Elektrolytische Oxydation von p-Benzochinon;

von

Richard Kempf.

[Chemisches Institut der Universität Berlin.]

Einleitung.

Wie ich früher an anderer Stelle¹⁾ mitgeteilt habe, kann man Benzol durch verschiedene Metallsuperoxyde, namentlich durch Silber- und Bleisuperoxyd, bei Gegenwart von Säuren in p-Benzochinon überführen. Mit dieser Reaktion verwandelt sich ein aromatischer Ring in einen ungesättigten alicyclischen²⁾ (hydro-aromatischen):

Wird Benzol im elektrolytischen Bade mit rotierender Bleianode bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure oxydiert³⁾, so findet sich unter den Nebenprodukten der Reaktion, die in der Hauptsache — mit etwa 50% Stromausbeute — zur Bildung von p-Benzochinon führt, Bernsteinsäure, wenn ohne, Maleinsäure, wenn mit Diaphragma elektrolysiert wird. Es ist klar, daß Maleinsäure das primäre Oxydationsprodukt ist, und daß die Bernsteinsäure sekundär aus der Maleinsäure durch Reduktion an der Kathode entsteht. Ferner ist es a priori sehr wahrscheinlich, daß die Maleinsäure nicht direkt aus dem Benzol gebildet wird, sondern aus dem zunächst entstehenden Chinon.

¹⁾ R. Kempf, Oxydationen mit Silberperoxyd. III. Die Oxydation von p-Benzochinon, Ber. 39, 3715 (1906).

²⁾ Vgl. Eug. Bamberger, Ber. 22, 769 (1889).

³⁾ Th. Kempf, Verfahren zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon, D. R. P. 117251 (1899); Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, 6, S. 109.

Neben Malein- bzw. Bernsteinsäure bilden sich aber bei der elektrolytischen Oxydation von Benzol auch noch verschiedene andere Abbauprodukte, namentlich Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Zur Vereinfachung der Aufgabe, die wichtigsten von diesen oxydativen Spaltstücken des Benzols nach Art und Menge festzustellen, untersuchte ich zunächst die elektrolytische Oxydation von Chinon, dem ersten in größerer Menge faßbaren Oxydationsprodukt des Benzols.

Die vorliegende Untersuchung soll mithin die folgenden Fragen beantworten: Welche Reaktionsprodukte entstehen unter bestimmten Verhältnissen (Anwendung einer rotierenden Bleianode, geringer Stromdichte, bestimmten Konzentrationsverhältnissen usw.) bei der elektrolytischen Oxydation von Chinon, in welchen Mengen bilden sie sich, und wie ist ihre Bildung zu erklären?

Die Untersuchung führte zu ganz ähnlichen Ergebnissen, wie die schon früher veröffentlichte und zu demselben Zweck unternommene Oxydation von Chinon mit Silberperoxyd *in statu nascendi*: Hier wie dort fand eine Zertrümmerung des Moleküls statt, das als alicyclisches der Spaltung geringeren Widerstand entgegengesetzt als ein aromatisches, und als Spaltstücke traten Maleinsäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auf. Daneben gelang es aber bei der Oxydation auf elektrolytischem Wege die Bildung einer Säure nachzuweisen, deren analytische Daten auf Äthylenoxyd-dicarbonensäure stimmen, und ferner aus dem recht komplizierten Reaktionsgemisch Traubensäure zu isolieren.

Ehe ich die Versuche im einzelnen mitteile und dann in die Diskussion der Versuchsergebnisse eintrete, sei zunächst die Apparatur beschrieben.

A. Die Apparatur.

Die Einrichtung des elektrolytischen Apparates, wie sie für die Oxydation von Chinon benutzt wurde, dürfte sich für ähnliche Versuche auch sonst nützlich erweisen. Sie leistete mir z. B. auch bei der elektrochemischen Oxydation von Benzol, worüber ich später berichten werde, wertvolle Dienste. Es rechtfertigt sich daher, die Apparatur etwas eingehender zu beschreiben.

Die in Betracht kommenden Abmessungen der Apparatur wurden so gewählt, daß der Inhalt des Anodenraums bei verhältnismäßig großer wirksamer Anodenfläche möglichst klein war. Dadurch wurde es möglich, den Oxydationsprozeß mit relativ geringen Elektrolytmengen bei sehr niedriger Stromdichte (0,02 Amp. pro qcm) und verhältnismäßig großer Stromkonzentration¹⁾ durchzuführen.

Außerdem mußte wegen der Schwerlöslichkeit des Chinons²⁾ während der Elektrolyse ununterbrochen gerührt werden, damit die Lösung während der ganzen Dauer des Prozesses an Chinon gesättigt blieb. Es erschien zweckmäßig, dies durch eine rotierende Anode zu bewirken.

Endlich mußten Vorkehrungen getroffen werden, die entweichenden Anodengase aufzufangen, zu messen und zu analysieren.

Alle diese Bedingungen erfüllte in ausgezeichneter Weise der beistehend als Schnittzeichnung abgebildete Apparat (Fig. 1, s. S. 332).

Der Elektrolysierraum bestand aus einem 21,5 cm hohen Glastrog (*a*) mit einer Bodenfläche von $2,8 \times 18,5$ cm im Lichten. Ein 5 mm dickes Diaphragma aus porösem Ton (*b*) befand sich senkrecht in der Mittelachse des Troges parallel zur langen Bodenkante und trennte den Anoden- vom dem gleich großen Kathodenraum.

In den Anodenraum, der ca. 200 cm³ Flüssigkeit faßte, führte durch die Mitte der großen Glaswand des Troges ein 1 cm dicker, runder Bleistab (*c*), mit dessen Kopf die kreisförmige Anode (*d*), eine ca. 2 mm dicke, in der Mitte verstärkte Bleischeibe von 17 cm Durchmesser, also mit 223 qcm einseitiger Oberfläche, verschraubt wurde; die Schraubengewinde waren direkt in das Blei des Stabes und der Scheibe eingeschnitten. Die Bleiwelle führte durch eine Stopfbuchse wasserdicht nach außen.

Die Einrichtung der Stopfbuchse erhellt aus der Abbildung (Fig. 1): *e* und *f* und *h* sind Korken, *g* und *k* Glasröhren, *i* mit geschmolzenem Vaseline eingeriebene und warm ausgepreßte Asbestschnur, *l* eine aufschraubbare Messingkappe.

¹⁾ Vgl. Jul. Tafel, Z. f. physik. Chem. 34, 201 (1900).

²⁾ In 100 ccm wäbriger Flüssigkeit lösen sich ca. 0,6 g Chinon.

Zwischen der Asbestpackung und der Messingkappe war eine durchlochte Gummischeibe (von einer Bierflasche) gelagert.

Die Anode wurde mittels eines Seilrades (*m*) von 28 cm Durchmesser durch eine mit einem Elektromotor verbundene

Fig. 1 [$\frac{1}{4}$ nat. Größe].

a Glaswände des Elektrolysiertrogs. *b* Tondiaphragma. *c* Bleiwelle, auf der die Bleianode *d*, das Seilrad *m* mit der Triebseil *n* und das kupferne Stromzuleitungsrad *o* sitzt.

e, f, k Kork

g, h Glasröhren

i Asbestpackung

l Aufschraubbare Messingkappe

p Quecksilber. *q* Bleikathode. *r* Wände des Kühltrogs. *s* Bleideckel des Anodenraums. *t* Doppelkugelrohr. *u* Platindrahrührer mit dem Glasgriff *v*. *w* Gummistopfen mit eingefetteter Bohrung.

} Stopfbuchse der Anodenachse.

Triebsschnur (*n*) in Umdrehungen versetzt und machte etwa 100—120 Touren in der Minute. Am Ende der Bleiwelle war konzentrisch eine kleine kreisförmige Kupferscheibe (*o*) befestigt, die mit ihrer Peripherie in einen Quecksilbernapp (*p*) eintauchte; der Strom ging durch das mit dem + Pol verbundene Quecksilber in diesen Napf zur Bleiachse und zur Anode.

Als Kathode diente eine rechteckige Bleiplatte (*q*) von etwa 180 qcm eintauchender (einseitiger) Fläche.

Der Glastrog war in ein mit Wasserzu- und -ablauf versehenen Zinkkasten (*r*) in der Weise eingesetzt, daß die Anodenbleiachse samt einem Teil der Stopfbuchse und des Lagers wasserdicht nach außen führte. Auf diese Weise konnte der elektrolytische Apparat bequem durch fließendes Wasser gekühlt werden.

Der Anodenraum wurde durch eine Bleiplatte (*s*), in die ein Doppelkugellohr (*t*) eingedichtet war, mittels Gyps und Wasserglaskitt gasdicht verschlossen. Um einer Verstopfung des Kugellohrs durch emporschäumendes Chinon vorbeugen zu können, war ein Platindraht (*u*) in das Kugellohr eingeführt; mittels eines Glasstabes (*v*), der luftdicht, aber leicht beweglich den Gummistopfen (*w*) des Kugellohrs durchsetzte, konnte der Platindraht auf- und niederbewegt werden. So gelang es stets, die engen Öffnungen des Kugellohrs für den Abzug der Gase freizuhalten, auch wenn das unvermeidliche Schäumen der Anodenflüssigkeit eintrat.

Als Elektrolyt diente im Kathodenraum 30 prozent. Schwefelsäure (*d* = 1,223) als die bestleitende Schwefelsäurelösung, im Anodenraum 10 prozent. Schwefelsäure, weil stärkere Säure auf Chinon ziemlich rasch unter Braunfärbung — anscheinend kondensierend¹⁾ — einwirkt, und weil sich die Säure im Anodenraum infolge der Ionenwanderung ohnehin im Laufe der Elektrolyse verstärkt.

Das Auffangen, Messen und Analysieren der entweichenden Anodengase geschah in folgender Weise (Fig. 2, s. S. 334).

Der seitliche Ansatzstutzen des Kugellohrs stand über

¹⁾ C. Liebermann, Über das Verhalten von Benzo- und α -Naphthochinon gegen Schwefelsäure, Ber. 18, 966 (1885). — Selbst neutrale wäßrige Lösungen von Chinon färben sich beim Stehen rasch braun; vgl. Hantzsch u. Glover, Ber. 39, 4168 (1906).

einem Dreiweghahn (*x*) mit einem 1-Liter-Meßzylinder (*y*) in Verbindung. Als Sperrflüssigkeit in diesem diente eine hochkonzentrierte, Kohlendioxyd praktisch nicht absorbierende Calciumchloridlösung ($d = 1,385$). Die Ablesungen der aufgefundenen Gasvolumina erfolgten viertelstündlich. Allstündlich wurde der elektrische Strom unterbrochen und ein aliquoter Teil des in dem Meßzylinder aufgesammelten Gases mit Hilfe des Dreiweghahns in das mit 33 prozent. Kalilauge gefüllte Azotometer (*z*) übergeleitet, um den Gehalt des Gases an Kohlen-

Fig. 2 [ca. $\frac{1}{2}$ nat. Größe].

x Dreiweghahn. *y* Meßzylinder von 1 Liter Inhalt. *z* Azotometer von 100 ccm Inhalt.

dioxyd zu bestimmen. Das dem Meßzylinder entnommene Gasvolumen minus dem im Azotometer unabsorbiert gebliebenen war die gesuchte Menge Kohlendioxyd, die dann auf das aufgefundenen Gesamtvolumen des Gases umgerechnet wurde. Mittels Hempelscher Pipetten (mit alkalischer Pyrogallol-lösung und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung) wurde so- dann der Gehalt des Gases an Sauerstoff und an Kohlenoxyd festgestellt. Der etwa unabsorbiert bleibende geringe Gasrest war Luftstickstoff, der aus den anfangs luftgefüllten toten

Räumen oder gelegentlichen Undichtigkeiten der Apparatur stammte; er wurde zusammen mit dem in der Luft zugehörigen Volumen Sauerstoff von den Analysenresultaten in Abrechnung gebracht.

B. Versuche.¹⁾

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche, d. h. Menge, aber auch Art der erhaltenen Reaktionsprodukte, weichen trotz analoger oder sogar gleicher äußerer Bedingungen nicht unerheblich voneinander ab. Aus der großen Reihe der durchgeführten Versuche sind im folgenden einige besonders typische näher beschrieben. Genaue Gasanalysen in der oben geschilderten Art wurden erst von Versuch IV ab ausgeführt.

Versuch I.

Im Anodenraum: 250 ccm 10 prozent. Schwefelsäure und darin suspendiert 15 g fein zerriebenes Chinon, das zum größten Teil ungelöst bleibt.

Wirksame Anodenfläche: Bleischeibe von ca. 223 qcm Oberfläche.

Stromstärke: 5 A. Stromdichte an der Anode also: 0,022 A. pro qcm.

Dauer der Elektrolyse: 10 Stunden (an einem Tage).

Badspannung: 3,4 V.

Kühlung: Mit Wasser und etwas Eis.

Temperatur (gemessen im Kathodenraum): 20°—24°.

Im Kathodenraum: 250 ccm 30 prozent. Schwefelsäure.

Wirksame Kathodenfläche: Bleiplatte von ca. 180 qcm Oberfläche.

Um bis zum Schluß des Versuchs eine an Chinon gesättigte Lösung zu elektrolysieren, wurde stets ein großer Überschuß von Chinon angewendet und die Elektrolyse so früh unterbrochen, daß noch am Schluß ungelöst gebliebenes, suspendiertes Chinon vorhanden war.

Das entweichende Gas wurde in diesem Versuch nicht aufgefangen.

¹⁾ Eine tabellarische Zusammenfassung der Versuchsergebnisse siehe am Schluß dieses Abschnitts.

1. Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

Der Anodensäure wurde zunächst durch Ausschütteln mit Benzol das unoxydiert gebliebene Chinon entzogen und dieses in der benzolischen Lösung durch Schütteln mit Zinkstaub und etwas verdünnter Schwefelsäure in Hydrochinon übergeführt. Sobald das Benzol farblos war, wurde es abgehoben, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es hinterließ nur wenig Hydrochinon, das sich in Benzol nur schwer löst (ca. 0,3 g in einem Liter). Die Hauptmenge des Hydrochinons — nach dem Umkrystallisieren etwa 1,3 g — wurde aus der Zinklauge durch Ausäthern erhalten.

2. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Die schwach gelbliche, vom Chinon befreite und filtrierte Anodensäure ätherte ich nun 10 mal im Scheidetrichter aus, destillierte die vereinigten ätherischen Auszüge nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat ab und schüttelte den Rückstand mit Wasser und überschüssigem Natriumbicarbonat.

Die rotgelbe Bicarbonatlösung ergab beim Ausäthern nur unerhebliche Mengen organischer Materie, so daß also im wesentlichen keine neutralen, sondern nur saure ätherlösliche Stoffe im Anodenraum entstanden sind.

Dann wurde die Bicarbonatlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und fraktioniert ausgeäthert. Die ersten fünf Ausschüttelungen hinterließen beim Abdestillieren 1,42 g einer krystallisierten Säure. Durch ihre Eigenschaft, Bromwasser zu entfärben, kennzeichnete sie sich als ungesättigte Verbindung. Um zu einem analysenreinen Produkt zu gelangen, stellte ich mit Hilfe von Baryumcarbonat das schön krystallisierende Baryumsalz der Säure her. Die Elementaranalyse des zweimal aus Wasser umkrystallisierten Salzes, das zunächst 5 Stunden im Toluolbad getrocknet wurde, ergab, daß maleinsaures Baryum¹⁾ (mit einem Mol. Konstitutionswasser) vorlag.

0,2388 g Substanz gaben 0,1564 g CO₂ und 0,0286 g H₂O.

¹⁾ Büchner, Über Maleinsäure, Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung ihrer wichtigsten Salze, Ann. Chem. 49, 72 (1844).

Berechnet für	$\begin{array}{l} \text{CH.COO} \\ \text{CH.COO} \end{array} \rangle \text{Ba} + \text{H}_2\text{O};$	Gefunden:
C	17,81	17,86 %
H	1,50	1,34 „

Aus der Mutterlauge der Analysensubstanz gewonnenes exsiccatorrockenes Salz nahm beim Erhitzen im Toluolbad um etwa 5% ab; reines maleinsaures Barium (+ 2H₂O) enthält 6,3% bei 100° entweichendes Krystallwasser (1 Mol.). —

Weitere vier Ausschüttelungen der angesäuerten Bicarbonatlösung (siehe oben) mit Äther ergaben 0,55 g einer Säure, die nach den analytischen Befunden zunächst als Oxalessigsäure oder als Äthylenoxyd-dicarbonsäure, C₄H₄O₆, anzusprechen war.

Ihr Schmelzpunkt lag nach dem Umlösen aus Äther, Entfärben mit Tierkohle und Abpressen auf Ton bei 141,5° bis 145,5° (corr.). Außer durch diesen Schmelzpunkt unterschied sich die Substanz von Maleinsäure¹⁾ erstens durch die starke Schmelzpunktsdepression (um ca. 25°) beim Vermischen einer Probe mit reiner Maleinsäure und zweitens durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes in 50 prozent. Essigsäure.²⁾ Wohl und Oesterlin³⁾ gaben für Oxalessigsäure (Oxy-maleinsäure) den Smp. 144°—146° an, später Wohl und Claussner⁴⁾ in Bestätigung einer Beobachtung Michaels⁵⁾ 152°. Dieser Wert werde jedoch nur bei frisch dargestellter Säure und raschem Erhitzen erreicht; andernfalls liege er bedeutend niedriger.⁴⁾

¹⁾ Reine Maleinsäure schmilzt bei 130°—130,5° (abgekürztes Thermometer); vergl. R. Kempff, Prakt. Studien über Vakuumsublimation, dies. Journ. [2] 78, 239 (1908). — Allerdings dürfte bei raschem Erhitzen, wobei eine Wasserabspaltung und damit eine merkliche Bildung des sehr niedrig schmelzenden Maleinsäureanhydrids und eine stärkere Umlagerung in Fumarsäure ausgeschlossen ist, der Schmelzpunkt höher gefunden werden; vgl. Ber. 39, 3725 (1906).

²⁾ Maleinsaures Baryum löst sich spielend leicht schon in verdünnter Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur, schwer nur in absolutem Eisessig.

³⁾ Wohl u. Oesterlin, Überführung der Weinsäure in Oxalessigsäure durch Wasserabspaltung bei niedriger Temperatur, Ber. 34, 1146 (1901).

⁴⁾ Wohl u. Claussner, Messungen an der Oxy-malein- und Oxy-fumarsäure, Ber. 40, 2309 (1907).

⁵⁾ Michael, Zur Isomerie- u. Tautomeriefrage, Ber. 39, 205 (1906).

Im Einklang damit fand Simon¹⁾, daß bereits bei 100° ein Schmelzen unter Zersetzung eintritt, wenn man nur lange genug (24 Stunden) erhitzt. Mithin würde der von mir gefundene Schmelzpunkt wenigstens nicht gegen Oxy-maleinsäure sprechen.

Von den zwei theoretisch möglichen Äthylenoxyd-dicarbon-säuren ist die Fumaryl-glycidsäure bereits bekannt; sie schmilzt nach Lossen²⁾ bei 203°, so daß die gefundene Säure nicht mit ihr identisch sein kann. (Im übrigen siehe unten Abschnitt C).

Da die freie Säure durch Umkrystallisieren schwer ohne große Verluste analysenrein zu erhalten war, wurde sie in ihr schön krystallisierendes Baryumsalz übergeführt. Dieses schied sich in Gestalt glänzender weißer Nadelchen aus, als die Substanz mit essigsauerm Baryum in wäßriger, mit Essigsäure versetzter Lösung gefällt wurde. Noch einmal aus Wasser umkrystallisiert, nahm es exsiccator trocken beim Erhitzen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz um 11,97% ab³⁾, während sich für oxalelessigsäures oder äthylenoxyd-dicarbon-säures Baryum ($C_4H_2O_5Ba + 2H_2O$) 11,88% berechnet:

0,2681 g Substanz, exsiccator trocken, nahmen im Toluolbad um 0,0321 g ab.

Die Elementaranalyse des entwässerten Salzes (im Platinschiffchen mit Kaliumbichromat gemischt) ergab ebenfalls auf oxalelessigsäures oder äthylenoxyddicarbon-säures Baryum gut stimmende Werte.

0,1627 g Substanz gaben 0,1061 g CO_2 und 0,0120 g H_2O .

Ber. für			Gef.:		
	$\begin{array}{c} CO.COO \\ \\ CH_2.COO \end{array} \rangle Ba$	oder	$\begin{array}{c} CH.COO \\ \\ CH.COO \end{array} \rangle Ba$		
C	17,95			17,78 %	
H	0,75			0,83 „	

Die Baryumbestimmung verlief durch ein Versehen nicht ganz einwandfrei.

¹⁾ Simon, Über die Oxalessigsäure, *Compt. rend.* 137, 855; *Chem. Centr.* 1904, I, S. 85.

²⁾ Lossen, Beiträge zur Kenntnis halogenierter aliphatischer Säuren, *Ann. Chem.* 348, 300 (1906).

³⁾ Beim stärkeren Erhitzen im Luftbad scheint sich das Baryumsalz etwas zu zersetzen: 3 Stdn. bei 164° und darauf 1 Std. bei 206° erhitzt, verlor es noch weitere 0,62% an Gewicht, im ganzen also 12,50%.

0,0650 g Substanz gaben 0,0559 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{Ba}$:		Gefunden:
Ba	51,38	50,61 %.

Aus den analytischen Daten geht hervor, daß Mesoweinsäure, an die als nächstes Oxydationsprodukt von Maleinsäure¹⁾ zunächst zu denken war, nicht vorlag.

Aus dem Baryumsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausäthern die freie Säure zu gewinnen, gelang nicht. Der Äther hinterließ einen klebrigen, gelblichen Rückstand, der erst nach langem Stehen ein wenig krystallisierte.

3. Verarbeitung der mit Benzol und Äther extrahierten Anodensäure.

Die Anodenflüssigkeit enthielt noch organische Materie: eine Probe schwärzte sich stark beim Erhitzen und verbreitete dabei einen Geruch nach verbranntem Zucker.

Um festzustellen, ob noch eine ätherunlösliche organische Säure vorliege, bestimmte ich in 10 ccm der Anodenflüssigkeit zunächst titrimetrisch den Gesamtsäuregehalt, sodann gewichtsanalytisch den Gehalt an Schwefelsäure. Es ergab sich eine Differenz von 0,1 g Säure (als H_2SO_4 veranschlagt). Auf die Gesamtmenge der noch vorhandenen Anodenflüssigkeit²⁾ berechnet, beträgt die Differenz 1,4 g H_2SO_4 , was beispielsweise der Anwesenheit von 2,2 g Weinsäure oder 3,5 g Benzoessäure entsprechen würde.

Um zunächst die Hauptmenge Schwefelsäure aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, erhitze ich die dunkelbraunrote Anodensäure mit 57,9 g fein aufgeschlämmtem Baryumcarbonat zuerst auf dem Wasserbade längere Zeit, dann über freier Flamme bis zum Kochen, saugte den graugefärbten Barytniederschlag auf der Nutsche ab, dampfte das noch etwas Schwefelsäure enthaltende Filtrat auf dem Wasserbade ein, wobei es sich dunkelbraun färbte, und ließ es im Vakuumexsiccator eindunsten. Hier schieden sich aus der fast schwarzen Flüssigkeit helle sägeförmig zer-

¹⁾ Kekulé und Anschütz, Über Tanatars Trioxymaleinsäure, Ber. 14, 713 (1881).

²⁾ Es waren noch 143,7 ccm vorhanden; diese Menge enthielt nach der gravimetrischen Bestimmung 28,78 g H_2SO_4 . Infolge der Ionenwanderung ist also die ursprünglich nur 10 prozent. Schwefelsäure ca. 20 prozent. geworden.

zackte Krystalle aus, die auf Ton gepreßt und aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert wurden. So erhielt ich 1,04 g glasklare, lange Prismen, die sich als Traubensäure erwiesen.

Im Kapillarröhrchen erhitzt, schmolz die Substanz unter starkem Schäumen bei 201° ; mit reiner Traubensäure vermischt, trat keine Schmelzpunktsdepression ein. Mit Gypswasser ergab die wäßrige Lösung der Substanz einen aus feinen Prismen bestehenden Niederschlag, der sich in Salzsäure löste und auf Ammoniakzusatz wieder krystallinisch ausfiel, wie es für Traubensäure charakteristisch ist.

Die aus Wasser nochmals umkrystallisierte lufttrockene Substanz nahm beim Erhitzen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz um $10,87\%$ ab, während sich für Traubensäure + H_2O $10,72\%$ berechnet.

0,9984 g Substanz nahmen um 0,1085 g ab.

0,2585 g entwässerte Subst. gaben 0,3011 g CO_2 und 0,0934 g H_2O .

	CHOH.COOH	:	Gefunden:
Berechnet für	CHOH.COOH		
C	31,99		31,77 %
H	4,04		4,05 ..

Daß sich aus Chinon durch oxydativen Abbau Traubensäure bilden kann, ist hiermit erwiesen. Einige Möglichkeiten, den merkwürdigen Vorgang zu erklären, werden weiter unten erörtert (Abschnitt C).

Nach dem Ergebnis der oben erwähnten Titrieranalyse kann man wohl annehmen, daß in diesem Versuch über 2 g Traubensäure entstanden waren.

Versuch II.

Der Versuch unterscheidet sich von dem vorigen im wesentlichen nur dadurch, daß auch das aus dem Anodenraum entweichende Gas gemessen und sein Kohlendioxydgehalt bestimmt wurde.

Im Anodenraum: 225 cem 10 prozent. Schwefelsäure und 15 g Chinon, dem nach $5\frac{1}{2}$ stündiger Elektrolyse noch 1,85 g zugefügt wurden. Anode, Stromstärke, Dauer der Elektrolyse, Beschickung des Kathodenraums und Kathode wie in Versuch I.

Klemmenspannung am Bad: 3,5 V.

Kühlung: mit fließendem Wasser. —

1. Bestimmung der Anodengase.

Es entwichen aus dem Anodenraum in der

1. Stunde:	666 ccm Gas und zwar 366 ccm CO ₂	= 54,9 %
2. „	774 „ „ „ „ 550 „ „	= 71,1 „
3. „	775 „ „ „ „ 600 „ „	= 77,4 „
4. „	775 „ „ „ „ 600 „ „	= 77,4 „
5. „	818 „ „ „ „ 641 „ „	= 78,4 „
6. „	800 „ „ „ „ 624 „ „	= 78,0 „
7. „	857 „ „ „ „ 677 „ „	= 79,0 „
8. „	960 „ „ „ „ 766 „ „	= 79,8 „
9. „	1000 „ „ „ „ 778 „ „	= 77,8 „
10. „	1043 „ „ „ „ 808 „ „	= 77,5 „

Im Ganzen: 8468 ccm Gas und zwar 6410 ccm CO₂ = 75,7 %.

Die Menge des entwickelten Anodengases stieg also andauernd im Verlaufe der Elektrolyse, während der Prozentgehalt des Gases an Kohlendioxyd in der 8. Stunde ein Maximum von fast 80 % erreichte. Die auffallend geringe Menge Kohlendioxyd, die in der ersten Stunde entwich, erklärt sich daraus, daß sich die Anodenflüssigkeit zunächst an Kohlendioxyd sättigen mußte. — Sauerstoff und Kohlendioxyd wurden in diesem Versuch nicht bestimmt.

2. Untersuchung der Kathodensäure.

Die Kathodensäure enthielt nur geringe Mengen einer organischen Substanz. Es ließen sich durch Ausäthern 0,07 g Hydrochinon gewinnen, das wohl aus diffundiertem Chinon entstanden war.

4. Die ätherlöslichen Substanzen der Anodensäure.

Nachdem die Anodensäure wie in dem vorigen Versuch durch Ausschütteln mit Benzol von dem unverändert gebliebenen Chinon befreit war, wurde sie filtriert und in einem Ätherextraktionsapparat für Flüssigkeiten 20 Stunden lang ausgeäthert. Die rötlichgelbe ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat und der Entfärbung mit Tierkohle beim Abdestillieren 6,3 g einer stark sauer riechenden krystallinischen Masse, die aus Wasser fraktioniert krystallisiert wurde.

1. Fraktion: 0,65 g. Diese Substanz schmolz zunächst bei 151° (korr.), nach nochmaliger Krystallisation aus Wasser

bei $141,5^{\circ}$ — $144,5^{\circ}$ (korr.). Sodann mit absolutem Äther behandelt, ließ sich das Produkt in zwei verschiedene Säuren zerlegen, von denen die schwerer lösliche (nur 0,07 g) als Traubensäure, die leichter lösliche als die Oxalessigsäure oder Äthylenoxyd-dicarbonsäure des vorigen Versuchs anzusprechen war.

Auf Traubensäure deutete der Schmelzpunkt (gegen 196°) und die Art des Schmelzens (unter charakteristischem Schäumen), ferner Form und Art des krystallinischen Niederschlages, den die wäßrige Lösung mit Gipswasser ergab.

Die in Äther leichter lösliche Säure wurde mehrmals aus Äther und Wasser umgelöst, ohne daß es gelang, sie von einer anscheinend anhaftenden schmierigen und eigentümlich riechenden Beimengung ganz zu befreien. Es schien im Gegenteil das Umkrystallisieren eine Verschlechterung der wohl leicht zersetzlichen Substanz herbeizuführen.

In guter Übereinstimmung mit dem vorigen Versuch schmolz sie bei $141,5^{\circ}$ — $145,5^{\circ}$ (korr.), schien allerdings schon ca. 10° niedriger zu erweichen. Die Elementaranalyse der bei 100° — 120° getrockneten Substanz ergab dennoch ziemlich gut auf $C_4H_4O_5$ stimmende Werte.

0,1450 g Substanz gaben 0,1905 g CO_2 und 0,0394 g H_2O .

	Berechnet für $C_4H_4O_5$:	Gefunden:
C	36,35	35,83 %
H	3,06	3,05 „

2. Fraktion: 4,45 g. Da also die freie Säure kein günstiges Analysenmaterial lieferte, löste ich die zweite Fraktion in Wasser und versetzte die heiße Lösung mit 14 g krystallisiertem Baryumacetat und ziemlich viel 50prozent. Essigsäure. Beim Erkalten des Gemisches fielen 7,21 g schön krystallisiertes Baryumsalz aus.

Das Filtrat von diesem gab weder auf Zusatz von Ammoniak, noch von Barytwasser bis zur Neutralisation eine Fällung, so daß Maleinsäure, deren Barymsalz hierbei hätte ausfallen müssen, in diesem Versuch nicht entstanden zu sein scheint oder wenigstens nicht in dieser Fraktion anwesend war.

Das Baryumsalz wurde zunächst aus Wasser umkrystallisiert. Einen einheitlichen Körper vorausgesetzt, betrug dessen Löslichkeit in der Hitze etwa 1:460, in der Kälte 1:573.

Im evakuierten Exsiccator trat allmählich Gewichtsabnahme ein, nach 20 Stunden um etwa 0,5 %. Das Salz ist ziemlich unlöslich in wäßriger Essigsäure (Unterschied zu maleinsaurem Baryum), leicht löslich dagegen in verdünnter Salzsäure; die wäßrige Lösung wird von Alkohol gefällt.

Der quantitativen Bestimmung des Krystallwassers, des Baryums und des Kohlenstoffs und Wasserstoffs unterworfen, lieferte das Salz fast durchweg Werte, die gut auf oxal-essigsäures oder äthylenoxyddicarbonsaures Baryum stimmen.

A. Bestimmung des Krystallwassergehalts.

1. 3,8743 g des rohen Salzes nahmen, im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz (im ganzen 17 Stunden lang) erhitzt, um 0,4739 g ab = 12,23 % H_2O .¹⁾

2. 0,4781 g einmal umkrystallisiertes Salz nahm, bis zur Gewichtskonstanz erhitzt (Badtemperatur bis 187 °), um 0,0588 g ab = 12,29 % H_2O .

3. 1,0864 g mehrmals umkrystallisiertes Salz nahm, bei 15 mm Druck auf 100 ° bis zur Gewichtskonstanz (im ganzen 59 Stunden lang) erhitzt, um 0,1418 g ab = 13,05 % H_2O .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$: 11,88 % H_2O .

B. Bestimmung des Baryumgehalts.

1. 0,9390 g im Vakuum entwässerte Substanz (dieselbe wie unter A, 3) gaben 0,8168 g BaSO_4 = 51,19 % Ba.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{Ba}$: 51,38 % Ba.

2. 0,1845 g zweimal umkrystallisierte und im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,1408 g BaSO_4 = 44,91 % Ba.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$: 45,28 % Ba.

C. Elementaranalyse.

0,2086 g zweimal umkrystallisierte und im Exsiccator getrocknete Substanz (dieselbe wie unter A, 2) gaben 0,1205 g CO_2 und 0,0370 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$; Gefunden:

C	15,81	15,75 %
H	2,00	1,99 „

Während also die analytischen Daten, wie es schon im vorhergehenden Versuch der Fall war, gut auf eine Säure der

¹⁾ Bei längerem und höherem Erhitzen scheint sich das Salz etwas zu zersetzen: nach weiterem 9 stündigen Erhitzen bei 160°—205° hatte es bereits 12,9 % an Gewicht verloren, nach ca. 48 stündigem Erhitzen 13,5 %. — Durch eine geringe Zersetzung erklärt sich auch wohl der zu hohe Wert der dritten Wasserbestimmung.

Formel $C_6H_4O_5$ stimmen, gelang es nicht, weder mit der wäßrigen Lösung des Baryumsalzes noch mit Lösungen der freien Säure die intensive Rotfärbung zu erzielen, die Oxal-essigsäure (Oxymaleinsäure oder Oxyfumarsäure) mit Eisenchlorid ergeben (vgl. im übrigen den Abschnitt C).

Aus dem Baryumsalz die freie Säure zu isolieren, gelang nach vielen vergeblichen Bemühungen auf die folgende, sehr empfehlenswerte Weise.¹⁾ 1,07 g Baryumsalz wurden in 20 ccm absolutem Äther unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumsulfat suspendiert und dann etwas weniger als die berechnete Menge Schwefelsäure (0,34 g 95,6 prozent. Säure), die vorher vorsichtig unter Kühlen mit absolutem Äther verdünnt war, hinzugesetzt. Nach kurzem Schütteln hatte sich das ausgefallene Baryumsulfat abgesetzt, und der Äther reagierte völlig neutral. Der nun abfiltrierte und abdestillierte Äther — um eine Überhitzung zu vermeiden, wurde der letzte Rest der ätherischen Lösung im Vakuum-Exsiccator verdunsten gelassen — hinterließ die freie organische Säure in schönen spießigen Krystallen. Durch 15 maliges Ausäthern ließen sich aus dem Baryumsulfatrückstand weitere Mengen der Säure, im ganzen 0,24 g organischer Substanz gewinnen.

Diese Substanz gab keine Farbreaktion mit Eisenchlorid, auch nicht nach längerem Kochen mit Wasser, wodurch die teilweise Enolisierung einer etwa vorhandenen Ketosäure wohl hätte eintreten müssen. Das Produkt konnte mit absolutem Äther in einen schwer und einen leichter löslichen Teil zerlegt werden. Der erstere betrug etwa 0,05 g und erwies sich durch seinen Schmelzpunkt bei 204° (ebenso hoch wie der einer Mischprobe mit Kahlbaumscher Traubensäure) und seine Reaktion mit Gipslösung (Fällung äußerst feiner, kurzer Prismen oder Nadelchen) als Traubensäure.

Der in Äther leichter lösliche Teil der Substanz wäre als die freie Oxal-essigsäure oder Äthylenoxyd-dicarbon-säure anzusprechen. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei ca. 147° und nach dem Umkrystallisieren aus Aceton-Benzol bei 143° — 144° (korr.: 144° — 145°), nachdem das anscheinend vorhandene Krystallbenzol durch Erhitzen der im Dampf-

¹⁾ Vgl. W. Lossen, Ann. Chem. **348**, 300 (1906).

schränk zunächst schmelzenden, dann wieder fest werdenden Substanz vertrieben worden war.

Die Säure gab auch jetzt keine Farbenreaktion mit Eisenchlorid. Mit essigsäurem Phenylhydrazin lieferte sie in wäßriger Lösung keine Fällung. Sie ist unlöslich in Benzol und Petroläther, löslich in Aceton, Alkohol und Äther.

4. Verarbeitung der mit Benzol und Äther extrahierten Anodensäure.

Die extrahierte Anodenflüssigkeit schwärzte sich stark beim Eindampfen. Eine Probe, auf dem Uhrglase bis zur beginnenden Verkohlung eingedampft, schied nadelförmige Krystalle (Traubensäure?) aus; Versuche, eine bestimmte Substanz zu fassen, führten diesmal zu keinem positiven Ergebnis.

Versuch III.

Außer einer etwas geringeren anodischen Stromdichte (4 A. bei gleicher Fläche)¹⁾ wandte ich in diesem Versuch auf die gleiche Menge Chinon eine kleinere Strommenge (26 Amperestunden) an, um eine größere Sicherheit zu haben, daß die Anodenflüssigkeit während der ganzen Dauer des Prozesses an Chinon gesättigt blieb.

Im Anodenraum: ca. 220 ccm 10 prozent. Schwefelsäure und 15 g Chinon.

Stromstärke: 4 A. Klemmenspannung am Bade: 3,4—3,5 V.
Stromdichte an der Anode: 0,018 A. pro qcm.

Dauer der Elektrolyse: 6½ Stunden.

Kühlung: mit eisgekühltem Wasser von durchschnittlich 11°. Anode, Kathode, Beschickung des Kathodenraums wie in Versuch I.

Tourenzahl der Anode: etwa 100 pro Minute.

1. Bestimmung der Anodengase.

Die Gasentwicklung betrug (gemessen bei 15° und 763 mm Druck)

in der 1. Halbstunde:		135 ccm
„ „ 2.	„	164 „
„ „ 3.	„	218 „
„ „ 4.	„	220 „
„ „ 5.	„	244 „

¹⁾ Diese Stromdichte wurde auch in allen folgenden Versuchen angewandt.

in der	6. Halbstunde:	265 ccm
" "	7. "	260 "
" "	8. "	275 "
" "	9. "	278 "
" "	10. "	297 "
" "	11. "	321 "
" "	12. "	329 "
" "	13. "	320 "
In 6½ Stunden Gesamtgas:		3326 ccm (bei 15° u. 763 mm).

Die entweichenden Gasmengen steigen also — von einigen Sprüngen abgesehen, die auf Stromschwankungen zurückzuführen sind (vgl. Abschnitt C) — beständig stark an. Sie betragen am Ende der Elektrolyse etwa das Doppelte wie am Anfang. (Wegen der Löslichkeit von Kohlendioxyd in verdünnter Schwefelsäure ist der erste Wert sicher zu niedrig.)

Der Gehalt des Gasgemisches an Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd wurde in diesem Versuch nicht bestimmt.

2. Die Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

Da sich Chinon, wie bereits erwähnt, beim Stehen mit Schwefelsäure färbt und verharzt — um so rascher, je stärker die Konzentration der Säure ist —, ist es zweckmäßig, die Anodenflüssigkeit unmittelbar nach beendeter Elektrolyse durch Ausschütteln mit Benzol vom Chinon zu befreien.

Nach der bereits (S. 336) beschriebenen Arbeitsweise erhielt ich 8,53 g Hydrochinon. Es sind mithin 6,63 g Chinon durch die elektrochemische Oxydation in andere Produkte übergeführt worden.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Die Anodensäure wurde zunächst filtriert, mit Tierkohle entfärbt und dann im Extraktionsapparat¹⁾ 42 Stunden lang ausgeäthert.

Die gelbrote ätherische Lösung wurde abdestilliert. Das Destillat reagierte sauer, und es zeigte sich, daß es Ameisensäure enthielt. Diese Säure geht also mit Ätherdämpfen über und kann so von nichtflüchtigen Säuren bei der niedrigen

¹⁾ Es bewährte sich hierbei eine Konstruktion, die der von van Rijn angegebenen ähnelt; vgl. Chemiker-Zeitung, 34, S. 1365 (1910).

Temperatur des siedenden Äthers getrennt werden. Um die gesamte Ameisensäure überzutreiben, muß man allerdings den Destillationsrückstand oftmals mit frischem Äther übergießen und diesen stets vollständig überdestillieren; gerade die letzten übergehenden Äthertropfen, wohl weil etwas überhitzt, enthalten die Hauptmenge der Ameisensäure. Durch Schütteln des überdestillierten Äthers mit einer wäßrigen Aufschlämmung von Baryumcarbonat, Abheben des nun neutral reagierenden Äthers, Filtrieren der wäßrigen Schicht und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbad erhielt ich die Ameisensäure in wägbarer Form als lösliches, schön krystallisierendes Baryumsalz. Dessen Menge betrug in diesem Versuch 0,17 g. Das Salz charakterisierte sich als Baryumformiat durch seine Reaktion mit Silberlösung, die reduziert wurde (Silberspiegel), und durch sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, die beim gelinden Erwärmen unter Aufschäumen Kohlenoxyd aus der trockenen Substanz entwickelte.

Der Ätherrückstand betrug 2,84 g einer braunen, stark sauer riechenden, krystallinischen Masse. Diese wurde in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle unter Zusatz von etwas Schwefelsäure entfärbt und im Scheidetrichter 12 mal ausgeäthert. So erhielt ich 1,37 g einer hellgelben Substanz, die im wesentlichen aus Maleinsäure bestand. Mit Phosphor-pentoxyd vermennt und im Vakuum-Sublimationsapparat¹⁾ bei 15 mm Druck auf 90°—100° erhitzt, lieferte sie ein reichliches Sublimat von Maleinsäureanhydrid in schönen Krystallen (Smp. 50°—52°); wurden diese in Wasser aufgenommen, so ergab die auf dem Wasserbad eingedampfte Lösung eine fast reine Maleinsäure in einer Ausbeute von 62% des Rohprodukts.²⁾

Die 12 mal ausgeätherte Flüssigkeit enthielt noch eine in Äther schwerer lösliche organische Substanz. Diese schied sich in Krystallen aus, als die gelbliche Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Schwärzung eingedampft und dann in den Vakuumexsiccator gestellt wurde. Nach dem Aufstreichen der ausgeschiedenen Krystalle auf Ton und dem

¹⁾ Vgl. Ber. 39, 3722 (1906); dies. Journ. [2] 78, 207 (1908).

²⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 78, 239 (1908).

Umkrystallisieren aus Wasser betrug die Menge des neuen Körpers 0,39 g. Schmelzpunkt (gegen 200° unter charakteristischem starken Schäumen) und Reaktion mit Gipslösung (Fällung feiner, rhombisch abgeschnittener, oft sternförmig gruppierter Nadelchen)¹⁾ charakterisierten die rein weiße Substanz als Traubensäure.

4. Weiterverarbeitung der mit Benzol und Äther extrahierten Anodensäure.

Die Anodensäure enthielt noch organische Materie. Denn sie schwärzte sich beim Erhitzen sehr stark unter Verkohlungserscheinungen. Der Habitus der Krystalle, die sich beim vorsichtigen Einengen der Lösung ausschieden, sowie deren Verhalten beim Erhitzen (Schäumen und Verkohlen) deuteten auf die Anwesenheit weiterer Mengen der in Äther äußerst schwer löslichen Traubensäure hin. Diese in Form ihres schwer löslichen Baryumsalzes zu isolieren, gelang jedoch nicht.

Außer der Traubensäure muß aber noch eine andere, und zwar eine leicht zersetzliche organische Substanz in der Anodensäure anwesend sein. Dafür spricht u. a. der sehr auffällige (auch in allen übrigen Versuchen bemerkte) Umstand, daß sich die durch Tierkohle völlig wasserhell entfärbte und von der Hauptmenge Schwefelsäure mittels Bariumcarbonats befreite Flüssigkeit beim geringsten Erhitzen alsbald bräunt und schließlich tief schwarz färbt. Mit der Anwesenheit von Traubensäure ist dieses Verhalten der Anodensäure nicht zu erklären, da die äußerst stabile Traubensäure selbst durch kochende, ziemlich starke Schwefelsäure nicht merklich verändert wird.

Versuch IV.

In diesem Versuch (und in allen folgenden) wurde das entweichende Gasgemisch: Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff, wie oben im Abschnitt A beschrieben, allstündlich analysiert, ferner die Menge des unverändert gebliebenen Chins und der gebildeten ätherlöslichen Säuren bestimmt.

¹⁾ Anschütz, Über Traubensäure aus Fumarsäure und die Calciumsalze der vier isomeren Weinsäuren, Ann. Chem. 226, 197 (1884).

Anode und Kathode wie im Versuch I, ebenso die Beschickung des Anoden- und Kathodenraums und die Stromstärke. Dauer der Elektrolyse: 6 Stunden.

Kühlung: dauernd mit Eiswasser von ca. 8°.

1. Bestimmung der Anodengase.

Die Gasentwicklung, sowie das Ergebnis der stündlichen Analysen erhellt aus folgender Tabelle. Die Gasvolumina sind darin sämtlich auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

Stunde	Aufgefangen				O ₂ im Bade verbraucht ¹⁾	Strom- ausbeute ²⁾
	CO ₂	CO	O ₂	Gesamtgas		
1.	161 ccm	39 ccm	236 ccm	436 ccm	598,1 ccm	71,7 %
2.	272,4	42	240,1	554,5	594,0	71,2
3.	413	61	213	687	621,1	74,5
4.	524,7	71,5	200,3	796,5	633,8	76,0
5.	540	66	153	759	681,1	81,7
6.	522	60	128	710	706,1	84,7
Sa.:	2433,1ccm = 4,78 g CO ₂	339,5ccm = 0,42 g CO	1170,4ccm = 1,67 g O ₂	3943 ccm	3834,2 ccm = 5,48 g O ₂	

Wegen der Löslichkeit von Kohlendioxyd in verdünnter Schwefelsäure muß man die in der ersten Stunde entwickelte Menge des Gases weit höher annehmen, als in der Tabelle angegeben.

Die stündlichen Bestimmungen der prozentischen Zusammensetzung der Anodengase führten zu den folgenden Analysenresultaten, nach denen die Werte der obenstehenden Tabelle berechnet wurden.

Stunde	CO ₂	O ₂	CO
1.	36,90 %	54,16 %	8,94 %
2.	49,12	43,30	7,58
3.	60,10	31,00	8,90
4.	65,88	25,15	8,97
5.	71,15	20,11	8,74
6.	73,51	17,99	8,50

¹⁾ Die angegebenen Werte wurden erhalten durch Subtraktion der aufgefundenen Sauerstoffvolumina von 834,1 (4 A. entwickeln pro Stunde 1,192 g O = 834,15 ccm).

²⁾ Der im Bade verbrauchte Sauerstoff in Prozenten des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs.

Diese Zahlen ergeben in graphischer Darstellung die bestehend abgebildeten Kurven (Fig. 3), aus denen ersichtlich

Fig. 3.

ist, in welcher Weise sich der Prozentgehalt des Gasgemisches an Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd mit fortschreitender Dauer der Elektrolyse veränderte. Die Kohlendioxyd- und die Sauerstoffkurve sind fast vollkommene Spiegelbilder, während die Kohlenoxydkurve der Abszissenachse nahezu parallel verläuft.

Die Diskussion der gasanalytischen Versuchsergebnisse siehe im übrigen weiter unten (Abschnitt C).

Eine Übersicht über die angewandten Bedingungen und die erhaltenen Resultate der einzelnen Versuche findet sich in einer Tabelle am Schluß dieses Abschnittes.

2. Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

Durch Ausschütteln der Anodensäure mit Benzol usw (vgl. S. 336) wurden an Hydrochinon erhalten:

0,57 g aus dem Benzol beim Abdestillieren,

9,78 g aus der Zinklauge durch Ausäthern.

Im ganzen: 10,35 g Hydrochinon, entsprechend 10,16 g Chinon, so daß von diesem 4,84 g fortoxydiert worden sind.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Die Anodensäure wurde filtriert, mit Tierkohle entfärbt und 16 mal im Scheidetrichter, jedesmal mit viel Äther, extrahiert. Die ätherischen Auszüge hinterließen ein gelbliches Öl, das bald krystallinisch erstarrte. Nach dem Trocknen im Exsiccator betrug die Menge der hellbraunen, eigentümlich sauer riechenden Substanz 1 g.

Mit Phosphorpentoxyd gemischt und im Vakuum-Subli-

mationsapparat an der Wasserstrahlpumpe bei 80° — 110° sublimiert, ergab der Körper Maleinsäureanhydrid in einer Ausbeute von 66% der Theorie (0,9 g der Rohsäure lieferten 0,5 g Anhydrid). Mithin besteht die ausgeätherte Substanz zu mindestens $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts aus Maleinsäure.

Die ätherischen Destillate von der Maleinsäure, nach der oben (S. 347) beschriebenen Art auf Ameisensäure verarbeitet, ergaben 0,23 g Baryumformiat.

Versuch V.

Dieser Versuch verlief dem vorigen analog. Er unterscheidet sich in den äußeren Versuchsbedingungen von den vorher beschriebenen Versuchen III und IV nur dadurch, daß etwas mehr 10 prozent. Schwefelsäure, nämlich 250 ccm, angewendet wurde, und daß die Dauer der Elektrolyse auf acht Stunden ausgedehnt wurde. Die zugeführte Strommenge (= 32 Ampèrestunden) entwickelte also 9,54 g Sauerstoff.

Die Kühlung geschah mit fließendem Wasser. Die Temperatur (im Kathodenraum gemessen) betrug ca. 15° .

1. Bestimmung der Anodengase.

Menge und Zusammensetzung des allstündlich gemessenen und analysierten Gasgemisches ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Alle Gasvolumina sind auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

Stunde	Aufgefangen				O ₂ im Bade verbraucht	Strom- ausbeute ¹⁾ %
	CO ₂ ccm	CO ccm	O ₂ ccm	Gesamtgas ccm		
1.	232,3	57,0	284,0	573,3	550,1	66,0
2	485,2	70,8	121,1	677,1	713,0	84,5
3.	496,3	65,4	91,8	653,5	742,3	89,0
4.	523,2	63,3	97,2	683,7	736,9	88,4
5.	511,6	61,5	95,5	668,6	738,6	88,6
6.	560,5	69,9	96,6	727,0	737,5	88,4
7.	585,8	75,0	104,9	765,7	729,2	87,4
8.	599,8	77,4	124,4	801,6	709,7	85,1
Sa.:	3994,7 = 7,85 g CO ₂	540,3 = 0,68 g CO	1015,5 = 1,45 g O ₂	5550,5	5657,3 = 8,09 g O ₂	—

¹⁾ Der im Anodenraum verbrauchte Sauerstoff in Prozenten des elektrolytisch entwickelten.

In ein Koordinatensystem eingetragen, ergeben die Werte dieser Tabelle die beistehend abgebildeten Kurven (Fig. 4).

Fig. 4.

Die prozentische Zusammensetzung des Gasgemisches in den einzelnen Stunden ergibt sich aus der folgenden Tabelle und dem beistehend abgebildeten Diagramm (Fig. 5).

Fig. 5.

Stunde	CO ₂ %	O ₂ %	CO %
1.	40,52	49,54	9,94
2.	71,65	17,89	10,46
3.	75,95	14,05	10,00
4.	76,52	14,22	9,26
5.	76,52	14,28	9,20
6.	77,10	13,28	9,62
7.	76,50	13,71	9,79
8.	74,83	15,52	9,65

Sieht man von dem entwickelten Sauerstoff ab und berechnet das Verhältnis der aufgefundenen Mengen von Kohlendioxyd zu denen von Kohlenoxyd in den einzelnen Stunden, so ergeben sich die folgenden Prozentzahlen, die in der Fig. 6 graphisch dargestellt sind.

Fig. 6.

Es zeigt sich also, daß das Volumverhältnis von CO₂:CO während der ganzen Dauer der Elektrolyse ziemlich konstant etwa wie 8:1 ist, wenn man von den ersten zwei Stunden absieht. Der geringere Prozentgehalt des Gases an Kohlendioxyd zu Beginn der Elektrolyse erklärt sich aus der Löslichkeit des Kohlendioxyds in der wäßrigen Schwefelsäure.

Die Gesamtvolumina CO₂:CO verhalten sich wie 7,4:1.

2. Bestimmung des unverbrauchten Chinons.

Ich erhielt an Hydrochinon (vgl. S. 336):

0,50 g aus dem Benzol,

6,64 g aus der Zinklauge,

Im ganzen 7,14 g Hydrochinon, entsprechend 7,01 g Chinon.

Von diesem sind also 7,99 g fortoxydiert worden. — Eine nur unerhebliche Menge Hydrochinon konnte aus der Kathodensäure ausgeäthert werden.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Durch 20 maliges Ausäthern der filtrierten und mit Tierkohle entfärbten Anodensäure im Scheidetrichter erhielt ich nach der schon beschriebenen Methode 0,33 g krystallisiertes Baryumformiat und 1,48 g Roh-Maleinsäure, letztere als eigentümlich sauer riechendes, rötlichbraunes Öl, das im Vakuumexsiccator nach einigem Stehen krystallinisch erstarrte. Weder durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, noch durch fraktioniertes Ausäthern der wäßrigen Lösung ließ sich aus der Roh-Maleinsäure eine definierbare Beimengung isolieren. Aus noch ungeklärten Gründen sind also die Resultate der einzelnen Versuche trotz der Gleichheit der äußeren Bedingungen recht verschieden, wie auch die aufgefangenen Anodengase nach Menge und Zusammensetzung sehr stark differieren (vgl. die Schlußtablelle).

4. Weiterverarbeitung der mit Benzol und Äther extrahierten Anodensäure.

Um die auch in diesem Versuch gebildete Traubensäure von der Schwefelsäure zu trennen und möglichst quantitativ zu bestimmen, schlug ich den Weg über das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Kupferracemat¹⁾ ein.

Durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge stellte ich zunächst die Gesamtmenge der anwesenden Säure, berechnet auf Schwefelsäure, zu 28,7 g H_2SO_4 in den noch vorhandenen 189 ccm Anodenflüssigkeit fest und entfernte dann durch Zugabe von 51 g Baryumcarbonat, Erhitzen und Filtrieren die Hauptmenge Schwefelsäure.

Hierauf wurde die noch schwach schwefelsaure Lösung mit Tierkohle entfärbt, in der Hitze mit 5 g Kupfercarbonat versetzt und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Die entstandene Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Wasser suspendiert und heiß mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer dampfte ich auf dem Wasserbade

¹⁾ R. Fresenius, Über die Zusammensetzung und das Verhalten der traubensauren Salze, Ann. Chem. 41, 25 (1842).

bis zur beginnenden Krystallisation ein und behandelte es dann mit Ammoniak und Kupfersulfat. So erhielt ich 0,16 g hellgrüne Nadeln, die beim Zersetzen durch Schwefelwasserstoff in wäßriger Suspension 0,12 g schön krystallisierte, fast weiße Traubensäure ergaben. Diese wurde durch den Schmelzpunkt (bei ca. 195° unter Schäumen) und durch die Reaktion ihrer wäßrigen Lösung mit Gypswasser (Fällung nadelförmiger Krystalle; vgl. S. 340) identifiziert.

Das Filtrat obiger Fällung, die mit Kupfercarbonat unter Zusatz von Natriumcarbonat entstanden war, ergab, noch einmal mittels Kupfercarbonats auf die freie Säure verarbeitet, weitere 0,42 g rohe Traubensäure.

Versuch VI.

Dieser Versuch ist eine exaktere Wiederholung des vorigen; die äußeren Versuchsbedingungen sind fast die gleichen (siehe die Tabelle am Schluß der Arbeit).

Im Anodenraum: 230 ccm 10prozent. Schwefelsäure und 15 g Chinon.

Anode: rotierende Bleischeibe von ca. 223 qcm (einseitiger) Oberfläche; Tourenzahl: ca. 100 pro Minute.

Stromstärke: 4 A.; Stromdichte an der Anode: 0,018 A. pro qcm.

Dauer der Elektrolyse: 8 Stunden (an einem Tage).

Klemmenspannung am Bade: 3,5 V.

Im Kathodenraum: ca. 250 ccm 30prozent. Schwefelsäure.

Kathode: Bleiplatte von ca. 180 qcm einseitiger Fläche.

Kühlung: mit fließendem Wasser von 16°.

1. Bestimmung der Anodengase.

Die in den einzelnen Stunden entwickelten Gasmengen und die Analysenresultate (Gasvolumina bei 0° und 760 mm Druck) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Stunde	Aufgefangen				O ₂ im Bade verbraucht	Strom- ausbeute
	CO ₂	CO	O ₂	Gesamtgas		
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	%
1.	161,5	40,0	376,4	577,9	457,7	54,8
2.	359,1	54,6	233,7	647,4	600,4	72,0
3.	458,2	64,3	152,5	675,0	681,6	81,7
4.	486,5	65,5	105,9	657,9	728,2	87,3
5.	509,0	68,5	73,7	651,2	760,4	91,2
6.	551,8	69,4	71,9	693,1	762,2	91,4
7.	589,5	77,1	87,5	754,1	746,6	89,5
8.	600,9	80,5	109,8	791,2	724,3	86,8
Sa.:	3716,5 = 7,30 g CO ₂	519,9 = 0,65 g CO	1211,4 = 1,73 g O ₂	5447,8	5461,4 = 7,81 g O ₂	—

Graphisch dargestellt, ergeben diese Werte die beistehend gezeichneten Kurven (Fig. 7).

Fig. 7.

Auffällig ist die schon im Versuch V hervorgetretene Erscheinung, daß die im Anfang stark zunehmende Stromausbeute am Schlusse deutlich sinkt. Es folgt anscheinend daraus, daß im Verlauf der Elektrolyse ein leicht oxydabler Körper entsteht, dessen Konzentration zunächst stark zu-, dann langsam abnimmt.

Der Prozentgehalt des aufgefangenen Gasgemisches an Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd in den einzelnen Stunden ist aus der folgenden Tabelle (S. 357 o.) und dem Diagramm (Fig. 8) zu ersehen.

Das Verhältnis der stündlichen Kohlendioxyd- zu den Kohlenoxydmengen erhellt aus folgender Tabelle (S. 357) und dem Diagramm (Fig. 9).

Die aufgefangenen Gesamtmengen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd verhalten sich wie 87,7:12,3 zueinander, d. h. auf ca. 7 Mol. CO₂ kommt 1 Mol. CO, wie im vorigen Versuch.

Es zeigt sich deutlich eine gewisse Proportionalität des Prozentgehaltes des Gases an Kohlendioxyd mit der Stromausbeute: Von der 1. bis zur 6. Stunde steigt der Kohlendioxyd-gehalt und die Stromausbeute, in der 7. und 8. Stunde sinken

Stde.	CO ₂	O ₂	CO
	%	%	%
1.	27,94	65,13	6,93
2.	55,47	36,10	8,43
3.	67,88	22,59	9,53
4.	73,94	16,10	9,96
5.	78,17	11,31	10,52
6.	79,61	10,38	10,01
7.	78,17	11,60	10,23
8.	75,95	13,88	10,17

Fig. 8.

beide Werte. Daraus läßt sich ableiten, daß der nichtoxydable Körper, dessen Bildung die Stromausbeute erhöht, bei seinem Zerfall hauptsächlich Kohlendioxyd liefert.

Stde.	CO ₂	CO
	%	%
1.	80,15	19,85
2.	86,80	13,20
3.	87,89	12,31
4.	88,13	11,87
5.	88,14	11,86
6.	88,83	11,17
7.	88,44	11,56
8.	88,19	11,81

Fig. 9.

2. Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

Ich erhielt auf die beschriebene Weise (S. 336) 8,34 g Hydrochinon = 8,19 g Chinon. Von diesem sind mithin 6,81 g fort oxydiert worden.

Die Kathodensäure, eingedampft und ausgeäthert, ergab nur unwesentliche Mengen Hydrochinon.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Es wurden durch 20 maliges Ausschütteln der filtrierten Anodensäure im Scheidetrichter mit Äther 0,28 g Baryum-

formiat und 2,36 g rötlich-braune Roh-Maleinsäure erhalten.

4. Weiterverarbeitung der Anodensäure.

Die Anodenflüssigkeit wurde durch Digerieren mit 51 g Baryumcarbonat von der Hauptmenge Schwefelsäure befreit und das Filtrat vom Barytniederschlag mit Tierkohle entfärbt. Obwohl die Flüssigkeit noch ziemlich viel freie Schwefelsäure enthielt, befand sich in dem graugefärbten Barytniederschlag doch bereits organische Substanz, wie aus der Schwärzung des abfiltrierten Niederschlages beim Glühen hervorging. Dann wurde die Flüssigkeit, da es diesmal nicht gelang, mit Kupferacetat unter Neutralisation mit Natriumcarbonat ein organisches Kupfersalz zu fällen, mit Bleiessig behandelt, um eventuell vorhandene Traubensäure über ihr Bleisalz zu isolieren.

Der abfiltrierte und gut ausgewaschene Bleiniederschlag ergab, mit Schwefelwasserstoff in heißer wäßriger Suspension zerlegt, 0,37 g zwar noch unreiner, aber krystallisierter und fast weißer Traubensäure, die nach nochmaliger Reinigung über das Bleisalz bei 198°—199° unter starkem Schäumen schmolz. Durch Herstellung des schön krystallisierenden, sehr schwer löslichen Baryumsalzes wurde die Substanz als Traubensäure sichergestellt.

Versuch VII.

Im Anodenraum: 220 ccm 10 prozent. Schwefelsäure und 16,71 g Chinon.

Badspannung: 3,3 V. Kühlwasser: ca. 15°.

Im übrigen waren die eingehaltenen Versuchsbedingungen dieselben, wie im Versuch VI.

1. Bestimmung der Anodengase.

In diesem Versuch ist die aufgefangene Menge Sauerstoff auffallend groß, die Stromausbeute also in demselben Maße gering (vgl. die analoge Tabelle des vorigen Versuchs, S. 355). Die Entwicklung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd ist trotzdem ebenfalls verhältnismäßig groß; an festen organischen Säuren war mithin in diesem Versuch keine große Ausbeute zu erwarten.

Stunde	Aufgefangen (0°, 760 mm)				O ₂ im Bade verbraucht ccm	Strom- ausbeute %
	CO ₂ ccm	CO ccm	O ₂ ccm	Gesamtgas ccm		
1.	502,8	57,1	322,9	582,8	511,2	61,8
2.	417,3	70,8	276,7	764,3	557,4	66,8
3.	507,6	76,3	228,2	812,1	603,9	72,6
4.	530,9	78,0	187,0	795,9	647,1	77,6
5.	558,4	79,6	165,5	803,5	668,6	80,2
6.	561,8	82,0	152,0	795,8	682,1	81,8
7.	592,9	86,6	169,9	849,4	664,2	79,6
8.	598,1	87,8	187,8	873,2	646,3	77,5
Sa.:	3969,8 = 7,80 g CO ₂	617,2 = 0,77 g CO	1690,0 = 2,42 g O ₂	6570,0	4982,8 = 7,13 g O ₂	—

4 Amp. erzeugen stündlich 834 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm). In der 7. und 8. Stunde übersteigt das entwichene Gesamtgas dieses Volumen sogar. Das beistehende Diagramm (Fig. 10),

Fig. 10.

verglichen mit dem entsprechenden des vorigen Versuchs (Fig. 7), zeigt, wie verschieden die Versuchsergebnisse trotz nahezu gleicher Bedingungen ausfielen.

Die allstündlich festgestellte prozentuale Zusammensetzung des Anodengases ergibt sich aus der folgenden Tabelle und dem Diagramm (Fig. 11).

Fig. 11.

Berechnet man die prozentuale Zusammensetzung des Anodengases unter Vernachlässigung seines Sauerstoffgehaltes, so gelangt man zu den folgenden Werten (vgl. das Diagramm, Fig. 12).

Fig. 12.

Stde.	CO ₂ %	O ₂ %	CO %
1.	34,8	55,4	9,8
2.	54,6	36,2	9,2
3.	62,5	28,1	9,4
4.	66,7	23,5	9,8
5.	69,5	20,6	9,9
6.	70,6	19,1	10,3
7.	69,8	20,0	10,2
8.	68,5	21,5	10,0

Stde.	CO ₂ %	CO %
1.	78,03	21,97
2.	85,58	14,42
3.	86,93	13,07
4.	87,19	12,81
5.	87,52	12,48
6.	87,26	12,74
7.	87,26	12,74
8.	87,26	12,74

Die aufgefundenen Gesamtmengen CO₂:CO verhalten sich wie 6,4:1.

Wie im vorigen Versuch fällt der größte Prozentgehalt des Gases an Kohlendioxyd zeitlich nahe zusammen mit der größten Stromausbeute: die Maxima beider Werte liegen in der 5. bzw. 6. Stunde.

2. Bestimmung des unoxydiert gebliebenen Chinons.

Es wurden an Hydrochinon erhalten:

10,50 g aus der Zinklauge durch Ausäthern (vgl. S. 336),

0,41 g aus dem Benzol.

Im ganzen 10,91 g Hydrochinon, entsprechend 10,71 g Chinon.

Mithin sind nur 6,00 g Chinon oxydativ abgebaut worden.

Um festzustellen, ob neben Hydrochinon in dem Rohprodukt noch eine andere Substanz vorhanden ist, wurden 2 g des erhaltenen Roh-Hydrochinons bei 13 mm Druck und 160° im Vakuum-Sublimationsapparat sublimiert. Es sublimierten in 1½ Stunden 1,93 g reines, bei 171,5° (corr.) schmelzendes Hydrochinon, z. T. in langen, glasklaren Nadeln;¹) Ausbeute also 96,5%.

Außer Chinon wird mithin aus der Anodensäure keine andere Substanz mit Benzol extrahiert.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Die Anodensäure ergab, 20 mal mit je 180 ccm Äther im Scheidetrichter ausgeschüttelt, 1,55 g braune Roh-Maleinsäure und aus dem von dieser abdestillierten Äther 0,43 g Baryumformiat.

Merkwürdigerweise lieferte 1,4 g der rohen Maleinsäure, bei 15 mm Druck und 100° sublimiert, in ca. 1 Stunde reichliche Mengen (0,56 g) Maleinsäure-anhydrid, ohne daß Phosphor-pentoxyd hinzugefügt worden wäre. Unter den gleichen Bedingungen ergibt reine Maleinsäure (von Kahlbaum) nur sehr wenig Anhydrid als Sublimat.

In Wasser gelöst und zur Trockene gedampft, ging das aus dem Rohprodukt erhaltene Sublimat in die bei 132° schmelzende Maleinsäure über.

4. Die Weiterverarbeitung der extrahierten Anodensäure.

Obwohl sich die Anodensäure beim Erhitzen unter Verbreitung eines Geruchs nach verbranntem Zucker stark schwärzte, gelang es in diesem Versuch nicht, eine bestimmte organische Substanz zu isolieren.

¹) Vgl. dies. Journ. [2] 78, 235 (1908).

Die Trennung der Schwefelsäure von der wahrscheinlich wieder vorhandenen Traubensäure wurde durch Überführung der beiden Säuren in ihre Bleisalze versucht; traubensaures Blei löst sich glatt in 10 prozent. Salpetersäure, worin Bleisulfat fast unlöslich ist. Jedoch führte die hierauf gegründete Arbeitsweise zu keinem Ergebnis.

Versuch VIII.

Es wurde in diesem Versuch weit mehr Chinon als bisher angewendet, damit sicher bis zum Schluß der Elektrolyse eine an Chinon gesättigte Lösung vorhanden sei. Das Sinken der Stromausbeute in den letzten Stunden der bisherigen Versuche (Versuch V, VI und VII) schien darauf hinzudeuten, daß die Anodensäure gegen Ende der Versuche an Chinon etwas verarmte. Denn es setzte sich stets eine große Menge des leichten, oben schwimmenden Chinons über der Flüssigkeit in den Ecken der Anodenzelle fest und entzog sich somit der Berührung mit der Lösung.

Im Anodenraum: 25 g Chinon und 210 ccm 10 prozent. Schwefelsäure.

Anode: rotierende Bleischeibe, wie bisher; ca. 120 Touren pro Minute. Vor der Elektrolyse wurde sie, um eine Auflockerung ihrer Oberfläche zu erzielen, in 10 prozent. Schwefelsäure als Elektrolyten vier Stunden lang abwechselnd oxydiert und wieder reduziert.

Stromstärke: 4 A. Zugeführte Strommenge: 32 Ampèrestunden.

Stromdichte an der Anode: 0,02 A. pro qcm.

Im Kathodenraum: ca. 250 ccm 30 prozent. Schwefelsäure.

Kühlung: mit fließendem Wasser von ca. 15°.

Nach Beschickung der Anodenzelle mit dem Chinon wurde zunächst $\frac{1}{2}$ Stunde lang ohne Strom mittels der Anode gerührt, damit die Anodenflüssigkeit sich erst mit Chinon sättigte.

1. Die Bestimmung der Anodengase.

Die erhaltenen Resultate veranschaulicht die folgende Tabelle und das Diagramm (Fig. 13).

Fig. 13.

Stunde	Aufgefange (0°, 760 mm)				O ₂ im Bade verbraucht cem	Strom- ausbeute %
	CO ₂ cem	CO cem	O ₂ cem	Gesamtgas cem		
1.	188,5	40,0	271,4	499,9	562,7	67,5
2.	279,5	33,4	329,6	642,5	504,5	60,5
3.	343,9	50,5	317,5	711,9	516,6	61,9
4.	383,7	44,9	306,5	735,1	527,6	63,3
5.	430,8	45,3	255,3	731,4	578,8	69,4
6.	465,9	49,7	215,8	731,4	618,3	74,1
7.	491,8	55,0	167,0	713,8	667,1	80,0
8.	514,3	58,6	133,5	706,4	700,6	84,0
<i>Σ a.:</i>	3098,4 = 6,01 g CO ₂	377,4 = 0,47 g CO	1996,6 = 2,86 g O ₂	5472,4	4676,2 = 6,69 g O ₂	—

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Menge des frei entwichenen Sauerstoffs in diesem Versuch ganz besonders groß und die Stromausbeute dementsprechend gering. Der Umstand, daß die Anode vor der Elektrolyse öfters abwechselnd oxydiert und reduziert wurde, hat also anscheinend nicht günstig auf ihre Wirksamkeit eingewirkt.

Dagegen steigt die Stromausbeute im Verlauf der Elektrolyse (von dem aus der Reihe fallenden Wert der ersten Stunde abgesehen) beständig stark an. Ein Sinken der Stromausbeute in den letzten Stunden macht sich diesmal nicht bemerkbar.

364 Kempf: Elektrol. Oxydation von p-Benzochinon.

Offenbar lag infolge der größeren Menge Chinon, die in diesem Versuch angewandt wurde, bis zum Schluß der Oxydation eine an Chinon gesättigte Lösung vor.

Auffallend ist ferner, daß 871 ccm Kohlendioxyd und 240 ccm Kohlenoxyd weniger als im vorigen Versuch entwickelt wurden, obwohl doch die aufgefangene, also unwirksam gebliebene Sauerstoffmenge nur um 307 ccm größer ist.

Die prozentische Zusammensetzung des Anodengases am Schluß der einzelnen Stunden ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Stunden	CO ₂	O ₂	CO
	%	%	%
1.	37,7	54,3	8,0
2.	43,5	51,3	5,2
3.	48,3	44,6	7,1
4.	52,2	41,7	6,1
5.	58,9	34,9	6,2
6.	63,7	29,5	6,8
7.	68,9	23,4	7,7
8.	72,8	18,9	8,3

Für die einzelnen Stunden berechnen sich die folgenden Werte für das Verhältnis CO₂:CO:

Stunden	CO ₂	CO
	%	%
1.	82,49	17,52
2.	89,32	10,68
3.	87,20	12,80
4.	89,52	10,48
5.	90,49	9,51
6.	90,36	9,64
7.	89,94	10,06
8.	89,77	10,23

Das aufgefangene Gesamtvolumen von Kohlendioxyd verhält sich zu dem von Kohlenoxyd wie 8,2:1.

2. Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

In Form von Hydrochinon (vgl. S. 336) wurden 17,80 g Chinon zurückgewonnen, so daß 7,20 g fortoxydiert worden sind.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Die vom Chinon befreite Anodensäure schüttelte ich 20 mal mit je 500 ccm absolutem, über Natrium aufbewahrtm Äther aus und destillierte die ätherischen Auszüge von je 5 Ausschüttelungen gesondert ab.

Es hinterließen an Roh-Maleinsäure:

die Auszüge 1—5 :	1,62 g („ Fraktion A“)
„ „ 6—10:	0,46 g („ B)
„ „ 11—15:	0,24 g („ C)
„ „ 16—20:	0,12 g („ D)
<hr/>	
Im ganzen: 2,44 g.	

Die ätherischen Destillate gaben 0,33 g Baryumformiat.

Die obige Fraktion A der Roh-Maleinsäure erwies sich durch Sublimation bei ca. 18 mm Druck und bei 100°—105° zu mehr als 64% als Maleinsäure; daneben waren Spuren Traubensäure nachweisbar.

Die Fraktionen B, C und D enthielten ebenfalls größere Mengen Maleinsäure und geringe Mengen Traubensäure, ihr wesentlicher Bestandteil schien aber eine andere ölige oder leicht zersetzliche Säure zu sein.

4. Weiterverarbeitung der ausgeschüttelten Anodensäure.

Da sich die Anodensäure auch nach den zahlreichen Ausschüttelungen mit viel absolutem Äther (vgl. oben) beim Erhitzen einer Probe stark schwärzte, wurde sie im Ätherextraktionsapparat 72 Stunden lang automatisch extrahiert.

So erhielt ich 0,4 g einer schön krystallisierten Substanz, die nach dem Abpressen auf Ton und dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle bei 198° unter Schäumen schmolz. Hierdurch, sowie durch ihre Krystallform und die krystallisierte Fällung, die ihre Lösung mit Gipswasser gab, charakterisierte sich die Substanz als Traubensäure.

Wie in den früheren Versuchen schwärzte sich die Anodensäure auch jetzt noch stark beim Erhitzen, aber es gelang nicht, eine weitere organische Substanz zu fassen, weder durch fortgesetztes Extrahieren mit Äther noch durch Behandeln mit Baryumcarbonat und Bleiacetat (vgl. S. 339 u. 358).

Versuch IX.

Dieser Versuch war, von kleinen Änderungen abgesehen, eine Wiederholung des vorigen. Trotzdem waren die Versuchsergebnisse teilweise ganz verschieden; z. B. entwickelte sich auffallend wenig Sauerstoff. Vielleicht ist diese Verschiedenheit der Versuchsergebnisse auf zufällige Unterschiede in der äußeren Beschaffenheit der Anodenoberfläche zurückzuführen.

Im Anodenraum: 25,0 g Chinon und 200 ccm 10 proz. Schwefelsäure.
Stromstärke: 4 A. Dauer der Elektrolyse: 7 Stunden 8 Min.
Kühlung: mit fließendem Wasser von 13°—14°.

Im übrigen waren die Versuchsbedingungen dieselben wie in Versuch VIII (vgl. S. 362).

1. Bestimmung der Anodengase.

Über Art und Menge des entwickelten Gasgemisches gibt die folgende Tabelle Aufschluß (Gasvolumen bei 0° und 760 mm).

Stunde	Aufgefangen				O ₂ im Bade verbraucht	Strom- ausbeute
	CO ₂ ccm	CO ccm	O ₂ ccm	Gesamtgas ccm		
1.	192,4	56,6	217,1	466,1	617,0	74,0
2.	354,2	51,4	87,2	492,8	746,9	89,5
3.	457,5	58,6	92,7	608,8	741,4	88,9
4.	453,5	57,5	57,9	568,9	776,2	93,1
5.	510,7	64,1	63,5	638,3	770,6	92,4
6.	560,6	67,6	67,2	695,4	766,9	91,9
7.	552,2	69,8	57,2	679,2	776,9	93,1
+ 8 Min.	72,7	9,2	7,5	89,4	103,7	93,2
Sa.:	3153,8 = 6,20 g CO ₂	434,8 = 0,54 g CO	650,3 = 0,93 g O ₂	4238,9	5299,6 = 7,58 g O ₂	—

Besonders auffallend ist die günstige Stromausbeute dieses Versuches; die stündlich aufgefangene Sauerstoffmenge ist weit geringer als in den Versuchen IV, V, VI, VII und VIII. Zeichnet man die Werte der obigen Tabelle in ein Diagramm ein (Fig. 14), so liegt die (punktiert ausgezeichnete) Kurve des im Bade verbrauchten Sauerstoffs ganz über der des aufgefangenen Gesamtgases.

In Versuch VII (Fig. 10) liegt umgekehrt die Gesamtgaskurve ganz über der Sauerstoffkurve, und in den Versuchen V, VI und VIII schneiden sich die Kurven ein- oder zweimal (Fig. 4, 6 und 13).

Fig. 14.

Die zufällige Beschaffenheit der Anode oder irgend ein anderer schwer kontrollierbarer Versuchsfaktor war also in diesem Versuche besonders günstig für die Erzeugung nichtflüchtiger organischer Substanzen, ungünstig für die Erzeugung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

Prozentisch setzte sich das entwichene Gasgemenge in den einzelnen Stunden folgendermaßen zusammen (vgl. Fig. 15).

Fig. 15.

Verglichen mit den früheren Versuchen ist also der Prozentgehalt des Anodengases an Sauerstoff abnorm klein. Unberührt davon ist dagegen auch in diesem Versuch das Volumverhältnis von CO_2 :CO konstant ungefähr wie 8:1, wenn man wegen der Löslichkeit von Kohlendioxyd in der wäßrigen Flüssigkeit von den ersten zwei Stunden absieht; die folgende Tabelle ergibt das (vgl. Fig. 16).

Die aufgefangenen Gesamtvolumina Kohlendioxyd und Kohlenoxyd verhalten sich wie 7,3:1.

Fig. 16.

2. Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

An Hydrochinon wurden 17,72 g erhalten, entsprechend 17,40 g Chinon. An diesem sind mithin 7,60 g fortoxydiert worden, also verhältnismäßig viel, im Einklang mit dem aus den Gasanalysen gezogenen Schluß, daß eine besonders wirksame Anodenfläche in diesem Versuch vorlag.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

17 mal mit absolutem Äther im Scheidetrichter ausgeschüttelt, ergab die Anodensäure 4,17 g Roh-Maleinsäure als dunkelbraune, etwas hygroskopische, krystallinische Masse und ferner 0,47 g Baryumformiat in Form gelblicher, nadelförmiger Krystalle.

Die Roh-Maleinsäure gab mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, enthielt also weder Oxymalein- noch Oxymarsäure. Sie ließ sich durch Behandeln mit absolutem Äther (15 ccm auf 1 g der Säure) in einen in Äther schwer löslichen und einen leichter löslichen Teil zerlegen. Der in Äther schwer lösliche Teil, etwa 0,2 g = 5% des Ganzen, erwies sich durch

den Schmelzpunkt und die Reaktion mit Gipswasser als Traubensäure.

Von dem in Äther leichter löslichen Teil der Roh-Maleinsäure wurden 0,88 g mit Phosphorpentoxid gemischt und bei 100° und 14 mm Druck sublimiert. Das zunächst flüssige, wasserhelle Sublimat (Maleinsäureanhydrid) erstarrte in langen Nadeln; es wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. So wurden 0,13 g Maleinsäure = ca. 15 % der angewandten Substanz erhalten. In der gesamten Roh-Maleinsäure sind mithin nur etwa 0,6 g reine Maleinsäure anzunehmen.

Aus dem Rest des in Äther leichter löslichen Teils der Roh-Maleinsäure wurde durch Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther eine Säure erhalten, die bei etwa 148° schmolz. Da es jedoch nicht gelang, diese Säure in größerer Menge frei von einem anhaftenden Öl zu gewinnen, wurden die Bariumsalze hergestellt. 2,17 g der organischen Säuren, gelöst in 50 ccm Wasser, gaben auf Zusatz einer Lösung von 6 g Bariumacetat in 20 ccm Wsser 1,8 g bräunliches Bariumsalz in Gestalt prismenförmiger Krystalle.

Das Salz gab analytische Daten, die größtenteils mit den für oxaleisigsäures oder für äthylenoxyd-dicarbon-säures Baryum + 2 H₂O berechneten Werten zusammenstimmen (vgl. auch S. 338 u. 343).

A. Bestimmung des Krystallwassergehalts.

1. 1,8192 g mehrere Tage lang im unevakuierten Exsiccator über Chlorcalcium getrocknete Roh-Substanz nahmen im Toluolbad um 0,2139 g ab = 12,31 % H₂O.

2. 0,2638 g durch Umfällen gereinigtes¹⁾ Baryumsalz nahmen im Toluolbad um 0,0327 g ab = 12,39 % H₂O.

3. 0,1101 g aus den Mutterlaugen gewonnenes und ebenfalls durch Umfällen gereinigtes¹⁾ Baryumsalz nahmen im Toluolbad um 0,0133 g ab = 12,08 % H₂O.

4. 0,0696 g Baryumsalz, erhalten aus der oben erwähnten, bei ca. 148° schmelzenden Säure mit Hilfe von Baryumacetat, nahmen im Toluolbad um 0,0086 g ab = 12,35 % H₂O.

Berechnet für C₄H₂O₅Ba + 2H₂O: 11,88 % H₂O.

¹⁾ Das rohe Salz wurde in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung dann durch Zusatz von überschüssiger Natriumacetatlösung gefällt. Es schieden sich fast sogleich glasklare Prismen ab.

B. Bestimmung des Baryumgehaltes des wasserfreien Salzes.

1. 0,1889 g der Roh-Substanz [wie unter A, 1.] gaben 0,1611 g $\text{BaSO}_4 = 50,19\%$ Ba.

2. 0,0971 g umgefälltes Baryumsalz [wie unter A, 3.] gaben, im Platintiegel verglüht, 0,0705 g $\text{BaCO}_3 = 50,53\%$ Ba.

3. 0,0607 g reineres Baryumsalz [wie unter A, 4.] gaben verascht 0,0446 g $\text{BaCO}_3 = 51,14\%$ Ba.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{Ba}$: 51,38 % Ba.

C. Elementaranalyse des wasserfreien Salzes.

0,2042 g rohes Baryumsalz [wie unter A, 1. und B, 1] gaben, im Platinschiffchen mit Kaliumdichromat gemischt verbrannt, 0,0214 g H_2O und 0,1386 g CO_2 .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{Ba}$:		Gefunden:
C	17,95	18,51 %
H	0,75	1,16 „

Aus den Analysen geht anscheinend hervor, daß es sich um dieselbe Säure von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5$ handelt, die in den Versuchen I und II (vgl. S. 338 und 343) erhalten und analysiert wurde.

4. Weiterverarbeitung der ausgeschüttelten Anodensäure.

Die Extraktion der Anodenflüssigkeit mit Äther wurde nun im Apparat 192 Stunden fortgesetzt. Es resultierten aus dem Äther 0,86 g eines dunkelbraunen Produkts.

Dieses unterwarf ich bei 100° — 105° und 23 mm Druck der Vakuumsublimation. Im Rohr des Apparates erschienen neben wasserhellen Tröpfchen lange, völlig farblose Nadeln, die im Kapillarröhrchen erhitzt, bei $182,3^\circ$ (corr.) schmolzen.

Die Substanz sublimiert bereits zwischen Uhrgläsern auf dem Wasserbade. Diese große Flüchtigkeit, sowie der Umstand, daß Eisenchlorid die wäßrige Lösung des Körpers nicht rot färbt, beweist, daß die Substanz mit Oxyfumarsäure, die nach Wohl¹⁾ bei 184° schmilzt, nicht identisch sein kann. Ein direkter Vergleich des Körpers mit Oxyfumarsäure²⁾ bestätigte diesen Schluß.

¹⁾ Wohl u. Claussner, Messungen an der Oxymalein- und Oxyfumarsäure, Ber. 40, 2309 (1907).

²⁾ Herrn Prof. Wohl spreche ich auch an dieser Stelle für gütige Übersendung einer Probe Oxyfumarsäure meinen verbindlichsten Dank aus.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Ver- such Nr.	Angew. im Anodenraum		Strom- stärke in Ampère	Dauer der Elektrolyse	For- toxyd. Chinon	Aufgefangene Anodengase in cem (bei 0° und 760 mm)			Barium- formiat	ausge- färbte Substanz	Nach- gewiesene und isolierte Säuren	Sauerstoff ¹⁾ (bei 0° und 760 mm)		Strom- ausbeute %
	g	cem				Gesamt- gas	Kohlen- dioxid	Kohlen- oxyd				g	cem	
I.	15,0	250	5	10	—	—	—	—	—	1,97	Maleinsäure, Maleinglycid- säure (?), Traubensäure	14,90 = 10427	—	—
II.	16,85	250	5	10	—	—	ca. 6410 ²⁾	ca. 2058 ³⁾	—	6,30	Maleinglycid- säure (?), Traubensäure	14,90 = 10427	—	—
III.	15,0	220	4	6½	6,63	ca. 3326 ³⁾	—	—	0,17	2,84	Traubensäure	7,748 = 5422	—	—
IV.	15,0	220	4	6	4,84	3943,0	2438,1	339,5	0,23	1,00	Maleinsäure	7,152 = 5005	5,48 = 3834,5	76,6
V.	15,0	220	4	8	7,99	5550,5	3994,7	540,3	0,38	1,48	Maleinsäure, Traubensäure	9,536 = 6673	8,09 = 5657,5	84,8
VI.	15,0	220	4	8	6,81	5447,8	3716,5	519,9	0,28	2,36	Maleinsäure, Traubensäure	9,536 = 6673	7,81 = 5461,8	81,8
VII.	16,7	220	4	8	6,00	6277,0	3969,8	617,2	0,43	1,55	Maleinsäure	9,536 = 6673	7,13 = 4983,0	74,7
VIII.	25,0	210	4	8	7,20	5472,0	3098,4	377,4	0,38	2,44	Maleinsäure, Traubensäure	9,536 = 6673	6,69 = 4676,4	70,1
IX.	25,0	200	4	7 und 8 Min.	7,60	4238,9	3153,8	484,8	0,47	4,17	Maleinsäure, Maleinglycid- säure (?), Traubensäure	8,503 = 5950	7,58 = 5299,7	89,1

¹⁾ Der Berechnung zugrunde gelegt sind folgende Werte: 1 Amp.-Std. entwickelt 0,298 g O. 1 l Sauerstoff (0°, 760 mm) = 1,429 g.

²⁾ D. h. die im Bade verbrauchte Sauerstoffmenge in Prozenten der elektrolytisch entwickelten.

³⁾ Bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck.

Außer zu dieser negativen Feststellung genügte die erhaltene Menge der Substanz nicht, um ihre Natur zu bestimmen. In dem Rohprodukt war zweifellos auch Traubensäure (siehe oben) vorhanden. Es sei erwähnt, daß ich Andeutungen für das Vorhandensein eines bereits bei Wasserbadtemperatur und gewöhnlichem Druck sublimierenden Körpers in der Anodensäure schon öfters in früheren Versuchen erhalten hatte.

C. Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Die Anodengase.

Die aus dem Anodenraum entweichenden Gase wurden in den Versuchen IV—IX möglichst sorgfältig gemessen und analysiert. Denn die dauernde Kontrolle der qualitativen und quantitativen Beschaffenheit der Anodengase während des ganzen Verlaufs der Elektrolyse erschien geeignet, ein klares Bild von der Art und dem Verlauf des ziemlich komplizierten Oxydationsprozesses zu vermitteln.

Wenn dies nicht in dem erhofften Maße zutraf, so sind zwei Ursachen dafür vorhanden. Erstens reichte zur möglichst vollkommenen Aufhellung des Vorganges und zur eventuellen Auffindung von Gesetzmäßigkeiten die Zahl der jedesmal recht langwierigen Versuche nicht hin; es mußten vor allem die Versuchsbedingungen in der mannigfachsten Weise variiert und die Folgen davon auf den Verlauf des Versuchs festgestellt werden. Zweitens aber ließen sich manche Ungenauigkeiten in der Gasbestimmung ohne allzu zeitraubende Vorkehrungen nicht umgehen.

Zunächst war es schwierig, die Stromstärke stets ganz konstant zu halten. Bis gegen Ende jeder Stunde stieg die Stromintensität gewöhnlich langsam etwas an, und nach den einzelnen Strompausen von wenigen Minuten, die notwendig waren, um einen Teil des Gases aus dem Meßzylinder zum Zweck der Analyse in das Azotometer überzuführen, übertraf die Stromstärke infolge der inzwischen eingetretenen anodischen Depolarisation für kurze Zeit ganz bedeutend den vorher eingehaltenen Wert (um ca. $\frac{1}{2}$ —1 A.).¹⁾ Ferner unterlag infolge

¹⁾ Siehe darüber z. B.: Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 941 (1910).

der sich dauernd ändernden Beschaffenheit des Elektrolyten (Anreicherung der Schwefelsäure, Bildung organischer Säuren usw.) der innere Widerstand des Bades beständigen Änderungen und damit auch die Stromstärke. Wenn auch diesen fortwährenden Stromschwankungen mit Hilfe eines Regulierwiderstandes möglichst entgegengearbeitet wurde, so ließen sie sich dennoch nicht ganz vermeiden.

Ferner war die Temperatur des Gases nicht genau festzustellen, da sich dieses z. T. in dem gekühlten Elektrolysieraum, z. T. im Meßzylinder bei Zimmertemperatur befand. Aus diesem Grunde ließ sich auch die Tension der Sperrflüssigkeit, die vom Barometerstand abzuziehen war, nicht einwandfrei bestimmen. Die Reduktion der Gasvolumina auf die Normalverhältnisse des Drucks und der Temperatur war infolgedessen mit Fehlern verknüpft.

Endlich war es unmöglich, die Menge des in der Anodensäure während der Elektrolyse gelöst bleibenden Kohlendioxyds genau festzustellen. In den mitgeteilten Tabellen und Diagrammen ist auf das gelöste Kohlendioxyd keine Rücksicht genommen worden. Es wurde gefunden, daß 200 ccm 15 prozent. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck etwa 0,33 g Kohlendioxyd (= 168 ccm bei 0° und 760 mm) lösen. Diesen Wert zu benutzen, erschien aber nicht angängig, weil die sich dauernd ändernde Zusammensetzung der Anodensäure und die gleichzeitige Entwicklung anderer Gase (Sauerstoff, Kohlenoxyd) die Löslichkeit von Kohlendioxyd in schwer kontrollierbarer Weise beeinflussen mußte.

a) das Gesamtgas.

Wie die in den einzelnen Versuchen gegebenen Tabellen und Diagramme zeigen, wächst die stündlich entwickelte Menge des Gesamtgases mit fortschreitender Zeitdauer der Elektrolyse in den meisten Versuchen stark an. Nur in Versuch IV und VIII hat die Gasentwicklung bereits in der 4. Stunde ihr Maximum erreicht und sinkt bis zum Schluß der Elektrolyse ein wenig. Außer in Versuch VII (vgl. Fig. 10) steigt aber die entwickelte Gasmenge in keinem Fall über die elektrolytisch produzierte Sauerstoffmenge hinaus, dagegen ist sie in den meisten Versuchen während der größten Zeit der Elektrolyse

größer als die im Bade verbrauchte Sauerstoffmenge (vgl. besonders Fig. 10). Eine Ausnahme von dieser letzteren Regel bildet nur der Versuch IX (Fig. 14), wo deshalb für die Bildung nichtflüchtiger organischer Substanzen besonders günstige Bedingungen vorhanden gewesen sein müssen.

Ebenso wie die absolute Menge des entwickelten Gesamt-gases in den Versuchen sehr verschieden ist, so auch ihre relative Zunahme im Verlauf jeder einzelnen Elektrolyse. In Versuch VI ist das in der letzten Stunde entwickelte Gasvolumen um 22% größer als zu Anfang¹⁾, in Versuch VII um 14%₀, in Versuch VIII um 10%₀; der Durchschnitt beträgt 15%₀.

Außer dem ständigen Anwachsen des stündlich entwickelten Gasvolumens innerhalb der ganzen Versuchsdauer fand auch ein partielles Anschwellen der pro Zeiteinheit entweichenden Gasmenge innerhalb der einzelnen Stunden statt. Da die Ablesungen im Meßzylinder in allen Versuchen viertelstündlich vorgenommen wurden, zeigte es sich, daß nach der kurzen Unterbrechung des Stromes am Schluß jeder Stunde die Gasmenge im ersten Viertel der nächsten Stunde um etwa 10 bis 20%₀ (ca. 20—40 ccm) niedriger war, als im letzten Viertel der vorhergehenden Stunde.²⁾ Der Grund hierfür ist wohl in einer anodischen Depolarisation während der kurzen Ruhepause des elektrischen Stromes zu suchen; ein Teil des auf der Anode gebildeten Bleisuperoxyds wirkte während der Strompause auf die organische Substanz rein chemisch oxydierend ein, und im Beginn der nächsten Stunde wurde ein Teil des elektrolytischen Sauerstoffs dazu verbraucht, von neuem eine dünne Bleisuperoxydschicht auf der Anode zu erzeugen.

Man muß wohl überhaupt annehmen, daß die Oxydation des Chinons während der gesamten Elektrolyse nur indirekt als ein elektrochemischer Vorgang anzusehen ist: Die Wirkung des elektrischen Stromes dürfte einzig und allein darin bestehen, daß verdünnte Schwefelsäure unter Entwicklung von

¹⁾ Wegen der Löslichkeit von Kohlendioxyd in der verdünnten Schwefelsäure sind nicht die Werte der ersten, sondern der zweiten Stunde der Berechnung zugrunde gelegt.

²⁾ Infolgedessen scheinen elektrochemische Oxydationen mit intermittierenden Stromstößen gelegentlich günstige Resultate erhoffen zu lassen.

Sauerstoff an der Anode und Wasserstoff an der Kathode zersetzt wird. Die weiterhin im Anodenraum erfolgenden Vorgänge sind rein chemischer Natur: Da der Sauerstoff unmittelbar an der Oberfläche der Anode und unter mehr oder weniger starkem Druck¹⁾ frei wird, liegen die Bedingungen für eine chemische Wechselwirkung zwischen dem elementaren Sauerstoff und dem Anodenmaterial überaus günstig. In dem vorliegenden Fall entsteht mithin Bleisuperoxyd, und dieses — nicht direkt der naszierende Sauerstoff — ist das eigentliche oxydierende Agens, indem es wahrscheinlich — je nach der Konzentration der angewandten Schwefelsäure mehr oder weniger leicht — intermediär lösliches Plumbisulfat bildet, das rasch wieder hydrolytisch zerfällt.

Die Bildung irgend erheblicher Mengen von Ozon an der Anode ist bei den angewandten geringen Stromdichten (ca. 0,02 A. pro qcm) ausgeschlossen, wie aus den eingehenden Untersuchungen von Kremann²⁾ und von F. Fischer und Massenez³⁾ zu folgern ist. Die Annahme, daß Ozon bei der elektrolytischen Chinonoxydation als wirksames Agens beteiligt sein könnte, schaltet mithin aus.

Das gleiche gilt für Wasserstoffsuperoxyd, das bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure (bis etwa zum spez. Gew. = 1,5) überhaupt nicht in nachweisbaren Mengen auftritt.⁴⁾

Daß an der Anode etwa gebildete Überschwefelsäure ebenfalls nicht als oxydierendes Agens bei der elektrolytischen Chinonoxydation in Betracht kommen kann, glaube ich durch frühere Versuche mit Alkalipersulfaten bereits bewiesen zu haben.⁵⁾ Für so energische Oxydationswirkungen, wie sie für die Aufspaltung des Chinonmoleküls notwendig sind, scheinen

¹⁾ Vgl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 756 (1909).

²⁾ R. Kremann, Über den Einfluß der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung, Ztschr. f. Elektroch., **36**, 403 (1903).

³⁾ Franz Fischer u. K. Massenez, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse, Z. f. anorg. Chem. **52**, 202 u. 229 (1907).

⁴⁾ K. Elbs u. O. Schönherr, Studien über die Bildung von Überschwefelsäure, Z. f. Elektrochem. **1**, 470 (1894—1895).

⁵⁾ R. Kempf, Oxydationen mit Silberperoxyd. III. Die Oxydation von p-Benzochinon, Ber. **39**, 3717 (1906).

fast ausschließlich Metallsuperoxyde in saurer Lösung geeignet zu sein. Hierbei ist die intermediäre Bildung von labilen löslichen Superoxydsalzen (z. B. von Plumbisulfat, Silberperoxynitrat usw.) als wahrscheinlich anzunehmen.

Rein chemische Oxydationen von Chinon mit fertig gebildetem Plumbisulfat oder mit Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Suspension und umgekehrt elektrochemische Oxydationen an Anoden mit chemisch indifferentem Material werden über die Richtigkeit dieser Anschauung zu entscheiden haben.

Die meisten „elektrochemischen“ Oxydationen dürften sich in ähnlicher Weise auf rein chemische Prozesse, die durch intermediär gebildete Peroxyde des Anodenmaterials ausgelöst werden, zurückführen lassen. Selbst bei Anwendung von Platinanoden können labile, äußerst reaktionsfähige Platinperoxyde entstehen, die ihrerseits dann sekundär organische Substanzen oxydieren. So wurde z. B. gefunden¹⁾, daß die Entwicklung von Sauerstoff in 2 n-Schwefelsäure an Platinanoden unter bestimmten Bedingungen durch das sich intermediär bildende Superoxyd PtO_3 vermittelt wird. Ähnliches ist auch bereits für Nickelanoden nachgewiesen worden. Die häufig bei Oxydationen organischer Substanzen zu beobachtende Abhängigkeit der Versuchsergebnisse vom Anodenmaterial kann hiernach auf die bekannte Tatsache, daß verschiedene Oxydationsmittel chemisch spezifisch verschieden wirken, zurückgeführt werden. Jedenfalls erscheint es einseitig, wie es manchmal geschieht, zur Erklärung der verschiedenen Wirkungsart verschiedenen Anodenmaterials die Erscheinung der Überspannung heranzuziehen, ohne die chemische Seite des Problems zu berücksichtigen. Vielmehr dürften alle elektrolitischen Vorgänge durch einen Asynchronismus zwischen elektrischen und chemischen Vorgängen gekennzeichnet sein.²⁾

b) Die einzelnen Bestandteile des Anodengases.

Wie die stündlich vorgenommenen Analysen des aufgefundenen Anodengases zeigen, beruht das Ansteigen des Gas-

¹⁾ Vgl. Z. f. Elektrochem. 16, 540 (1910).

²⁾ Vgl. auch Reichinstein, Z. f. Elektrochem. 16, 941 (1910).

volumens im Verlauf der Elektrolyse vor allem auf der schnellen Zunahme der Kohlendioxydentwicklung.

Im Durchschnitt der Versuche VI, VII und VIII ist die Kohlendioxydmenge der letzten Stunde um 65% größer als die der zweiten Stunde.¹⁾ Fast in demselben Maße vermehrt sich im Verlauf der Elektrolyse die Kohlenoxydmenge. Sie ist in der letzten Stunde um 67% größer als in der ersten Stunde (Durchschnitt der Versuche VI, VII und VIII). Dagegen nimmt der entweichende Sauerstoff im allgemeinen mit der Fortdauer der Elektrolyse an Menge ab.

Wenn man nicht annehmen will, daß die allmählich im Anodenraum infolge der Ionenwanderung²⁾ konzentrierter werdende Schwefelsäure die Oxydation von Chinon stark begünstigt, so folgt aus diesen analytischen Befunden, daß aus dem Chinon zunächst Substanzen entstehen, die leichter als dieses selbst zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd abgebaut werden. In dem Maße, wie sich diese leichter oxydierbaren Körper (z. B. Ameisensäure, Maleinsäure . . .) in der Anodenflüssigkeit anreichern, wird der elektrolytisch produzierte Sauerstoff stärker verbraucht. Durchschnittlich (Versuch VI, VII und VIII) ist die im Bade verschwundene Sauerstoffmenge der letzten Stunde um 36% größer als die der ersten Stunde. Die relative Zunahme des stündlich entwickelten Kohlendi- und monoxyds ist also weit größer als die relative Zunahme des stündlich verbrauchten Sauerstoffs. Daraus folgt, daß das Mehr an verbrauchtem Sauerstoff hauptsächlich zerstörend auf bereits gebildete Oxydationszwischenprodukte einwirkt.

Betrachtet man nun das prozentische Verhältnis der Bestandteile des entwickelten Anodengases, und sieht zunächst von dem Sauerstoffgehalt ganz ab, so zeigt es sich, daß das Volumverhältnis $\text{CO}:\text{CO}_2$ von Anfang bis zum Schluß einer jeden Elektrolyse ziemlich konstant 1:7 (Durchschnitt der Versuche IV—IX) beträgt, so daß also auf 7 Moleküle Kohlendioxyd 1 Molekül Kohlenoxyd entsteht.

100 Volumina Kohlendi- und monoxyd-Gemisch enthalten

¹⁾ Vgl. die Fußnote 1, S. 374.

²⁾ Vgl. die Fußnote 2, S. 339.

durchschnittlich ca. 12% Kohlenoxyd¹⁾ (vgl. die Diagramme, Fig. 6, 9, 12 und 16).

Bei der Oxydation von Chinon mit Natriumpersulfat (bzw. Silberperoxyd) bestand das entweichende Gasgemisch dagegen aus ca. 98% Kohlendioxyd und nur 2% Kohlenoxyd.²⁾ Dem Mehr an Kohlenoxyd bei der elektrolytischen Oxydation von Chinon steht ein ziemlich genau entsprechendes Weniger an Ameisensäure gegenüber, so daß die Annahme naheliegt, das Mehr an Kohlenoxyd — und vielleicht das gesamte Kohlenoxyd — sei auf Kosten von Ameisensäure entstanden, die sich primär gebildet habe, aber unter den Versuchsbedingungen in Wasser und Kohlenoxyd zerfallen sei. Da in unmittelbarer Nähe der Anode lokal eine Überhitzung und infolge der Entladung der SO_4 -Ionen eine weit höhere Schwefelsäurekonzentration herrschen wird, als durchschnittlich im Bade, so läßt sich der Zerfall von Ameisensäure vielleicht auf die Wirkung der anodischen Schwefelsäure zurückführen.

Zieht man den entwickelten Sauerstoff mit in das Bereich der Betrachtung und trägt die prozentische Zusammensetzung, wie sie sich am Schluß der einzelnen Stunden ergeben hat, in ein Diagramm ein, so stellt sich die Kohlendioxydkurve als ein Spiegelbild der Sauerstoffkurve dar, während die Kohlenoxydkurve der Abszissenachse nahezu parallel verläuft (vgl. Fig. 3, 5, 8, 11 und 15). Es tritt also deutlich hervor, daß die im Verlauf der Elektrolyse sinkende Sauerstoffentwicklung hauptsächlich auf Rechnung einer gesteigerten Kohlendioxydbildung zu setzen ist.

Betrachtet man die verschwundene Sauerstoffmenge als ein Maß für die Stromausbeute, so schwankt diese in den einzelnen Versuchen zwischen 70,1 und 89,1% (vgl. die Tabelle, S. 371). Im Durchschnitt der Versuche IV—IX beträgt sie 79,5%.

2. Ameisensäure.

Ameisensäure scheint in steter Gesellschaft mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ein nie fehlendes Oxydationsprodukt bei allen tiefer greifenden Oxydationen organischer Materie zu sein.

¹⁾ Von der 2. Stunde ab; vgl. Fußnote 1, S. 374.

²⁾ Ber. 39, 3721 (1906).

Da der Vorgang

zu den chemischen Prozessen gehört, deren Umkehrbarkeit sich besonders leicht experimentell verwirklichen läßt, so ist ein Zusammenhang zwischen den beiden Oxydationsprodukten Kohlenoxyd und Ameisensäure a priori wahrscheinlich. Im vorliegenden Falle ist die Entstehung von Kohlenoxyd aus primär gebildeter Ameisensäure anzunehmen (siehe oben).

Nach Hauser³⁾ tritt Ameisensäure (oder Formaldehyd) stets als Zwischenprodukt beim Übergange von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd auf.

Die sogenannte Reaktionsstufenregel, d. h. die zuerst von Gay-Lussac, dann von Bancroft und von W. Ostwald⁴⁾ aufgedeckte Gesetzmäßigkeit, wonach die Bildung der stabilen Formen über die Zwischenstufen der labileren verläuft, diese also zunächst entstehen und, soweit es die Umstände gestatten, erhalten bleiben, erklärt das Auftreten von Ameisensäure bei der Oxydation von Chinon. Man kann die Säure als metastabiles Zwischenprodukt bei der Verbrennung organischer Materie zu Kohlendioxyd und Wasser betrachten.

Daß sich in der Anodensäure am Ende der Elektrolyse ein so leicht oxydabler Stoff wie Ameisensäure in wägbarer Menge vorfindet, ist wohl auf die relativ große Reaktionsgeschwindigkeit des Oxydationsprozesses zurückzuführen. Von allen übrigen in Betracht kommenden Faktoren abgesehen, werden allgemein chemische Reaktionen um so eher zu den stabilen Endprodukten führen, je langsamer sie verlaufen, und um so eher zu metastabilen Zwischenprodukten, je schneller, explosionsartiger sie sich abspielen.⁵⁾ Bei einem Oxydationsprozeß erscheint mithin die Wahrscheinlichkeit, daß faßbare

¹⁾ Siehe z. B. Franz. Pat. 362417; vgl. Chemiker-Zeitg. 30, Repert. S. 225 (1906).

²⁾ Vgl. z. B. Ber. 39, 3723 (1906).

³⁾ Chemiker-Zeitg. 32, S. 783 (1908).

⁴⁾ W. Ostwald, Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper (I), Z. f. physik. Chem. 22, 306 (1897).

⁵⁾ Vgl. auch A. Skrabal, Zur Reaktionsstufenregel, Z. f. Elektrochemie 14, 529 (1908).

Oxydationszwischenprodukte auftreten, besonders groß bei solchen Oxydationsmitteln, deren Wirkungsart man vielleicht — in Anlehnung an eine Ausdrucksweise in der Explosivstoffchemie — als „brisant“ bezeichnen kann.¹⁾ Es ist ein Charakteristikum brisanter Vorgänge, daß sie dem allgemein gültigen Gesetz von der geringsten Arbeit scheinbar widersprechen. Im vorliegenden Fall ist es besonders auffällig, daß Ameisensäure, die doch selbst stark reduzierend wirkt, also überaus leicht oxydierbar ist, z. T. unverändert bleibt, während gleichzeitig Chinon, das gerade umgekehrt stark oxydierend wirkt²⁾, weil es sehr leicht zu Hydrochinon reduzierbar ist, oxydativ gespalten wird.

Wie stark die einzelnen Komponenten eines Reaktionsgemisches durch ein bestimmtes Oxydationsmittel angegriffen werden, hängt natürlich außer von der Brisanz des Oxydationsmittels — und wohl damit im Zusammenhange — von der Konzentration der einzelnen Komponenten in der Mischung ab. Die Konzentration des gelösten Chinons in der Anodenflüssigkeit bleibt im vorliegenden Falle von Anfang bis zu Ende der Elektrolyse nahezu konstant und ist wegen der Schwerlöslichkeit des Chinons recht gering, während die Konzentration der Ameisensäure vom Werte 0 bis auf den am Schluß gefundenen Maximalwert ansteigen wird, der das dynamische Gleichgewicht zwischen sich bildender und zerfallender Ameisensäure bezeichnen dürfte. Die Konzentration der beständigeren nicht flüchtigen Reaktionsprodukte, wie z. B. der Traubensäure, wird dagegen vom Anfang bis zum Schluß der Elektrolyse dauernd wachsen.

3. Maleinsäure.

Die Auffindung von Maleinsäure unter den Oxydationsprodukten des Chinons macht es fast gewiß, daß diese Säure bei der elektrolytischen Oxydation von Benzol, wobei sie, wie

¹⁾ Ähnliche Betrachtungen werden sich auf Reduktionsvorgänge anwenden lassen.

²⁾ Vgl. z. B. Th. Weyl, die Methoden der organ. Chem. 2, 988. — Siehe auch J. U. Nef, Die Konstitution des Benzochinons, dies. Journ. [2] 42, 161 (1890). — Meuter, Über chemische Lichtwirkungen, Phot. Corr. 43, 311 (1906); Chemiker-Zeitg. 30, Repert. S. 260 (1906).

eingangs erwähnt, ebenfalls erhalten wird, aus intermediär entstandenem und dann oxydativ abgebautem Chinon stammt.

An sich hat die — auch durch Silberperoxyd¹⁾ erfolgende — Bildung von Maleinsäure aus Chinon (I) nichts befremdendes. Der Prozeß hat im Gegenteil in der Mehrkernchemie vollkommene Analoga.

So verläuft z. B. die Aufspaltung von α -Naphtochinon zu Phtalsäure (II) mittels Salpetersäure durchaus in ähnlicher Weise:²⁾

Ebenso läßt sich Anthrachinon mit Hilfe von rauchender Schwefelsäure zu Phtalsäure³⁾ (III) und Phenanthrenchinon mittels Chromsäuregemisch⁴⁾ oder auch nur durch achttägiges Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge⁵⁾ zu Diphensäure (IV) abbauen:

¹⁾ Ber. 39, 3715 (1906).

²⁾ Liebermann, Studien in der Naphthalingruppe, Ann. Chem. 183, 244 (1876).

³⁾ Weith u. Bindschedler, Über eine neue Bildungsweise der Phtalsäure, Ber. 7, 1106 (1874). — Über die Bildung von Benzoesäure aus Anthrachinon siehe Graebe u. Liebermann, Über Anthracenderivate, Ann. Chem. 160, 129 (1871).

⁴⁾ Fittig u. Ostermayer, Über das Phenanthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlenteer, Ann. Chem. 166, 367 (1873). — Fittig u. Schmitz, das. 193, 116 (1878). — Graebe u. Aubin, das. 247, 263, Fußnote (1888).

⁵⁾ Anschütz u. Schultz, Über Phenanthrenchinon, Ann. Chem. 196, 50 (1879).

Wie Anthrachinon selbst, so wurden auch viele seiner Substitutionsprodukte, z. B. 1- und 2-Oxyanthrachinon,¹⁾ in Phtalsäure (oder eventuell in ihre Substitutionsprodukte) übergeführt.

Über einen intermediären Chinonkörper, das Chinolinchinon²⁾, dürfte endlich auch die Aufspaltung von Chinolin in Chinolinsäure³⁾ erfolgen (V):

Ferner seien hier einige bereits bekannte Aufspaltungen des p-Benzochinons, die mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nahe verwandt sind, kurz erwähnt.

Kekulé und Strecker⁴⁾ beobachteten vor 27 Jahren, daß Chinon durch die zugleich chlorierende und oxydierende Wirkung eines Gemisches von Kaliumchlorat und verdünnter Schwefelsäure in β -Trichloracetylacrylsäure⁵⁾ übergeht, die sich ihrerseits bei der Behandlung mit Barytwasser leicht in Chloroform und Maleinsäure spaltet. Als Zwischenprodukt der Reaktion und als Muttersubstanz der Chloracetylacrylsäure nahmen die Verfasser ein gechlortes Chinon an:

¹⁾ Liebermann, Studien in der Anthrachinongruppe, Ann. Chem. 183, 154 (1876).

²⁾ Fischer u. Renouf, Ber. 17, 1644 (1884).

³⁾ Skraup, Zurstellungsfrage in der Pyridin- und Chinolinreihe, Wien. Mon. 1, 803 (1880). — Vgl. Hoogewerff u. van Dorp, Über die Oxydation von Chinolin mit Kaliumpermanganat, Ber. 12, 747 (1879).

⁴⁾ Trichlorphenomalsäure und die Konstitution des Benzols, Ann. Chem. 223, 170 (1884).

⁵⁾ Diese Säure wurde von Carius zuerst dargestellt, aber falsch als „Trichlorphenomalsäure“ interpretiert; vgl. Ann. Chem. 142, 129 (1867).

Phenol kann nach Döbner¹⁾ durch Kaliumpermanganat zu Meso-weinsäure abgebaut werden; Hydrochinon, Chinon und Maleinsäure sind hierbei als Zwischenprodukte anzunehmen.²⁾

Von früher ausgeführten Ringspaltungen bei den Isomeren des Hydrochinons ist die Bildung von Dioxyweinsäure aus Brenzkatechin bei der Oxydation mit salpetriger Säure³⁾ zu erwähnen. Ferner sei auf die Untersuchungen von Zincke und seinen Mitarbeitern⁴⁾ verwiesen, wonach sich alle drei Dioxybenzole mittels Chlor (oder Kaliumchlorat und Salzsäure) in Fettkörper aufspalten ließen. Zwischenprodukte hierbei waren Hydrobenzolderivate, nämlich gechlorte Diketo-Abkömmlinge des von Zincke R-Hexen genannten Körpers von folgender Konstitution:

In besonders engem Zusammenhange mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit steht die von Zincke und Fuchs⁵⁾ beschriebene Überführung von Tetrachlor-p-chinon (Chloranil) (I) über Hexachlor-p-diketo-R-hexen (II) in Dichlor-maleinsäure (III) und Trichlor-äthylen (IV):

¹⁾ Döbner, Ber. 24, 1753 (1891).

²) Kempf, Ber. 39, 3718 (1906).

³⁾ Kekulé, Über die Carboxytartronsäure und die Konstitution des Benzols, Ann. Chem. 221, 230 (1883).

⁴⁾ Zincke u. Küster, Ber. **21**, 2719 (1888); **22**, 486 (1889); **23**, 812 u. 2200 (1890); **26**, 2184 (1893); **27**, 3364 (1894). — Zincke und Rabinowitch, das. **23**, 3766 (1890); **24**, 912 (1891).

^{b)} Zincke u. Fuchs, Über Hexachlor-p-diketo-R-hexen, Ann. Chem. 267, 1 (1892).

In allen diesen früher ausgeführten Ringspaltungen tritt im Einklange mit den vorliegenden Untersuchungen eine gewisse Tendenz des Benzolkerns zutage, Spaltstücke mit einer fortlaufenden Kette von vier Kohlenstoffatomen zu liefern.

Die Bildung von Maleinsäure aus Chinon läßt sich am besten an der Hand der Fittigschen Diketonformel des Chinons¹⁾ interpretieren. Man kann annehmen, daß zunächst ein R-Hexenderivat (siehe oben) entsteht, indem sich zwei Hydroxylgruppen an eine der Doppelbindungen im Chinonmolekül anlagern. Diese Annahme, die sich u. a. auf die zahlreichen Untersuchungen Wagners²⁾ stützt, erscheint um so eher berechtigt, als Doppelbindungen in Nachbarschaft von Carbonylgruppen zu Additionsreaktionen besonders geneigt zu sein scheinen.³⁾

Erwägt man ferner, daß bei direkter Aufspaltung des unveränderten Chinons bei der vollkommenen Symmetrie des Moleküls die Bildung von Acrylsäure neben Maleinsäure zu erwarten wäre, je nachdem die Aufspaltung auf derselben Seite (I) oder auf verschiedenen Seiten (II) des Moleküls erfolgt, Acrylsäure oder ein von ihr sich ableitendes Oxydationsprodukt aber nicht gefunden wurde, so gewinnt die Annahme

¹⁾ Fittig u. Siepermann, Beiträge zur Kenntnis der Chinone, Ann. Chem. 180, 23 (1875). — Vgl. J. U. Nef, Die Konstitution des Benzochinons, dies. Journ. [2] 42, 161 (1890).

²⁾ Siehe z. B. Georg Wagner, Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen, Ber. 21, 3352 (1888). — Derselbe, Zur Oxydation cyclischer Verbindungen, ebenda, 27, 2275 (1894).

³⁾ Chinon absorbiert z. B. Brom mit derselben Energie, wie Äthylen, indem es in Di- bzw. Tetrabromid übergeht; Nef, a. a. O. S. 166 (1890).

der intermediären Entstehung eines Dioxy-p-diketo-R-hexens (III) noch mehr an Wahrscheinlichkeit.

Die Bildung von Maleinsäure durch Aufspaltung des Dioxykörpers läßt sich als ein hydrolytischer Vorgang ansehen, wie er bereits in zahllosen Fällen an Ketonen beobachtet worden ist. Als Nebenprodukt der Hydrolyse wäre neben Maleinsäure das — leicht zu Oxalsäure¹⁾ und weiterhin zu Kohlendioxyd oxydierbare — Glykol anzunehmen:

Diese „Ketonhydrolyse“, d. h. die Reaktion von Ketonen, unter Aufnahme der Elemente des Wassers und unter Aufspaltung der Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe und einem der benachbarten Kohlenstoffatome in eine Säure und einen entsprechenden Spaltkörper überzugehen, derart, daß sich die Ketogruppe in eine Carboxylgruppe verwandelt:

ist in der Tat schon sehr oft an aliphatischen, sowie an cyclischen Ketonen festgestellt worden. Es hat den Anschein, als ob die Ketonhydrolyse eine ganz gesetzmäßige Erscheinung²⁾ ist.

Bereits durch die bloße Wirkung des Tageslichtes unter-

¹⁾ Mittels konzentrierter Salpetersäure ist aus Chinon Oxalsäure (neben Kohlendioxyd) bereits erhalten worden; Sestini, Einwirkung von Salpetersäure auf das Chinon, *Gaz. chim.* 32, I, 322; *Chem. Centr.* 1902, I, S. 1332. — Vgl. Schoonbrodt, *Bull. Soc. chim.* [1], 3, 107 (1861).

²⁾ Vgl. auch Knoevenagel, *Ber.* 35, 1983, Fußnote, (1902).

liegt z. B. Aceton in wäßriger Lösung dieser Ketonhydrolyse:¹⁾

Besonders leicht, schon beim Kochen mit Wasser, wird ferner Acetyl-aceton in Essigsäure und Aceton zerlegt:²⁾

Auch braucht nur an die analog verlaufende „Säurespaltung“³⁾ der β -Ketonsäureester erinnert zu werden, z. B.:

Endlich sei auf die überaus zahlreichen hydrolytischen Ringaufspaltungen hydro-aromatischer Ketone⁴⁾ hingewiesen; einige Beispiele sind bereits oben erwähnt worden.⁵⁾

Da Benzol, wie bereits angeführt, bei der elektrolytischen Oxydation ohne Diaphragma Bernsteinsäure an Stelle von Maleinsäure liefert und sich Hydrochinon an Bleianoden leicht in Chinon überführen läßt, so kann man Hydrochinon — wahrscheinlich in einer Operation — in Bernsteinsäure verwandeln. Der umgekehrte Vorgang: Bildung von Hydrochinon durch trockene Destillation bernsteinsaurer Salze ist bereits beobachtet worden.⁶⁾

¹⁾ Ciamician und Silber, Chemische Wirkungen des Lichtes. V. Mitteilg., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 12, I, S. 235 u. Ber. 36, 1582 (1903); Chem. Centr. 1903, I, 1398. — Ciamician, Chemiker-Ztg. 30, 418 (1906). — Ciamician u. Silber, Ber. 40, 2415 (1907).

²⁾ Vgl. Knoevenagel und Arndts, Zur Kenntnis des Benzoin, Ber. 35, 1983, Fußnote 1 (1902).

³⁾ Wislicenus, Spaltung des Acetessigesters und seiner Alkylsubstitutionsprodukte durch Basen, Ann. Chem. 190, 276 (1877). — Vgl. auch Knoevenagel, Zur Kenntnis der Keton- und Säure-Spaltung in der Acetessigesterreihe, Ber. 35, 392 (1902).

⁴⁾ Siehe ferner z. B. Ciamician u. Silber, Ber. 40, 2419 (1907); 41, 1071 u. 1928 (1908); 42, 1510 (1909).

⁵⁾ Die „Ketonhydrolyse“ werde ich im übrigen später an anderer Stelle ausführlicher erörtern.

⁶⁾ v. Richter, Zur Synthese der geschlossenen Benzolkette, dies. Journ. [2] 20, 206 (1879).

4) Maleinglycidsäure.

Wie im experimentellen Teil erwähnt (S. 337, S. 342 und S. 369), gelang es in den Versuchen I, II und IX aus den ätherischen Extraktrückständen eine Säure zu isolieren, die sich von Maleinsäure hauptsächlich durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes in verdünnter Essigsäure und von Traubensäure durch ihre leichtere Löslichkeit in Äther (und in Aceton) unterschied. Die analytischen Daten der freien Säure (vgl. S. 342), namentlich aber die ihres Baryumsalzes (vgl. S. 338, S. 343 und S. 369) wiesen auf eine Säure von der Formel $C_4H_4O_6$ hin.

Von Säuren dieser empirischen Zusammensetzung wären hauptsächlich die folgenden fünf in Betracht zu ziehen:

Die von Fittig¹⁾ für eine in Äther unlösliche Modifikation der Oxalelessigsäure vorgeschlagene Formel: $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ kommt hier nicht in Frage, da die Substanz in Äther löslich ist.

Von den obigen fünf Säuren scheiden ferner ohne weiteres

¹⁾ Fittig, Bildung von Oxalelessigsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung, Ber. 33, 1295 (1900). — Derselbe, Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren, Ann. Chem. 331, 100 (1904).

die den Formeln II und III entsprechenden als möglich aus, weil die fragliche Säure keine Farbreaktion mit Eisenchlorid ergab. Die Enolformen der Oxalessigsäure liefern in ätherischer, alkoholischer oder wäßriger Lösung mit dem genannten Reagens intensive blutrote Färbungen.¹⁾

Verseift man z. B. den käuflichen Oxalessigester mit rauchender Salzsäure nach der Methode von Simon²⁾, so erhält man eine Säure, welche die Farbreaktion mit Eisenchlorid sehr intensiv ergibt. Das Gleiche ist mit Wohlscher Oxyfumarsäure³⁾ der Fall.

Aus demselben Grunde, dem Fehlen einer Reaktion mit Eisenchlorid, dürfte auch die Formel I nicht für die Säure zutreffen. Denn es ist anzunehmen, daß die Ketoform sich beim Erhitzen, beim Kochen mit Wasser oder bei monatelangem Liegen wenigstens teilweise in die mit Eisenchlorid nachweisbare Enolform umlagern würde. Das war nicht der Fall. Außerdem fiel die Probe auf Carbonyl mit essigsaurem Phenylhydrazin negativ aus.

Das Ausbleiben der Eisenchloridreaktion bei der fraglichen Säure spricht zugunsten der Formeln IV oder V. Denn die nach der Vorschrift von Lossen⁴⁾ aus Fumarsäure über die Chloräpfelsäure dargestellte Äthylenoxyd-dicarbonensäure („Fumaryl-glycidsäure“) gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, ebenso wenig wie z. B. Diphenyl-äthylenoxyd.⁵⁾ Ferner krystallisiert sowohl das Baryumsalz der von mir aus Chinon erhaltenen Säure wie das fumaryl-glycidsaure Baryum mit zwei Molekülen Krystallwasser: beide Salze nahmen nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther im Toluolbad um rund 12% an Gewicht ab (für 2H₂O ber.: 11,88%). Gegen Fumaryl-glycidsäure (Formel V) spricht aber der Schmelzpunkt der freien Säure. Die aus Fumarsäure dargestellte und aus Aceton-Benzol um-

¹⁾ Vgl. Wohl, Über Oxyfumar- und Oxymaleinsäure, Ber. 40, 2284 (1907).

²⁾ Simon, Über die Oxalessigsäure, Compt. rend. 137, 855; Chem. Centr. 1904, I, S. 85.

³⁾ Wohl u. Claussner, Messungen an der Oxymalein- und Oxyfumarsäure, Ber. 40, 2309 (1907).

⁴⁾ Lossen, Beiträge zur Kenntnis halogenierter aliphatischer Säuren, Ann. Chem. 348, 300 (1906).

⁵⁾ Rabe u. Hallensleben, Ber. 43, 886 (1910).

krystallisierte Glycidsäure sinterte bei 210° (corr.) und schmolz bei 215° (korr.¹⁾), die aus Chinon erhaltene Säure dagegen bei 144° — 145° (korr.).

Aus diesem Grunde glaube ich, vorbehaltlich späterer Untersuchungen, annehmen zu müssen, daß in der fraglichen Substanz die maleinoide Form der Äthylenoxyd-dicarbon-säure (Formel IV) vorliegt. Die Säure wäre also als „Maleinglycidsäure“ zu bezeichnen. Damit im Einklang befindet sich der im Vergleich zu der symmetrischer gebauten Fumarglycidsäure weit niedrigere Schmelzpunkt.²⁾

Der Ursprung der Maleinglycidsäure wäre in der Maleinsäure zu suchen. Die unter Ringbildung erfolgende Addition von Sauerstoff an die Doppelbindung wäre der Ozonidreaktion ungesättigter Verbindungen im gewissen Sinne analog. Es soll demnächst versucht werden, Maleinsäure direkt in Maleinglycidsäure durch Oxydation überzuführen.

Jedoch ist auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Glycidsäure aus der gleichfalls im Reaktionsgemisch aufgefundenen Traubensäure durch intramolekulare Wasserabspaltung entstanden ist:

Der umgekehrte Vorgang ist bereits beobachtet worden. Nach Lossen³⁾ liefert Fumaryl-glycidsäure beim Kochen mit Wasser, von einigen Spaltstücken abgesehen, ein Gemisch von Traubensäure und Mesoweinsäure. Wohl und Österlin⁴⁾ gelangten dagegen von der Weinsäure aus durch Wasserabspaltung bei niedriger Temperatur — allerdings auf indirektem Wege: über den Diacetylkörper des Weinsäureanhydrids und

¹⁾ Lossen gibt 203° als (wohl unkorrigierten) Schmelzpunkt der Fumaryl-glycidsäure an.

²⁾ Ebenso wie Maleinsäure selbst bereits bei ca. 131° schmilzt, während Fumarsäure selbst bei 200° , wo sie sublimiert, noch ungeschmolzen bleibt.

³⁾ Lossen, a. a. O., S. 304.

⁴⁾ Wohl u. Österlin, Überführung der Weinsäure in Oxalessig-säure durch Wasserabspaltung bei niedriger Temperatur, Ber. 34, 1139 (1901).

das Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids — zu Oxalessigsäure:

Über die Baryumsalze der hier in Betracht kommenden isomeren Säuren ist noch das folgende zu bemerken.

Nach Fenton und Jones¹⁾, die eine „Oxalessigsäure“ aus Äpfelsäure durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd gewannen, gibt oxalessigsäures Baryum mit Eisenchlorid eine tief ziegelrote Färbung und enthält auch noch nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator zwei Moleküle Krystallwasser (11,88 %). Beide Angaben habe ich nicht bestätigt gefunden, weder bei dem Baryumsalz der nach dem Verfahren von Simon aus Oxalessigester dargestellten Säure, noch bei dem Baryumsalz der mir von Herrn Prof. Wohl zur Verfügung gestellten Oxyfumarsäure. Vielmehr ergaben beide Salze, die durch Fällen der freien Säuren mit Baryumacetat in wäßriger Lösung dargestellt worden waren²⁾, mit Eisenchlorid nur eine äußerst schwache, kaum wahrnehmbare Rotfärbung — ihrer geringen Löslichkeit in Wasser entsprechend —, und verloren im Toluolbad nur 6,3 bzw. 6,8 % an Gewicht, nachdem sie vorher im unevakuierten Exsiccator über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden waren (ber. für oxalessigsäures Baryum + 1 H₂O: 6,3 % H₂O). Aus dem gleichen Verhalten der beiden Salze muß man auf Identität der aus Oxalessigester erhaltenen Säure mit der Wohlschen Oxyfumarsäure schließen. Dann läge vielleicht in dem Salz der von Fenton und Jones aus Äpfelsäure dargestellten Oxalessigsäure oxymaleinsaures Baryum vor, obwohl die Autoren als Schmelzpunkt der freien Säure 176°—180° angeben.³⁾

Auch das fumarylglycidsäure Baryum unterscheidet sich durch die Leichtigkeit, mit der es sein Krystallwasser (2 Mol.) verliert, scharf sowohl gegen das Baryumsalz der aus Chinon

¹⁾ Fenton u. Jones, Oxalessigsäure, Proc. Chem. Soc. 15, 224 u. Journ. Chem. Soc. 77, 77; Chem. Centr. 1900, I, S. 170 u. 327.

²⁾ Da Baryumacetat mit Eisenchlorid ebenfalls eine starke Rotfärbung gibt, muß man das zu prüfende Salz gut mit Wasser auswaschen.

³⁾ Nach Wohl (a. a. O. S. 2285) ist es allerdings wahrscheinlich, daß die Salze beider Enolformen der Oxalessigsäure im allgemeinen nur in einer Form, und zwar in der Ketoform existieren.

erhaltenen Säure (Maleinglycidsäure), als auch gegen die Baryumsalze der verschiedenen Formen der Oxalessigsäure.

Fumarylglycidsaures Baryum, in wäßriger Lösung aus der freien Säure mit Bariumacetat hergestellt, verliert seinen Wassergehalt ($11,88\% = 2\text{H}_2\text{O}$) vollständig schon beim Trocknen in unevakuierten Exsiccatoren (über H_2SO_4 ca. viermal so schnell wie über CaCl_2), während das Baryumsalz der aus Chinon erhaltenen Säure in unevakuierten Exsiccatoren nicht oder nur sehr langsam verwittert und seinen Wassergehalt ($11,88\% = 2\text{H}_2\text{O}$) erst beim Erhitzen im Toluolbad abgibt.

Die vier Baryumsalze nehmen also, nach dem Trocknen im unevakuierten Exsiccator bis zur praktisch vollkommenen Gewichtskonstanz, beim Erhitzen im Toluolbad um folgende Werte ab:

1. Oxalessigsäures Baryum, aus Oxalessigester: um $6,3\%$ ($1\text{H}_2\text{O}$).
2. " " " Äpfelsäure: " $11,88\%$ ($2\text{H}_2\text{O}$) ¹⁾.
3. Glycidsaures " " Fumarsäure: " 0% "
4. " " " Chinon: " $11,88\%$ ($2\text{H}_2\text{O}$).

Endlich sei noch bemerkt, daß es unmöglich ist, die Maleinglycidsäure über die Chloräpfelsäure aus Maleinsäure darzustellen. Wie Lossen gezeigt hat, liefern Fumarsäure und Maleinsäure merkwürdigerweise die identische Chloräpfelsäure, die bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff in die oben erwähnte Fumarylglycidsäure übergeht:

Die Bildung von Maleinglycidsäure aus Maleinsäure bei der Chinonoxydation würde infolgedessen dafür sprechen, daß die Reaktion direkt erfolgt, d. h. ohne die Entstehung eines die Doppelbindung des Maleinsäuremoleküls aufhebenden Zwischenkörpers.

Experimentelle Daten.

1. 0,3 g Wohlscher Oxyfumarsäure, gelöst in 5 ccm Wasser, wurden mit 2 g krystallisiertem Baryumacetat, gelöst in 10 ccm Wasser,

¹⁾ Auf Grund der Angaben von Fenton und Jones, a. a. O.

versetzt. Es trat sofort eine gelbliche Fällung von undeutlich mikrokristallinischer Struktur ein. Nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure und längerem Stehenlassen wurde abgesaugt, der Niederschlag (0,37 g) sorgfältig mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im unevakuierten Chlorcalcium-Exsiccator getrocknet. 0,3699 g des Baryumsalzes nahmen im Toluolbad um 0,0252 g = 6,81 % ab.

2. 20 g Oxalessigester und 80 g konzentrierte Salzsäure lieferten nach Simons Verfahren (a. a. O.) 3,55 g Oxalessigsäure als weißes kristallinisches Pulver. 1 g davon, gelöst in 15 ccm Wasser, ergaben beim Versetzen mit einer Lösung von Baryumacetat (5 g in 25 ccm Wasser) sofort eine weiße Fällung, die wie die des oxyfumarsauren Baryums äußerst klein- und undeutlich-kristallinisch war. 1,1264 g des, wie oben angegeben, behandelten Baryumsalzes nahmen im Toluolbad um 0,0709 g = 6,29 % ab.

3. 10 g Fumarsäure, nach Lossens Vorschrift (a. a. O.) in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelöst, zu der Lösung von 6,15 g Chlor in 900 ccm Wasser gefügt und mit verdünnter Natronlauge behandelt, ergaben 15,46 g fumarylglycidsauren Baryum in Gestalt büschel- oder sternförmig zusammenliegender Nadelchen. Durch Lösen in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure und Fällern der salzsäuren Lösung mit überschüssigem Natriumacetat wurde das Baryumsalz gereinigt, dann mit Alkohol und Äther getrocknet. Das Salz verlor seinen Kristallwassergehalt in unevakuierten Exsiccatoren sowohl über gekörntem Chlorcalcium, als auch über konzentrierter Schwefelsäure vollständig, und zwar über der letzteren in einem gewöhnlichen flachen Exsiccator¹⁾ etwa viermal so schnell, als über Chlorcalcium in einem Scheiblerschen Exsiccator.

Beide Exsiccatoren waren frisch beschickt und enthielten außer dem Trockenmittel nur das glycidsaure Baryum in gleich großen flachen Kristallisierschalen.

0,8669 g Baryumsalz nahmen über Schwefelsäure nach 93 Stunden um 0,1001 g = 11,5 %, nach 141 Stunden um 0,1037 g = 12,0 % ab; 1,1293 g Baryumsalz über Chlorcalcium nach 93 Stunden um 0,0471 g = 4,1 %, nach 141 Stunden um 0,0768 g = 6,8 % und erst nach 500 Stunden um 11,6 %.

Die einzelnen Werte ergibt die folgende Tabelle (S. 393).

Das so im Exsiccator getrocknete Salz blieb auch im Toluolbad gewichtskonstant. Im Platintiegel verascht, lieferten 0,2616 g Salz 0,1911 g BaCO_3 = 50,84 % Ba. Ber. für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Ba}$: 51,38 % Ba. Der Glührückstand reagierte schwach alkalisch, enthielt also BaO , woraus sich der etwas zu niedrig gefundene Wert erklärt.

¹⁾ Vgl. Abderhalden, Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden 1, S. 165, Fig. 336.

²⁾ Vgl. ebenda, S. 164, Fig. 333.

nach	Gewichtsabnahme in %	
	über H_2SO_4	über $CaCl_2$
45 Stunden	5,5	1,5
93 „	11,5	4,1
141 „	12,0	6,8
165 „	12,02	8,2
213 „	12,09	9,4
261 „	12,0	10,7
285 „	—	10,95
333 „	—	11,31
381 „	—	11,49
429 „	—	11,57
500 „	—	11,62

Die analogen Krystallwasser- und Baryumbestimmungen an dem Salz der aus Chinon erhaltenen Säure sind bereits im experimentellen Teil beschrieben worden (siehe S. 338, S. 343 und S. 369).

5. Traubensäure.

Die Entstehung von Traubensäure aus Chinon (siehe namentlich Versuch I, III, V, VI, VIII und IX) ist wohl am einfachsten so zu erklären, daß sich ein Teil der gebildeten Maleinsäure in die stabilere Fumarsäure umlagert und diese zu Traubensäure oxydiert wird.¹⁾

Nach Skraup²⁾ vermögen manche chemische Prozesse, die sich in Gegenwart von Maleinsäure abspielen, diese durch eine Art Resonanzwirkung in Fumarsäure umzuwandeln. Es ist also sehr wohl möglich, daß die Oxydation von Chinon oder von einem seiner Spaltstücke zu den chemischen Vorgängen gehört, welche eine katalytisch beschleunigende Wirkung auf die Umlagerung der Maleinsäure auszuüben vermögen.

Jedoch bewirken bekanntlich auch starke Mineralsäuren schon in der Kälte die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure; Schwefelsäure wirkt in dieser Richtung bei mittlerer Konzentration am günstigsten.³⁾ Die in unmittelbarer Nähe der Anode infolge der Ionenentladung konzentriertere Schwefel-

¹⁾ Kekulé u. Anschütz, Über Tanatars Bioxyfumarsäure, Ber. 13, 2150 (1880).

²⁾ Skraup, Über die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure, Wien. Mon. 12, 142 (1891).

³⁾ Skraup, Über den Übergang der Maleinsäure in Fumarsäure, Wien. Mon. 11, 323 (1890).

säure mag die Fähigkeit haben, die in Rede stehende cis-trans-Umlagerung herbeizuführen. Auch die Annahme einer vorübergehenden lokalen Überhitzung der an der Anode reagierenden Moleküle dürfte den Vorgang erklären.¹⁾

Eine andere Möglichkeit, die Bildung von Traubensäure zu interpretieren, ist dadurch gegeben, daß die im vorigen Abschnitt erwähnte Maleinglycidsäure, die sowohl mit der Malein- wie mit der Fumarsäure in engem genetischen Zusammenhang steht, als intermediär gebildetes Ursprungsmaterial der Traubensäure angesehen werden kann. Denn, wie bereits erwähnt, liefert nach Lossen (a.a.O.) die isomere Fumaryl-glycidsäure beim Kochen mit Wasser neben Kohlendioxyd und Aldehyd gleichzeitig Mesoweinsäure und Traubensäure.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.²⁾

p-Benzochinon, in verdünnter Schwefelsäure suspendiert und an rotierender Bleianode in einem besonderen Apparate bei geringer Stromdichte und unter Kühlung elektrochemisch oxydiert, ergab die folgenden Oxydationsprodukte: Maleinsäure, Traubensäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Ferner ließ sich aus der Anodenflüssigkeit durch Ätherextraktion eine Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_4H_4O_5$ isolieren, die sehr wahrscheinlich als die bisher noch unbekannte Maleinglycidsäure anzusprechen ist.

Der genetische Zusammenhang aller dieser Reaktionsprodukte mit dem Ausgangsstoff wurde aufzuklären versucht.

Die Zusammensetzung der entweichenden Anodengase (Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd) — und damit die Stromausbeute — wurde während der ganzen Dauer der Elektrolyse in den einzelnen Versuchen fortlaufend bestimmt und in Diagrammen bildlich dargestellt.

Berlin, Chem. Institut der Universität, im Februar 1911.

¹⁾ Vgl. darüber z. B. Wohl, Über Oxyfumar- und Oxymaleinsäure, Ber. 40, 2290 (1907).

²⁾ Vgl. auch die Tabelle S. 371.