

die Alkalihaloide;  
Licht verändert, Kathodenstrahlen ver-  
ändern nicht:  
Cuprochlorid:  
Licht verändert nicht und Kathodenstrahlen  
verändern nicht:  
Cuprichlorid, Kaliumsulfat.

Vorstehendes darf vielleicht als ein Beitrag zur  
Kenntnis der Wirkung der Kathodenstrahlen auf  
chemische Substanzen gelten, wenn auch die ent-  
stehenden Produkte noch kaum weniger rätselhaft  
erscheinen, als die wunderbaren elektrischen Strahlen,  
durch die sie erzeugt werden.

Göttingen, Juli 1897.

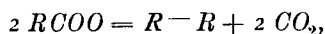


## ÜBER DIE VORGÄNGE BEI DER ELEKTROLYSE FETTTSAURER ALKALISALZE UND DIE ENTSPRECHENDEN ELEKTROLYTISCHEN PRODUKTE.

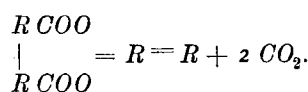
Von P. Rohland.

### I.

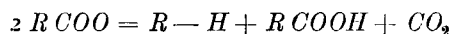
**D**ie Dissociationstheorie hat auch über die  
Vorgänge bei der Elektrolyse fettsaurer  
Salze Klarheit verbreitet. Die Annahme  
einer primären Wasserzersetzung er-  
leichtert die Übersicht über dieselben. Wenn man  
ein fettsaures Alkalisalz in verdünnter wässriger  
Lösung bei nicht zu grosser Stromstärke elektroly-  
siert, so sind die an den Polen sich ansammelnden  
Ionen an der Anode Säureion und Hydroxylion,  
an der Kathode Alkaliion und Wasserstoffion.<sup>1) 2)</sup>  
Nun geben diejenigen Ionen ihre elektrischen La-  
dungen ab, welche den geringsten Potentialunter-  
schied gegen die Elektrode haben, in diesem Falle  
an der Kathode das Wasserstoffion, an der Anode  
das Hydroxylion. Beide Ionen werden aus dem  
nicht dissociierten Wasser stets von neuem gebildet.  
In konzentrierten Lösungen dagegen begiebt sich  
auch das Säureion seiner Elektrizität, — auch Ver-  
stärkung des Stromes wirkt in gleichem Sinne wie  
Erhöhung der Konzentration. Nach Abgabe ihrer  
elektrischen Ladungen befinden sich nun die Anionen  
in einem singulären Zustande, wie ihn Nernst<sup>3)</sup>  
genannt hat, der sie zur Reaktion miteinander be-  
fähigt; sie polymerisieren sich unter Abgabe von  
Kohlensäure zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff,  
und zwar bei den einbasischen Säuren nach dem  
Schema:



indem zwei Anionen zu einem Kohlenwasserstoff  
zusammentreten; bei den zweibasischen kann ein  
Anion einen Kohlenwasserstoff bilden.



Indessen können die Anionen einbasischer Säuren  
auch noch nach anderer Richtung hin miteinander  
reagieren, indem sie nämlich einen ungesättigten  
Kohlenwasserstoff oder einen Ester zu bilden im  
Stande sind:



Unter passenden Bedingungen — bei nicht zu grosser  
Stromdichte in Lösungen von mittlerer Konzen-  
tration werden sowohl Wasserstoff- und Alkaliion  
wie Hydroxyl- und Säureion ihre elektrischen  
Ladungen verlieren; und die Folge wird sein, dass  
durch den Wasserstoff Reduktionen stattfinden können;  
so tritt bei der Elektrolyse von zimmtsäurem Alkali  
Benzaldehyd auf.

Es empfiehlt sich, die Kalisalze der Elektrolyse  
zu unterwerfen, weil einmal ihre Löslichkeit die der  
Natronsalze um einiges übertrifft, ferner auch die  
Wanderungsgeschwindigkeit des Kaliumions grösser  
ist als die des Natriumions. Ein weiterer Grund  
für die Wahl der Kalisalze ist, dass, wie Kolbe<sup>4)</sup>  
beobachtet hat, das nach längerem Durchleiten des  
Stromes sich bildende Kalibikarbonat die Zersetzungs-  
kraft des Stromes weniger schwächt, als das unlös-  
lichere, sich bald in Krystallen ausscheidende Natron-  
salz. Besonders die auf der Anode sich bildende  
Krystallschicht hemmt die Wirksamkeit des Stromes  
in hohem Maasse. Doch wurde auch die Abschei-  
dung von Kaliumkarbonat wahrgenommen. Bei der  
Elektrolyse einer 46,6 prozentigen Lösung von iso-  
valeriansäurem Kali krystallisierte ein weisses Salz  
aus, das bei 100° getrocknet, 47,4% Kalium enthielt.

<sup>1)</sup> W. Ostwald; Allgemeine Chemie, Bd. II, 2. Aufl.

<sup>2)</sup> M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie.

<sup>3)</sup> W. Nernst, Theoretische Chemie.

<sup>4)</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 69.

Mitunter werden auch noch andere feste Ausscheidungsprodukte beobachtet. So konstatierte Bourgoïn<sup>5)</sup> bei der Elektrolyse von neutralem, weinsaurem Kali — 68 Teile Salz und 32 Teile Wasser — die Abscheidung von Weinstein. Da in der Lösung sowohl Wasserstoff- und Kaliumionen als auch Säureionen vorhanden sind, so erfolgt einfach der Niederschlag des sauren weinsauren Kali, sobald der Wert seines Löslichkeitsproduktes überschritten ist.

## II.

Zur Elektrolyse einiger fettsaurer Alkalisalze diente eine Zersetzungszelle, in welcher die Anode zur Erreichung einer grösseren Stromdichte die Form eines dicken Platindrahtes hatte; als Kathode wurde ein breites Platinblech gewählt. Dann kann sehr wohl von einer Trennung der Pole durch ein Diaphragma abgesehen werden. Die Stromquelle bildeten zwei Akkumulatoren, deren elektromotorische Kraft 4 Volt betrug. Ein Kohlrausch'sches Federgalvanometer diente als Strommesser. Zur Vermeidung von Oxydationserscheinungen wurde die Zelle in ein Kühlgefäss, dessen Temperatur auf 0° bis + 5° gehalten wurde, gestellt.

Die Fettsäuren wurden als rein von Kahlbaum bezogen, die Kalisalze mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die auf der Zelle schwimmende Ölschicht wurde öfter abgehoben, zum Schluss die ganze Lösung mit Äther ausgeschüttelt, der letztere dann abdestilliert. Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden über Ätzkali getrocknet; Chlorcalcium konnte keine Verwendung finden, da diese Kohlenwasserstoffe, wie schon Kolbe<sup>6)</sup> beobachtet hat, auf dasselbe, wenn auch in geringem Maasse, lösend einwirken. Schliesslich wurden sie, meist unter normalem Druck, rektifiziert.

## III.

Von den gesättigten Fettsäuren wurden die Alkalisalze der Capron-, Capryl- und Heptylsäure der Elektrolyse unterworfen.

a) Capronsaures Kali  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOK}$ . Der durch Zersetzung einer konzentrierten Lösung dieses Salzes gewonnene Kohlenwasserstoff erwies sich als der erwartete, durch Polymerisation der beiden Radicale  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  gebildete, gesättigte Kohlenwasserstoff, nämlich als normales

Dekan  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . Siedepunkt des rektifizierten Kohlenwasserstoffes ist 172°—173° bei normalem Druck.

Die Analyse ergab 84,92% C und 15,96% H.

Berechnete Procente 84,50% C „ 15,49% H.

b) Caprylsaures Kali  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOK}$ . In ganz analoger Weise bildete sich bei der Elektrolyse einer 29,4prozentigen Lösung dieses Salzes ein gesättigter Kohlenwasserstoff, das Tetradekan  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ . Der Siedepunkt des rektifizierten Kohlenwasserstoffes ist bei normalem Druck 252°—253°.

c) Heptylsaures Kali  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOK}$ . Ein orientierender Versuch über heptylsaures Kali zeigte die Bildung des Dodekan  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ . Der Siedepunkt des rektifizierten Kohlenwasserstoffes ist bei 754 mm Druck 212°—213°, sein Schmelzpunkt 12°—13°. Bei einem weiteren Versuche schied sich auf der Oberfläche der Lösung ein Öl ab, welches aus zwei Schichten einem hell und einem dunkler gefärbten Teile bestand. Durch fraktionierte Destillation dieses vorher getrockneten Ölgemisches wurde ein zweites elektrolytisches Produkt gewonnen, welches für sich bei normalem Druck bei 145°, und bei 85° bei 15 mm Druck konstant siedete. Da es Brom addierte, hatte es offenbar den Charakter eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Die Analyse ergab an Kohlenstoffgehalt 85,40%, an Wasserstoff 14,26%, stimmend für einen Kohlenwasserstoff der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Um seine Molekulargrösse zu ermitteln, wurde die Dampfdichtebestimmung nach Viktor Meyer ausgeführt, die Dampfdichte ist, auf Luft als Vergleichsgas bezogen, im Mittel 3,75, demnach das Molekulargewicht 108,5, was auf ein Oktylen  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  hinweist. Indessen ist das nach Entstehung und Siedepunkt — die Oktylene siedeten bei 100 bis 125° — nicht wohl möglich; wahrscheinlicher ist es, dass das erhaltene Öl ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe ist. Die Bestimmung der Dampfdichten wurde im hiesigen physikalischen Institut ausgeführt. Es sei mir gestattet, dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. Dorn für Überlassung der Apparate etc. meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Es schien nun von Interesse, die Bedingungen zu studieren, unter welchen dieses Öl vorzugsweise und in grösserer Menge gewonnen wird. Als solche kommen in Betracht Stromdichte, Konzentration der Lösung, ferner deren saure, neutrale, alkalische Beschaffenheit. Bei der Elektrolyse einer 5,8prozentigen Lösung von heptylsaurem Kali und einer

<sup>5)</sup> Jahresbericht für die Fortschritte der Chemie. 1867.

<sup>6)</sup> Annalen der Chemie und Pharm. 69.

Stromdichte von 0,0647 Ampère pro qcm entstand ausschliesslich ein gesättigter Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt 215° bei 760 mm Druck war, — es war also Dodekan  $C_{12}H_{26}$ . Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff bzw. Oktylen konnte nicht konstatiert werden. Da, wie oben erwähnt, die Verstärkung des Stromes in demselben Sinne wirkt, wie Erhöhung der Konzentration, so wurde unter Belassung aller anderen letztere Versuchsbedingung variiert. Denn es ist klar, dass aus verdünnten Lösungen die Anionen nur vereinzelt am positiven Pol zusammen treffen, infolge dessen nur nach einer Richtung hin Reaktionsfähigkeit betätigen, indem sie eben zunächst den gesättigten Kohlenwasserstoff bilden. Je grösser die Konzentration der Anionen an der Anode, um so grösser wird die Möglichkeit, nach verschiedener Richtung mit einander zu reagieren, sein. In der That lieferte die Elektrolyse einer 15prozentigen und weiterhin einer 27,0prozentigen Lösung des heptylsauren Kali als elektrolytisches Produkt ein Ölgemisch, welches sich durch Konstatierung der Siedepunkte als Dodekan Siedepunkt 98,5 bei 15 mm Druck, andererseits durch Addition von Brom als das schon oben erwähnte Gemisch vom Siedepunkt 145° bei normalem Druck darstellte.

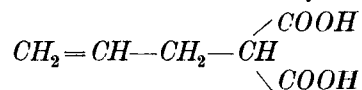
Die Bildung eines Esters von der Form  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO C_6H_{13}$  konnte hierbei nicht nachgewiesen werden.

Übrigens hat es den Anschein, als ob eine Beziehung zwischen der Beschaffenheit der Anionen und ihrer Polymerisationsfähigkeit zu Kohlenwasserstoffen bestünde, und zwar eine derartige, dass diese Eigenschaft mit ihrem steigenden Kohlenstoffgehalt zunimmt. Eine verdünnte Lösung von isovaleriansaurem Kali wenigstens lieferte keine Spur von Kohlenwasserstoff, während die Elektrolyse einer 5prozentigen Lösung von heptylsaurem Kali das Dodekan gewinnen lässt.

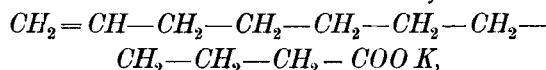
#### IV.

Wesentlich anders als die Alkalisalze der gesättigten Fettsäuren schienen sich bei der Elektrolyse die der Fettsäuren zu verhalten, welche eine Äthylenbindung haben. In einer Arbeit von Brown und Walker<sup>7)</sup> wird angegeben, dass die Anionen der elektrolisierten Alkalisalze sich selbst in den Säuren nicht polymerisieren, in welchen die Äthylenbildung nicht in unmittelbarer Nähe der Karboxyl-

gruppe stattfindet. Wahrscheinlich wird, durch Abspaltung der Kohlensäure hervorgerufen, eine Teilung des Moleküls an der Stelle der doppelten Bindung veranlasst. Indessen liegt in dem von Brown und Walker untersuchtem Falle der Allylmalonsäure:



die Äthylenbildung ziemlich nahe dem Karboxyl und es schien in den Säuren, in welchen die Doppelbindung in sehr grosser Entfernung von der Karboxylgruppe statthat, eine Anlagerung der Anionen zu Kohlenwasserstoffen möglich. Diese Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt, wenn auch nicht genau der Erwartung entsprechend. Als geeignet erschien zu diesem Zwecke die Undecylensäure



welche nach den neueren Arbeiten von Perkin<sup>8)</sup> und andern als Vinylnonylsäure erkannt worden ist. Eine mässig konzentrierte Lösung ihres Kalisalzes wurde bei einer Stromdichte von 0,06475 Ampère pro qcm der Elektrolyse unterworfen. Gehofft wurde die Bildung eines Kohlenwasserstoffes, welcher der  $C_n H_{2n-2}$ reihe zugehören müsste, von der Formel  $C_{20} H_{38}$ . Allerdings resultierte als elektrolytisches Produkt ein gelbliches Öl, welches sich durch seine heftige Additionsfähigkeit von Brom als ungesättigter Kohlenwasserstoff erwies. Freilich war dasselbe kein einheitliches chemisches Individuum; denn die fraktionierte Destillation bei normalem Druck des über Ätzkali getrockneten Produktes zeigte, dass ein Gemisch von ungesättigten Kohlenwasserstoffen vorlag, deren Siedepunkte zwischen den Temperaturen 75° bis 180° lagen. Es erscheint daher nicht zweifelhaft, dass die Anionen der ungesättigten Säuren nicht in der bei gesättigten Säuren beobachteten normalen Weise mit einander reagieren. Während die Anionen dieser intakt bleiben, findet bei jenen ein vollständiges Zerfallen statt, so dass nur niedrigere Kohlenwasserstoffe gebildet werden können. Dies würde ja auch der über die Natur der ungesättigten Verbindungen geltenden Vorstellung entsprechen; die bloss lockere Fügung und Bindung einzelner Atome im Molekül dürfte als die Ursache des Zerfallens der Anionen anzusehen sein.

Auch die Elektrolyse von fünfprozentigen Lösungen des ölsauren Kali — für die Ölsäure wird ebenfalls die Äthylenbindung in sehr weiter Ent-

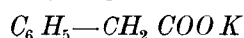
<sup>7)</sup> Annalen der Chem. u. Pharm. Jahrg. 1891 u. 1893.

<sup>8)</sup> Berliner Berichte B. 19. Ref. 338.

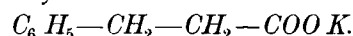
fernung vom Carboxyl vermutet — ergab ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche noch näher untersucht werden sollen.

## V.

Zum Schluss ein Wort über die Elektrolyse aromatischer Kalisalze. Alle bisher darüber vorliegenden Versuche konstatieren, dass die Anionen derselben in analoger Weise wie bei den gesättigten Fettsäuren sich nicht polymerisieren. Allerdings kann man mit gutem Grunde annehmen, dass bei den Fettsäuren die  $\text{CH}_2$ -Gruppe das verbindende Glied zwischen den beiden Anionen ist, und der Schluss wäre nicht unberechtigt, dass eine aromatische Säure, welche in ihrem Anion die  $\text{CH}_2$ -Gruppe an das Phenyl gebunden enthält, die Bedingungen zur Synthese eines Kohlenwasserstoffes erfüllt. Aber selbst eine Säure solcher Konstitution wie z. B. die Phenylelessigsäure



liefert bei der Elektrolyse nur an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff und Kohlenoxyd und Spuren von Benzaldehyd.<sup>9)</sup> Und in ganz gleicher Weise zerfällt, wie es der Versuch zeigte, eine Säure, in deren Molekül sich das Phenyl um eine Methylengruppe weiter vom Carboxyl befindet, die Hydrozimmitsäure



Freilich ist es in allerletzter Zeit gelungen<sup>10)</sup> das Esterkaliumsalz der Benzylmalonsäure mit essigsaurem Kalium zu kombinieren und so elektrosynthetisch zur Methylhydrozimmitsäure und Dibenzylbernsteinsäure zu gelangen; aber eine Polymerisation der aromatischen Säureanionen zu Kohlenwasserstoffen hat sich bisher noch nicht ermöglichen lassen.

Halle a. S.

<sup>9)</sup> E. Wiedemann. Elektrizität B. II.

<sup>10)</sup> Prof. v. Miller: Die Elektrosynthese organischer Säuren. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft. München 1897.

## REPERTORIUM.

### ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

**Versuche zur Erzeugung elektrischer Keimung bei Pflanzen.** Elektrotechn. Anz. 621—623 (1897). Beschreibung einiger Versuche, den Einfluss der Behandlung von Samen mit Wechselstrom auf die Keimfähigkeit festzustellen. Auf die Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden; es mag nur erwähnt sein, dass sich ein merklicher Einfluss konstatieren liess, indem unter bestimmten Bedingungen (bestimmte Stromstärke, nicht zu lange Zeitdauer) bis 30% mehr Samen als bei normaler Entwicklung keimten. Zu niedrige Ströme wirken nicht, zu grosse schädlich.

H. D.

### Reaktionen der Kohle bei Elektrolyse.

F. Vogel, Ztschr. f. angew. Chem. 1897, 18—20. Verfasser kommt nach kurzer Durchsprache der bisher gemachten Versuche, die Reaktionsprodukte der Kohle als Anode bei der Elektrolyse von Basen und Säuren zu gewinnen und zu bestimmen (Bildung von Millithsäure, Hydro-, Pyro- und Hydropyromellithsäure, Mellogen) zu dem Resultat, dass es mit der vollständigen Verbrennung der Kohle im hydroelektrischen Elemente nichts ist. Er meint dass vielleicht feuerflüssige Elektrolyse bessere Resultate ergeben möchte.

H. D.

### LEITFÄHIGKEIT.

**Neue Widerstandsbestimmungen von Aluminium.** J. W. Richards und J. A. Thomson. Chem. News, 75, 217—218 (1897). Verfasser vermuthen als Grund für die Verschiedenheit der bisher veröffentlichten Widerstandsangaben des Aluminiums Unreinheit des Metalls in ~~erster~~ Linie, verschiedene Leitfähigkeit des als Standard benutzten Kupfers oder Silbers, Unsicherheit der benutzten Normalwiderstände, unvollkommene Messmethoden. Der bei ihren Messungen benutzte Draht wurde chemisch auf den Aluminiumgehalt geprüft, Länge und Durchmesser sorgfältig gemessen, und in Öl getaucht, dessen Temperatur bestimmt wurde. Der Temperaturkoeffizient wurde zu 0,00392 pr. C.° zwischen 0° und 27° gefunden. Beimischungen bewirken ein Fallen der Leitfähigkeit.

Prozentgehalt des Drahtes an Aluminium	Leitfähigkeit (Kupfer = 100)
98,5 % . . . . .	55,0
99,0 „ . . . . .	59,0
99,5 „ . . . . .	61,0
99,75 „ . . . . .	63,0—64,0
100,0 „ . . (wahrscheinlich)	66,0—67,0

H. D.

**Wirkung der Röntgenstrahlen auf die elektrische Leitfähigkeit der Paraffins.** Lord Kelvin,