ÜBER DIE REDUKTION DER ÖLSÄURE ZU STEARINSÄURE DURCH ELEKTROLYSE ¹⁾.

Von Julius Petersen.

Die Beispiele von der Anwendung der Elektrolyse zur Reduktion von organischen Verbindungen wachsen von Jahr zu Jahr nach stark steigendem Maassstab, besonders gilt dieses der Reduktion der aromatischen Nitroverbindungen nebst den Ketonen oder damit verwandten Verbindungen. Was besonders die Reduktion der wasserstoffarmen Säuren anbelangt, liegen, soviel ich weiss, nur wenige Mitteilungen in der Literatur vor.

C. Marie ²⁾ hat die Reduktion der Akonitsäure zu Trikarballylsäure sowie die der Zimmtsäure zu Phenylpropionsäure durch Elektrolyse der sauren Natriumsalze dieser Säuren unter Anwendung von Quecksilberkathode mit oder ohne Diaphragma durchgeführt.

K. Elbs ³⁾ hat die Zimmtsäure betreffend ähnliche Erfahrungen gemacht und bemerkt speziell, dass die Reduktion so leicht vor sich geht, dass selbst bei einer Elektrolyse ohne Anwendung von Diaphragmen die Reduktion zu Phenylpropionsäure das Hauptresultat ist, während die anodische Oxydation verschwindend ist.

Endlich haben die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning Patent ⁴⁾ auf die Anwendung der „Titansalze als Wasserstoffüberträger bei Reduktionen“ gelöst. Hier werden als Beispiele die Reduktionen von Nitro-*p*-Kresol-*o*-Sulfonat zur entsprechenden Amidoverbindung, von Nitrobenzol zu Anilin, von Azobenzol zu Benzidin und von Benzochinon zu Hydrochinon aufgeführt; ferner wird bemerkt: „So können viele andere organische Verbindungen reduziert werden, z. B. Tetramethyldiamidobenzophenon zum entsprechenden Hydrol, Nitrosoverbindungen, Oxime und ungesättigte Säuren.“

Da ich also in der Literatur keine Angaben über das Verhalten der Oelsäure gegenüber einer elektrolytischen Einwirkung von Wasserstoff finden konnte, zog ich es vor, eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung anzustellen, um zu sehen, ob es auf diese Weise möglich wäre, Stearinsäure darzustellen. Da es nun sehr unangenehm ist, unter solchen Verhältnissen mit Seifenlösungen zu arbeiten, versuchte ich

sogleich die Oelsäure selbst zu reduzieren durch eine kathodische Einwirkung von Wasserstoff in alkoholischer, schwefelsaurer Lösung unter Anwendung von Diaphragma. Nach einigen vergeblichen Versuchen, bei welchen ich, wie es aus den späteren Versuchen hervorging, zu stark sauren Lösungen angewandt hatte, gelang es mir unter folgenden, näheren Umständen, Oelsäure zu Stearinsäure zu reduzieren.

10 g reiner Oelsäure wurden in 150 ccm gewöhnlichem Weingeist, wozu noch etwa 3 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Teil Schwefelsäure + 4 Teile Wasser) gesetzt wurde, aufgelöst. Diese Lösung wurde in ein Becherglas von etwa 500 ccm Inhalt gegossen, und ein Stück Nickeldrahtnetz wurde an der Seite des Becherglases als Kathode angebracht. In der Mitte des Becherglases wurde ein Tonzylinder mit verdünnter Schwefelsäure gesetzt, und hierin eine Platinanode angebracht. Von einer Elektrizitätsquelle von 220 Volt wurde nun ein Strom zuerst durch eine Lampenbatterie und dann durch die genannten Lösungen geschickt, indem noch ein Ampèremeter in die Leitung eingeschaltet war, während ein Voltmeter zur Messung des Spannungsunterschiedes zwischen den Elektroden angelegt war. Es wurde mit einem Strom von 1,35 Amp. gearbeitet, und durch passendes Zutropfen verdünnter Schwefelsäure in die Kathodenlösung wurde die Spannung während des ganzen Versuches auf etwa 20 Volt gehalten. Die Temperatur war 30 bis 35°, indem das Becherglas in ein grösseres Gefäss mit Wasser gestellt war, dessen Inhalt ab und zu erneuert wurde; nach 4½ Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen. Die Tonzelle wurde nun entfernt, und die alkoholische Lösung in ein kleineres Becherglas gegossen. Nach Abkühlung hierin hatte reichliche Auskristallisation einer Verbindung, die augenscheinlich Stearinsäure war, stattgefunden. Um nun sogleich festzustellen, dass das so gewonnene Produkt Stearinsäure war, wurde der Versuch wiederholt, worauf das gesammelte Produkt aus Weingeist umkristallisiert, getrocknet und auf folgende Weise identifiziert wurde.

Der Schmelzpunkt wurde zu 68,5° bestimmt (während der Schmelzpunkt der Stearinsäure 69,2° ist).

2,0399 g Substanz wurden in Alkohol gelöst und mit Normalnatron titriert; verbraucht wurden 7,2 ccm, was 2,05 g Stearinsäure entspricht.

1) Aus „Oversigt over det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger“ 1905, Nr. 2 übersetzt.

2) Compt. rend. 136, 1331 (1903).

3) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 633 (1903).

4) Elektrochem. Technik 1904, Nr. 632.

Aus dem durch die Titrierung gebildeten Natronsalz wurde das Silbersalz dargestellt; dieses wurde sorgfältig gewaschen und danach im Exsikkator zum konstanten Gewicht getrocknet. Eine Silberbestimmung gab 27,59% Ag , während

Fig. 150.

Silberstearinat 27,58% Ag enthält (0,5226 g Silbersalz hinterliess beim Glühen 0,1442 g Ag).

Um nun die günstigsten Bedingungen für den glücklichen Verlauf der Reduktion näher zu bestimmen, wurde folgende Versuchsanordnung (siehe Fig. 150) benutzt.

A ist der Elektrolyseur und B ein Knallgasvoltameter. Als Elektrolyseur wurde teils ein Cylinderglas von 18×5 cm, teils eins von 21×7 cm benutzt; das benutzte Diaphragma war stets eine Pukallsche Tonzelle von 14×3 cm.

C ist ein gebogenes Glasrohr, durch welches ein Platindraht den Strom zur Kathode (in der Figur ein Nickeldrahtnetz) führt, indem der Kathodenraum von der äusseren Luft mittels Quecksilbers abgesperrt ist. Durch das Anbringen von D auf die in der Figur gezeigte Weise wird im Anodenraum ein Druck geschaffen, der lediglich dem Druck im Kathodenraum entspricht. E und F sind zwei Stammersche Büretten, die durch zwei Klammern auf dem gemeinsamen Stativ H festgehalten werden. Dieses ist mittels des Messingbandes K und der Schraube M auf einem gewöhnlichen Cylinderglas P angebracht. Das Gefäß R ist dazu berechnet, das Wasser aufzunehmen, welches über den Rand des Cylinderglases fliesst, indem nämlich dieses bis an den Rand gefüllt wird, bevor jede Aufsammlung beginnt; dadurch sichert man sich konstantes Niveau (und damit konstanten Druck in B und A) während der Versuche.

Wenn das Knallgasvoltameter a ccm Knallgas zeigt, gleichzeitig mit einer Entwicklung von b ccm Wasserstoff vom Kathodenraum, wird die Reduktion durch

$$\frac{\frac{2}{3} a \div b}{\frac{2}{3} a} 100 \% \text{ Stromausbeute}$$

ausgedrückt.

Reduktion in schwefelsaurer Lösung.

Sowohl bei diesen Versuchen als bei den Versuchen mit salzsaurer Lösung wurde als Katholyt eine Lösung von 10 g Oelsäure in 100 bis 150 ccm Weingeist angewandt, indem gefunden wurde, dass Variationen in der Oelsäurekonzentration innerhalb dieser Grenzen keinen Einfluss auf die Reduktion ausübten.

Es wurde nun bald dargetan, dass die Reduktion verschwindend war, wenn die Schwefelsäurekonzentration nur so gross war, dass die ganze Lösung einer 0,1 n. Schwefelsäure entsprach oder darüber. So gab eine Lösung von 40 g Oelsäure + 300 ccm Weingeist (96%) + 15 ccm normaler Schwefelsäure + 15 ccm alkoholischer, normaler Schwefelsäure durch Elektrolyse mit Nickeldrahtnetzkatode von 200 qcm und einer Stromstärke von etwa 0,3 Amp. folgenden Reduktionsverlauf in den ersten acht Stunden:

Tabelle 1.

Nach dem Anfang der Elektrolyse Stunden	Stromstärke Amp.	a	b	Reduktion Prozent
$\frac{1}{3}$	0,4	48,3	32,2	0
1	0,4	48,0	32,0	0
$1\frac{1}{3}$	0,4	48,0	31,9	0,3
2	0,2	48,0	31,1	2,8
3	0,2	48,0	31,1	2,8
4	0,2	48,0	31,3	2,2
5	0,2	48,0	31,6	1,3
6	0,2	48,0	31,1	2,8
8	0,2	48,3	30,7	4,7

Die Elektrolyse wurde hier unterbrochen, der Apparat auseinander genommen und die Lösung $1\frac{1}{2}$ Tage hingestellt, wonach die Elektrolyse in demselben Apparat ohne irgend eine Versuchsänderung fortgesetzt wurde. Jetzt gab sie aber folgendes Resultat:

Tabelle 2.

Nach dem Anfang der Elektrolyse Stunden	Stromstärke Amp.	a	b	Reduktion Prozent
$\frac{1}{2}$	0,2	48,0	26,7	16,6
1	0,2	48,0	26,7	16,6
$1\frac{1}{2}$	0,2	48,3	27,0	16,3
2	0,2	48,0	27,7	13,4
$2\frac{1}{2}$	0,2	48,0	28,7	10,3

Der Katholyt war nun fast schwefelsäurefrei, was teils in einer ausgenommenen Probe nachgewiesen und teils dadurch bemerkt wurde, dass die Stromstärke ein wenig abnahm, gleichzeitig mit, dass die Spannung zwischen den Elektroden beträchtlich stieg; ferner begann die Lösung warm zu werden.

Schon diese Resultate zeigen, dass eine kleine Schwefelsäuremenge Maximum von Reduktion gibt, es ging aber ausserdem aus einer grossen Reihe weiterer Versuche hervor. Uebrigens boten die gesammelten Versuchsergebnisse ein sehr buntes Bild dar, indem es fast nie möglich war, ein bestimmtes, besonders günstiges Versuchsergebnis festzuhalten, selbst wenn die Bedingungen anscheinend ganz gleich waren. Ich ging deshalb zu Versuchen mit salzsaurer Lösung über, um zu sehen, ob die Verhältnisse hier mehr stabil wären.

Reduktion in salzsaurer Lösung.

Auch hier zeigte es sich, dass die Lösung nur eine kleine Menge Säure enthalten dürfte, etwa 5 ccm normaler Salzsäure in 100 ccm Lösung, um die möglichst beste Reduktion zu geben; der Anolyt war hier, wie vorher, etwa 0,1 n. Schwefelsäure. Wie bei den Versuchen in schwefelsaurer Lösung war es aber selten möglich, gleiche Resultate unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen zu erhalten. Namentlich schien es, dass längeres Stehen der Lösung, ehe die Elektrolyse vorgenommen wurde, grössere Reduktion gab, als die Elektrolyse einer Lösung, die unmittelbar vor dem Anfang der Elektrolyse gemischt wurde. Um besonders dieses Verhältnis zu untersuchen, wurden folgende Versuche unternommen.

40 g reiner Oelsäure wurden in Weingeist (96⁰) gelöst und zu 500 ccm verdünnt; dann wurden 25 ccm normaler Salzsäure zugesetzt. Von dieser Lösung wurden etwa 100 ccm unmittelbar nach der Darstellung ausgenommen und sogleich der Elektrolyse unterworfen (Tabelle 3), den nächsten Tag wurden 100 ccm

des Restes ausgenommen und gleichfalls der Elektrolyse in demselben Apparat und unter denselben Bedingungen wie die erste Probe unterworfen (Tabelle 4), und so wurde fortgefahren mit eintägigem Zwischenraum, bis die letzte Portion nach vier Tagen elektrolysiert war (Tabelle 7). Die Stromstärke war in allen Versuchen 0,13 Amp., und die Kathode ein Nickeldrahtnetz von 100 qcm; die Temperatur war etwa 18⁰.

Tabelle 3.

Nach dem Anfang der Elektrolyse Stunden	Spannung Volt	a	b	Reduktion Prozent
$\frac{1}{2}$	3,5	48,9	28,0	14,1
$1\frac{1}{4}$	3,9	48,0	29,1	9,1
2	3,9 — 4,5	48,3	29,9	7,1
3	4,5 — 5,2	48,3	28,4	11,8
$3\frac{3}{4}$	5,2 — 18,0	48,9	24,5	24,8

Tabelle 4.

Nach dem Anfang der Elektrolyse Stunden	Spannung Volt	a	b	Reduktion Prozent
$\frac{1}{2}$	3,8	48,5	25,6	20,8
1	4,0	48,3	27,3	15,2
$1\frac{3}{4}$	4,0	48,9	28,5	12,6
$2\frac{1}{4}$	4,0 — 5,0	48,5	26,9	16,8
3	5,0 — 7,0	48,9	24,0	26,4
$3\frac{3}{4}$	7,0 — 25	45,6	22,2	27,0

Tabelle 5.

Nach dem Anfang der Elektrolyse Stunden	Spannung Volt	a	b	Reduktion Prozent
$\frac{1}{2}$	3,5 — 3,6	48,3	21,8	32,3
$1\frac{1}{4}$	3,6 — 4,0	52,2	27,1	22,1
$1\frac{3}{4}$	4,0	49,1	27,4	16,3
$2\frac{1}{2}$	4,0 — 4,5	48,9	28,0	14,1
$3\frac{1}{4}$	4,5 — 5,0	48,3	25,1	22,0
$3\frac{3}{4}$	5,0 — 9,0	48,8	21,3	34,5
$4\frac{1}{2}$	6,0 — 32	28,8	12,3	35,9

Tabelle 6.

Nach dem Anfang der Elektrolyse Stunden	Spannung Volt	a	b	Reduktion Prozent
$\frac{1}{2}$	4,0	48,3	15,3	52,5
$1\frac{1}{4}$	4,0 — 4,5	48,9	21,3	34,7
$1\frac{3}{4}$	4,5	48,3	22,7	29,5
$2\frac{1}{4}$	4,5 — 5,0	48,4	23,5	27,2
3	5,0 — 6,5	48,6	20,1	38,0
$3\frac{1}{2}$	6,5 — 18	50,0	24,7	25,9

Tabelle 7.

Nach dem Anfang der Elektrolyse Stunden	Spannung Volt	a	b	Reduktion Prozent
$\frac{1}{2}$	4,0	48,9	11,6	64,4
$1\frac{1}{4}$	4,0	48,6	16,6	48,8
$1\frac{3}{4}$	4,0 — 4,5	48,6	19,7	39,2
$2\frac{1}{4}$	4,5 — 5,0	48,9	20,4	37,4
3	5,0 — 6,5	49,2	23,3	29,0
$3\frac{3}{4}$	6,5 — 12	38,0	19,2	24,2

Tabelle 8.

Sogleich	Reduktion Prozent			
	Nach einem Tag	Nach zwei Tagen	Nach drei Tagen	Nach vier Tagen
14,1	20,8	32,3	52,5	64,4
9,1	15,2	22,1	34,7	48,8
7,1	12,6	16,3	29,5	39,2
11,8	16,8	14,1	27,2	37,4
24,8	26,4	22,0	38,0	29,0
	27,0	34,5	25,9	24,2
		35,9		

Es zeigt sich also, dass die Reduktion grösser und grösser wird, je nachdem die Oelsäurelösung in kürzerer oder längerer Zeit mit Salzsäure stehen bleibt. Die Reduktion ist in den ersten Stunden abnehmend und steigt dann gewöhnlich wieder, bis die Säuremenge so klein geworden ist, dass die Spannung deshalb sehr gross wird, dann nimmt die Reduktion wieder mehr oder weniger plötzlich ab. Das letzte geht nur teilweise aus den Tabellen hervor, ist aber eben der Grund, dass die Abbrechung der Versuche stattgefunden hat, wie geschehen ist.

Da nun Oelsäure unter passenden Bedingungen sich mit HCl zu Monochlorstearinsäure vereinigen kann, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass es das Vorhandensein dieser Verbindung wäre, welches die hohen Reduktionswerte gaben, da es mit der Abhängigkeit von Dauer für die Einwirkung der Salzsäure stimmen konnte. Nach S. Piotrowski¹⁾ wurden deshalb 15 g Oelsäure in 60 g Eisessig gelöst, wonach trockener Chlorwasserstoff bei 0° eingeleitet wurde. Nach vier Tagen wurde Wasser zugesetzt, und das dadurch ausgeschiedene Oel wurde säurefrei mit Wasser gewaschen. Darauf wurde das so behandelte Oel in 100 ccm Weingeist (96°) gelöst, und nach dem Zusatz von 5 ccm normaler Salzsäure wurde diese Lösung auf ganz dieselbe Weise wie früher der Elektrolyse unterworfen. Tabelle 9 zeigt das Resultat.

Tabelle 9.

Nach dem Anfang der Elektrolyse Stunden	Spannung Volt	a	b	Reduktion Prozent
1/2	4,0	48,2	24,7	23,1
1 1/4	4,0	48,6	26,7	17,6
1 3/4	4,0	47,9	27,2	14,8
2 1/2	4,0	50,1	28,3	15,3
3	4,0 — 4,5	48,4	26,9	16,6
3 3/4	4,5 — 5,2	48,7	26,7	17,8
4 1/4	5,2 — 8,0	48,6	27,4	15,4

Obgleich die so erreichte Reduktion ganz gewiss viel besser ist als diejenige, die erreicht wurde unmittelbar nach der Zubereitung der Lösung (Tabelle 3), so ist der Unterschied anderseits zu gering, um auf diese Weise das er-

wähnte merkwürdige Zunehmen der Reduktion zu erklären¹⁾.

Aus den angeführten Versuchen geht schon hervor, dass das einzige, was mit Sicherheit gesagt werden kann, ist, dass man, um merkliche Reduktion zu erreichen, am besten tut beim Arbeiten mit ganz schwach salzsaurer Lösung. Um nun etwas mehr Positives zu erhalten, unternahm ich deshalb ein paar Präparationen, bei welchen ich durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure zur Kathodenlösung, je nachdem sie verbraucht wurde, die Verhältnisse leidlich unverändert während der Elektrolyse hielt. Um die Stromausbeute bestimmen zu können, ging ich von einer gesättigten Stearinsäurelösung aus, nämlich der Mutterlauge von der Auskristallisation von Stearinsäure nach einer vorausgegangenen, unkontrollierten Elektrolyse. Wenn ich dann nach beendeter Elektrolyse Weingeist zum Ersatz des während der Elektrolyse verdampften zusetzte und darauf nach mehrstündigem Stehenlassen die auskristallisierte Stearinsäure abfiltrierte und wog, konnte ich auf diese Weise mit ziemlicher Genauigkeit die Stromausbeute bestimmen. Ein einzelner Versuch soll unten vollständig beschrieben werden.

Darstellung von Stearinsäure aus Oelsäure.

20 g reine Oelsäure + 300 ccm Weingeist (96°) + 2 ccm verdünnte Salzsäure (etwa 20 prozentig) wurden in ein Becherglas von 500 ccm gegossen, und ein Nickeldrahtnetz von $7\frac{1}{2} \times 20$ cm wurde längs der inneren Seite des Becherglases angebracht. Dann wurde in der Mitte des Becherglases eine Pukallsche Tonzelle von 3×14 cm so gestellt, dass der Boden der Tonzelle auf dem Boden des Becherglases ruhte. In diese Tonzelle wurde ganz verdünnte Schwefelsäure (z. B. etwa 5% Schwefelsäure) gegossen, und durch einen doppelt durchbohrten Pfropfen, der die Tonzelle schloss, wurde der Strom mittels eines Kohlestabes als Anode zugeführt, während ein gebogenes Glasrohr in der zweiten Durchbohrung dazu diente, die entwickelten, chlorhaltigen Luftarten wegzuleiten. Mittels einer Lampenbatterie und anderen Widerstandes wurde der Strom (von der Stadtzentrale; 220 Volt) so reguliert, dass die Stromstärke sehr nahe 1 Amp. war, und die Spannung wurde dann abgelesen; sie war etwa 20 Volt. Je nachdem die Salzsäure nun während der Elektrolyse verbraucht wird, zeigt das momentweise eingeschaltete Voltmeter grössere und grössere Spannung. Tröpfelt man dann nur einige Tropfen verdünnter Salzsäure zu (von einer Bürette mit Glashahn), sinkt die Spannung sogleich im Ver-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, 2532 (1890).

1) Ebenso wenig gelang es bei späteren Versuchen, mit ölsäurem Aethyl eine haltbare Erklärung zu finden.

hältnis zu der zugesetzten Säuremenge. Die Elektrolyse wurde nun so geleitet, dass die Spannung stets zwischen 20 und 25 Volt gehalten wurde, was erreicht wurde durch ein durchschnittliches Zutropfen von wenig mehr als 1 ccm in der Stunde. Das Becherglas war in einem grösseren Gefäss angebracht, worin dann und wann kaltes Wasser zur Abkühlung benutzt wurde, wodurch die Temperatur während des Versuches auf 30 bis 35° gehalten wurde. Nach 7 Stunden Elektrolyse wurde der Strom abgebrochen und die Tonzelle entfernt. Am Boden des Becherglases und längs der Seiten war Stearinsäure ausgeschieden, und ferner noch ein wenig Schlamm von der Nickelnkathode; das Ganze wurde deshalb erwärmt, bis alle Stearinsäure gelöst war, und dann filtriert. Das Filtrat wurde zu 300 ccm mittels Weingeist verdünnt und darauf zur Abkühlung hingestellt. Am nächsten Tag hatte nun so reichliche Auskristallisation stattgefunden, dass das Ganze einen dicken Kristallbrei bildete. Die Stearinsäure wurde nun abfiltriert und so lange mit Weingeist gewaschen, dass das Filtrat wieder 300 ccm füllte. Zu dieser Mutterlauge wurde ein wenig Oelsäure gesetzt, und dann wurde eine 5½ Stunden lange Elektrolyse vorgenommen unter den vorher beschriebenen Versuchsbedingungen. Die Stromstärke war 1,05 Amp. und die ausgeschiedene Stearinsäure wog 3,8 g. Da nun 1 Amp.-Stunde theoretisch 5,3 g Stearinsäure hervorbringen kann, wird die Stromausbeute

$$\frac{3,8}{5\frac{1}{2} \times 1,05 \times 5,3} 100 = 12,4 \%$$

Die Mutterlauge von diesem Versuche wurde zunächst zu einem neuen Versuche benutzt, indem diesmal mit einer Stromstärke von 2 Amp. und einer Spannung von 30 bis 35 Volt elektrolysiert wurde. Die Elektrolyse dauerte genau 3 Stunden, der Säureverbrauch war 6 ccm und die Temperatur etwa 35°. Es wurden 3,18 g Stearinsäure ausgeschieden, was

$$\frac{3,18}{3 \times 2 \times 5,3} 100 = 10 \%$$

Stromausbeute gibt.

Mit wachsender Stromdichte scheint also die Ausbeute ein wenig abzunehmen, was auch in Uebereinstimmung ist mit den hierüber direkt angestellten Versuchen, bei welchen die entwickelten Luftarten gesammelt und gemessen wurden.

Bei den oben erwähnten Versuchen ist es nicht berücksichtigt worden, dass das Wasser von der Tonzelle durch die Zelle diffundiert und dadurch den Weingeist verdünnt. Hierdurch wird indessen die Auflösungsfähigkeit der Stearinsäure gegenüber etwas geändert, und die angeführten Resultate konnten deshalb möglich etwas zu hoch sein. Die Versuche wurden deshalb wiederholt mit der Aenderung, dass der

Anolyt nun schwefelsäurehaltiger Weingeist war und sonst wie früher. Die Stromstärke war 1 Amp., die Spannung 20 bis 25 Volt und die höchste Temperatur 40°, in der Regel 30 bis 35°. 6 Stunden Elektrolyse gab 3,37 g Stearinsäure oder

$$\frac{3,37}{6 \times 1 \times 5,3} 100 = 10,6 \%$$

Stromausbeute.

Mit der Mutterlauge von diesem Versuche wurde eine neue Elektrolyse vorgenommen, indem die Temperatur hier auf etwa 20° gehalten wurde. Nach 6 Stunden Elektrolyse war das Resultat 3,4 g Stearinsäure, also

$$\frac{3,4}{6 \times 1 \times 5,3} 100 = 10,7 \%$$

Stromausbeute.

Die Temperaturänderungen innerhalb der genannten Grenzen haben also keinen merkbaren Einfluss.

Endlich wurden ganz entsprechende Versuche mit Schwefelsäure ausgeführt und es zeigte sich dann, mit den ursprünglichen Untersuchungen übereinstimmend, dass die Ausbeute hier geringer war, nämlich 7 bis 8% Stromausbeute.

Ferner soll nur bemerkt werden, dass man, um die Stearinsäureausbeute einer solchen Elektrolyse zu bestimmen, nicht zu warten braucht, bis die Stearinsäure ganz trocken ist und gewogen werden kann. Viel schneller bekommt man das Resultat, wenn man das ganze, noch feuchte Produkt wiegt, dann einen Teil davon abwägt, diesen in Weingeist löst und durch Titrierung mit alkoholischer Kalilauge ihren Gehalt von Stearinsäure bestimmt.

Ausser den schon beschriebenen Versuchen sind noch Versuche gemacht mit Anwendung von anderem Kathodenmaterial als Nickel, so ist z. B. Platin, Blei, Zink und Quecksilber benutzt worden, ohne aber dadurch bessere Resultate zu erreichen. Ferner ist der Zusatz verschiedener Metallchloride zum Katholyt versucht worden, auch ohne Resultat.

Endlich habe ich Versuche mit ölsäuren Alkalien gemacht, sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung und mehr oder weniger alkalisch, aber auch hier wurden keine besseren Resultate erreicht, ausserdem sind diese Lösungen unangenehm beim Handhaben wegen des starken Schäumens.

Für die Unterstützung zur schnellen Förderung dieser Arbeit erlaube ich mir, auch hier der Direktion des Carlsbergfonds meinen besten Dank auszusprechen. Ebenso danke ich Herrn stud. polyt. H. Schroeder für ausgezeichnete Mitwirkung bei den zahlreichen und häufig wechselnden Versuchen.

Kopenhagen, Elektrochemisches Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

(Eingegangen: 27. Juli.)