von Wasser aus der Schmelze vertrieben ist, erscheinen große Tropfen von flüssigem Zink an der Kathode.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium sind in verschiedener Hinsicht die Schwierigkeiten noch größer wie beim Zink, weil das Calciummetall chemisch aktiver und die Temperatur der Schmelze wesentlich höher ist. Indessen gelang es bekanntlich

¹⁾ von Tschitschibabin (diese Berichte 38, 565 [1905]) beobachtet, aber nicht rein erhalten.

²⁾ D. R. P. ang.

vor einigen Jahren fast zu gleicher Zeit verschiedenen Forschern, diese Schwierigkeit, daß das abgeschiedene Calciummetall wieder verloren geht, siegreich zu überwinden, und seitdem wird das früher so kostbare Metall in beliebigen Mengen fabrikmäßig hergestellt.

Dieser Fortschritt ist in erster Linie dem sorgfältigen Studium der kathodischen Vorgänge zu verdanken, um deren Aufklärung sich besonders Richard Lorenz große Verdienste erworben hat. Die Vorgänge an der Anode sind, als minder wichtig, weniger untersucht worden.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorbarium war ich genötigt, verhängnisvollen Störungen, die an der Anode auftraten, meine volle Aufmerksamkeit zu widmen. Als Elektrolysiergefäß diente mir entweder ein großer Porzellantiegel oder ein Eisentiegel, den ich mit Schamotte ausgekleidet hatte. Im ersten Fall wurde im Kryptofen erhitzt, im zweiten Falle das Salz mit dem Lichtbogen eingeschmolzen und durch den Elektrolysierstrom selber im Fluß erhalten. Als Kathode benutzte ich einen dicken Eisendraht, als Anode einen Kohlenstab. Wenige Minuten, nachdem der Strom eingeleitet war, stieg plötzlich der Widerstand des Bades gewaltig an, so daß eine Spannung von 30 bis 60 Volt nötig wurde, um nur einen mäßig starken Strom durch die Schmelze zu treiben, während vorher 6—10 Volt genügten, um mit 20—40 Ampère zu elektrolysiere.

Beim Hochschnellen der Badspannung umkleidete sich die Kohle mit einem schmalen, bläulichen Lichtkranz und die Chlorentwicklung setzte aus; die Schmelze geriet in heftige Bewegung und die Elektrolyse mußte unterbrochen werden.

Die gleiche Störung trat beim Chlorstrontium ein, während die Elektrolyse von Chlorcalcium in der Regel ganz ruhig bei 6 Volt Spannung verlief.

Durch Bewegen der Anode gelang es oft, die abnorme Badspannung vorübergehend zu beseitigen; zugleich verschwand der merkwürdige Lichtkranz und reichliche Blasen von Chlorgas perlten wieder aus der Kohlenanode hervor.

Die beschriebene anodische Störung ist schon von anderen Beobachtern in ähnlichen Fällen, z. B. bei der Aluminiumdarstellung bemerkt und dadurch erklärt worden, daß sich eine isolierende Gaschicht zwischen Anode und Schmelze bildet.

Warum trat aber diese eigenartige Störung nur beim Strontium und Barium, dagegen nicht bei Calcium auf?

In beiden Fällen entwickelt sich bei der Elektrolyse dasselbe Gas an der Anode, nämlich Chlor; indessen ist die Temperatur

verschieden, da Chlorcalcium bei 774° , Chlorstrontium bei 873° und Chlorbarium erst bei 950° schmilzt.

Es gelang uns aber nicht, die Störung beim Chlorcalcium durch Überhitzen künstlich zu erzeugen, selbst dann nicht, als wir die Temperatur der Schmelze bis auf 1100° steigerten. Im Gegenteil sank die Badspannung entsprechend der mit der Temperatur wachsenden Leitfähigkeit des geschmolzenen Salzes.

Die erheblich schlechtere Leitfähigkeit des Strontium- und Bariumsalzes konnte Schuld sein. Der eine von uns¹⁾ schuf eine Methode, um die Leitfähigkeit der Schmelzen zu messen, und stellte fest, daß der vermutete Unterschied in der Leitfähigkeit zwar vorhanden, aber nicht groß genug ist, um die Tatsachen zu erklären.

Eine schlecht leitende, feste Schicht, die durch Nebenreaktionen infolge der Elektrolyse an der Kohle abgeschieden wird, könnte Schuld sein. Da ein großer Teil des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls an die Oberfläche der Schmelze stieg und verbrannte, bildete sich Oxyd; die Schmelze wurde alkalisch. War das Calciumoxyd in seinem geschmolzenen Chlorid leicht löslich, Strontiumoxyd aber schwer löslich, so konnte sich im zweiten Falle eine schlecht leitende Oxydschicht an der Kohle ablagern. Der eine von uns²⁾ untersuchte die Löslichkeit der drei Erdalkalioxyde und fand, daß in allen Fällen die Löslichkeit beträchtlich war und zwar gerade entgegen seiner Vermutung vom Calcium zum Barium bedeutend anstieg.

Eine Carbidschicht, die möglicherweise durch Reaktion zwischen der Kohle und verirrtem Metall gebildet sein konnte, war an der Kohlenanode nicht nachzuweisen; dagegen fanden wir kleine Mengen von Kieselsäure in der Salzkruste, welche die aus der Schmelze gehobene Kohle umgab. Da das von Kahlbaum gelieferte Strontiumchlorid keine nachweisbaren Mengen von Kieselsäure und die Kohle nur 0.02 % Kieselsäure enthielt, so mußte diese Verunreinigung aus dem Porzellantiegel bzw. der Schamotteschicht stammen: Durch die alkalisch gewordene Schmelze wird der Tiegel angegriffen und Silicate gelangen in die Schmelze.

War die Kieselsäure Schuld, so mußte in kieselsäurefreien Gefäßen die Störung ausbleiben. Als wir in einem Magnesiatiegel der Kgl. Porzellanmanufaktur, deren Magnesia nur 0.08 % Kieselsäure enthält, Chlorstrontium elektrolysierten, da trat wirklich die Störung

¹⁾ K. Arndt, Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen, Ztschr. für Elektrochemie **12**, 337 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 427 [1907].

erst nach längerer Zeit und wesentlich schwächer auf. Als wir schließlich einen einfachen, eisernen Trog ohne Schamottefütterung benutzten und nach Beginn der Elektrolyse die Anode gegen eine frische Kohle austauschten, da konnten wir Chlorstrontium bei 13 Volt und 35 Amp. stundenlang elektrolysierten. Gelegentlich stieg einen Augenblick der Badwiderstand, sank aber sofort wieder auf den normalen Wert. Gleich bei dem ersten Versuch gelang es uns nun, metallisches Strontium in kompakten Stücken zu gewinnen.

Auch eine zweite Prüfung unserer Annahme gelang. Durch Eintragen kleiner Kieselsäuremengen konnten wir die niedrige Badspannung von geschmolzenem Chlorcalcium willkürlich über 30 Volt heben. Nach einiger Zeit verschwand diese hohe Spannung, kehrte aber sofort zurück, sobald wir von neuem etwas Kieselsäure eintrugen.

Die Abscheidung von Kieselsäure ist also die wahre Ursache der anodischen Störung. Die von der Schmelze aufgenommenen Silicate werden wegen ihrer niedrigen Zersetzungsspannung vorzugsweise vom Strom zerlegt und dabei die Anode mit einer dünnen Kieselsäurehaut umkleidet, hinter der sich, wie hinter einer Mauer, eine Gasschicht um die Kohle bildet, welche der elektrische Strom in zahllosen winzigen Lichtbögen durchsetzt.

Durch rasches Bewegen der Kohle kann manchmal die Kieselsäurehaut abgeschleudert werden; dabei verschwindet auch die isolierende Gasschicht und die regelmäßige Elektrolyse setzt wieder ein.

Wie Untersuchungen von W. Löwenstein, die noch nicht abgeschlossen sind, ergaben, lösen sich in geschmolzenem Chlorcalcium etwa 4 % Kieselsäure; Chlorstrontium nimmt weniger Kieselsäure auf und der Lösungsvorgang beansprucht hier außerordentlich viel längere Zeit. Damit wäre schließlich auch erklärt, warum beim Chlorstrontium die Verunreinigung durch Kieselsäure auf der Anodenkohle eine feste Schicht erzeugt, die sich beim Chlorcalcium nur ausnahmsweise bildet. Es kommt noch hinzu, daß das stärker alkalische Strontium silicathaltige Gefäße weit heftiger angreift.

Auf derselben Ursache, daß die Anode von Kieselsäure oder anderen schlecht leitenden und schlecht löslichen Stoffen¹⁾ überzogen wird, mögen wohl auch die Störungen beruhen, die in ähnlichen Fällen früher beobachtet wurden, ohne daß man der Erscheinung anscheinend auf den Grund ging. In einem besonders gearteten Falle, nämlich bei der Elektrolyse des Glases, stellte Warburg fest, daß der

¹⁾ Unter Umständen kann Eisenoxyd ähnliche Störungen geben.

große Abfall der Stromstärke durch die Ausbildung einer schlecht leitenden Schicht von Kieselsäure verursacht wurde, hervorgerufen durch die elektrolytische Wirkung des Stromes an der Anode¹⁾.

Charlottenburg, 22. August 1907. Elektrochemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule.

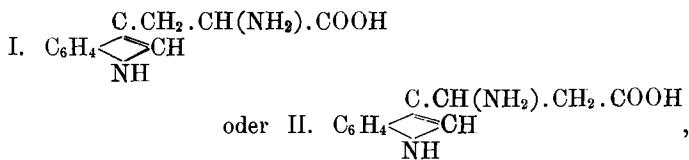
419. Alexander Ellinger und Claude Flamand:

Über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß. IV. Vorläufige Mitteilung. Synthese des racemischen Tryptophans.

{Aus dem Universitäts-Laboratorium für medizinische Chemie und experimentelle Pharmakologie zu Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 22. Juni 1907.)

Vor etwa Jahresfrist hat der Eine von uns (E.) in der dritten Mitteilung über die Konstitution der Indolgruppe im Eiweiß²⁾ kurz erwähnt, daß der sowohl durch Oxydation des Tryptophans als auch synthetisch erhaltene β -Indolaldehyd beim Schmelzen mit Hippuräsäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nach der Methode von Erlenmeyer jun.³⁾ ein Azlacton bilde. Dabei wurde der Hoffnung Ausdruck gegeben, von diesem Azlacton aus auf dem durch Erlenmeyers Arbeiten vorgezeichnetem Wege zum Tryptophan zu gelangen, für welches nach dem damaligen Stand der Untersuchung noch die beiden Formeln



diskutabel waren, die Formel I aber als die wahrscheinlichere gelten konnte. Wie der folgende kurze Bericht über unsere Versuche zeigt, hat sich unsere Erwartung bestätigt. Nur mußte von der Methodik, die Erlenmeyer zur Synthese anderer α -Aminosäuren geführt hat, in einem wesentlichen Punkte abgewichen werden.

¹⁾ Die vorliegenden Untersuchungen sind mit Hülfe von Geldmitteln ausgeführt worden, die uns von der Jubiläumsstiftung der Deutschen Industrie zur Verfügung gestellt wurden.

²⁾ Diese Berichte **39**, 2515 [1906].

³⁾ Ann. d. Chem. **275**, 3 [1893]; **307**, 138 [1899]; **337**, 265 ff. [1904].