

23. Walther Löb: Die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf feuchtes Methan.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. Januar 1908.)

Die in diesen Berichten¹⁾ vor kurzem erschienene Mitteilung von S. M. Losanitsch über die Elektrosynthesen veranlaßt mich, aus einer größeren, noch längere Zeit beanspruchenden Untersuchung über die chemischen Wirkungen der stillen Entladung einen einzelnen Versuch, dessen Ergebnis mit einigen Beobachtungen von Losanitsch in Beziehung zu stehen scheint, schon jetzt zu veröffentlichen.

Unterwirft man mit Wasser gesättigtes Methan unter gewöhnlichem Druck dem Einfluß der stillen Entladung, so erhält man einen weißen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, der sich während des Versuchs auf den Wandungen des Elektrisators abscheidet. Gleichzeitig entstehen Methyl ester aliphatischer Säuren, deren Geruch auf Buttersäure und ihre höheren Homologen hinweist. Es gelang bisher nur, ein Gemisch ihrer Bariumsalze zur Analyse zu bringen. Berthelot²⁾ gibt in einer kurzen Notiz an, daß er bei der Zersetzung des Methans Spuren von Buttersäure beobachtet habe.

Der unlösliche Körper, durch gründliches Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt, ergab bei der Analyse Werte, die gut auf die Formel $C_9H_{15}O$ stimmen, bezw. auf ein Vielfaches, da die Eigenschaften der Verbindung auf ein polymeres Produkt hinweisen.

Losanitsch hat nun aus Acetylen, Acetylen und Methan, Acetylen und Äthylen unlösliche Produkte erhalten, die schnell Sauerstoff absorbieren und in oxydierte, kondensierte Kohlenwasserstoffe übergehen. Die für diese Substanzen erhaltenen Analysenresultate weichen von den von mir gefundenen erheblich ab.

Nur für den Fall, daß das Acetylen neben Wasser kondensiert war³⁾, herrscht bessere Übereinstimmung. Losanitsch gibt für ein in dieser Weise gewonnenes Präparat an: C = 78.60 %, H = 6.47 %, während das von mir erhaltene Produkt im Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Analysen die Werte aufwies: C = 77.3 %, H = 10.7 %.

Trotz der immerhin, besonders im Wasserstoff, erheblichen Differenzen glaube ich, eine nahe Beziehung der Substanzen als wahrscheinlich ansehen zu können.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4659 [1907].

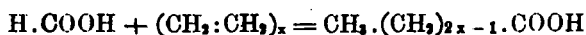
²⁾ Compt. rend. **82**, 1360 [1876]; **126**, 561 [1898]. *Traité de Mécanique chimique* **2**, 379 [1879].

³⁾ Diese Berichte **40**, 4660, Anm. 2 [1907].

Aus den Gasanalysen bei der Zersetzung des Methans geht, wie ich schon früher ¹⁾ beobachtet habe, unzweifelhaft hervor, daß eine Abspaltung von Wasserstoff zunächst ungesättigte Kohlenwasserstoffe erzeugt, die sich alsbald polymerisieren. Daß dabei Acetylen auftritt, hat schon Berthelot ²⁾ angegeben; das gleichfalls entstehende Äthylen gibt nach Losanitsch nur ein lösliches, auch durch Sauerstoffabsorption nicht unlöslich werdendes Produkt. Mithin sind in Bezug auf die Bildung des unlöslichen Körpers die Bedingungen in meinen Versuchen denjenigen am nächsten vergleichbar, die Losanitsch bei der Kondensation des Acetylens neben Wasser getroffen hatte. Offenbar findet hier der Übergang des ungesättigten, unbeständigen Komplexes in die äußerst beständige, unlösliche Verbindung nicht unter Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffs, sondern nur durch das Wasser selbst statt. Die von mir erhaltene Substanz war ganz weiß und zeigte keine Spuren einer durch Funkenbildung veranlaßten breznlichen Zerstörung. Die Präparate aus verschiedenen Versuchsreihen gaben übereinstimmende Analysenwerte. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß das Glas des Elektrisators durch die stille Entladung angegriffen wird. Sämtliche Präparate des unlöslichen Körpers enthielten Spuren von Asche, die bei der Verbrennung weiß im Platinschiffchen zurückblieb und aus Silicat bestand. Der Aschengehalt wurde bei der Analysenberechnung berücksichtigt, wodurch sich der Kohlenstoffgehalt durchschnittlich um 2%, der Wassergehalt um 0.3% erhöhte.

Das Auftreten höherer aliphatischer Säuren ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß feuchtes Methan nach meinen früheren Versuchen ³⁾ stets zum geringen Teil die Umwandlungen

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H.COOH} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
erleidet. Es können sich dann bei gleichzeitiger Vereinigung von Äthylenresten unter einander Reaktionen der Art:



abspielen.

Die durch die stille Entladung geschaffenen, sehr weitgehenden und tiefgreifenden Dissoziationen der Moleküle bewirken durch die Auflockerung der molekularen Zusammenhänge Synthesen, die, wenn sie auch von bekannteren Vorgängen abweichen, ihrem Wesen nach jedenfalls ungemein einfach sind.

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 301 [1903]. ²⁾ l. c.

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 301 [1906].

Experimentelles.

Der Wandabstand im Elektrisator betrug 2 mm. Seine Anordnung entsprach der früher geschilderten¹⁾; nur waren die Dimensionen vergrößert und wegen der erhöhten Energiezufuhr Kühlung in den beiden, die Elektroden bildenden Kochsalzlösungen angebracht. Die genaue Beschreibung der Versuchsanordnung wird später gegeben.

Das durch Wehnelt-Unterbrecher betriebene Induktorium mit einer Maximalfunkenlänge von 25 cm wurde mit der 110 Volt-Lichtleitung betrieben unter Zwischenschaltung von Selbstinduktionen, die sich für den gleichmäßigen Gang des Unterbrechers als notwendig erwiesen.

Der Elektrisator wurde zunächst mit destilliertem Wasser gefüllt, das von einem bestimmten Volum Methan verdrängt wurde, so daß der untere Teil des Entladungsrohrs, wie bei meinen früheren Versuchen mit Wasser gefüllt blieb. Alle 2—4 Stunden wurde das Gas analysiert und erneuert; die nicht gasförmigen Reaktionsprodukte wurden nach einer Versuchsdauer von einer Woche gesammelt und aufgearbeitet. Bereits nach zweistündiger Einwirkung der Entladung haben sich die Wandungen des Elektrisators in eisblumenartiger Weise mit einer weißen, etwas durchscheinenden Masse überzogen, die den Eindruck einer tatsächlich nicht vorhandenen krystallinischen Struktur macht. Durch Schütteln mit Wasser und Alkohol läßt sich die Masse am Schluß des Versuchs leicht ablösen. Nach dem Trocknen wird die Substanz fein zerrieben, durch gründliches Auswaschen gereinigt und im Exsiccator getrocknet. Ein zwanzigstündiger Versuch liefert 0.2—0.3 g. Die Verbindung ist, wie bereits erwähnt, in allen Lösungsmitteln unlöslich, kann mit Säuren und Alkalien ohne Zersetzung gekocht werden und löst sich nur in warmer, konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe unter weitgehender Veränderung.

0.1995 g Sbst.: 0.5660 g CO₂, 0.1970 g H₂O. — 0.1239 g Sbst.: 0.3506 g CO₂, 0.1176 g H₂O.

(C₉H₁₅O)_x. Ber. C 77.70, H 10.70.

Gef. » 77.37, 77.18, » 10.97, 10.55.

Die wäßrige Flüssigkeit, die durch wiederholtes Ausspülen des Elektrisators alle wasserlöslichen Substanzen enthält, besaß einen ausgesprochen ätherischen Geruch und neutrale Reaktion. Jedoch gelang es nicht, die in geringer Menge vorhandenen Ester aus der wäßrigen Flüssigkeit zu gewinnen. Es wurde deshalb die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und so lauge destilliert, als noch ein saures Destillat überging. In ihm ließen sich geringe Mengen

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 12, 284 [1906].

Ameisensäure nachweisen. Beim Kochen des Destillats mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure trat der Geruch nach Formaldehyd auf; es war also Methylalkohol abgespalten. Der Destillationsrückstand hatte den ätherischen Geruch vollständig verloren und einen charakteristischen Geruch, der an den der Buttersäure erinnerte, angenommen. Durch Ausfällung der Schwefelsäure mittels Bariumcarbonat ließ sich ein wasserlösliches Bariumsalz isolieren, das durch wiederholtes Auflösen in wenig Wasser und Abdunstung des letzteren schließlich in undeutlich krystallinischer Form erhalten wurde. Die geringe Ausbeute verbot eine weitere Reinigung. Die Bariumbestimmung wies auf eine Mischung von capronsaurem und heptylsaurem Barium hin; wahrscheinlich ist aber die Anzahl der entstandenen Säuren eine größere.

$[\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COO}]_2 \text{Ba}$. Ber. Ba 38.9. Gef. Ba 36.42.

$[\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COO}]_2 \text{Ba}$. Ber. Ba 34.75.

Aus der großen Anzahl von Gasanalysen seien die folgenden angeführt:

Dauer des Versuchs	Angewandtes Methan ccm	Gas nach dem Versuch ccm	CO ₂ ccm	C _n H _{2n} ccm	CO ccm	H ₂ ccm	CH ₄ +C ₂ H ₆ ccm
4 ^b 30'	52.0	60.4	0.5	0.1	0.8	36.9	9.0
2 ^b 40'	50.5	57.4	0.6	0.7	1.1	39.48	12.2
2 ^b 30'	49.2	57.3	0.1	0.4	1.4	43.92	12.96

Diese Angaben werden genügen, um zu zeigen, daß das Methan hauptsächlich unter Abspaltung von Wasserstoff zersetzt wird, während der weitaus größte Teil des kohlenstoffhaltigen Komplexes in der Form unlöslicher und löslicher Verbindungen aus dem Gase verschwindet.

Auch an dieser Stelle möchte ich schon dankbar erwähnen, daß mir die Mittel zur Ausführung einer umfassenderen Untersuchung über die chemischen Wirkungen stiller Entladung, in welcher der hier mitgeteilte Versuch nur eine Nebenfrage betrifft, von der Jubiläumsstiftung der Deutschen Industrie zur Verfügung gestellt sind.