Elektrolysen und Elektrosynthesen;

von

E. Drechsel.

Vor drei Jahren habe ich in einer Abhandlung: „über die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus“¹⁾ den Nachweis geführt, dass durch rasch hintereinander erfolgende Oxydation und Reduction (bewirkt durch Elektrolyse mit Wechselströmen) dem carbaminsauren Ammon in wässriger Lösung die Elemente des Wassers entzogen werden, wobei Harnstoff entsteht. Gleichzeitig beobachtete ich, dass unter diesen Umständen die Platinelektroden unter Bildung verschiedener Platinbasen stark angegriffen werden, von denen die eine, von Gerdes²⁾ später in meinem Laboratorium genauer untersucht, sich durch ihre grosse Aehnlichkeit mit Baryt auszeichnet. Im Anschluss an diese Untersuchungen habe ich seitdem weitere Versuche angestellt, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

I. Elektrolysen mit Wechselströmen unter Anwendung von Elektroden aus verschiedenen Metallen.

Die von mir benutzten Ströme wurden, wo nichts anderes bemerkt ist, von einer Siemens'schen Wechselstrommaschine (Modell W₃), gespeist durch eine Lichtmaschine (Modell D₅), geliefert; erstere machte in der Sekunde 7 bis 8 Umdrehungen, und da auf jede 8 Polwechsel kamen, so wurde in jeder Sekunde die Stromrichtung ca. 60 Mal gewechselt. Als Motor diente eine dreipferdige Gasmaschine.

1) Platin. Bei Anwendung grosser Platinelektroden (sechs grosse Bleche — 10×6 Cm. — zu je drei miteinander verbunden und in dieser Weise einander gegenüber gestellt:) wurde nur schwache Gasentwicklung beobachtet, welche nach einiger Zeit fast ganz aufhörte, gleichgültig ob

¹⁾ Dies. Journ. [2] 22, 476.

²⁾ Das. [2] 26, 257.

230 Drechsel: Elektrolysen und Elektrosynthesen.

dieselben in verdünnter Schwefelsäure oder in concentrirter oder verdünnter Pottaschelösung standen. Wurden dagegen dicke Platindrähte in verdünnter Schwefelsäure benutzt, so fand an jedem Pole stürmische Entwicklung stark ozonhaltigen Knallgases statt. Richtet man den Zersetzungsapparat so ein, dass die Poldrähte von unten verschiebbar¹⁾ in denselben eintreten, und verkleinert man die wirksame Polfläche durch allmähliches Herausziehen derselben, so treten plötzlich prächtige Feuererscheinungen ein, welche jede Elektrode gleichsam mit einer feurigen Hülle umgeben. Lässt man den einen Poldraht lang, so treten die Explosionen nur an dem kurzen auf; schliesst man den Strom nur einen Augenblick, so bemerkt man auch an kurzen Elektroden nur Gasentwicklung, keine Lichterscheinung, welche letztere aber unfehlbar sich zeigt, wenn der Strom nur etwas länger dauert. Dieser Versuch ist nicht ganz leicht anzustellen; am besten gelingt derselbe, wenn man einen Leitungsdraht zerschneidet, das eine Ende mit einem an der Wand befestigten starken Metallstück gut verbindet und letzteres mit dem anderen Ende möglichst rasch streift, etwa wie beim Funkenschlagen den Stein mit dem Stahle. Bei sehr raschem Schlage wird man dann keinen Lichtblitz an den Elektroden sondern nur Gasentwicklung bemerken; wie rasch man aber schlagen muss, geht daraus hervor, dass man stets eine Feuererscheinung erhält, wenn man den Strom durch möglichst rasches und kurzes Aufstossen und Wegheben des beweglichen Drahtes schliesst und öffnet. Sind im letzteren Falle beide Electroden kurz, so zeigt sich trotzdem die Lichterscheinung meist nur an der einen. Bezüglich der Erklärung der beschriebenen Erscheinungen war ich lange Zeit im Unklaren, bis ich vor Kurzem fand, dass man dieselben auch mittelst gleichgerichteter Ströme hervorbringen kann, und zwar beliebig an dem einen oder anderen Pole. Hieraus lässt sich schliessen, dass die Feuererscheinung nichts

¹⁾ Diese Anordnung ist deshalb vorzuziehen, weil, wenn die Drähte von oben in die Flüssigkeit eintauchen, die letztere mit grosser Gewalt nach allen Seiten umhergeschleudert wird.

anderes ist, als der gewöhnliche Oeffnungsfunke, der stets dann auftritt, wenn die (discontinuirlichen und immer wachsenden und wieder abnehmenden) Ströme so stark geworden sind, dass das entwickelte Gas momentan die leitende Flüssigkeit von dem kurzen Pole vollständig weghebt, und auf diese Weise die Oeffnung des Stromes unter Auftreten eines Funkens innerhalb der Flüssigkeit bewirkt, wobei natürlich das etwa vorhandene Knallgas entzündet wird.

Setzt man diese Versuche längere Zeit fort, so trübt sich allmählich die Flüssigkeit und bei ruhigem Stehen setzt sich im Laufe einiger Stunden oder Tage ein feines schwarzes Pulver in geringer Menge ab, unzweifelhaft Platinmohr, da die Elektroden deutlich angegriffen sind. In grosser Menge wird aber der Platinmohr erzeugt, wenn man mässig grosse Platinbleche (von ca. 6 Qcm. Oberfläche) in eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali eintaucht und nun die Wechselströme hindurchgehen lässt; hat man die Grösse der Platten gut getroffen, so wird die Flüssigkeit in wenigen Minuten unter starker Gasentwicklung fast so schwarz und undurchsichtig wie Tinte, und der gesammelte und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag zeigt die Eigenschaften des Platinmohrs. Die Wirkung des Alkalis besteht höchst wahrscheinlich darin, dass ein Theil des Platins zunächst oxydirt und gelöst, dann aber sofort wieder reducirt und ausgeschieden wird.

2) Palladium. Versuche, unter Anwendung von Palladiumblechen als Elektroden und von carbaminsaurem Ammon als Elektrolyten Palladiumbasen zu erhalten, schlugen fehl, anscheinend wegen der allzugrossen Verwandtschaft dieses Metalls zum Wasserstoff; die Flüssigkeit enthielt selbst nach längerer Dauer des Versuchs kaum eine Spur Palladium gelöst. (Dieser Versuch wurde mit einer Batterie von 6—8 Grove'schen Elementen und einer selbstthätigen Wippe angestellt.)

3) Kupfer. Elektroden aus diesem Metalle zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie solche aus Platin; wendet man grosse Platten in verdünnter Sodalösung oder Schwefelsäure an, so wird höchstens zu Anfang eine Spur Gas

232 Drechsel: Elektrolysen und Elektrosynthesen.

entwickelt, die Flüssigkeit färbt sich schwach bläulich und die Platten überziehen sich in der alkalischen Flüssigkeit mit einer theils braunen, undurchsichtigen, theils gelben, durchsichtigen Schicht von Kupferoxydul, welche mit verdünnter Salzsäure weiss wird und sich theilweise löst. In der verdünnten Schwefelsäure dagegen bildet sich auf den Platten ein feurig kupferrother Ueberzug, der unter der Flüssigkeit im Lichte dunkelt; wahrscheinlich besteht derselbe aus höchst fein vertheilten metallischem Kupfer. Elektrolysirt man kohlen-saures Ammon auf diese Weise, so ist die Gasentwicklung etwas stärker, und die Flüssigkeit färbt sich stärker blau, als bei den beschriebenen Versuchen. Wendet man Kupferdrähte als Elektroden in verdünnter Schwefelsäure an, so tritt lebhaft Gasentwicklung und Geruch nach Ozon auf, und bei genügend kurzen Drähten entstehen heftige Explosionen mit grünem Lichte.

4) Blei. An Bleiplatten findet in verdünnter Soda-lösung continuirliche schwache Gasentwicklung statt; das Metall wird stark angegriffen und erhält einen losen, bröcklichen, gelblich grauen Ueberzug, welcher aus kohlen-saurem Bleioxyd mit Spuren von Metall besteht. In schwacher Natronlauge findet nur anfangs schwache Gasentwicklung statt, später nicht mehr, und das Metall bleibt blank; die Flüssigkeit hält etwas Blei gelöst.

Genügend kurze Bleidrähte geben in verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Explosionen, wobei das Metall unter Bildung von viel schwefelsaurem Blei stark angegriffen wird.

5) Dünne Stäbchen aus Wood'schen Metall geben bei genügender Kürze in verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Explosionen, und schmelzen nach kurzer Zeit über der Flüssigkeit ab, während der eingetauchte Theil keine Spuren von Schmelzung erkennen lässt, nur eine mattschwarze Oberfläche zeigt.

6) Elektroden aus reinem Goldblech entwickeln in kohlen-saurem Ammon reichlich Gas und überziehen sich mit einem matten, dunkelbraunen Ueberzug, der durch leichten Druck Goldglanz annimmt; die Flüssigkeit hält eine Spur

Gold gelöst. (Dieser Versuch wurde mit einer Batterie von 6—8 Grove'schen Elementen und einer Wippe angestellt.)

Nachdem ich die beschriebenen Versuche zum grössten Theile bereits angestellt hatte, wurde ich von befreundeter Seite darauf aufmerksam gemacht, dass De la Rive¹⁾ schon vor vierzig Jahren bei seinen Untersuchungen über die elektrolytische Wirkung der „magneto-elektrischen Ströme“ (Wechselströme) zu ganz ähnlichen Resultaten gekommen ist. Er fand im Wesentlichen, dass an Elektroden mit kleiner Oberfläche Gas entwickelt wird, an solchen mit grosser Oberfläche aber nicht oder nur anfangs; die Oberfläche der Elektroden bedeckt sich dabei mit fein zertheiltem Metall (Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Pb). An beiden Elektroden entwickelt sich Knallgas und wenn man zwei Drähte von verschiedenen Metallen als Elektroden einander gegenüberstellt, so überzieht sich jede nur mit Theilchen des eigenen Metalls (eine Beobachtung, welche ich ebenfalls gemacht habe und welche zeigt, dass während der kurzen Zeit bis zur Ankunft des entgegengesetzten Stromes die Ionen sich nicht aus der Wirkungssphäre der Elektroden entfernen). Diese Beobachtungen De la Rive's scheinen aber einigermassen in Vergessenheit gerathen zu sein, und daher habe ich geglaubt, meine eigenen, welche dieselben bestätigen und erweitern, an dieser Stelle doch mittheilen zu sollen. Die Entwicklung ozonhaltigen Sauerstoffgases von Elektroden aus leicht oxydirbaren Metallen hat ausser De la Rive auch schon Planté²⁾ beobachtet, welcher meint, dass das Metall (Blei) durch eine dünne Oxydschicht vor der Einwirkung geschützt werde; es wäre aber auch recht wohl möglich, dass in der Zeiteinheit an der Elektrodenoberfläche mehr Ozon, resp. Sauerstoff, entwickelt würde, als von der Oberflächenschicht des Metalls in derselben Zeit gebunden werden kann, sodass der Ueberschuss gasförmig entweichen müsste. Für diese Annahme spricht

¹⁾ Pogg. Ann. 141, 152; 145, 163 u. 407.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1866, S. 98.

234 Drechsel: Elektrolysen und Elektrosynthesen.

namentlich die Thatsache, dass die Gasentwicklung nur an kleinen Oberflächen bedeutend ist.

II. Elektrosynthese von Phenolätherschwefelsäure.

In meiner oben citirten Abhandlung habe ich die Bildung des Harnstoffes aus carbaminsaurem Ammon durch Elektrolyse mit Wechselströmen durch folgende Gleichungen interpretirt:

Die Wasserabspaltung wird also dadurch bewirkt, dass dem Carbamat durch Oxydation erst zwei Atome Wasserstoff und dem hypothetischen Körper $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2$ dann durch Reduction ein Atom Sauerstoff entzogen wird (doch könnte auch erst durch Reduction eine Verbindung $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_4$ und aus dieser durch Oxydation Harnstoff entstehen). Da nun bekanntlich im thierischen Organismus mannigfache Synthesen stattfinden, bei denen wir eine Wasserabspaltung annehmen müssen, z. B. von Hippursäure aus Benzoësäure und Glykokoll, von Phenolätherschwefelsäure aus Phenol und Schwefelsäure, so lag die Frage nahe, ob solche Synthesen nicht auch, wie die des Harnstoffs, durch schnell aufeinander folgende Oxydation und Reduction erzielt werden könnten. Für die letztere würden dann folgende Gleichungen gelten:

Wie man leicht sieht, liegen indessen hier die Verhältnisse etwas anders, als bei dem carbaminsauren Ammon; letzteres ist ein einziges Molekül, dem die Elemente von 1 Mol. Wasser entzogen werden sollen; für die Bildung der Phenolätherschwefelsäure dagegen ist die Vereinigung zweier Moleküle zu einem erforderlich, welche man sich am einfachsten als nach Gleichung I erfolgend vorstellen kann.

Die Versuche habe ich, der grossen Zersetzlichkeit der freien Aetherschwefelsäure wegen, stets in alkalischer Lösung, oder genauer in Gegenwart eines Bicarbonates und unter

beständigem Durchleiten von Kohlensäure angestellt. Wendet man neutrales kohlensaures Natron an, so färbt sich die Lösung binnen ganz kurzer Zeit schwarzbraun, ein Uebelstand, der in einer Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia sich bedeutend weniger geltend macht. Da eine Anzahl Versuche ergeben hatten, dass die Ausbeute an Aetherschwefelsäure nur sehr klein war, habe ich während der vergangenen Herbstferien allmählig eine grössere Menge Phenol in folgender Art verarbeitet. Eine gesättigte Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia (dargestellt durch Einrühren von Magnesia usta in Wasser und Einleiten von Kohlensäure bis fast alles gelöst war) wurde mit dem gleichen Volumen einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia von der Stärke, wie sie als Reagens benutzt wird, gemischt und das Ganze mit käuflicher reiner Carbolsäure gesättigt. Etwa 400 Ccm. dieser Mischung wurden dann etwa 30 Stunden lang unter Abkühlung mit Wechselströmen elektrolysiert; als Elektroden dienten sechs grosse Platinbleche, welche zu je drei an einem kleinen Platinbarren befestigt waren und so ineinander geschoben wurden, dass die Platten des einen Pols mit denen des andern abwechselten. Um die Platten in ihrer Lage unverrückt festzuhalten, waren die Barren mittelst starker Klemmschrauben an eine dicke Platte von Hartgummi festgeschraubt und die Platten selbst noch durch 1—1,5 Mm. dicke Stäbchen aus Hartgummi von einander getrennt und vor gegenseitiger Berührung geschützt; die dicke Platte wurde dann auf das Becherglas aufgesetzt und durch einen Gummiring befestigt; ein Loch in derselben diente zum Einführen des Kohlensäure zuführenden Glasrohres und zum Entweichen der Gase. Nach Ablauf der angegebenen Zeit (aller 3—4 Tage) wurde die Flüssigkeit in eine Sammelflasche gegossen und durch frische ersetzt. Schliesslich standen mir etwa 10—12 Lit. elektrolysierte Flüssigkeit zur Verfügung.

Die Produkte, welche bei der angegebenen Behandlung aus dem Phenol entstehen, sind sehr mannigfaltig; ein grosser Theil besteht aus braunen, amorphen Substanzen, die nur schwer zu entfernen sind und die Abscheidung krystallinischer

236 Drechsel: Elektrolysen und Elektrosynthesen.

Verbindungen um so mehr erschweren, als diese letzteren meist nur in kleinen Mengen vorhanden sind. Daher kommt es auch, dass ich noch nicht alle derselben habe erkennen können; da ich aber gegenwärtig nicht in der Lage bin, den Versuch in grösserem Maassstabe zu wiederholen, während ich doch andererseits das zunächst erstrebte Ziel erreicht habe, so will ich die Veröffentlichung der bisher gewonnenen Resultate nicht länger verschieben.

Zunächst muss ich hervorheben, dass bei diesen Versuchen die Platinelektroden sehr stark angegriffen werden; sie bedecken sich allmählig mit dicken, gelben bis braunen, etwas glänzenden Krusten, welche theilweise durchscheinend sind und Platin nebst Magnesia enthalten. Das Platin ist darin zum grössten Theil in organischer Verbindung enthalten, zum kleinen Theil aber anscheinend auch als Platinmohr, da die trockene, mit Salzsäure ausgezogene Substanz mit Alkohol befeuchtet deutlichen Aldehydgeruch entwickelt. Da die Substanz aber durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen war, so konnte dieselbe noch nicht rein erhalten werden, trotz zahlreicher, zu diesem Zwecke angestellter Versuche. Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass überhaupt das Platin bei Elektrolysen mit Wechselströmen in alkalischen Flüssigkeiten stark angegriffen wird; bei der Darstellung von Harnstoff in grösserem Maassstabe nach dieser Methode habe ich gegen 200 Gr. Platodiammoniumsalze erhalten, während Palladiumelektroden nur spurenweise angegriffen werden.

Die erhaltene braune Lösung besitzt einen schwachen, chinonähnlichen Geruch; sie wurde zunächst durch Destillation von dem noch unangegriffenen Phenol befreit und sodann mit Aether völlig ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde abdestillirt, der beim Erkalten krystallisirende Rückstand in nicht zu wenig Wasser gelöst, die Lösung durch Filtriren von einer schwarzbraunen Schmiere getrennt und mit Bleizucker gefällt.

Diese schwarzbraune Masse löste sich leicht in Alkohol; durch Wasser entstand in der Lösung eine emulsionsartige Trübung, die sich auch nach einigen Wochen nicht

abgesetzt hatte. Erst auf Zusatz von etwas Salzsäure klärte sich die Flüssigkeit allmählig und der Niederschlag setzte sich am Boden als eine harte dünne Schicht ab. Zur Reinigung wurde dieselbe mit Wasser abgespült, in wenig heissem Alkohol gelöst, die beim Erkalten entstandene braune schmierige Krystallmasse zwischen Papier möglichst abgepresst, mit sehr wenig kaltem Aether gewaschen und dann im Kohlensäurestrom in einer Röhre sublimirt; das Sublimat wurde dann zwischen zwei Uhrgläsern umsublimirt. So gereinigt bildete der Körper schneeweisse, glänzende Blättchen, die in kochendem Wasser etwas, in kaltem fast gar nicht, in Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich waren; Schmelzp. $270-272^{\circ}$. Durch wässrige Chlorkalklösung werden die Blättchen schön violett gefärbt, durch NO_2 haltige concentrirte Schwefelsäure schön blau (durch mehr NO_2 rothbraun). Hiernach könnte der Körper nur γ -Diphenol sein, eine Vermuthung, die durch die Analyse bestätigt wurde.

0,1366 Grm. im Platinschiffchen durch vorgelegtes Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome, verbrannt lieferten: 0,0670 Grm. H_2O und 0,3865 Grm. CO_2 , also 5,45 % H und 77,17 % C, während die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ verlangt: 5,38 % H und 77,42 % C.

Der oben erwähnte Bleizuckerniederschlag löste sich bis auf wenige braune Flocken in Essigsäure; das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, eingedampft, der rückständige braune Syrup in wenig absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit ca. 4 Vol. Chloroform versetzt. Dabei schied sich ein schwarzer, schmieriger Niederschlag ab; das Filtrat hinterliess beim Verdampfen einen hellbraunen Syrup, der allmählig theilweise krystallisirte. Derselbe wurde mit Toluol ausgekocht, die Lösung abgegossen und stehen gelassen, wobei sich Oeltröpfchen abschieden, die an Wasser einen Körper abgaben, der sich mit salpetrigsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure prachtvoll kirschroth und dann auf Zusatz von Soda schön grasgrün färbt. Die Toluollösung hinterliess beim Verdampfen schöne Krystalle, die durch Pressen zwischen Papier von etwas anhaftendem Oel möglichst befreit wurden. Zur völligen Reinigung wurden sie wieder in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt, der

Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und Aether geschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand mit kohlensaurem Baryt und Wasser versetzt, zur Trockne gebracht und in einem Reagensrohr sublimirt; das Sublimat wurde im Exsiccator von etwas Feuchtigkeit befreit und zwischen Uhrgläsern nochmals sublimirt. Dieses letzte Sublimat war schneeweiss, theilweise in prächtigen breiten Blättern krystallisirt; Schmelzp. $102,5-103^{\circ}$ (uncorr.); die wässrige verdünnte Lösung gab mit Eisenchlorid eine prächtige grasgrüne Färbung, später einen schwärzlichen Niederschlag, der durch eine Spur Soda zu einer dunkelblauen Flüssigkeit gelöst wurde, die sich mit mehr Soda purpurroth färbte. Hiernach bestanden die Krystalle aus Brenzcatechin.

Das Filtrat von dem Bleizuckerniederschlage wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, durch Eindampfen von der Essigsäure befreit, bis sich auf dem feuchten Rückstande durch beginnende Sublimation Krystallnadeln bildeten; dann wurde in warmem Wasser gelöst, von einem braunen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat eingedampft und der krystallinische braune Rückstand mit kaltem Aether ausgezogen; die abfiltrirte schön rothe ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten schöne grosse, prismatische Krystalle, welche in einer rothen Schmiere eingebettet waren. Dieselben wurden in kaltem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und eingedampft, der Rückstand aus Chloroform umkrystallisirt, und dann nochmals aus Benzol. So wurde die Substanz in schönen dünnen, farblosen Prismen krystallisirt erhalten, welche sich aber beim Liegen über concentrirter Schwefelsäure allmählich schwach bräunlich färbten. Die wässrige Lösung derselben reducirte Silberlösung schon in der Kälte unter Abscheidung von Silber und grünem Chinhydron; alkalische Kupferlösung wurde davon ebenfalls reducirt, und mit Eisenchlorid entstand sofort ein prachtvoll krystallisirter, goldgrün glänzender Niederschlag von Chinhydron unter gleichzeitigem Auftreten des charakteristischen Geruches nach Chinon. Schmelzpunkt $168-169^{\circ}$. Die Substanz sublimirt in schönen dünnen Pris-

men, und zwar schon beim Eintrocknen auf dem Wasserbade. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den aus der Formel des Hydrochinons berechneten übereinstimmen:

0,2178 Grm. im Platinschiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome, verbrannt lieferten: 0,1090 Grm. H_2O und 0,5233 Grm. CO_2 , entsprechend: 5,56 % H und 65,53 % C, während die Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ verlangt: 5,45 % H und 65,45 % C.

Der oben erwähnte Bleiessigniederschlag dunkelte etwas an der Luft; er wurde in Wasser aufgerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft, wobei ein schwarzbrauner Syrup zurückblieb, in welchem sich einige farblose Kryställchen bildeten. Phloroglucin oder eine andere krystallisirte Verbindung im reinen Zustande daraus abzuscheiden, gelang trotz vieler Versuche nicht; es wurde daraus nur ein in Wasser schwer lösliches Oel erhalten, dessen Lösung, mit Ammoniak versetzt, sich an der Luft schnell braunroth bis dunkelbraun färbt, und mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit mehr einen rothen Niederschlag giebt. Derselbe löst sich in Aether und bleibt beim Verdunsten desselben als rothes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zurück.

Die mit Aether von Brenzcatechin und Hydrochinon befreite wässrige Lösung war immer noch schwarzbraun gefärbt; um sie zu entfärben, wurde sie unter starkem Umrühren in der Kälte vorsichtig mit Kupfervitriollösung versetzt, bis sie neutral reagirte und ein schwach grünliches Filtrat lieferte. Dieses wurde sodann mit etwas kohlensaurem Kali versetzt, in einer Porcellanschale beinahe zum Sieden erhitzt, völlig mit kohlensaurem Kali ausgefällt und gekocht, bis der Niederschlag krystallinisch und pulverig geworden war. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgelaugt, Filtrat und Waschwasser auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Lösung beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Der erhaltene Brei wurde wieder abgesaugt, die Krystalle mit wenig kaltem Wasser gewaschen, Filtrat und Waschwasser wieder eingedampft, kalt mit Kohlensäure gesättigt (um saures kohlensaures Kali zu bilden) und mit 1 Vol. Alkohol gefällt. Die

240 Drechsel: Elektrolysen und Elektrosynthesen.

Lösung wurde durch ein Filter gegossen (Niederschlag C s. u.), auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und im Schüttelscheidetrichter völlig mit Aether ausgeschüttelt, der nur eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz aufnahm, die leider verloren ging (Hydrochinon?). Die mit Aether erschöpfte Lösung wurde abermals mit Kohlensäure gesättigt und mit 1 Vol. absoluten Alkohols versetzt; sie trennte sich in eine untere dunkelbraune (A) und eine obere hellbraunrothe (B) Schicht, die annähernd getrennt weiter verarbeitet wurden.

A wurde vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und kochend mit etwas überschüssigem Chlorbarium gefällt, wobei ein purpurbrauner Niederschlag entstand. Das Filtrat wurde hierauf in einer Retorte längere Zeit gekocht, bis etwa 25 Ccm. übergegangen waren; das Destillat reagirte neutral und gab weder mit Millon's Reagens noch mit Bromdampf eine Reaction. Nun wurde verdünnte Salzsäure bis zur stark sauren Reaction in die Retorte gegeben und wieder destillirt: das Destillat reagirte nun schwach sauer, war etwas trübe, hatte einen schwachen eigenthümlichen, an Fettsäuren erinnernden Geruch, gab mit Millon's Reagens eine rothe Färbung und mit Bromdampf eine weissliche Trübung, die allmählich krystallinisch wurde. Da nach Nasse¹⁾ nur die einfach hydroxylierten Benzolderivate sich mit Millon's Reagens roth färben, so ist hierdurch die Gegenwart von Phenol in dem Destillate von der angesäuerten Flüssigkeit nachgewiesen. In der Retorte bildete sich während der Destillation ein dunkler flockiger, z. Th. schwerer krystallinischer Niederschlag, dessen Menge sich allmählich vermehrte; derselbe wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, mit kochendem Wasser barytfrei gewaschen, hierauf mit Alkohol von einer braunen Substanz befreit, dann getrocknet und in einem Platintiegel über einer Spiritusflamme (um eine Verunreinigung mit Schwefelsäure durch den Schwefelgehalt des Gases zu vermeiden) geglüht, wobei kaum eine Verbrennung wahrzunehmen war. Er stellte ein weisses Pulver dar und

¹⁾ Maly, Jahresber. 9, 2.

wog 0,055 Grm.; mit reinem kohlensaurem Kalinatron über der Berzeliuslampe geschmolzen, löste er sich völlig ohne Gasentwicklung auf, und die erkaltete Schmelze mit Wasser ausgezogen gab eine Lösung, die nach dem Ansäuern mit Salzsäure stark durch Chlorbarium gefällt wurde, und einen weissen Rückstand, der sich nach dem Auswaschen vollständig unter Brausen in Salzsäure löste und durch Schwefelsäure stark gefällt wurde. Diese Thatsachen beweisen mit vollkommener Schärfe, dass die ursprüngliche, barythaltige Lösung ein Salz enthielt, welches mit Salzsäure gekocht Schwefelsäure und Phenol lieferte, mithin ein phenol-ätherschwefelsaures war.

In derselben Weise gelang der Nachweis von Aetherschwefelsäure in der oberen hellbraunen Schichte B. Dieselbe wurde möglichst zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol nochmals ausgekocht und dieser verdampft, wobei ein theilweise krystallinischer Syrup, der an der Luft zerfloss, zurückblieb. Er wurde in Alkohol gelöst, filtrirt, eingedampft, wieder in Wasser gelöst, kochend mit überschüssigem Chlorbarium gefällt, filtrirt und ein Theil der Flüssigkeit abdestillirt; das Destillat war neutral, gab weder mit Millon's Reagens noch mit Bromdampf eine Reaction. Mit Salzsäure stark angesäuert und wieder destillirt, gab die Flüssigkeit ein stark nach Buttersäure riechendes Destillat, wovon leider durch einen Unfall ein grosser Theil verloren ging; es wurde mit saurem kohlensaurem Kali versetzt und destillirt, wobei die Buttersäure etc. im Rückstande blieb und ein neutral reagirendes Destillat erhalten wurde, welches mit Millon's Reagens schöne Rothfärbung, mit Bromdampf einen krystallinischen Niederschlag gab. Derselbe wurde, da er unter dem Mikroskope nicht die bekannten langen Nadeln des Tribromphenols zeigte, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nach und nach auf einem Uhrglas, in welchem sich etwas verdünnte Natronlauge befand, verdunsten gelassen, und die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene weisse Niederschlag löste sich beim Kochen nicht völlig, schmolz auch nicht, aber beim Erkalten schossen die langen Nadeln des Tri-

bromphenols an. Das Ganze wurde hierauf destillirt, wobei das Tribromphenol in den ersten Tropfen mit überging; es wurde mit etwas Aether aufgenommen, krystallisirte nun (wie ein directer Vergleich lehrte) genau wie Tribromphenol, doch wurde der Schmelzpunkt bei $75-80^{\circ}$ gefunden. Demnach enthielt das ursprüngliche Destillat ausser Phenol noch eine andere, ebenfalls durch Brom fällbare Substanz, deren Natur jedoch nicht ermittelt werden konnte; auch war die Quantität des reineren Tribromphenols durch die Reinigungsversuche allmählich so zusammengeschmolzen, dass sie knapp zur Schmelzpunktbestimmung hinreichte. In der Retorte hatte sich beim Destilliren der sauren Flüssigkeit wieder ein brauner, z. Th. schön mikroskopisch krystallinischer Niederschlag gebildet, in welchem die Anwesenheit von schwefelsaurem Baryt auf die oben angegebene Art und Weise nachgewiesen wurde.

Auch in dem oben erwähnten ersten Alkoholniederschlage C gelang der Nachweis von Phenolätherschwefelsäure. Derselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung heiss mit Chlorbarium gefällt, und die barythaltige Lösung zunächst mit Essigsäure angesäuert, etwas essigsaurer Baryt zugesetzt und in einer Retorte ca. drei Stunden lang gelinde gekocht. Unter diesen Umständen wird nach Baumann Phenolätherschwefelsäure nicht zersetzt; die Flüssigkeit blieb auch in der Hitze klar, setzte aber beim Erkalten einen dunkelbraunen Niederschlag ab, der aus oxalsaurem Baryt mit einer Spur Sulfat und etwas braunem Farbstoff bestand. Das gleichzeitig erhaltene Destillat gab mit Millon's Reagens keine Färbung, mit Bromdampf eine schwache Trübung. Die essigsäure filtrirte Lösung wurde mit Salzsäure stark angesäuert und abermals gekocht: nun entstand ein flockiger, unter dem Mikroskop schöne, dicke Täfelchen zeigender Niederschlag, der aus schwefelsaurem Baryt und Farbstoff bestand, und das Destillat gab mit Bromdampf einen krystallinischen Niederschlag, mit Millon's Reagens eine schöne rothe Färbung.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Reactionen ist also mit aller Schärfe die Gegenwart von aromatischen

gepaarten Schwefelsäuren, speciell der Phenolätherschwefelsäure: $C_6H_5O \cdot SO_2 \cdot OH$, in der electrolysirten Flüssigkeit nachgewiesen und damit auch die Bildung dieser Säure unter der Einwirkung von Wechselströmen, bez. auf einander folgender Oxydation und Reduction auf ein Gemenge von Phenol und schwefelsaure Magnesia. Besondere Versuche mit schwefelsaurem Natron und Natriumbicarbonat haben ferner ergeben, dass auch unter diesen Umständen gepaarte Schwefelsäuren entstehen.

Die bisher aufgeführten Verbindungen sind aber nicht die einzigen, welche unter der Einwirkung der Wechselströme entstehen; die Flüssigkeiten, aus denen durch Kochen mit Salzsäure schwefelsaurer Baryt gewonnen worden, enthalten vielmehr noch andere Säuren, von denen wenigstens einige mit Sicherheit erkannt werden konnten. Zunächst mögen die flüchtigen Säuren erwähnt werden, welche bei der Destillation mit Salzsäure mit dem Phenol zusammen übergingen und durch abermalige Destillation unter Zusatz von saurem kohlensaurem Kali von diesem getrennt wurden. Der alkalische Rückstand (von B, welches die Hauptmengen dieser Säuren enthielt) wurde mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt; anfangs gingen einige Oeltröpfchen mit über, das Destillat roch nach Buttersäure und wurde schliesslich etwas trübe. Dasselbe wurde mit Barytwasser übersättigt, Kohlensäure eingeleitet, gekocht, filtrirt und eingedampft, wobei ein öliges, fast ganz amorph erstarrender Rückstand blieb. In Wasser gelöst gab derselbe mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der beim Kochen sofort schwarz wurde, was auf die Gegenwart von Ameisensäure deutet; ein Theil aber war auch in der Hitze ziemlich beständig und in Wasser etwas löslich, sodass er nicht damit ausgewaschen werden konnte. Die silber- und barythaltige Flüssigkeit wurde mit Chlornatrium und schwefelsaurem Natron ausgefällt, filtrirt und eingedampft, aus dem Rückstande mit Alkohol die organischen Salze ausgezogen und nach dem Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wurde mit Kalkmilch neutralisirt, mit Kohlensäure behandelt, gekocht, filtrirt und eingedampft. Dabei schied sich ein

Kalksalz in fettigen krystallinischen Massen ab, doch konnte in der Kälte keine Lösung davon erhalten werden, welche sich einfach beim Erhitzen getrübt hätte; daher wurde die gesammte Menge in einer engen Röhre mit concentrirter Salzsäure zersetzt und die Lösung mit Chlorcalcium gesättigt, wobei sich die Säure als ein gelbliches Oel auf der Oberfläche abschied. Dasselbe roch täuschend nach Buttersäure; da aber die Menge desselben für eine weitere Reinigung für die Analyse zu gering war, wurde etwas davon mittelst einer capillaren Pipette in ein enges Röhrchen (ca. 1,5 Mm. im Lichten) gebracht, die Höhe der Schichte an einer Millimeterscala gemessen und allmählich kleine Mengen Wasser zugesetzt, worauf jedesmal mit einem Glasfaden gut umgerührt wurde. Dabei stellte sich heraus, dass 1 Vol. Säure ca. 30 Vol. Wasser zur Lösung gebrauchte, doch waren noch einige winzige Tröpfchen ungelöst geblieben. Nun aber löst sich normale Buttersäure in jeder Menge Wasser, Isobuttersäure braucht ca. 4,5 Vol. Wasser zur Lösung, normale Valeriansäure aber 27 Vol.¹⁾; hieraus und aus dem Umstande, dass die Säure wie Buttersäure roch, kann man mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass die fragliche Säure der Hauptsache nach normale Valeriansäure war, vielleicht gemengt mit etwas normaler Buttersäure. Die oben erwähnte Trübung des Destillates löst sich in Aether leicht auf und hinterbleibt beim Verdunsten desselben als leicht krystallisirendes Oel, welches dann auf dem Wasserbade erwärmt leicht wieder schmilzt; es wurde nur eine Spur davon erhalten (vielleicht Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ aus γ -Diphenol?).

Schüttelt man die sauren Destillationsrückstände nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts mit Aether aus, so nimmt dieser krystallisirende und auch syrupöse Säuren daraus auf. Aus A wurden hauptsächlich krystallisirbare Säuren gewonnen, denen zunächst noch eine geringe Menge einer Fehling'sche Lösung reducirende Substanz anhing (ein Dihydroxybenzol? welches vermuthlich zunächst als gepaarte Schwefelsäure vorhanden gewesen war). Die wässrige,

¹⁾ Beilstein, Handbuch, S. 197, 198 u. 199.

verdünnte Lösung wurde kochend mit Bleizucker gefällt, wobei ein krystallinischer Niederschlag entstand, der gewaschen, in möglichst wenig heisser verdünnter Salpetersäure gelöst, filtrirt und mit Wasser versetzt wurde; dabei entstand ein weisser Niederschlag, in welchem Oxalsäure nachgewiesen wurde. Das Filtrat davon wurde heiss mit verdünntem Ammoniak fast neutralisirt, wodurch ein zunächst flockiger, bald in schöne sechsseitige Prismen übergehender Niederschlag ausfiel, der gewaschen, in viel Wasser und etwas Salzsäure heiss gelöst und mit Schwefelwasserstoff entbleit wurde. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen eine krystallinische Masse, welche zwischen Papier abgepresst, zuerst aus Aether, dann aus Wasser umkrystallisirt wurde, dann in's Ammoniaksalz verwandelt und warm mit Bleizucker gefällt wurde. Der krystallinische Niederschlag wurde gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,1526 Grm. im Porzellanschiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd im Luft-, zuletzt Sauerstoffströme verbrannt lieferten: 0,1074 Grm. PbO , 0,01555 Grm. H_2O und 0,0663 Grm. CO_2 , entsprechend 65,33 % Pb, 1,13 % H und 11,85 % C. Malonsaures Bleioxyd verlangt: 66,99 % Pb, 0,65 % H, 11,65 % C.

Das bei der Analyse erhaltene Bleioxyd hinterliess beim Auflösen in Essigsäure noch einige Flitterchen von metallischem Blei, der Gehalt des analysirten Salzes an letzterem ist also eher zu niedrig gefunden. S. übrigens weiter unten.

Das Filtrat vom ersten Bleiniederschlage wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft; der krystallinische Rückstand wurde mit Aether extrahirt, wobei eine braune Schmiere zurückblieb, die ätherische Lösung verdunsten gelassen, die Krystalle abgepresst, zerrieben, mit wenig Aether farblos gewaschen und getrocknet. Diese Säure krystallisirt ganz in den Formen der Bernsteinsäure, schmilzt bei 178° (uncorr.; nicht ganz scharf, die Enden der festen Masse im Röhrchen schmelzen schon früher, doch zeigt auch gewöhnliche Bernsteinsäure ein ähnliches Verhalten), und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen vollständig in stark zum Husten reizenden Dämpfen. Die Lösung des Ammoniaksalzes wird beim Abdampfen sauer, der Rückstand krystalli-

246 Drechsel: Elektrolysen und Elektrosynthesen.

sirt beim Erkalten genau wie bernsteinsaures Ammon und die concentrirte Lösung desselben giebt mit Chlorbarium nach einiger Zeit einen prachtvoll krystallinischen Niederschlag, der genau die Formen des bernsteinsauren Baryts unter dem Mikroskop erkennen lässt. Zwei Barytbestimmungen ergaben:

I. 0,1995 Grm. Salz, im Platintiegel auf 110° erhitzt, verloren 0,0006 Grm.; beim Glühen mit nachfolgender Behandlung mit kohlen-saurem Ammon und abermaligem Glühen hinterliessen sie 0,1537 Grm. $\text{BaCO}_3 = 0,10688$ Grm. Ba = 53,74 % Ba.

II. 0,3639 Grm. wurden, da nach Döpping und Fehling der bernsteinsaure Baryt etwas Wasser bei 200° zurückhält, bei 200° — 210° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, und wogen dann 0,3611 Grm., welche, wie angegeben behandelt, 0,2807 Grm. BaCO_3 lieferten = 0,195208 Grm. Ba = 54,06 % Ba. Bernsteinsaurer Baryt enthält 54,15 % Ba.

Die wässrige Lösung der freien Säure giebt ferner mit wenig Bleizucker einen weissen, sich beim Umrühren wieder lösenden Niederschlag, der aber bald wieder auskrystallisirt und sich in einem Ueberschusse von Bleizucker beim Erwärmen leicht löst. Analysen wie Eigenschaften der Säure und ihrer Salze beweisen demnach unzweideutig, dass dieselbe Bernsteinsäure ist.

Der von B stammende, mit Alkohol ausgekochte Rückstand wurde nochmals in Wasser gelöst und mit ca. 2 Vol. absoluten Alkohols gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst und heiss mit Chlorbarium gefällt; beim Erkalten krystallisirten noch kleine gerade Prismen aus. Aus dem Filtrate schieden sich beim Eindampfen krystallinische Barytsalze aus, welche mit wenig Wasser abgespült, in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure gefällt und mit Aether behandelt wurden. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten eine schön krystallisirende Säure, die mit Ammoniak verdampft wurde; das Ammonsalz in Wasser gelöst und mit Chlorbarium verdampft schied ein unlösliches Barytsalz aus, welches unter dem Mikroskop dem bernsteinsauren Baryt sehr ähnlich aussah, und ferner ein anderes, in heissem Wasser lösliches, in schönen geraden oder gewundenen Nadeln krystallisirendes. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren

aus wenig heissem Wasser möglichst gereinigt, abgepresst und in einem gewogenen Platintiegel im Exsiccator getrocknet. In seinem Aeussern, seiner Krystallform und seiner Löslichkeit glich es ganz dem malonsauren Baryt, von welchem ich mir eine Probe zum Vergleiche darstellte; seine Menge betrug nur 0,0207 Grm., welche aber trotzdem zu einer Barytbestimmung verwandt wurde. Das Gewicht des Salzes nahm bei $2\frac{1}{2}$ tägigem Stehen über Schwefelsäure nicht mehr ab, bei sechsständigem Erhitzen auf 132° aber um 0,0005 Grm., bei abermaligem sechsständigen Erhitzen auf 132° nicht mehr. Nun wurde das Salz im Tiegel in etwas salzsaurem Wasser gelöst, heiss mit ein paar Tropfen Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag durch Decantiren gewaschen, die Waschflüssigkeit durch ein mit Salzsäure und Flusssäure ausgezogenes Filter filtrirt, Niederschlag und Filter getrocknet, geglüht und gewogen. Erhalten wurden: 0,01776 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,010425 \text{ Ba} = 50,44 \text{ pCt. Ba}$ (auf das Anfangsgewicht bezogen), während malonsaurer Baryt: $\text{C}_3\text{H}_2\text{BaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt: 53,30 pCt. Ba. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung wurde das Silber Salz gefällt, gewaschen, mit Salzsäure zersetzt und das Filtrat eingedampft, wobei die Säure krystallinisch zurückblieb. Aehnlich der Malonsäure und abweichend von der Bernsteinsäure löste sich dieselbe leicht in Aether; mit etwas Harnstoff und ein paar Tropfen Phosphoroxychlorid gekocht lieferte sie eine gelbe Masse, welche sich leicht in Salpetersäure löste. Diese Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, eingedampft und mit Ammoniak übersättigt; nach dem Eintrocknen zeigten die Ränder eine schwach röthliche Färbung, ähnlich derjenigen, welche mit Malonsäure nach demselben Verfahren erhalten wird (Grimaux). Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, dass man diese Reaction wohl mit Malonsäure, nicht aber mit Bernsteinsäure erhält. Nach alledem scheint mir die Annahme, dass das beschriebene Barytsalz malonsaurer Baryt gewesen, wenn auch nicht vollkommen sicher bewiesen, so doch zum Mindesten sehr wahrscheinlich zu sein, und dies um so mehr, als auch bei der Verarbeitung von A

ein Bleisalz erhalten wurde, welches seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach für malonsaures Bleioxyd gehalten werden muss. Die bei der Analyse desselben erhaltenen Zahlen stimmen zwar, mit Ausnahme des Kohlenstoffs, nicht genügend genau mit den berechneten überein, allein es lässt sich aus denselben keine andere einfache Formel berechnen, als die des malonsauren Bleioxydes.

Ausser den angeführten Säuren sind noch andere, z. Th. syrupförmige, in kleiner Menge vorhanden, welche aber nicht isolirt werden konnten; vielleicht sind ausser Butter-, resp. Isovaleriansäure und Ameisensäure auch noch Essigsäure und Propionsäure anwesend, worauf der Umstand hindeutet, dass das Gemenge der Barytsalze zu einem spröden, unkrystallisirbaren Gummi eintrocknete. Benzoësäure oder eine Oxybenzoësäure konnte nicht aufgefunden werden. Das wiedergewonnene Phenol ist übrigens auch nicht rein, sondern enthält ätherartige Verbindungen in kleiner Menge; es löst sich nicht mehr völlig klar in Alkalien auf und besitzt auch einen an Valeral erinnernden Geruch. Vielleicht ist es nicht überflüssig, hier die Bemerkung einzuschalten, dass eine nachmalige Untersuchung von 500 Grm. Carbolsäure von der benutzten Qualität ergab, dass dieselbe zwar Spuren einer flüchtigen Säure (welche konnte der geringen Menge wegen nicht mit Sicherheit ermittelt werden) und mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger krystallinischer Substanzen enthielt, aber weder γ -Diphenol, noch Hydrochinon, noch sonst eine der in dieser Abhandlung aufgeführten Verbindungen.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Untersuchung zusammen, so finden wir, dass unter dem Einflusse von abwechselnder Oxydation und Reduction, bewirkt durch Elektrolyse mit Wechselströmen, sowohl synthetische, als auch analytische Processe sich abspielen. Erstere führen zu der Bildung von γ -Diphenol- und gepaarten Schwefelsäuren, insbesondere Phenolätherschwefelsäure, letztere dagegen zur Entstehung einer ganzen Reihe verschiedener Säuren. Die Bildung des γ -Diphenols lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

d. h. wenn ein Atom Sauerstoff in statu nascendi mit 2 Mol. Phenol zusammentrifft, so entzieht es jedem derselben je 1 At. Wasserstoff, und die beiden gleichartigen Reste $C_6H_4.OH$ vereinigen sich zu dem Diphenol; trifft das Sauerstoffatom aber nur 1 Mol. Phenol, so oxydirt es dieses direct zu Hydrochinon, bez. Brenzcatechin:

Die Phenolätherschwefelsäure entsteht dagegen durch Oxydation mit nachfolgender Reduction:

Das Zwischenglied $C_6H_5.O.O.SO_2.OH$ ist übrigens isomer mit Hydrochinon-(Brenzcatechin-)monätherschwefelsäure: $HO.C_6H_4.O.SO_2.OH$, und könnte sich vielleicht theilweise in diese umwandeln; letztere könnte auch durch einfache Oxydation nach Art des Diphenols aus den Componenten gebildet werden.

Die nicht schwefelsäurehaltigen Produkte lassen sich in folgende Reihen zusammenstellen:

	Phenol: C_6H_6O .	
Brenzcatechin:	$C_6H_6O_2$: Hydrochinon; $C_{12}H_{10}O_2$: γ -Diphenol.	
	$(C_6H_{12}O_2)$	$(C_6H_{10}O_4)$
Normalvaleriansäure:	$C_5H_{10}O_2$ (?)	$(C_5H_8O_4)$
Normalbuttersäure:	$C_4H_8O_2$ (?)	$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure
	$(C_3H_6O_2)$	$C_3H_4O_4$ Malonsäure (?)
	$(C_2H_4O_2)$	$C_2H_2O_4$ Oxalsäure
Ameisensäure:	$C H_2 O_2$	

Das Phenol wird also zunächst zu Hydrochinon und Brenzcatechin (Resorcin konnte nicht aufgefunden werden) oxydirt, von denen das erstere anscheinend kaum weiter verändert wird (ein kleiner Theil geht vielleicht in Chinon über), während das letztere durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff in Säuren der Ameisensäure- und der Oxalsäurereihe übergeht. Hierauf deutet wenigstens der Umstand, dass die Reactionsflüssigkeit zwar viel Hydrochinon, aber nur wenig Brenzcatechin enthält. Die wirklich nachgewiesenen ein- und zweibasischen Säuren bilden ferner eine Reihe mit regelmässig abnehmendem Kohlenstoffgehalt; demnach muss

250 Drechsel: Elektrolysen und Elektrosynthesen.

eine stufenweise Verbrennung in der Art stattgefunden haben, dass immer ein Atom Kohlenstoff aus dem Molekül herausgenommen und zu Kohlensäure verbrannt worden ist, unter gleichzeitiger Bildung der Säure mit dem nächst niederen Kohlenstoffgehalte. Ob die einbasischen und die zweibasischen Säuren gesondert dieser Verbrennung unterlegen sind, oder ob abwechselnd aus einer einbasischen eine zweibasische Säure mit demselben Kohlenstoffgehalte, aus letzterer dann aber wieder eine einbasische, um 1 Atom C ärmere Säure hervorgegangen ist, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden. doch halte ich letztere Möglichkeit für die wahrscheinlichere. Eine specielle Hypothese über den Mechanismus dieser Vorgänge aufzustellen, halte ich so lange für verfrüht, als nicht neue Versuche über das Verhalten der ein- und zweibasischen Säuren bei gewöhnlicher Elektrolyse sowohl als auch bei solcher mit Wechselströmen vorliegen. Die bisherigen Versuche in dieser Richtung sind für unsern Gegenstand ohne Bedeutung, da man sich immer auf die Untersuchung der auftretenden Gase beschränkt zu haben scheint; dass diese aber nicht die einzigen Produkte sind, und dass es namentlich nöthig ist, bei künftigen Untersuchungen auf die Entstehung anderer Säuren Rücksicht zu nehmen, darauf weist, ausser obigen Versuchen, auch eine Beobachtung von Kolbe und Kempf hin, welche fanden, dass den bei der Elektrolyse von essigsaurem Kali am + Pole entwickelten Gasen auch die Dämpfe von essigsaurem, ameisensaurem und kohlensaurem Methyloxyd beigemengt sind¹⁾.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung beanspruchen ein um so grösseres Interesse, als die aufgeführten Körper zum Theil überhaupt noch nicht direct aus Phenol erhalten worden sind, zum Theil nur durch verschiedene kräftige Reagentien bei höherer Temperatur. γ -Diphenol, Hydrochinon oder Brenzcatechin durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel direct aus Phenol zu erzeugen, ist bisher nicht gelungen; dagegen fanden Barth und Schreder, dass

¹⁾ Dies. Journ. [2] 4, 46.

bei der Einwirkung von schmelzendem Kali¹⁾ auf Phenol, Salicylsäure, Oxybenzoësäure, α - und β -Diphenol entstehen, von schmelzendem Natron²⁾ aber Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin gebildet werden und ähnlich aus Hydrochinon durch schmelzendes Natron Oxyhydrochinon.³⁾ Hoppe-Seyler⁴⁾ giebt ferner an, dass bei der Behandlung von Benzol mit Wasser, Luft und Palladiumwasserstoff etwas Phenol gebildet wird neben einer Spur eines andern Körpers, der sich mit Kali bräunt, aber seiner Natur nach nicht genauer erkannt wurde. Vergleicht man nun die Methoden von Barth und Schreder und von Hoppe-Seyler mit der von mir angewandten, so zeigt sich, dass bei aller sonstigen Verschiedenheit doch alle drei ein Moment gemeinsam haben, welches man daher als ein ganz wesentliches betrachten muss, das nämlich, dass die Oxydation stets in Gegenwart sehr kräftiger Reduktionsmittel stattfindet. Werden Substanzen mit Kalihydrat geschmolzen und dabei oxydirt, so findet stets Wasserstoffentwicklung statt, die Oxydation verläuft also in Gegenwart von Wasserstoff in statu nascendi, d. h. eines unserer stärksten Reduktionsmittel. In Hoppe-Seyler's Versuch ist es der Wasserstoff im Palladium, welcher als reducirendes Agens in Frage kommt und bei der Elektrolyse mit Wechselströmen der mit dem Sauerstoff abwechselnd an derselben Elektrode auftretende Wasserstoff. Ein so mächtiges Agens wie Wasserstoff in statu nascendi wird aber auf den Verlauf der Reaction nicht ohne Wirkung bleiben, und wenn es auch nicht im Stande ist, die Oxydation völlig zu verhindern, so kann es doch derselben eine Grenze stecken oder sie in andere Bahnen leiten. Brenzcatechin, Hydrochinon und ähnliche Verbindungen sind ausgezeichnet durch die Schnelligkeit, mit der sie sich in alkalischer Lösung unter Sauerstoffabsorption bräunen; in der alkalischen Schmelze dagegen findet diese Zersetzung

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 1332.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 417.

³⁾ Monatsh. f. Chem. **4**, 176.

⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **2**, 23.

nicht oder doch nur in geringem Umfange statt, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit von Wasserstoff in statu nascendi. Während die dem Phenol noch am nächsten stehenden Oxydationsprodukte (die isomeren $C_6H_6O_2$ und $C_6H_6O_3$) farblos sind, sind die aus diesen entstehenden gefärbt: Chinon z. B. gelb und die Verbindungen desselben mit Phenol, den Di- und Trioxybenzolen gelb- bis braunroth. Da nun durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie z. B. Chromsäure, sofort solche gefärbte Substanzen aus Phenol gebildet werden (z. B. Phenochinon), so müssen wir auch hieraus schliessen, dass bei der Elektrolyse mit Wechselströmen oder dem Schmelzen mit Alkalien die Di- und Trioxybenzole nur darum der weiteren Verbrennung theilweise entgehen, weil sie durch den Wasserstoff in statu nascendi geschützt werden; dass dagegen die reducirenden Substanzen, welche aus anderen Oxydationsmitteln während der Reaction entstehen, wie Chromoxyd aus Chromsäure, Manganoxydul aus Uebermangansäure, wegen ihrer nur geringen reducirenden Wirkung nicht im Stande sind, einen derartigen Schutz auszuüben.

Schliesslich möge hier noch die Bemerkung Platz finden, dass die Produkte, welche ich in meinen Versuchen erhalten habe, zum Theil die nämlichen sind, welche auch der Thierkörper aus Phenol bildet: die Aetherschwefelsäuren des Phenols, Hydrochinons und Brenzcatechins. Da aber nicht alles eingeführte Phenol in diesen Formen ausgeschieden wird, ein Theil desselben vielmehr „verschwindet“, so wird man den Phenolharn künftig auch noch auf die oben gefundenen Säuren zu untersuchen haben, namentlich auf Bernsteinsäure. Einige Betrachtungen über Vorgänge im Thierkörper, welche sich an die mitgetheilten Resultate anknüpfen, werde ich demnächst an einem andern Orte mittheilen.

Leipzig, Anfang April 1884.