

Das Chlorid wurde durch Kochen des Jodides mit Silberchlorid in wässriger Lösung erhalten. Es wurde in absolutem Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit absolutem Äther versetzt. Es krystallisiert so in dicken Säulen. Das Chlorid schmilzt zwischen 175—176°, zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

0.1838 g Sbst.: 0.3867 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₂₁H₂₁TeCl. Ber. C 57.80, H 4.80.

Gef. » 57.88, » 4.54.

Das Bromid wurde durch Fällung des Chlorides mit Kaliumbromid erhalten, es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Zur Krystallisation wurde es in absolutem Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit absolutem Äther versetzt. Es schmilzt zwischen 197—198°, von 193° an sintert es. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

0.1022 g Sbst.: 0.1940 g CO₂, 0.0412 g H₂O.

C₂₁H₂₁TeBr. Ber. C 52.44, H 4.37.

Gef. » 52.73, » 4.47.

Di-p-tolyl-telluretinbromid, (p-CH₃.C₆H₄)₂TeBr.CH₃.CO₂H.

4 g Bromessigsäure und 2 g Tellurid werden in 10 ccm Äther gelöst und 5 Tage stehen gelassen. Neben der Telluretinverbindung scheidet sich das Dibromid aus, welches mit kaltem Chloroform entfernt werden konnte, es gelang nicht, die Telluretinverbindung rein zu erhalten.

Der Methylester der Bromessigsäure vereinigt sich nicht mit dem o-Tolytellurid, selbst wenn man beide Substanzen längere Zeit bis zum gelinden Sieden erwärmt.

Brüssel, am 19. Oktober 1915.

**282. Fr. Fichter und Theodor Lichtenhahn:
Elektrolyse der Alkalosalze fetter Sulfo-carbonsäuren¹⁾.**

(Eingegangen am 16. Oktober 1915.)

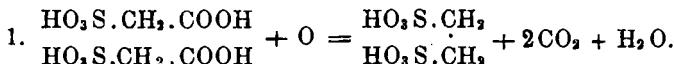
Die Alkalosalze der Essigsäure und ihrer Homologen liefern an Platinanoden bei genügend hoher Stromdichte neben Kohlendioxyd gesättigte, durch Synthese entstandene Kohlenwasserstoffe. Bei substituierten Essigsäuren verläuft je nach der Natur des Substituenten die Reaktion manchmal in ähnlichem Sinne. Es interessierte uns nun, in dieser Beziehung das Verhalten von Sulfo-carbonsäuren zu

¹⁾ Vorläuf. Mitt. Z. El. Ch. 20, 471 [1914].

prüfen, um den Einfluß der Gegenwart einer stark sauren Sulfogruppe auf den Verlauf der Reaktion kennen zu lernen.

I. Sulfo-essigsäure.

Wenn eine Synthese im Sinne der Kolbeschen Reaktion eintritt, so muß aus der Sulfo-essigsäure die Äthylen-disulfosäure entstehen:

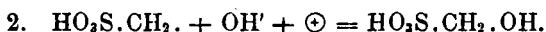


Bei der Formulierung der Reaktionen sehen wir davon ab, eine bestimmte Theorie der Kolbeschen Elektrosynthese zum Ausdruck zu bringen. Die hier angewandten Gleichungen wollen also möglichst einfach das Ergebnis der Reaktion darstellen. Die einzige Hilfsvorstellung, deren wir uns zum Zweck einer einheitlichen Formulierung bedienen, ist die Annahme der intermediären Bildung und vorübergehenden Existenz von Kohlenwasserstoffresten, die in unserem Fall eine Sulfogruppe tragen. Bei der Bildung der Äthylen-disulfosäure würden die Radikale $\text{HO}_3\text{S.CH}_2\cdot$ sich polymerisieren.

In der Tat konnten wir die Äthylen-disulfosäure mit aller Sicherheit durch Isolierung des äthylen-disulfosauren Bariums nachweisen; doch ist die Menge des synthetischen Produktes sehr klein, weil weitaus der größte Teil der Sulfo-essigsäure einer zerstörenden Oxydation anheimfällt.

Die am reichlichsten entstehenden Abbauprodukte der sulfo-essigsäuren Salze sind Kohlendioxyd und Schwefelsäure; daneben lassen sich noch in kleinerer Menge Kohlenoxyd, Äthylen, Formaldehyd, Schwefeldioxyd und Methan-disulfosäure nachweisen. Diese Nebenprodukte liefern einige Anhaltspunkte für die Beurteilung des Weges, auf dem die Hauptreaktion, die oxydative Spaltung, sich vollzieht.

Kurz nach Beginn der Elektrolyse nimmt die ursprünglich neutrale Lösung alkalische Reaktion an, weil aus der zweibasischen Sulfo-essigsäure Kohlendioxyd abgespalten wird, das als Bicarbonat gelöst bleibt und so, trotz der tatsächlichen Vermehrung der Säureäquivalente, alkalische Reaktion hervorruft. Damit ist aber die Voraussetzung geschaffen für die Reaktion von H. Hofer und M. Moest¹⁾, die Bildung von Alkoholen durch Hydroxylierung der bei der Kolbeschen Elektrosynthese abgesprengten Kohlenwasserstoffreste. Im vorliegenden Fall muß das erste Produkt die Methanol-sulfosäure sein.

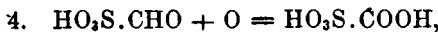


¹⁾ A. 323, 284 [1902].

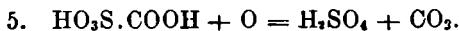
Die Methanol-sulfosäure selbst konnten wir nie nachweisen, sie wird offenbar an der Anode sofort weiter oxydiert zu der nächsten Stufe, der Methanal-sulfosäure oder Formaldehyd-sulfosäure,



dann zur Sulfo-ameisensäure,



und schließlich zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd,



Das Auftreten von Formaldehyd, von Kohlenoxyd und von Schwefeldioxyd hängt mit den Zerfallsreaktionen der Formaldehyd-sulfosäure und der Sulfoameisensäure zusammen.

Wenn am Anfang der Elektrolyse durch die auftretende alkalische Reaktion der Weg zu der am Kohlenwasserstoff-Rest oxydierten Serie von Säuren eröffnet ist, so entsteht alsbald Schwefelsäure, und die alkalische Reaktion wird schwächer und schlägt schließlich manchmal in sauer um. Damit wäre die Vorbedingung der Hofer-Moestschen Reaktion beseitigt, und man sollte nun ein erneutes Einlenken zur Kolbeschen Synthese erwarten. Allein dem stehen zwei Umstände entgegen. Die Hofer-Moestsche Reaktion stellt sich bei den Alkalisalzen der einbasischen Fettsäuren nicht nur ein, wenn die Lösung alkalisch wird, sondern auch unter dem Einfluß von Neutralsalzen der Sauerstoffsäuren, wie Natriumsulfat; Sulfate aber entstehen hier ja gerade infolge der Oxydation und reichern sich an, so daß der Verlauf der elektrolytischen Reaktion durch die eigenen Produkte in immer steigendem Maße in die Richtung des oxydativen Abbaus gedrängt wird.

Andrerseits begünstigt aber auch das Sauerwerden der Lösung die Bildung der einfachsten letzten Oxydationsstufen. Der an einer glatten Platinanode mit hoher Stromdichte entwickelte Sauerstoff ist ein außerordentlich wirksames Oxydationsmittel, das auch vor den beständigen organischen Sulfosäuren nicht Halt macht. Schon Kolbe¹⁾ hat die Trichlor-methan-sulfosäure anodisch vollständig aboxydiert; R. Tonoli²⁾ spaltete Benzol-sulfonsäure an einer Platin-anode in Phenol und Schwefelsäure; so wird auch freie Sulfessigsäure und ihre sauren Salze an der Anode heftig oxydiert unter ausschließlicher Bildung von Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Dabei entstehen keinerlei Nebenprodukte, deren Natur irgend welche Schlüsse auf den intimeren Verlauf der Oxydation in stark saurer Lösung zu-

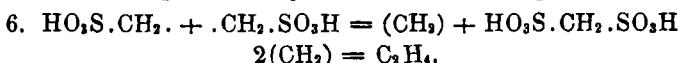
¹⁾ J. pr. 41, 138 [1847].

²⁾ Rendiconti della Soc. Chim. Ital. Fasc. II, Roma 1912.

ließe. Es ist darum nutzlos, die verschiedenen Möglichkeiten zu diskutieren; es sei nur darauf hingewiesen, daß das zwischen Carboxyl und Sulfogruppe stehende Methylen zweifellos der Oxydation leicht zugänglich ist.

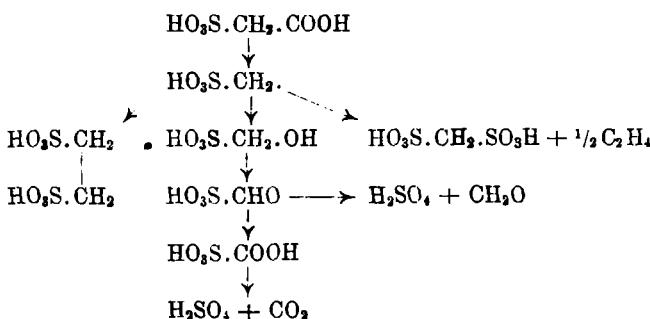
Wir haben uns nun noch mit den oben erwähnten, in geringer Menge auftretenden Stoffen Äthylen und Methan-disulfosäure zu befassen.

Das Äthylen ist ein synthetisches Produkt, das auch bei der Elektrolyse der Acetate entsteht; bei seiner Bildung müßte nicht nur das Carboxyl, sondern auch die Sulfogruppe abgespalten werden. Es ist nun denkbar, daß die Bildung der Methan-disulfosäure mit der Äthylenbildung zusammenhängt, indem die durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstandenen Reste, anstatt sich zu polymerisieren, unter Ausscheidung von Methylen mit einander reagieren:



Eine einfache Abspaltung der Sulfogruppe vom Kohlenwasserstoff-Rest analog der Kolbeschen Äthansynthese ist nicht anzunehmen, denn methan-sulfosaures Kalium läßt auch unter den günstigsten Bedingungen nicht eine Spur Äthan entstehen, sondern gibt neben Kohlendioxyd und Schwefelsäure nur etwas Formaldehyd.

Der Verlauf der anodischen Vorgänge in der konzentrierten Lösung eines Alkalialzes der Sulfo-essigsäure läßt sich in folgender schematischer Übersicht zusammenfassen:

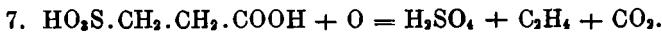


2. Sulfo-propionsäure.

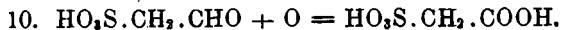
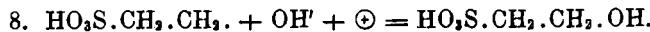
Während die Äthan-Ausbeute aus Acetaten bei der Kolbeschen Elektrosynthese über 90 % gesteigert werden kann, bleibt die analoge Butanbildung bei der Elektrolyse der Propionate in sehr bescheidenen Grenzen indem als Hauptprodukt Äthylen auftritt¹⁾. Ganz analog ver-

¹⁾ Übersicht bei A. Moser, Elektrolytische Prozesse der organischen Chemie, Halle 1910, S. 30.

halten sich die sulfo-propionsäuren Salze; Butan-disulfosäure wurde nicht beobachtet, das wichtigste Produkt der Elektrolyse ist auch hier Äthylen, dessen Bildung bis zu 45 % der Strommenge beansprucht:



Durch diesen Prozeß kann die Reaktion der Lösung gegen Lackmus nicht beeinflußt werden. Aber man beobachtet genau wie bei den sulfo-essigsäuren Salzen im Anfang der Elektrolyse das Auftreten alkalischer Reaktion, die kurze Zeit zu-, dann aber wieder abnimmt und schließlich in sauer umschlägt. Es muß also zunächst ein Vorgang sich abspielen, bei welchem Kohlendioxyd abgespalten wird, ohne daß gleichzeitig Schwefelsäure auftritt. Neben Äthylen, Kohlendioxyd und Schwefelsäure wurden nun noch folgende Stoffe gefunden oder beim Kochen der angesäuerten Lösung ausgetrieben: Kohlenoxyd, Formaldehyd, Schwefeldioxyd, Essigsäure. Das sind großenteils dieselben Stoffe, wie die aus den Sulfo-acetaten erhaltenen. Wenn wir die Reaktion von Hofer-Moest annehmen, so läßt sich die anfängliche Zunahme der Alkalinität mit der intermediären Bildung von Sulfoessigsäure folgendermaßen vereinigen¹⁾:



Der weitere Verlauf der Reaktion wäre dann wie im ersten Abschnitt anzunehmen. Auf diese Weise erklärt sich aber noch nicht die Entstehung der Essigsäure; auch ist die Reaktion (8) kaum zulässig für die Erklärung des Verlaufs der Elektrolyse in angesäuertter Lösung. Da nämlich Zimmermann²⁾ gefunden hatte, daß eine mit Propionsäure angesäuerte Lösung von Natrium-propionat eine bessere Ausbeute an Butan liefert, als eine neutrale, so untersuchten wir das Verhalten einer mit Sulfo-propionsäure angesäuerten Lösung von sulfo-propionsaurem Ammonium an der Anode. Auch hier erhielten wir Äthylen, dagegen konnten wir so wenig als bei der ursprünglich neutralen Lösung die gesuchte Butan-disulfosäure auffinden. Dagegen entstanden, wie oben, Sulfoessigsäure und Essigsäure, außerdem Acetaldehyd und die bekannten Hauptprodukte Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Die Mannigfaltigkeit wird verständlicher, wenn man berücksichtigt, daß die Molekel der Sulfo-propionsäure durch Oxydation an

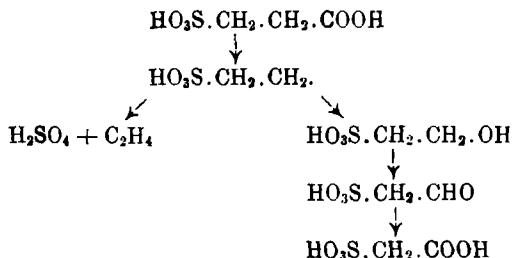
¹⁾ Die elektrolytische Oxydation von Isaethionsäure zu Sulfo-essigsäure hat Walter Wenk, Dissert. Basel 1912, S. 17, beschrieben.

²⁾ Dissert. Gießen 1899, S. 11.

den zwei Methylengruppen angegriffen und dadurch in zwei voraussichtlich sehr reaktionsfähige Ketonsäuren:

$\text{HO}_3\text{S.CO.CH}_2.\text{COOH}$ und $\text{HO}_3\text{S.CH}_2.\text{CO.COOH}$, verwandelt werden kann, deren weiterer Zerfall vermutlich die verschiedenen Stoffe liefert.

Das Verhalten der Sulfo-propionsäure ist unter Weglassung des Nebensächlichen in einer schematischen Übersicht zusammengefaßt:



3. Methan-disulfosäure.

Nur der Gegenwart der an einen aliphatischen Kohlenwasserstoff-Rest gebundenen Carboxylgruppe verdanken die beiden untersuchten Sulfo-carbonsäuren das besondere, dem der einbasischen Fettsäuren ähnliche Verhalten bei der Elektrolyse. Wie schon oben gelegentlich bemerkt, erleidet beispielsweise die Methan-sulfosäure nur einen ganz regelmäßigen oxydierenden Abbau, ohne die geringste Andeutung einer synthetischen Reaktion. Wir haben auch die Methan-disulfosäure und ihre Salze auf ihr anodisches Verhalten untersucht, im Hinblick auf die Möglichkeit einer Persäurebildung. Doch zeigte sich lediglich eine energische Oxydation zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Bekanntlich wird Methan-disulfosäure durch Salpetersäure oder durch Chlor nicht angegriffen. Die heftigere Aktion des anodischen Sauerstoffs geht aber in diesem Falle wie in vielen anderen¹⁾ parallel mit der Wirkung des Hydroperoxyds, das in 30-prozentiger Lösung Methan-disulfosäure ebenfalls zu Kohlendioxyd und Schwefelsäure oxydiert.

Experimentelles.

1. Elektrolyse des neutralen sulfo-essigsauren Kaliums.

Ein kurzes Reagensglas mit seitlich angesetztem Gasableitungsrohr trägt im Gummistopfen eine Platindraht-Anode und den Stiel einer Platinblech-Kathode, und steht zur Abkühlung in einer Eis-Koch-

¹⁾ Fr. Fichter und Robert Stocker, B. 47, 2008 [1914].

salz-Mischung. In diesem einfachen Apparat wurde eine fünffach-normale Lösung von Kalium-sulfo-acetat mit einer Anodenstromdichte von 2 Amp./qcm ohne Diaphragma elektrolysiert, wobei die Strommenge mit Hilfe eines Oettelschen Kupfer-Coulombeters bestimmt wurde. Die entwickelten Gase wurden nach Verdrängung der Luft in einer Vorperiode durch einen beidseitig durch Calciumchloridröhren geschützten Kaliapparat geleitet und so von Kohlendioxyd befreit; der Rest der Gase wurde über Wasser aufgefangen und analysiert. Nach Beendigung des Versuchs war die Lösung infolge Bicarbonatbildung alkalisch geworden; sie wurde mit überschüssiger *n*-Salzsäure versetzt, das entweichende Kohlendioxyd im Bunse'schen Apparat ausgekocht und so bestimmt, und die rückständige Lösung mit Lauge zurücktitriert, wodurch sich die Alkalinität ergab. Zuletzt wurden die vorhandenen Sulfate gravimetrisch bestimmt.

So ergaben sich bei einer Strommenge von 45.8 Ampere-Minuten:

0.3267 g H ₂ SO ₄	} aus der Gas-analyse berechnet.
0.3197 » CO ₂	
0.0106 » CO	
0.0066 » C ₂ H ₄	

0.0108 » unausgenützter O₂,

Die Alkalinität entsprach 2.6 com *n*-Alkali. Das Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure, das bei völliger Oxydation der Sulfoessigsäure 1:2 sein müßte, ergibt sich zu 3.33:7.26 Millimol oder zu 1:2.18; dies beweist, daß relativ mehr Kohlendioxyd entwickelt wird, oder daß sich Reaktionen abspielen, bei denen wohl Kohlendioxyd, nicht aber Schwefelsäure abgespalten wird.

Die Zahlen sind allerdings mit einer gewissen Vorsicht zu benutzen. Infolge der Schwerlöslichkeit des Barium-sulfo-acetats ist nämlich der Niederschlag von Bariumsulfat trotz der Anwendung stark saurer Lösungen gewöhnlich etwas zu schwer, das Mehr kann bis zu 6% betragen. Außerdem hängt es sehr von der Dauer des Erhitzens in saurer Lösung bei der Fällung ab, ob die aus dem Elektrolyten freigemachte Formaldehyd-sulfosäure zu einem größeren oder kleineren Betrage in Formaldehyd und Schwefelsäure zerfällt und dadurch die Menge der durch Elektrolyse entstandenen Schwefelsäure vermehrt wird.

Die in 45.8 Ampere-Minuten gebildeten 0.3267 g Schwefelsäure entsprechen 94.1% der bei völliger Oxydation nach

11. HO₃S.CH₃.COOH + 4O + 8 Farad = H₂SO₄ + 2CO₂ + H₂O möglichen Menge (0.3487 g). Wenn auch diese Zahl etwas zu hoch ist, da der frei entweichende Sauerstoff 4.6% der Stromarbeit ausmacht, und somit nur 1.3% des Stromes zu anderen Vorgängen ausgenützt worden wären, so gibt sie doch einen guten Begriff von dem Vorwiegen der zerstörenden Oxydation bei der Elektrolyse der Sulfo-acetate. Die erhaltene Kohlendioxydmenge überschreitet die bei völliger Oxydation mit 45.8 Ampere-Minuten mögliche

Zahl 0.3131 um 2%; das kommt davon her, daß bei der Kolbeschen Reaktion dieselbe Strommenge einen viermal größeren Betrag an Kohlendioxyd entwickelt. Der Menge des Kohlendioxyds ist eigentlich noch das Kohlenoxyd zuzurechnen, da auch es durch Aboxydation des organischen Teiles der Molekel entsteht. Da einstweilen nicht durch quantitative Analyse ermittelt werden kann, ein wie großer Stromanteil für die Kolbesche Elektrosynthese oder für die Hofer-Moestsche Oxydation verbraucht wird, so ist eine einwandfreie elektrochemische Bilanzierung der Versuche nicht durchführbar.

Neben den quantitativ gemessenen Stoffen lassen sich, besonders leicht beim Kochen der angesäuerten Lösung des Elektrolyten, noch nachweisen schweflige Säure und Formaldehyd; sie entstammen den Abbauprodukten der Hofer-Moestschen Reaktion nach (2), (3), (4) und (5), die als Sulfosäuren vorliegen, und die eine ganz erhebliche Reduktionskraft des Elektrolyten bedingen, was sich durch die Fällung von Quecksilber aus Nessler's Reagens¹⁾, durch den Verbrauch von Permanganat, und durch die Fällung von Mercurochlorid aus Mercurichlorid äußert. Die reduzierenden Stoffe entstehen nicht an der Kathode, denn die Wasserstoffentwicklung stimmt genau mit der coulombmetrisch gemessenen Strommenge überein.

Wie bei den Kolbeschen Elektrosynthesen, so wirkt auch hier die Steigerung der Konzentration der Lösung günstig, es äußert sich dies in einer Steigerung des Verhältnisses Kohlendioxyd zu Schwefelsäure für je eine Ampere-Stunde.

Konz. in Val/Liter ²⁾	Anodenstrom-dichte in Amp./qcm	CO ₂ g	H ₂ SO ₄ g	auf ein Millimol H ₂ SO ₄ kommen Millimole CO ₂
4	2	0.3540	0.4304	1.83
5	2	0.4188	0.4280	2.18
9	1.5	0.4247	0.3824	2.47
Maximal bei völliger Oxydation		0.4102	0.4572	2.0
Maximal bei Reaktion nach Kolbe		1.641	—	—

2. Elektrolyse des neutralen sulfo-essigsauren Ammoniums.

Die quantitativen, am Kalium-sulfo-acetat ausgeführten Bestimmungen deuteten wohl auf eine Kolbesche Elektrosynthese hin, aber die Isolierung des synthetischen Produktes aus dem Gemisch der verschiedenen Kaliumsalze war unmöglich. Um dieses Ziel zu erreichen, verwendeten wir das Ammoniumsalz der Sulfo-essigsäure, denn aus ihm konnten nach beendeter Elektrolyse durch Kochen mit Bariumhydroxyd die typisch krystallisierenden Bariumsalze unter gleichzeitiger

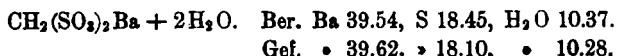
¹⁾ E. Rupp, B. 39, 3702 [1906].

²⁾ Abkürzung »Val« siehe Ch. Z. 37, 1299 [1913].

Wegschaffung des Sulfats dargestellt werden. Das Ammoniumsulfo-acetat bietet als weitere Vorteile die große Löslichkeit und die Schwäche der Base. Sobald nämlich die Lösung in der ersten Periode der Elektrolyse alkalisch wird und dadurch die Hofer-Moestsche Reaktion in Gang kommt, verflüchtigt sich Ammoniak, und da außerdem infolge der Massenwirkung der Ammonium-Ionen der Dissoziationsgrad des freien Ammoniumhydroxyds sehr niedrig bleibt, so ist der Hydroxylion-Gehalt der Lösung unbedeutend. Die bald nach Beginn eintretende Alkalinität der Lösung weist darauf hin, daß nur in der ersten Periode eine Reaktion nach Kolbe günstige Bedingungen findet; darum wurden die einzelnen Versuche nur kurze Zeit betrieben.

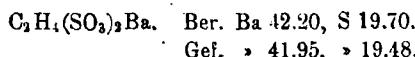
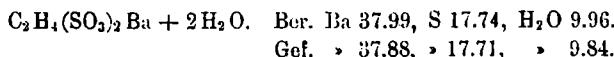
35 Portionen von je 10 ccm einer 7.5*n*-Ammonium-sulfo-acetatlösung (im ganzen 210 g festem Salz entsprechend) wurden mit je 2 Ampere-Stunden elektrolysiert; als Elektroden dienten zwei von kaltem Wasser durchflossene Platin-U-Röhren, deren engere (2 mm Durchmesser) als Anode eine Stromdichte von 2 Amp./qcm aufwies. Die Kühlung des Elektrolyten wurde dadurch vervollständigt, daß das 8 cm lange und 25 mm weite Glasgefäß in eine Eis-Kochsalz-Mischung tauchte.

Die Lösung wurde nach Beendigung der Elektrolyse mit Schwefelsäure angesäuert und zur Zerstörung der Formaldehyd-sulfosäure so lange gekocht, als noch Formaldehyd entwich, was viele Stunden beansprucht. Aus der stark konzentrierten Lösung schied sich beim Erkalten eine im wesentlichen aus Ammoniumsulfat bestehende Krystallmasse aus. Diese Portion wurde zur Entfernung des Ammoniaks mit überschüssigem Bariumhydroxyd gekocht, dann mit Kohlendioxyd behandelt und filtriert. Aus dem stark eingeengten Filtrat schied sich eine kleine Menge methan-disulfosaures Barium aus, das durch seine typische Krystallform (siehe unten) leicht erkannt wird.



Die Hauptmenge des Materials steckt in der Mutterlauge von den freiwillig auskrystallisierenden Salzen, welche ebenfalls mit Bariumhydroxyd-Überschuß von Ammoniak befreit wurde; mit dem Bariumsulfat fiel dabei auch der größte Teil des in kaltem Wasser schwer löslichen sulfo-essigsäuren Bariums aus. Die Lösung enthielt nun noch die Bariumsalze der Sulfo-essigsäure und der Äthylen-disulfosäure, und ein leicht lösliches Gemisch verschiedener Salze (der Methanol-sulfosäure und der Formaldehyd-sulfosäure?), unter denen auch Bariumnitrat (durch Oxydation des Ammoniaks entstanden)

nachgewiesen wurde. Durch vieles Umkristallisieren und Auslesen gelang es schließlich, das Äthylen-disulfosäure Barium rein zu isolieren. Es kristallisiert je nach den Bedingungen sowohl mit zwei Molekülen Krystallwasser als auch wasserfrei¹⁾; beide Formen wurden nach Willkür erhalten und mit auf anderem Wege dargestellten Präparaten verglichen.



Bei den Schwefelbestimmungen kann man nicht nach Carius verfahren, weil die Oxydation auch bei tagelangem Erhitzen unvollständig bleibt. Die Zerstörung des Bariumsalzes gelingt glatt nach der Methode von Pringsheim²⁾ unter Zuhilfenahme von Zucker, doch ist das dabei zur Hälfte direkt erhaltene Bariumsulfat gewöhnlich durch Kohle verunreinigt, so daß, um richtige Zahlen zu bekommen, das Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure unerlässlich ist.

Die große Widerstandsfähigkeit der Äthylen-disulfosäure gegen Oxydation kommt auch bei der elektrosynthetischen Darstellung zur Geltung. Denn wenn die Äthylendisulfosäure an der Anode wieder zerstört würde, so könnte sie überhaupt nicht nachgewiesen werden. In der Tat ergab ein direkter Versuch mit Äthylen-disulfosäure an glatter Platinanode mit hoher Stromdichte die Entwicklung ozonisierten Sauerstoffs als Beweis des hohen erreichten Potentials, aber die Bildung von Schwefelsäure war nur unbedeutend. Solange die viel leichter oxydierbare Sulfo-essigsäure in erheblicher Konzentration im Elektrolyten vorhanden ist, wird die Äthylen-disulfosäure sicher nicht angegriffen.

Die Ausbeute an äthylen-disulfosaurem Barium betrug in diesem Versuch schätzungsweise 4 g, was einer Stromausbeute von 1 % gleichkommt.

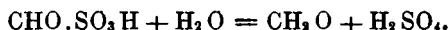
3. Formaldehyd-sulfosäure (?).

Kocht man die angesäuerte elektrolysierte Lösung sulfo-essigsaurer Salze, so entweicht, wie schon erwähnt, Formaldehyd. Gleichzeitig tritt Schwefelsäure auf, denn wenn man vorher in kalter Lösung die vorhandenen Sulfate mit Bariumchlorid gefällt hat, so bildet sich beim Kochen der salzauren Lösung, während Formaldehyd entweicht, von neuem ein Niederschlag von Bariumsulfat, der nicht aus Persulfat

¹⁾ J. Guareschi, G. 9, 88 [1879]; A. Monari, B. 18, 1350 [1885].

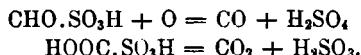
²⁾ B. 41, 4267 [1908].

stammt, was durch vorgängige Untersuchung leicht festgestellt werden kann. Diese Beobachtungen erklären sich ungezwungen durch die Annahme einer Spaltung der hypothetischen Formaldehyd-sulfosäure¹⁾ nach:



Der Formaldehyd kann eine Sulfosäure mit unmittelbarer Nachbarschaft von Sulfogruppe und Aldehydfunktion liefern, aber diese Kombination ist sehr labil.

Während der Elektrolyse entweicht Kohlenoxyd und beim Kochen des angesäuerten Elektrolyten Schwefeldioxyd: ihre Bildung lässt sich unter Zuhilfenahme von Formaldehyd-sulfosäure und Sulfo-amcisensäure verstehen:



Das gleichzeitige Entweichen von Formaldehyd und Schwefeldioxyd könnte auch auf die Gegenwart von formaldehyd-schwefliger Säure, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, zurückgeführt werden, aber die Bildung von Formaldehyd und von schwefliger Säure im Verlauf der elektrolytischen Oxydation wird durch letztere Annahme nicht erklärt. Schweflige Säure ist nicht als solche im Elektrolyten enthalten, sondern wird erst nach und nach aus der angesäuerten Lösung frei.

4. Elektrolyse der freien Sulfo-essigsäure.

Wäßrige Lösungen freier Sulfo-essigsäure wurden an einer wassergekühlten Platinrohr-Anode in einer Tonzelle oxydiert; der Kathodenraum wurde durch eine Bleirohr-Kathode ebenfalls gekühlt. So gelang es, bei einer Anodenstromdichte von 0.7 Amp./qcm eine Temperatur von 13° aufrecht zu erhalten. An der Anode entwich Kohlendioxyd und unausgenützter, teilweise ozonisierter Sauerstoff; in der Lösung fand sich Schwefelsäure und etwas Überschwefelsäure. Das Verhältnis von Kohlensäure zu Schwefelsäure war niedriger als der Gleichung (11) entspricht, doch konnten keine Nebenprodukte aufgefunden werden.

Konz. Val/Liter	Ampere- Minuten	CO_2 Millimol ber. gef.	H_2SO_4 Millimol ber. gef.	$\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$
1.5	97	15.0 4.5	7.5 2.75	1.64 : 1
3.0	67	10.4 4.36	5.2 2.49	1.75 : 1

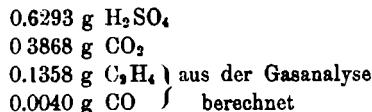
Die Stromausnützung wächst mit steigender Konzentration und beträgt bei 3n-Lösung 48% der Strommenge.

¹⁾ Ihr chloriertes Analogon ist die Dichlor-methan-sulfosäure von Kolbe, A. 54, 164 [1845].

Die Oxydation durch 30-prozentiges Hydroperoxyd verläuft etwas träger, aber ebenfalls unter ausschließlicher Bildung von Kohlendioxyd und Schwefelsäure.

5. Elektrolyse des neutralen sulfo-propionsauren Kaliums.

Im gleichen Apparat wie bei der Untersuchung des sulfo-essigsauren Kaliums wurde eine sechsfach-normale Lösung von sulfo-propionsaurem Kalium bei einer Anoden-Stromdichte von 2 Amp./qcm elektrolysiert, wobei die Temperatur bis 30° stieg. Mit einer Strommenge von 35 Ampere-Minuten entstanden:



und eine Alkalinität entsprechend 1.3 ccm *n*-Alkali. Das Äthylen wurde bei anderen, länger fortgesetzten Versuchen durch Überführung in Äthylenbromid identifiziert.

Den 0.1358 g Äthylen entsprechen nach Gleichung (7) 0.4753 g H₂SO₄, 0.2134 g CO₂ und 15.6 Ampere-Minuten; die Stromausbeute bei der Äthylenbildung beläuft sich somit auf 44.6%. Der Rest von 0.1540 g H₂SO₄, 0.1734 g CO₂ und 19.4 Ampere-Minuten entfällt auf andere Oxydationsreaktionen. Daß dabei nicht glatt auf Schwefelsäure und Kohlendioxyd entstehen, beweist das Molekularverhältnis CO₂:H₂SO₄ = 2.51 : 1, statt 3 : 1 bei vollständiger Oxydation.

Die Alkalinität nimmt bei längerer Dauer der Elektrolyse wieder ab und schlägt schließlich ins Gegenteil um; bei unter sonst gleichen Verhältnissen angestellten Parallelversuchen ergaben 48 Ampere-Minuten nur noch 0.84 ccm *n*-Alkali, und 84 Ampere-Minuten saure Reaktion.

Qualitativ wurde bei Aufarbeitung des Elektrolyten nachgewiesen Essigsäure (durch Destillieren der angesäuerten Lösung und Darstellung des Silbersalzes aus dem Destillat); die Lösung zeigte ferner reduzierende Eigenschaften und ließ beim Kochen Formaldehyd, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure entstehen, genau wie bei den Sulfo-acetaten¹⁾.

Die Elektrolyse neutraler Lösungen von sulfo-propionsaurer Ammonium lieferte dieselben Ergebnisse. Beim Aufarbeiten der

¹⁾ Im alkalischen Elektrolyten und in der Lauge des zum Auffangen von CO₂ dienenden Kaliapparates wurde gelegentlich eine Gelbfärbung (Diacetyl?) beobachtet.

Lösung nach Überführung in die Bariumsalze konnten keine Anzeichen der Gegenwart von Butan-disulfosäure erkannt werden.

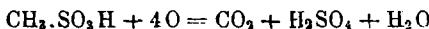
6. Elektrolyse des sulfo-propionsauren Ammoniums in sulfo-propionsaurer Lösung.

Eine 5.5*n*-Ammonium-sulfo-propionat-Lösung wurde mit soviel freier Sulfo-propionsäure versetzt, daß sie in Beziehung auf das Anion ' $O_3S.CH_2.CH_2.COO'$ 7.5-normal, und gleichzeitig in Beziehung auf das H'-Ion 2-normal war, und mit einer Anoden-Stromdichte von 2 Amp./qcm bei 20—25° in 7 Portionen mit insgesamt 25 Ampere-Stunden elektrolysiert, wobei die Gase nicht aufgefangen wurden. Die erhaltene Lösung zeigte eine Zunahme des Säuretiters; sie besaß oxydierende Eigenschaften infolge eines Gehaltes von Persulfat, und gleichzeitig schwache Reduktionswirkungen. Nach dem Fällen der Sulfate mit Bariumchlorid wurde das Filtrat unter Salzsäurezusatz gekocht, wobei Acetaldehyd und Essigsäure neben kleinen Mengen Formaldehyd (und einer weiteren riechenden Substanz) übergingen. Die Hauptmenge des Elektrolyten wurde in die Bariumsalze übergeführt, bei deren fraktionierter Krystallisation zuletzt Barium-sulfo-acetat auftat und krystallographisch identifiziert wurde. Irgend ein Anhaltspunkt für das Vorhandensein der Butan-disulfosäure wurde auch hier nicht gefunden.

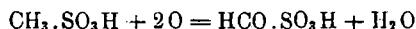
7. Elektrolyse des methan-sulfosauren Kaliums.

Eine 6*n*-Lösung von methan-sulfosaurem Kalium wurde mit einer Anoden-Stromdichte von 2 Amp./qcm (Platinendraht-Anode) mit 52.5 Ampere-Minuten oxydiert. Das Anodengas enthielt nur Koblen dioxyd, keinen Kohlenwasserstoff und kein Kohlenoxyd; im Elektrolyten fand sich Sulfat neben einer kleinen Menge Persulfat, und beim Kochen der stark sauer gewordenen Lösung entwich Formaldehyd.

Die quantitativen Bestimmungen ergaben 0.3404 g H_2SO_4 und 0.1023 g CO_2 , somit ein Molekular-Verhältnis 1 : 0.669. Nach der Gleichung für die totale Oxydation:



müßte das Verhältnis 1 : 1 betragen: ein Teil des Oxydationsproduktes war demnach im Elektrolyten als Formaldehyd-sulfosäure enthalten, und die daraus beim Kochen abgespaltene Schwefelsäure steckt in der Gesamtmenge des gewogenen Bariumsulfats. Demnach entspricht die vorhandene, nach der Gleichung:

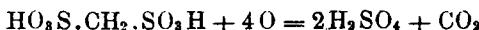


entstandene Formaldehyd-sulfosäure 14.1% der Strommenge, während 56.7%

derselben auf totale Oxydation entfallen, und 29.2% zur Sauerstoffentwicklung und Persulfatbildung verbraucht wurden.

8. Elektrolyse der Methan-disulfosäure und ihrer Salze.

Weder bei der Elektrolyse der freien Methan-disulfosäure in 10-fachnormaler und in verdünnterer Lösung, noch bei Verwendung des sauren methan-disulfosauren Kaliums in doppeltnormaler Lösung, oder des methan-disulfosauren Ammoniums bei Gegenwart von Ammoniak wurde etwas anderes erhalten als Kohlendioxyd und Schwefelsäure; in den sauren Lösungen traten außerdem Ozon und Perschwefelsäure auf. Nach der Oxydationsgleichung:



nimmt die Acidität der Lösung stark zu; aber auch eine durch überschüssige Natronlauge alkalisch erhaltene Lösung des Natriumsalzes erlitt die gleiche Oxydation.

In verdünnterer Lösung, wo die Stromausnützung gering ist, läßt sich der Einfluß der Stromstärke an der Anode sehr gut verfolgen.

0.28-normale Lösung von Methan-disulfosäure bei 17° an glatter Platinanode:

Stromdichte Amp./qcm	BaSO ₄ in 60 Amp.-Min.	Stromausbeute %
	g	
0.5	0.0805	3.77
0.8	0.2781	13.20
1.2	0.4190	19.45
1.6	0.5223	23.95

Die Stromausnützung wächst mit steigender Stromdichte.

Die oxydative Spaltung der Methan-disulfosäure kann genau in derselben Richtung auch erzielt werden durch die Einwirkung 30-prozentigen Hydroperoxyds.

9. Eine neue Krystallform des methan-disulfosauren Bariums.

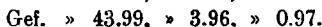
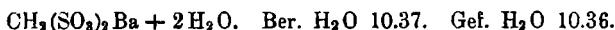
Durch Zufall fanden wir bei der Bestimmung des Sulfatgehaltes der elektrolysierten Methan-disulfosäure-Lösungen, daß das schwerlösliche Bariumsalz der Methan-disulfosäure, das nach Liebig¹⁾, Strecker²⁾ und Zirngiebl³⁾ in sehr dünnen, rhombischen Tafeln krystallisiert, aus sauren Lösungen in Form sehr charakteristischer, zentimeterlanger, konzentrisch gruppieter wasserheller Nadeln herauskommt. Schon ein Tropfen doppelt-normaler Salzsäure schafft die Vorbedingung zum Auftreten der Nadeln, die

¹⁾ A. 13, 35 [1835]. ²⁾ A. 100, 200 [1856].

³⁾ Z. Kr. 36, 141 [1902].

aber nur aus verdünnten Lösungen bei niedriger Temperatur anschießen, oft neben den altbekannten Täfelchen. Die Habitusverschiedenheit ist so groß, daß man glauben könnte, ein durchaus neues Salz vor sich zu haben. Versetzt man die Lösung vor der Krystallisation mit 2 Tropfen doppeltnormaler Natronlauge, so entstehen wieder ausschließlich die tafelförmigen Krystalle.

Bei der Analyse weisen die Nadeln genau dieselbe Zusammensetzung auf wie die Tafeln.



Die krystallographische Untersuchung¹⁾ der nadelförmigen Krystalle ergab, daß sie demselben System angehören und dasselbe Achsenverhältnis aufweisen wie die Tafeln. Während aber bei jenen die stark ausgebildete Basis {001}, die Pyramide {111} und das ganz klein ausgebildete Makropinakoid {100} auftreten, beobachtet man an den Nadeln ein Brachyprisma {120} und das ebensogut ausgebildete Makropinakoid {100}; Endflächen fehlen.

Die Kenntnis der neuen Form ist für die Identifizierung der Methan-disulfosäure wichtig.

Basel, Anorg. Abteilung der Chemischen Anstalt, September 1915.

283. Fritz Sommer und Heinrich Pincas:
Über zwei analytisch wichtige Reaktionen der Stickstoff-
wasserstoffsäure.

(Eingegangen am 29. September 1915.)

A. Die Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure durch Cerisalze.

Bis vor wenigen Jahren wurde zur analytischen Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure entweder die Flüchtigkeit der Säure oder die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes nutzbar gemacht. Nach den ersten Angaben von Th. Curtius haben West²⁾, Dennis³⁾, Dennis und Doan⁴⁾, Dennis und Isham⁵⁾ und Thiele⁶⁾ diese Methoden weiterhin durchgearbeitet.

Der naheliegende Gedanke, auf gasanalytischem Wege Lösungen von Azoimid durch Messung des latenten Stickstoffs zu bestimmen,

¹⁾ bei der wir uns der Beihilfe der HHrn. Prof. H. Preiswerk und stud. phil. W. Grenouillet erfreuten.

²⁾ Soc. 77, 705.

³⁾ Am. Soc. 18, 947.

⁴⁾ Am. Soc. 18, 970.

⁵⁾ Am. Soc. 19, 1.

⁶⁾ B. 41, 2806 [1908].