

# Über die Elektrolyse der Lösungen einiger fettsaurer Salze in den entsprechenden wasserfreien Säuren

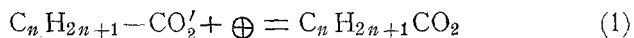
von

K. Hopfgartner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

Verliefe die elektrolytische Zersetzung der in Wasser gelösten fettsauren Salze vollkommen glatt und ohne Nebenreaktionen, so müßte der Anodenvorgang an unangreifbaren Elektroden sich durch die Gleichungen darstellen lassen:



D. h. : An der Anode werden Säureanionen entladen und es entsteht hierauf aus ihnen durch sekundären, mit der Elektrolyse nicht mehr in unmittelbarem Zusammenhange stehenden Zerfall<sup>1</sup> Kohlendioxyd und ein Paraffinkohlenwasserstoff. Denkt man sich diesen ebenfalls gasförmig, so gehört zu zwei Raumteilen Kohlendioxyd ein Volumen des Kohlenwasserstoffdampfes.

An der Kathode werden die Kationen des angewendeten Salzes entladen. Falls es sich um Alkalisalze handelt, reagieren sie dann mit dem Wasser und es wird gasförmiger Wasserstoff

<sup>1</sup> Dabei haben Versuche von Kaufler und Herzog die temporäre Existenz freier Alkylgruppen wahrscheinlich gemacht, wenigstens bei der Elektrolyse von Acetat. Berl. Ber., 42, 3858 (1909).

entwickelt, und zwar auf die zwei Raumteile Kohlendioxyd an der Anode ein Raumteil Wasserstoff.

Dies ist seit Kolbe's<sup>1</sup> grundlegenden Versuchen durch zahlreiche Arbeiten<sup>2</sup> wohl zweifellos festgestellt.

Nun verläuft aber die Elektrolyse der fettsauren Salze in wässriger Lösung, wie schon Kolbe ermittelte und viele andere Forscher bestätigten, fast niemals genau so, sondern neben den drei nach den eben gegebenen Darlegungen zu erwartenden Stoffen: Wasserstoff an der Kathode, Kohlendioxyd und Paraffinkohlenwasserstoff an der Anode, findet man noch eine Anzahl anderer, von welchen Sauerstoff, ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, Alkohole und Säureester hervorgehoben werden sollen. Das Mengenverhältnis aller dieser Produkte wechselt von einem fettsauren Salze zum anderen und bei jedem einzelnen außerdem noch je nach den Bedingungen, unter welchen gearbeitet wird. Namentlich ist es abhängig von der Konzentration der Lösung, von der Anwesenheit fremder Salze,<sup>3</sup> von der sauren, neutralen oder alkalischen Reaktion, also von der Menge von Hydroxylionen, von der Temperatur der Lösung, von der Stromdichte, vom Elektrodenmaterial. Das Auftreten jener neuen Stoffe ist mit einer Verschiebung im Mengenverhältnis der drei Hauptprodukte verbunden.

Alle Abirrungen vom normalen Verlaufe<sup>4</sup> finden sich aber nur beim anodischen Vorgang, während keine Beobachtung die kathodische Wasserstoffentwicklung unregelmäßig verlaufend zeigte.

Die Erklärung dieser Abweichungen sucht man<sup>4</sup> entweder in der Beteiligung anderer, außer den Säureanionen noch vorhandener Ionen, z. B. der Hydroxylionen des Lösungswassers, oder allenfalls vorhandener Hydroxyde, oder in einer von dem

---

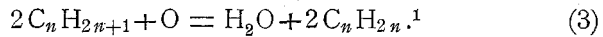
<sup>1</sup> Ann., 69, 257.

<sup>2</sup> Vgl. die Literaturzusammenstellungen in den Arbeiten von Petersen, Z. phys. Chem., 33, 99, 295.

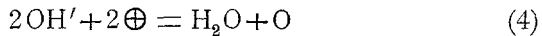
<sup>3</sup> Hofer und Moest, Ann., 323, 284 (1902).

<sup>4</sup> Vgl. F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, p. 477 (Bd. I des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie, herausgegeben von Dr. Georg Bredig. Leipzig, Johann Ambrosius Barth).

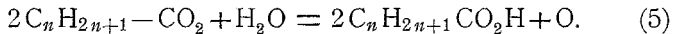
in (2) dargestellten Vorgang verschiedenen Reaktion des entladenen Säureanions mit oder ohne Teilnahme des Wassers. Vielfach ist eine sichere Entscheidung darüber, ob einer der als Nebenprodukt auftretenden Stoffe der einen oder der anderen Klasse von Prozessen seine Entstehung verdankt, noch nicht möglich. Als Beispiel sei die Bildung der Äthylenkohlenwasserstoffe angeführt. Die wahrscheinlich gegenwärtig noch verbreitetste, von Kolbe herrührende Anschauung erklärt deren Entstehung durch einen Oxydationsvorgang nach:



Der zu dieser Oxydation erforderliche Sauerstoff kann nun wieder durch primäre Entladung von Hydroxylionen entstanden sein:



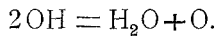
oder durch Wechselwirkung des entladenen Säureanions mit Wasser unter Rückbildung von Säure:



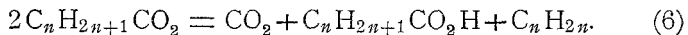
Das kommt vom Standpunkt der Ionentheorie darauf hinaus, daß das entladene Säureanion sekundär von den Hydroxylionen des Wassers die Ladung übernimmt



und



Abweichend von dieser Anschauung über die Bildung der Äthylenkohlenwasserstoffe durch Oxydation mittels Sauerstoff führt Hamonet<sup>2</sup> sie auf eine sekundäre Wechselwirkung zwischen zwei entladenen Anionen zurück:



Eine sichere Entscheidung zwischen beiden Erklärungsversuchen war bis jetzt nicht gegeben. Man konnte jedoch

<sup>1</sup> Ann., 69, 279, und speziell für Acetate: Kampf und Kolbe, Journ. prakt. Chem., N. F., 4, 46.

<sup>2</sup> C. r., 123, 252.

hoffen, wenigstens die Anzahl der in Betracht zu ziehenden Möglichkeiten zu vermindern, wenn man zunächst fremde Ionenarten tunlichst ausschloß. Der von Lassar-Cohn<sup>1</sup> an Kaliumacetat durchgeführte Versuch, dies durch Verwendung von geschmolzenen fettsauren Salzen als Elektrolyten ohne irgendein Lösungsmittel zu erreichen, hatte nicht den gehofften Erfolg. Die Elektrolyse verlief unter diesen Bedingungen sichtlich ganz anders als in Lösung, wie schon daran zu erkennen war, daß große Mengen von Methan entstanden, das doch unter den Produkten der Elektrolyse gelösten Acetats vollkommen fehlt, daß dagegen Äthan anscheinend gar nicht auftrat, daß Kohleabscheidung zu bemerken war usw. Berl<sup>2</sup> konnte dann zeigen, daß die Ergebnisse der Elektrolyse geschmolzener fettsaurer Alkalisalze zum mindesten sehr stark beeinflusst sind durch die bei der hohen Schmelztemperatur stattfindende sekundäre Einwirkung des an der Kathode abgeschiedenen Alkalimetalls auf das geschmolzene Salz; denn auch ohne Beihilfe des elektrischen Stromes bewirkt metallisches Kalium in der Schmelze eine lebhafte Zersetzung und die entstehenden gasförmigen Produkte sind den bei der Schmelzelektrolyse gebildeten ganz ähnlich.

Auch die Verwendung von kalkentwässertem Äthylalkohol sowie von Methyl-, Propyl- und Butylalkohol als Lösungsmittel für Kaliumacetat, die Habermann<sup>3</sup> versuchte, bringt offenbar keine Vereinfachung des Vorganges und vor allem keine Aufklärung des Verlaufes der Elektrolyse in wässriger Lösung. Denn der als Solvens benützte Alkohol wirkt bei den sich abspielenden sekundären Reaktionen mit, so daß z. B. bei der Elektrolyse von Kaliumacetat, gelöst in Äthylalkohol, nur wenig Kohlendioxyd in freiem Zustande entwickelt, vielmehr fast die ganze Menge in äthylkohlensaures Kalium umgewandelt wird.

Es schien mir nun für die Theorie der Elektrolyse aussichtsvoll, als Lösungsmittel des fettsauren Salzes die darin

---

<sup>1</sup> Ann., 251, 357 (1889).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 37, 325 (1904).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 7, 529.

enthaltene Säure in möglichst wasserfreiem Zustande zu benützen.

Dies hat auf Veranlassung von Konow<sup>1</sup> auch schon Antonow<sup>1</sup> mit Kaliumacetat in wasserfreier Essigsäure versucht, fand aber, wie ich der mir zur Verfügung stehenden Übersetzung seines Berichtes entnehme, die Sache komplizierter als in wässriger Lösung, obwohl sie im großen und ganzen nach demselben Schema verlaufe wie dort. Genauere Daten darüber hat Antonow nicht mitgeteilt. Auch die um mehrere Jahre älteren Versuche von Schall und Klien,<sup>2</sup> geschmolzene Gemenge von *o*-nitrobenzoesaurem Kalium mit *o*-Nitrobenzoesäure und von Natriumbenzoat mit Benzoesäure durch Elektrolyse zu zerlegen, gehören hierher. Es wurde dabei Nitrobenzol im ersten Falle und aromatische Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich Diphenyl, im zweiten mit sehr spärlicher Ausbeute erhalten.

Trotz diesen wenig günstigen Erfahrungen sollte aber doch ein Versuch gemacht werden. Denn in einer Lösung des fettsauren Alkalisalzes in seiner eigenen Säure, worin es voraussichtlich als saures Salz gelöst ist, hat man insofern besonders einfache Verhältnisse zu erwarten, als keinerlei fremde Anionen vorhanden sein können (außer wenn allenfalls Komplexe von Anionencharakter entstünden). Alle auftretenden Nebenprodukte können also nur durch sekundäre Vorgänge aus dem entladenen Säureanion allein entstanden sein, höchstens möglicherweise noch unter Mitwirkung der Säuremolekeln. Die Beihilfe fremder Ionenarten, z. B. des Hydroxylions, kann zur Erklärung ihrer Bildung nicht herangezogen werden. Auch bei längerer Dauer des Versuches ändern sich diese Verhältnisse nicht. Die Löslichkeit der Alkalisalze in der Säure ist bei den unteren Gliedern der Fettsäurereihe ziemlich beträchtlich, so daß man einen weiten Spielraum in der Wahl der Konzentration hat. Daten über die Löslichkeit von Alkaliformiaten in Ameisen-

---

<sup>1</sup> Journ. d. russ. physik.-chem. Ges., 36, I, p. 5 und 6. Ein sehr kurzes Referat darüber findet sich Z. f. angew. Chem., 17, 423, und kaum ausführlicher Phys.-Chem. Zentralbl., 1905, p. 438.

<sup>2</sup> Z. f. Elektrochem., 5, 256 (1898), und 6, 102 (1899).

säure hat Groschuff<sup>1</sup> mitgeteilt. Von Kaliumacetat kann man ungefähr doppeltnormale Lösungen in Essigsäure herstellen, die bei Zimmerwärme längere Zeit hindurch nichts abscheiden. Natriumacetat ist etwas weniger löslich. Auch Alkalipropionate lösen sich reichlich in Propionsäure. Das Leitvermögen der so erhaltenen Flüssigkeiten ist allerdings nicht besonders groß, noch günstig bei den Formiaten gelöst in Ameisensäure, geringer schon bei den Acetaten in Essigsäure und ziemlich schlecht bei den Propionaten in Propionsäure. Als Beleg führe ich in runden Zahlen<sup>2</sup> folgende Daten über das Leitvermögen des Kalium- und des Natriumacetats in Essigsäure an, ausgedrückt in reziproken Ohm und bezogen auf das Zentimeterprisma:

	Verdünnung eines Mols in Litern	
	$v = 0.5$	$v = 1$
Bei 18°:		
Kaliumacetat .....	0.0020	0.0013
Natriumacetat .....	—	0.0005
Bei 40°:		
Kaliumacetat .....	0.0045	0.0027
Natriumacetat .....	0.0028	0.0012

Bei der bestleitenden Kaliumacetatlösung ist also das Leitvermögen bei 18° annähernd so wie das von  $\frac{1}{50}$ -normalem Kaliumchlorid in Wasser. Das Eigenleitvermögen der Essigsäure selbst ist sehr gering, nach Kohlrausch für eine Säure von 99.7% Gehalt ungefähr  $4 \times 10^{-8}$  bei 18°.<sup>3</sup> Da die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur erheblich zunimmt, wurden die ersten Vorversuche zwischen 70° und 80° ausgeführt.

### Vorversuche.

#### Natriumacetat in Essigsäure.

Zu den Versuchen mit Essigsäure als Lösungsmittel wurde Essigsäure »Kahlbaum« benutzt, die durch teilweises Aus-

<sup>1</sup> Berl. Ber., 36, 1783 (1903).

<sup>2</sup> Genauere Werte beabsichtige ich später zu geben.

<sup>3</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen.

frierenlassen nochmals gereinigt war. Das darin zu lösende Natriumacetat war selbst aus reinem Bicarbonat dargestellt und frisch geschmolzen. Die fertige Lösung war zehnprozentig. Die blanken Platinelektroden waren bei diesen Vorversuchen gleich groß mit  $3.8\text{ cm}^2$  einseitiger Oberfläche. Sie standen sich, ohne durch ein Diaphragma getrennt zu sein, in geringer Entfernung gegenüber. Die Stromstärke betrug beim ersten Versuch rund  $0.18$  Ampere und demnach die Stromdichte ungefähr  $4.7$  Ampere/ $\text{dm}^2$ . Als Stromquelle dienten bei allen Versuchen vier hintereinandergeschaltete Bleisammler, bei einigen späteren wurde noch eine Thermosäule hinzugenommen. Die Temperatur des Elektrolysiergefäßes wurde durch ein Wasserbad zwischen  $65^\circ$  und  $73^\circ$  gehalten. Die entwickelten Gase strichen durch einen Kaliapparat mit Bromwasser, jedoch wurden von Zeit zu Zeit Proben durch ein Gabelrohr zur Untersuchung aufgefangen.

Die Analyse wurde in einem Apparat vorgenommen, wie er in Travers-Streicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen (Braunschweig, 1905), p. 68, beschrieben ist, und zwar über Quecksilber. Das Meßrohr war sorgfältig kalibriert, die Ablesungen geschahen mittels Fernrohr. Sauerstoff wurde durch hydroschwefligsaures Natrium oder durch alkalische Pyrogallolösung, Äthylen durch rauchende Schwefelsäure absorbiert, Äthan und Wasserstoff durch Explosion mit reinem Sauerstoff, in einigen Fällen auch mit Luft, bestimmt. Die angeführten Gasvolumina sind auf  $0^\circ$ , auf  $760\text{ mm}$  Druck und Trockenheit reduziert. Zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Analysen stimmten befriedigend überein. Ich bringe hier nur die Ergebnisse der nach 72 stündiger Elektrolyse entnommenen Probe.

Tabelle 1.

Gasprobe.....	$48.76\text{ cm}^3$	
Nach Absorption von $\text{CO}_2$ ...	$24.73$	$\text{CO}_2 = 49.28\%$
» » » $\text{C}_2\text{H}_4$ ...	$24.16$	$\text{C}_2\text{H}_4 = 1.17$
» » » $\text{O}_2$ .....	$24.08$	$\text{O}_2 = 0.16$
Gasrest.....	$5.38$	
Gasrest mit Luft.....	$56.18$	
Nach der Explosion.....	$45.89$	$\text{C}_2\text{H}_6 = 21.06$
» Absorption von $\text{CO}_2$ ...	$41.30$	$\text{H}_2 = 27.85$
» » des $\text{O}_2$ -Restes	$40.38$	<hr/> $\text{Summe} = 99.52\%$

Rechnet man den Sauerstoffgehalt der Luft zu  $20.50$  Volumteilen auf  $100$ , so sind zur Verbrennung von Äthan und Wasserstoff zusammen  $9.49\text{ cm}^3$

Sauerstoff verbraucht worden, rechnungsmäßig wären  $9 \cdot 55 \text{ cm}^3$  nötig gewesen. Es geht daraus hervor, daß das von Kohlendioxyd und Äthylen befreite Gas kein anderes kohlenstoffhaltiges Gas mehr enthält außer Äthan, also insbesondere kein Kohlenoxydgas. In dem mit Bromwasser beschickten Absorptionsgefäß hatten sich einige Tropfen Öl gebildet, die, gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, einen Siedepunkt von  $130^\circ$  zeigten. Für 1, 2-Dibromäthan wird  $129^\circ$  angegeben. Von der im Elektrolysiergefäß zurückgebliebenen Flüssigkeit wurde ein kleiner Teil abdestilliert, mit wenig Wasser versetzt und durch Kaliumcarbonat neutralisiert. Dabei trat deutlich der Geruch nach Methylacetat hervor.

Als Produkte der Elektrolyse von Natriumacetat, gelöst in Essigsäure, sind also nachgewiesen: Wasserstoff, Kohlendioxyd, Äthan, Äthylen, Sauerstoff und Methylacetat. Es sind genau dieselben Stoffe, die auch bei der Zerlegung von schwach angesäuerten wässrigen Alkaliacetatlösungen durch den elektrischen Strom gefunden wurden, nur sind die Mengenverhältnisse zum Teil etwas andere.

Petersen<sup>1</sup> gibt z. B. für eine Lösung von 20 Teilen Kaliumacetat in 80 Teilen Wasser elektrolysiert bei einer Stromdichte von  $3 \cdot 6 \text{ Ampere/dm}^2$  das Verhältnis Äthan : Wasserstoff zu  $0 \cdot 65$  an, bei einer Stromdichte von  $8 \cdot 1 \text{ Ampere/dm}^2$  zu  $0 \cdot 70$ , während beim Versuch mit der Lösung von 10 Teilen Natriumacetat in 90 Teilen Essigsäure und der Stromdichte  $4 \cdot 7 \text{ Ampere/dm}^2$   $0 \cdot 76$  für jenes Verhältnis herauskommt. Die Menge von Äthylen und Sauerstoff ist auch bei der Elektrolyse von wässrigen Lösungen gering. Kolbe<sup>2</sup> fand unter allerdings nicht genauer definierten Bedingungen hinsichtlich der Konzentration und Stromdichte  $3\%$  Sauerstoff, dagegen erwähnt Jahn<sup>3</sup> diesen überhaupt nicht unter den Produkten der Elektrolyse, ebenso auch nicht das Äthylen. Murray<sup>4</sup> bestreitet dessen Bildung überhaupt, Petersen aber hat es zweifellos nachgewiesen.

Man könnte nun einwenden, daß dieser Verlauf der elektrolytischen Zersetzung in essigsaurer Lösung, der so gleichartig dem in angesäuert wässriger Lösung ist, beeinflußt oder bedingt sei durch die Gegenwart einer Spur Wasser in der verwendeten Essigsäure. Solche kleine Mengen könnten auch in dem durch Ausfrierenlassen gereinigten Präparat noch

<sup>1</sup> Z. phys. Chem., 33, 108.

<sup>2</sup> Ann., 69, 279 ff.

<sup>3</sup> Wied. Ann., 37, 420.

<sup>4</sup> Journ. Chem. Soc. London, 61, 10.



vorhanden sein. Zur Beseitigung dieses Einwandes wurde Kahlbaum'scher Eisessig mit Phosphorpentoxyd mehrere Tage in Berührung gelassen, dann abgegossen, destilliert und das Überdestillierte durch Ausfrieren gereinigt. Bei der Destillation von Essigsäure über Phosphorpentoxyd bildet sich Essigsäureanhydrid, allerdings mit schlechter Ausbeute. Diese Beimengung wurde durch das nachfolgende Ausfrierenlassen zwar sicherlich wieder größtenteils beseitigt, ein Rest konnte aber doch dem schließlich erhaltenen wasserfreien Eisessig beigemischt bleiben. Es ließ sich jedoch durch den Versuch zeigen, daß das Vorhandensein mäßiger Mengen von Essigsäureanhydrid in der als Lösungsmittel benützten Essigsäure offenbar keine Änderung im Verlauf der Elektrolyse von darin gelöstem Acetat bedingte.

9.5 g sorgfältig entwässertes Natriumacetat wurden in 90 cm<sup>3</sup> der wie früher durch Ausfrieren gereinigten Essigsäure gelöst und dann noch 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Die Lösung war also in bezug auf das Natriumacetat rund neunprozentig. Die Elektrolyse fand bei einer Temperatur von 60 bis 70° statt, die Stromdichte betrug rund 8 Ampere/dm<sup>2</sup>. Zwei Analysen zu verschiedenen Zeiten entnommener Gasproben ergaben:

Tabelle 2.

CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe
49.60	0.40	0.19	23.31	26.38	99.88
49.45	0.65	0.09	22.91	26.64	99.74

Wie man beim Vergleich mit der Tabelle 1 sieht, bewirkt demnach der Zusatz des Essigsäureanhydrids keine nennenswerte und vor allem keine grundsätzliche Änderung des Elektrolysenverlaufes. Die geringen Verschiebungen in den einzelnen Zahlenwerten erklären sich leicht aus der größeren Stromdichte. Es konnte daher über Phosphorpentoxyd destillierte Essigsäure als Lösungsmittel benützt werden.

### Einfluß von Konzentration, Temperatur und Stromdichte bei der Elektrolyse von Kaliumacetat, gelöst in Essigsäure.

Zu den Versuchen, welche den Einfluß von Temperatur, Stromdichte an der Anode und Konzentration der Lösung darzutun sollten, wurden Lösungen von Kaliumacetat in über Phosphorpentoxyd getrockneter Essigsäure benützt, nicht wie bei

den Vorversuchen Natriumacetat, weil man beim ersten zu etwas höheren Konzentrationen vorschreiten konnte. Immerhin krystallisierte auch beim Kaliumsalz bei der höchsten angewendeten Konzentration von 17·4% bei 16° schon ein Teil bei längerem Stehen aus, weshalb die Elektrolyse dieser stärksten Lösung bei 43 bis 50° durchgeführt wurde. Im übrigen wurden Lösungen von 2·8% und 8·8% Gehalt bei 15 bis 16° und bei 60 bis 70° jeweils unter Anwendung zweier verschiedener Stromdichten elektrolysiert.

#### Versuchsordnung.

Die Lösung befand sich in einem weithalsigen Pulverglas von ungefähr 150  $\text{cm}^3$  Fassungsraum. Als Verschluss diente ein mehrfach durchbohrter Korkstopfen, da Kautschuk sich gegenüber den Säuredämpfen weit weniger widerstandsfähig erwies. Durch eine Bohrung waren die Elektroden eingeführt, blanke Platinbleche, die mittels angeschweißten Platindrähten in Glasröhren durch Einschmelzen befestigt waren. Die Stromzuführung wurde durch in die Röhren eingegossenes Quecksilber vermittelt, in das die Zuführungsdrähte eintauchten. Um rasch und bequem von kleinen zu größeren anodischen Stromdichten übergehen zu können, waren bei diesen Versuchen die Elektroden nach dem Vorgang von Hofer und Møest<sup>1</sup> verschieden groß, 7·5 und 1  $\text{cm}^2$  einseitige Oberfläche, so daß allein durch Umkehrung der Stromrichtung die anodische Stromdichte sich im Verhältnis von 1 zu 7·5 steigern ließ. Ein- und Ausschalten von Widerstand in der Stromzuleitung ermöglichte noch eine bedeutende Vergrößerung dieses Unterschiedes. Der Abstand der Elektroden voneinander betrug 4  $\text{mm}$ . Eine andere Bohrung des Stopfens trug das Ableitungsrohr für die Gase, das ein T-Stück enthielt, um nach Belieben die gasförmigen Produkte zur Analyse in die Sammelröhrchen oder in Absorptionsgefäße leiten zu können. Endlich war noch ein weiteres, für gewöhnlich durch ein kleines Stöpselchen verschlossenes Glasrohr durch den Stopfen geführt, um Proben der Flüssigkeit nach Bedarf herausnehmen oder Zusätze machen zu können. Der Elektrolyt wurde nicht eigens gerührt, sondern nur öfters umgeschüttelt und im übrigen der Gasentwicklung die dauernde Durchmischung überlassen. Zur Einhaltung einer annähernd konstanten Wärme war das Elektrolysiergefäß in ein Wasserbad eingesenkt. Die später angeführten Temperaturangaben beziehen sich auf dieses Bad. Die während der jeweiligen Dauer der Elektrolyse durch den Elektrolyten hindurchgegangene Elektrizitätsmenge wurde mit einem Kupfervoltmeter ermittelt. Da außerdem ein gleichzeitig eingeschaltetes Amperemeter jederzeit abzulesen gestattete, daß keine nennenswerten Schwankungen in der Stromstärke vorkamen, so wurde die mittlere Stromdichte aus den Angaben des Voltmeters berechnet. Die Elektrolyse dauerte bei den schwachen Strömen

<sup>1</sup> Ann., 323, 299.

jeweils einige Tage, bei den stärkeren entsprechend weniger lang. Die Gasproben, meist Mengen von 45 bis 60  $cm^3$ , an welchen die Analysen ausgeführt sind, wurden zu ziemlich weit auseinanderliegenden Zeiten entnommen, um das Gleichbleiben der Zusammensetzung zu prüfen. In der Tat wechselte diese bei den in so verschiedenen Stadien der Elektrolyse aufgefangenen Mustern sehr wenig, so daß aus den Analysendaten Mittelwerte gebildet werden konnten.

Die Anodengase sind übrigens, wie auch schon Antonow bemerkte, in den verwendeten Säuren ziemlich leicht löslich. Das zeigt sich schon daran, daß kurz nach dem Schließen des Stromes zwar an der Kathode alsbald Wasserstoffbläschen auftreten, an der Anode aber erst sehr viel später Gasperlen sichtbar werden. Man durfte daher mit dem Aufsammeln der Gase zur Untersuchung erst beginnen, nachdem die Elektrolytflüssigkeit in bezug auf alle gasförmigen Produkte gesättigt war. Inzwischen war natürlich längst die Luft aus dem ganzen Apparat verdrängt. Vielleicht hat Antonow diesen Umstand doch zu wenig beachtet und deshalb scheinbar verwickelte Verhältnisse gefunden. Es konnte geradezu als Beweis für die erreichte Sättigung betrachtet werden, wenn zu verschiedenen Zeiten entnommene Proben in ihrer Zusammensetzung übereinstimmten. Nennenswerte Unterschiede hierin wurden nur beobachtet, wenn Störungen im Sättigungszustand eintraten, z. B. bei erheblicheren und rascher eintretenden Temperaturschwankungen. Dies war namentlich bei den ersten Versuchen der Fall, bei denen noch kein Gewicht auf Einhaltung einer bestimmten Wärme gelegt worden war. Sie sind auch nicht mitangeführt. Kleine Temperaturdifferenzen im Verlaufe eines Versuches, die infolge von Zufälligkeiten auch später noch manchmal vorkamen, sind jeweils eigens angegeben. In diesem Gleichbleiben der gasförmigen Produkte während der ganzen Dauer eines Versuches, sobald einmal Sättigung erzielt war, scheint mir auch ein gewichtiger Einwand experimenteller Natur gegen Antonow's Vermutung zu liegen, daß die gelösten Gase selbst noch weiter verändert würden, ganz abgesehen von den Gründen, die man dagegen aus ihrer chemischen Beschaffenheit herleiten kann.

Die Versuchsergebnisse mit Lösungen von Kaliumacetat in Essigsäure sind in Tabelle 3 vereinigt. Sie enthält die

Zusammensetzung der gasförmigen Elektrolysenprodukte in Volumprozenten, wie sie unter den angegebenen Bedingungen hinsichtlich Konzentration der Lösung, der Temperatur und der Stromdichte erhalten wurden. Man sieht zunächst, daß große Schwankungen in der Mischung der Gase weder bei Abänderung der Stärke der Lösung von 2·8% auf 8·8% und 17·4% noch durch Variation der Temperatur zwischen 15° und 70° noch endlich durch den Wechsel der Stromdichte zwischen 0·14 und 48·8 Ampere/dm<sup>2</sup> zu erzielen sind. Kleine, aber doch unverkennbare Änderungen lassen sich indessen im Zusammenhang mit jenen Faktoren zweifellos feststellen.

Tabelle 3.

## Kaliumacetat in Essigsäure.

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
a) Konzentration 2·8% <sub>0</sub> . Temperatur 15°. Stromdichte 0·14 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
48·87	0·02	0·51	22·97	26·92	99·29	entnommen 48 Stunden nach Beginn
49·37	0·02	0·35	23·39	26·61	99·74	entnommen 50 Stunden nach Beginn
48·63	0·23	0·40	22·69	28·03	99·98	entnommen 70 Stunden nach Beginn
48·96	0·09	0·42	23·02	27·19	—	Mittelwerte
b) Konzentration 2·8% <sub>0</sub> . Temperatur 15°. Stromdichte 1 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
49·43	0·02	0·54	23·25	26·80	100·04	entnommen 40 Stunden nach Beginn
49·37	0·06	0·55	23·49	26·87	100·34	entnommen 48 Stunden nach Beginn
49·40	0·04	0·55	23·37	26·84	—	Mittelwerte
c) Konzentration 2·8% <sub>0</sub> . Temperatur 64°. Stromdichte 0·48 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
49·36	0·08	0·52	21·71	28·87	100·54	entnommen 28 Stunden nach Beginn
48·64	0·17	0·55	22·18	28·15	99·69	entnommen 52 Stunden nach Beginn
48·91	0·00	0·65	21·80	28·58	99·94	entnommen 60 Stunden nach Beginn
48·97	0·08	0·57	21·90	28·53	—	Mittelwerte

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
<i>d) Konzentration 2·8%<sub>0</sub>. Temperatur 60—66°. Stromdichte 6 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>						
50·06	0·00	0·89	23·07	25·77	99·79	entnommen 48 Stunden nach Beginn
49·30	0·18	0·68	22·57	27·05	99·78	entnommen 49 Stunden nach Beginn
49·68	0·09	0·79	22·82	26·41	—	Mittelwerte
<i>e) Konzentration 8·8%<sub>0</sub>. Temperatur 16°. Stromdichte 0·5 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>						
48·96	0·19	0·80	23·43	26·49	99·87	entnommen 24 Stunden nach Beginn
49·94	0·08	0·53	23·28	26·06	99·89	entnommen 64 Stunden nach Beginn
49·83	0·00	0·62	23·71	25·72	99·88	entnommen 72 Stunden nach Beginn
49·58	0·09	0·65	23·47	26·09	—	Mittelwerte
<i>f) Konzentration 8·8%<sub>0</sub>. Temperatur 14—15°. Stromdichte 12·8 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>						
49·91	0·13	0·53	23·98	25·62	100·17	entnommen 17 Stunden nach Beginn
50·13	0·15	0·26	24·55	24·67	99·76	entnommen 24 Stunden nach Beginn
50·13	0·00	0·34	24·42	25·13	100·02	entnommen 39 Stunden nach Beginn
50·06	0·09	0·38	24·32	25·14	—	Mittelwerte
<i>g) Konzentration 8·8%<sub>0</sub>. Temperatur 57—70°. Stromdichte 0·37 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>						
49·87	0·39	0·62	21·33	28·45	100·66	entnommen 42 Stunden nach Beginn. Temp. 57°
49·29	0·06	0·60	21·22	28·32	99·49	entnommen 46 Stunden nach Beginn. Temp. 70°
50·40	0·30	0·66	20·65	28·49	100·50	entnommen 69 Stunden nach Beginn. Temp. 68°
49·85	0·25	0·63	21·07	28·42	—	Mittelwerte

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
<i>h) Konzentration 8·80/10, Temperatur 66—71°. Stromdichte 48·8 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>						
49·86	0·00	0·51	23·19	26·22	99·78	entnommen 2 Stunden nach Beginn. Temp. 67°
49·71	0·00	0·76	23·39	26·44	100·30	entnommen 3 Stunden nach Beginn. Temp. 66°
49·69	0·04	0·57	23·50	26·31	100·11	entnommen 5½ Stunden nach Beginn. Temp. 71°
49·75	0·01	0·61	23·36	26·32	—	Mittelwerte
<i>i) Konzentration 17·40/10, Temperatur 43—48°. Stromdichte 0·38 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>						
47·26	0·23	0·46	22·23	29·62	99·80	entnommen 14 Stunden nach Beginn. Temp. 43°
48·50	0·14	0·65	21·10	29·53	99·92	entnommen 15 Stunden nach Beginn. Temp. 47°
49·33	0·18	0·40	21·65	28·55	100·11	entnommen 24 Stunden nach Beginn. Temp. 47°
48·53	0·09	0·70	21·49	29·34	100·15	entnommen 63 Stunden nach Beginn. Temp. 48°
48·41	0·16	0·55	21·62	29·26	—	Mittelwerte
<i>h) Konzentration 17·50/10, Temperatur 51—53°. Stromdichte 47·7 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>						
49·72	0·22	0·64	23·63	26·05	100·26	entnommen 3 Stunden nach Beginn. Temp. 51°
49·93	0·02	0·66	23·88	25·62	100·11	entnommen 5½ Stunden nach Beginn. Temp. 53°
49·77	0·04	0·48	23·65	26·62	100·56	entnommen 6½ Stunden nach Beginn. Temp. 51°
49·81	0·09	0·59	23·72	26·10	—	Mittelwerte

Dieser Zusammenhang zwischen den Bedingungen der Elektrolyse und dem Mengenverhältnis der gasförmigen Produkte tritt aber deutlicher bei einer etwas abgeänderten Darstellung der Versuchsergebnisse zutage. Setzt man die in den Gasgemischen enthaltene Wasserstoffmenge gleich 1 und bezieht die Volumina der übrigen Bestandteile darauf, so ergibt sich eine Anordnung, wie sie Tabelle 3 a zeigt.

Tabelle 3 a.

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe
<i>a) Konzentration 2·80/0. Temperatur 15°. Stromdichte 0·14 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>					
1·779	0·001	0·019	0·853	1·000	3·652
1·856	0·001	0·013	0·879	1·000	3·749
1·735	0·008	0·014	0·809	1·000	3·566
Mittel: 1·790	0·003	0·015	0·847	1·000	3·656
<i>b) Konzentration 2·80/0. Temperatur 15°. Stromdichte 1·0 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>					
1·845	0·001	0·020	0·868	1·000	3·734
1·837	0·002	0·020	0·875	1·000	3·734
Mittel: 1·841	0·002	0·020	0·872	1·000	3·734
<i>c) Konzentration 2·80/0. Temperatur 64°. Stromdichte 0·48 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>					
1·710	0·003	0·018	0·752	1·000	3·483
1·728	0·006	0·020	0·788	1·000	3·542
1·711	0·000	0·023	0·763	1·000	3·497
Mittel: 1·716	0·003	0·020	0·768	1·000	3·507
<i>d) Konzentration 2·80/0. Temperatur 60—66°. Stromdichte 6 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>					
1·943	0·000	0·035	0·895	1·000	3·873
1·823	0·007	0·025	0·834	1·000	3·689
Mittel: 1·883	0·003	0·030	0·865	1·000	3·781
<i>e) Konzentration 8·80/0. Temperatur 16°. Stromdichte 0·5 Ampere/dm<sup>2</sup>.</i>					
1·849	0·007	0·030	0·884	1·000	3·770
1·917	0·003	0·020	0·893	1·000	3·833
1·937	0·000	0·024	0·922	1·000	3·883
Mittel: 1·901	0·003	0·025	0·900	1·000	3·829

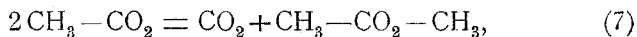
CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	Summe
<i>f)</i> Konzentration 8·80/0. Temperatur 14—15°. Stromdichte 12·8 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·948	0·005	0·021	0·936	1·000	3·910
2·032	0·006	0·010	0·993	1·000	4·041
1·995	0·000	0·014	0·972	1·000	3·981
Mittel: 1·992	0·004	0·015	0·967	1·000	3·977
<i>g)</i> Konzentration 8·80/0. Temperatur 57—70°. Stromdichte 0·37 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·753	0·014	0·022	0·750	1·000	3·539
1·741	0·002	0·021	0·749	1·000	3·513
1·769	0·010	0·023	0·725	1·000	3·527
Mittel: 1·754	0·009	0·022	0·741	1·000	3·526
<i>h)</i> Konzentration 8·80/0. Temperatur 66—71°. Stromdichte 48·8 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·901	0·000	0·020	0·884	1·000	3·805
1·880	0·000	0·029	0·885	1·000	3·794
1·889	0·001	0·022	0·893	1·000	3·805
Mittel: 1·890	0·000	0·024	0·887	1·000	3·801
<i>i)</i> Konzentration 17·40/0. Temperatur 43—48°. Stromdichte 0·38 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·595	0·008	0·015	0·751	1·000	3·369
1·642	0·005	0·022	0·715	1·000	3·384
1·728	0·006	0·014	0·758	1·000	3·506
1·654	0·003	0·024	0·733	1·000	3·414
Mittel: 1·655	0·005	0·019	0·739	1·000	3·418
<i>k)</i> Konzentration 17·40/0. Temperatur 52—53°. Stromdichte 47·7 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
1·908	0·008	0·024	0·907	1·000	3·847
1·948	0·001	0·026	0·932	1·000	3·907
1·870	0·001	0·018	0·889	1·000	3·778
Mittel: 1·909	0·003	0·023	0·909	1·000	3·844



Bezeichnet man den in den Gleichungen (1) und (2) dargestellten Vorgang als den für die Elektrolyse der fettsauren Alkalisalze normalen, so müßten dabei auf ein Volumen  $H_2$  zwei Volumina  $CO_2$  und ein Volumen  $C_2H_6$ , zusammen vier Volumina Gas zu erwarten sein. Ein Blick auf die Mittelzahlen der Tabelle 3 *a*, insbesondere der ersten, vierten und sechsten Spalte, zeigt, daß diese Erwartung in keinem Falle vollkommen befriedigt wird, sondern unter den verschiedenen Bedingungen nur mit geringerer oder größerer Annäherung. Die Versuche *a*) und *e*), die bei Zimmertemperatur und kleiner, wenn auch nicht genau gleicher Stromdichte, aber bei verschiedenen Konzentrationen angestellt sind, lehren, daß Erhöhung der Stärke der Lösung von 2·8% auf 8·8% eine allerdings nicht große Annäherung an die normale Zusammensetzung bewirkt. Das gleiche gilt in etwas verringertem Grade für die Versuche *c*) und *g*) sowie *d*) und *h*). Doch möchte ich auf die Verwendung dieses Paares wie auch auf die von *b*) und *f*) kein Gewicht legen, wenigstens für die Untersuchung des Konzentrationsinflusses, weil gleichzeitig auch die Stromdichte beträchtlich variierte. Der Versuch *i*) kann zur Feststellung der Wirkung der Konzentration nicht herangezogen werden, weil er bei höherer Temperatur ausgeführt ist und deren entgegengesetzte Betätigung über die der verstärkten Konzentration den Sieg offenbar um so mehr davonträgt, je höher die Konzentration ist. Aus den Versuchsgruppen *a*) und *c*) sowie *e*) und *g*) geht nämlich hervor, daß Steigerung der Temperatur bei einer und derselben Konzentration und annähernd gleichbleibender Stromdichte die Abweichungen vom normalen Vorgang verstärkt. Erhöhung der Stromdichte hat bei gleichbleibender Konzentration und Temperatur deutliche Annäherung daran zur Folge, wie die Versuchsgruppen *a*) und *b*), *c*) und *d*), *e*) und *f*), *g*) und *h*), *i*) und *k*) beweisen. So kommt es, daß die Gase bei *f*) also bei niedriger Temperatur, ziemlich hoher Konzentration und großer Stromdichte eine nur wenig von der normalen abweichende Zusammensetzung haben.

Die Menge des Äthylens ist bei allen in Betracht gezogenen Versuchsbedingungen gering und ihre Änderung vielleicht noch nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt.

Die so gefundenen Differenzen in der Zusammensetzung der Gase hat man natürlich dem Auftreten nicht gasförmiger Produkte bei der Elektrolyse zuzuschreiben. Als solches wurde schon bei den Vorversuchen Methylacetat nachgewiesen. Nimmt man mit Hamonet an, daß dieses durch den Vorgang entsteht:



so folgt, daß für jede Molekel erzeugten Methylacetats im Vergleich mit dem »normalen« Vorgang an Stelle von zwei Volumina Kohlendioxyd nur eines entsteht und die Bildung des Äthans ganz unterbleibt. Es müßte also für jedes mangelnde Volumen Kohlensäure auch ein gleiches Volumen Äthan an der normalen Menge fehlen.

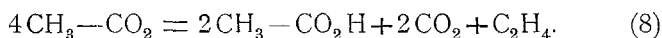
Bildet man in Tabelle 3 *a* unter Benützung der Mittelwerte die Differenzen zwischen den gefundenen Werten für Kohlendioxyd und Äthan einerseits und ihren theoretischen andererseits, also 2 und 1, so zeigt ein Blick auf die Tabelle 4, daß diese Unterschiede sich tatsächlich immer im selben Sinne ändern. Wenn die betreffende Zahl bei Kohlensäure größer oder kleiner wird, nimmt sie auch bei Äthan zu oder ab.

Tabelle 4.

	2—Gefundenes Volumen des CO <sub>2</sub>	1—Gefundenes Volumen des C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
<i>a</i> .....	0·210	0·153
<i>b</i> .....	0·159	0·128
<i>c</i> .....	0·284	0·232
<i>d</i> .....	0·117	0·135
<i>e</i> .....	0·099	0·100
<i>f</i> .....	0·008	0·033
<i>g</i> .....	0·246	0·259
<i>h</i> .....	0·110	0·113
<i>i</i> .....	0·345	0·261
<i>k</i> .....	0·091	0·091

Gleichheit dieser Differenzen wird man nicht erwarten dürfen, da sich, abgesehen von den Unvollkommenheiten der Analysen, welche sich darin gewissermaßen anhäufen, ja auch noch andere Nebenreaktionen außer der Methylacetat-

bildung abspielen, wie schon die Gegenwart der kleinen Sauerstoffmengen zeigt. Dagegen müßte die Bildung von Äthylen die theoretische Gleichheit dieser Differenzwerte nicht stören, wenn sie nach der von Hamonet aufgestellten Gleichung verläuft:



Es bilden sich also aus vier Resten  $\text{CH}_3-\text{CO}_2$  nicht, wie bei normalem Verlauf zu erwarten wäre, vier Volumina Kohlendioxyd und zwei von Äthan, sondern nur zwei Volumina Kohlensäure und ein Volumen Äthylen. Daher fehlen für jedes gefundene Volumen Äthylen zwei Volumina Kohlendioxyd und zwei von Äthan am theoretischen Betrag. Man kann also mit einiger Annäherung den Umfang abschätzen, den die Esterbildung unter den verschiedenen Arbeitsbedingungen annimmt, nachdem man an den Werten der Tabelle 3 *a* für Äthan durch Addition des doppelten für Äthylen gefundenen Betrages eine Korrektur angebracht hat. Was dann noch an 1 fehlt, ist ein unfähiges Maß für die Esterbildung.

Man findet so:

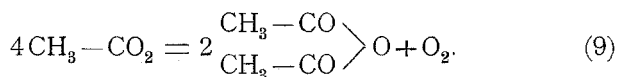
Tabelle 5.

In	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>k</i>
Korrig. $\text{C}_2\text{H}_6$ ..	0·877	0·912	0·808	0·925	0·950	0·997	0·785	0·935	0·777	0·955
1-korrig. $\text{C}_2\text{H}_6$ ..	0·123	0·088	0·192	0·075	0·050	0·003	0·215	0·065	0·223	0·045

Aus *a*) und *c*) sowie *e*) und *g*) folgt Zunahme der Esterbildung mit steigender Temperatur, aus den Paaren *a*) und *b*), *c*) und *d*), *e*) und *f*), *g*) und *h*) sowie *i*) und *k*) ergibt sich Verminderung der Estermenge beim Wachsen der Stromdichte. Dagegen ist der Einfluß der Konzentration darauf nicht ganz eindeutig festzulegen. Aus *a*) und *e*) würde eine deutliche Abnahme mit Erhöhung der Konzentration hervorgehen,

c) und g) aber lassen, allerdings bei größerer Wärme, eine kleine Zunahme erkennen.

Der Sauerstoff endlich scheint ein regelmäßiger Bestandteil der entwickelten Gase zu sein. Freilich ist seine Menge immer sehr gering, so daß er bei einigen Analysen nicht in meßbarer Quantität gefunden wurde. Er entsteht in der wasserfreien Lösung vielleicht bei der Bildung von Essigsäureanhydrid nach der Reaktion:



Ihre Annahme liegt ja ziemlich nahe, doch konnte dafür noch kein Beweis erbracht werden. Es wäre neben der Esterbildung nach (7) und der Äthylenbildung nach (8) die dritte Möglichkeit für die Wechselwirkung der entladenen Säureanionen untereinander außer der durch (2) dargestellten »normalen« Reaktion. Sie würde bedingen, daß für jedes gefundene Volumen Sauerstoff vier Volumina Kohlendioxyd und zwei Volumina Äthan am theoretischen Werte fehlen. Wegen der Kleinheit der Beträge ist aber diese Nebenreaktion von geringem Einfluß auf das Endergebnis.

Betrachtet man die Einwirkung der drei Faktoren: Konzentration, Temperatur und Stromdichte auf die Elektrolyse der Acetatlösungen in Essigsäure im Vergleich mit deren Bedeutung für die Zersetzung angesäuerter wässriger Lösungen derselben Salze, so lehren Versuche von Murray<sup>1</sup> und Petersen, daß Erhöhung der Stromdichte und der Konzentration dabei im gleichen Sinne, aber stärker auf eine Annäherung an den normalen Verlauf hinarbeiten. Bei gleicher Konzentration und Stromdichte sind aber die wässrigen Lösungen weiter von diesem entfernt als die in Essigsäure, d. h. diese letzteren entfernen sich bei allen untersuchten Konzentrationen und Stromdichten nie besonders weit von der normalen Zersetzung.

Auch der Einfluß der steigenden Temperatur in der Richtung auf eine Störung des normalen Verlaufes ist bei

<sup>1</sup> Murray, Journ. Chem. Soc. (London), 61, 10 (1892).

wässerigen Lösungen bekannt und findet seinen Ausdruck in der schon von Kolbe gegebenen Vorschrift, bei möglichst guter Kühlung zu arbeiten. Murray hat die Wirkung der Wärme zahlenmäßig verfolgt und findet bei 20prozentigen Kaliumacetatlösungen das Verhältnis  $\frac{\text{Äthan}}{\text{Wasserstoff}}$  bei 0° zu 0·83, bei 50° zu 0·6945, bei 80° zu 0·403, also bedeutende Abnahme. Das »normale« Verhältnis wäre ja nach dem früheren 1.

Die Elektrolyse wässriger angesäuerter und wasserfreier essigsaurer Lösungen führt also zu qualitativ gleichen, nur ihrem Mengenverhältnis nach verschiedenen Produkten. Änderungen der Konzentration, der Stromdichte und der Temperatur wirken in gleichem Sinn auf beide Vorgänge. Daraus läßt sich wohl folgern, daß in beiden Fällen auch gleichartige Vorgänge verlaufen. In Lösungen in Essigsäure fehlt aber Wasser und Hydroxylion. Bei der Formulierung der sich abspielenden Prozesse müssen also diese beiden Molekülgattungen außer Betracht bleiben. Der von Hamonet eingeschlagene Weg, die Vorgänge als Wechselwirkungen zwischen den entladenen Säureanionen aufzufassen, ermöglicht dies. Und diese Art der Formulierung wäre auch nach Möglichkeit auf die Vorgänge in angesäuerter wässriger Lösung anzuwenden.

### Propionsaures Alkali, gelöst in Propionsäure.

Ähnliche Versuche wie mit Essigsäure als Lösungsmittel für die Alkaliacetate wurden nun auch mit propionsauren Alkalien, gelöst in wasserfreier Propionsäure, durchgeführt.

Die dazu bestimmte Propionsäure, ein Kahlbaum'sches Präparat, wurde zunächst fraktioniert destilliert. Mit Ausnahme weniger Tropfen ließ sich bei 714 mm Barometerstand alles zwischen 138° und 139° übertreiben. Aus Landolt-Börnstein's Tabellen kann man nach Bestimmungen von Richardson und von Kahlbaum den Siedepunkt für den angegebenen Barometerstand zu 138·2° bis 138·1° interpolieren. Die Säure war also jedenfalls nahezu rein. Sie wurde ähnlich wie die Essigsäure einige Tage mit Phosphorpentoxyd getrocknet, dann abgegossen und neuerdings destilliert. Das Natriumpropionat wurde aus einem Teil dieser Säure und reinstem Natriumbicarbonat hergestellt und jeweils bei 150° bis 160° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet.

Für die Versuche diente der gleiche Apparat wie bei der Elektrolyse der Essigsäurelösungen.

Die Propionatlösungen in Propionsäure besitzen eine beträchtlich geringere Leitfähigkeit als gleichkonzentrierte Lösungen von Acetat in Essigsäure. Die gasförmigen Produkte der Elektrolyse sind Kohlendioxyd, Sauerstoff, Äthylen, Butan und Wasserstoff. Ein Vorversuch mit einer Lösung von 14·3 Teilen Natriumpropionat in 100 Teilen, einer Stromstärke von 0·04 Ampere bei einer Temperatur von 80° ergab folgende quantitative Zusammensetzung des entwickelten Gases:

Tabelle 6.

Gasprobe .....	58·04 $cm^3$	$CO_2 = 45·14\%$
Nach Absorption von $CO_2$ ..	31·94	$C_2H_4 = 9·01$
» » » $C_2H_4$ .	26·71	$O_2 = 0·28$
» » » $O_2$ ...	26·55	$C_4H_{10} = 12·13$
Gasrest zur Verbrennung ...	14·74	$H_2 = 33·89$
» mit $O_2$ .....	60·27	<hr/> Summe = 100·45%
Nach der Explosion .....	30·20	
» Absorption des $CO_2$ ..	14·55	
» » » $O_2$ ...	0·0	

Die bei der Explosion eingetretene Kontraktion von 30·07  $cm^3$  und die dabei gebildete Menge von Kohlensäure von 15·65  $cm^3$  gestatten, die Butanmenge zu 3·91  $cm^3$  und die Wasserstoffmenge zu 10·92  $cm^3$  zu berechnen, in Summe 14·83  $cm^3$  brennbare Gase. Zur Verbrennung dieser Quantitäten von Butan und Wasserstoff werden rechnermäßig 30·89  $cm^3$  Sauerstoff benötigt. Tatsächlich verbraucht wurden 30·98  $cm^3$ , wie durch Absorption des Restes ermittelt wurde. Es blieb dabei nur eine nicht mehr meßbare Gasblase zurück.

Ein weiterer Vorversuch mit einer Lösung von 13% Kaliumpropionat in getrockneter Propionsäure bei 75° lieferte ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 7.

Gasprobe .....	55·70 $cm^3$	$CO_2 = 45·74\%$
Nach Absorption von $CO_2$ ..	30·22	$C_2H_4 = 8·01$
» » » $C_2H_4$ .	25·76	$O_2 = 0·16$
» » » $O_2$ ...	25·67	$C_4H_{10} = 15·24$
Gasrest zur Verbrennung ...	13·62	$H_2 = 31·07$
» mit $O_2$ .....	61·49	<hr/> Summe = 100·22%
Nach der Explosion .....	31·95	
» Absorption des $CO_2$ ..	13·93	
» » » $O_2$ ...	0·0	

Der berechnete Sauerstoffverbrauch war  $33\cdot87\text{ cm}^3$ , der tatsächliche  $33\cdot94\text{ cm}^3$ .

Auch bei diesen Versuchen mußte erst die Sättigung der Elektrolytflüssigkeit mit den Gasen abgewartet werden, ehe man übereinstimmende Zusammensetzung der beim gleichen Versuch zu verschiedenen Zeiten entnommenen Gasproben fand.

Man sieht aus den Vorversuchen, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Elektrolyse von Alkalipropionaten in Propionsäure unter den gasförmigen Zersetzungsprodukten eine weit wichtigere Rolle spielen als bei den Acetaten in Essigsäure. Das ist allerdings in noch viel höherem Maße der Fall bei wässerigen Lösungen.

Petersen<sup>1</sup> gibt z. B. die Zusammensetzung der von Kohlendioxyd befreiten Gase, wie sie bei der Elektrolyse einer  $13\frac{1}{3}$ prozentigen Lösung von Kaliumpropionat in Wasser bei ungefähr  $0^\circ$  mit einem Strom von  $0\cdot57$  Ampere erhalten wurden. Rechnet man die Analyse in Tabelle 7 auch auf kohlenensäure-freies Gas um, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Tabelle 8.

	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
In wässriger Lösung.....	1·30	58·50	0·50	39·70
In Propionsäure .....	0·29	57·03	27·97	14·70

Bei Verwendung der wässerigen Lösung verschwindet also fast das Butan gegenüber dem Äthylen.

Die im Elektrolysisergefäß nach dem Versuch enthaltene Lösung wurde destilliert und der erste Anteil gesondert aufgefangen. Dieser trübte sich beim Verdünnen mit Wasser infolge der Abscheidung von Tröpfchen, die nach dem Neutralisieren durch Kaliumbicarbonat mittels Äther ausgeschüttelt wurden. Beim Destillieren der Ätherlösung ließ sich eine Fraktion vom Siedepunkt  $97^\circ$  bis  $100^\circ$  gewinnen. Propionsäureäthylester siedet bei  $98^\circ$ . Auch der angenehme Geruch jener Fraktion sprach für das Vorhandensein dieser Verbindung.

<sup>1</sup> Z. phys. Chem., 33, 113.

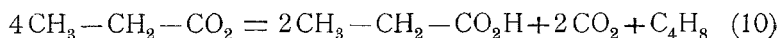
Zur Untersuchung der gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die bei der Gasanalyse mit rauchender Schwefelsäure absorbiert worden waren, wurden die gasförmigen Zersetzungsprodukte zuerst mit Kalilauge vom Kohlendioxyd befreit und dann durch einen Kaliapparat geleitet, der Brom und Wasser enthielt. So ließen sich ungefähr 13 g öligler Bromadditionsprodukte gewinnen, die aber nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat keinen einheitlichen Siedepunkt zeigten. Beim Destillieren ging vielmehr rund ein Drittel der ganzen Menge zwischen 128 und 132° über, ein weiteres Drittel zwischen 132 und 136° und dann stieg das Thermometer ohne deutlichen Haltepunkt ziemlich schnell bis 160°. Demnach konnte man also in den ersten beiden Anteilen der Hauptsache nach 1, 2-Dibromäthan zu finden erwarten, dessen Siedepunkt von verschiedenen Autoren zwischen 129 und 131·6° angegeben wird. Es war aber jedenfalls noch ein höher siedender Stoff in nicht ganz geringen Mengen beigemischt. Brombestimmungen nach Carius ergaben zunächst in keiner der Fraktionen den für Dibromäthan berechneten Bromgehalt, sondern kleinere, mit zunehmendem Siedepunkt absteigende Werte. Auch die Analyse des Rohproduktes vor der fraktionierten Destillation hatte solche zu niedrige Zahlen geliefert. Aus der ersten Fraktion wurde durch Erstarrenlassen, teilweises Auftauen und mehrmaliges Abgießen des flüssig gewordenen Anteils schließlich eine kleine Menge bei 8·5° schmelzender Krystalle gewonnen, die wenigstens angenähert den Bromgehalt des Dibromäthans besaßen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wird mit 9·53° angegeben.

0·6940 g des Bromids vom Schmelzpunkt 8·5° gaben 1·3738 g AgBr, entsprechend 84·24% Br. Die Formel  $C_2H_4Br_2$  verlangt 85·08%.

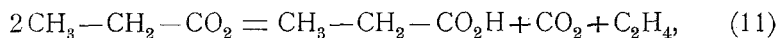
Die Fraktion vom Siedepunkt 132° bis 136° erstarrte erst in einer Eis-Kochsalzmischung und schmolz wieder zwischen -1° und +2°, die dritte Fraktion war auch mit diesem Hilfsmittel nicht zur Krystallisation zu bringen. Dem Dibromäthan ist also in nicht ganz unbedeutenden Mengen eine bromärmere, höher siedende und wahrscheinlich niedriger schmelzende Substanz beigemischt, deren Reindarstellung aber, auch mit



Rücksicht auf die beschränkten Quantitäten, die bisher zur Verfügung standen, einstweilen noch nicht gelungen ist. Man wird vielleicht am ehesten ein Dibrombutan vermuten dürfen oder ein Gemenge mehrerer dieser Verbindungen. Die 1, 2-Verbindung siedet bei 166°, das 1, 4-Dibromid bei 188 bis 190° und das 2, 3-Dibrombutan, das vor allem in Betracht käme, bei 158°. Der Bromgehalt ist 74·1%. Demnach wären unter den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die bei der Elektrolyse des Natriumpropionats in wasserfreier Propionsäure entstehen, neben allerdings vorwaltendem Äthylen auch Butylene vorhanden. Ihre Bildung würde nach Analogie mit der Gleichung (8) erfolgen:



wie die Entstehung des Äthylens bei der Elektrolyse der Alkaliacetate. Das Äthylen der Propionatelektrolyse dagegen verdankt seine Bildung nach Hamonet dem einfacheren Vorgang:



wobei also keine Aneinanderlagerung zweier ursprünglich getrennter kohlenstoffhaltiger Reste nötig ist. Die Äthylenbildung ist also in dieser Beziehung vor der Entstehung der Butylene, aber auch vor der Butanbildung begünstigt, da die Gruppe C—C im Propionatanion schon vorgebildet ist, während der Aufbau von Butylen und von Butan die Synthese einer viergliedrigen Kohlenstoffkette aus zwei zweigliedrigen verlangt.

### **Einfluß von Konzentration, Temperatur und Stromdichte bei der Elektrolyse von Natriumpropionat, gelöst in wasserfreier Propionsäure.**

Die Durchführung der Versuche war ganz ähnlich wie beim Acetat. Wegen der erheblich kleineren Leitfähigkeit konnte man aber nicht zu so geringen Konzentrationen herabgehen und auch die Temperatur wurde höher gehalten. Es wurden Lösungen von 12·5 und 19·7 Teilen Natriumpropionat in 100 Teilen verwendet und bei Temperaturen um 50° und um

80° mit Stromdichten gearbeitet, die zwischen 0·17 und 11·1 Ampere/ $dm^2$  lagen.

Die Tabelle 9 enthält die prozentische Zusammensetzung der Gase, die bei der Elektrolyse entwickelt wurden, und die aus den zusammengehörigen Analysenergebnissen gebildeten Mittelwerte. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind dabei unter Äthylen verzeichnet.

Tabelle 9.  
Natriumpropionat in Propionsäure.

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
a) Konzentration 12·5 $\%$ . Temperatur 51°. Stromdichte 0·17 Ampere/ $dm^2$ .						
45·60	0·15	9·73	8·44	35·81	99·73	entnommen 40 Stunden nach Beginn
45·75	0·30	9·51	8·61	36·12	100·29	entnommen 44 Stunden nach Beginn
45·68	0·23	9·62	8·52	35·97	—	Mittelwerte
b) Konzentration 12·5 $\%$ . Temperatur 50°. Stromdichte 1·45 Ampere/ $dm^2$ .						
43·98	0·25	9·94	9·12	36·69	99·98	entnommen 16 Stunden nach Beginn
42·75	0·17	10·70	9·66	36·60	99·88	entnommen 23 Stunden nach Beginn
45·62	—	9·94	11·02	33·49	100·07	entnommen 40 Stunden nach Beginn
44·12	0·21	10·19	9·93	35·59	—	Mittelwerte
c) Konzentration 12·5 $\%$ . Temperatur 77—80°. Stromdichte 0·36 Ampere/ $dm^2$ .						
43·64	0·36	7·37	14·91	33·29	99·57	entnommen 15 Stunden nach Beginn. Temp. 80°
44·79	0·10	7·44	13·59	33·95	99·87	entn. 38 Stunden nach Beginn. Temp. 77—78°
44·81	0·15	6·95	13·65	34·47	100·04	entn. 44 Stunden nach Beginn. Temp. 77—79°
44·41	0·20	7·25	14·05	33·90	—	Mittelwerte

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
<i>d)</i> Konzentration 12·5 0/10. Temperatur 80—82°. Stromdichte 3·38 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
44·24	0·33	9·53	12·30	33·97	100·37	entnommen 22 Stunden nach Beginn. Temp. 82°
44·95	0·20	7·93	12·92	33·82	99·82	entnommen 39 Stunden nach Beginn. Temp. 80°
45·24	0·00	8·08	13·53	33·50	100·35	entnommen 44 Stunden nach Beginn. Temp. 82°
44·81	0·18	8·51	12·92	33·76	—	Mittelwerte
<i>e)</i> Konzentration 19·7 0/10. Temperatur 49—52°. Stromdichte 0·24 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
45·51	0·14	10·06	11·14	33·19	100·04	entnommen 48 Stunden nach Beginn. Temp. 51°
44·82	0·16	9·65	11·29	34·05	99·97	entn. 51 Stunden nach Beginn. Temp. 49—50°
44·12	0·17	8·93	12·00	34·79	100·01	entn. 70 Stunden nach Beginn. Temp. 51—52°
44·82	0·16	9·55	11·48	34·01	—	Mittelwerte
<i>f)</i> Konzentration 19·7 0/10. Temperatur 51°. Stromdichte 4·78 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
46·19	0·22	9·38	13·44	30·51	99·74	entnommen 22 Stunden nach Beginn. Temp. 51°
46·07	0·13	9·14	13·61	31·35	100·30	entnommen 23 Stunden nach Beginn. Temp. 51°
46·13	0·18	9·26	13·53	30·93	—	Mittelwerte
<i>g)</i> Konzentration 19·7 0/10. Temperatur 77—83°. Stromdichte 0·27 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
44·58	0·32	7·92	14·06	33·10	99·98	entnommen 43 Stunden nach Beginn. Temp. 81°
42·89	0·14	7·47	12·82	37·09	100·41	entn. 43 Stunden nach Beginn. Temp. 79—83°
43·02	0·10	7·32	12·25	36·94	99·93	entn. 49 Stunden nach Beginn. Temp. 77—81°
43·50	0·19	7·67	13·04	35·71	—	Mittelwerte

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
h) Konzentration 19·7%, Temperatur 82—88°, Stromdichte 11·1 Ampere/dm <sup>2</sup> .						
47·24	0·31	5·99	16·89	29·42	99·85	entn. 17 Stunden nach Beginn. Temp. 82—83°
47·17	0·18	5·95	17·41	29·15	99·86	entn. 18 Stunden nach Beginn. Temp. 83—83·5°
47·44	0·05	5·62	17·35	29·36	99·82	entnommen 26 Stunden nach Beginn. Temp. 88°
47·30	0·18	5·85	17·22	29·31	—	Mittelwerte

Auch hier zeigt es sich wieder, daß durch Änderung der drei Faktoren innerhalb der angegebenen Grenzen keine sehr beträchtlichen Variationen in der Zusammensetzung hervorgerufen wurden, obwohl ihr Einfluß erkennbar ist. Deutlicher tritt er aber hervor, wenn man die Analysen auf Wasserstoff gleich 1 umrechnet, wie dies in Tabelle 10 mit den Mittelwerten der Tabelle 9 geschehen ist.

Tabelle 10.

Versuch	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	Summe
a.....	1·270	0·006	0·268	0·237	1·000	2·781
b.....	1·240	0·006	0·286	0·279	1·000	2·811
c.....	1·310	0·006	0·214	0·414	1·000	2·944
d.....	1·327	0·005	0·252	0·383	1·000	2·967
e.....	1·318	0·005	0·281	0·338	1·000	2·942
f.....	1·492	0·006	0·299	0·438	1·000	3·235
g.....	1·218	0·005	0·215	0·365	1·000	2·803
h.....	1·614	0·006	0·200	0·587	1·000	3·407

Während man aber bei der Diskussion der Einwirkung von Konzentration, Temperatur und Stromdichte auf die Acetatelektrolyse die Veränderlichkeit der Äthylenbildung wegen ihrer Geringfügigkeit vernachlässigen und das Augenmerk nur

auf die Schwankungen der Kohlendioxyd- und Äthanmenge richten konnte, hat man hier damit zu rechnen, daß auch jene durch die drei Faktoren beeinflußt werden kann. Noch schwerer überblickbar werden die Verhältnisse, wenn wirklich unter den ungesättigten Gasen Butylen enthalten ist, da jedes von diesem vorhandene Volumen das Fehlen zweier Volumina Äthylen bedeutet und auch der Bruchteil, der in Butylen übergeht, mit der Konzentration, Temperatur und Stromdichte wechseln könnte. Bis zur Entscheidung dieser Frage soll aber der ungesättigte Bestandteil als reines Äthylen betrachtet werden. In der Tabelle 10 zeigen nun die Versuchspaare *a)* und *c)*, *b)* und *d)*, *e)* und *g)*, *f)* und *h)* ausnahmslos eine Verminderung der Äthylenmenge mit steigender Temperatur, und zwar ist deren Einfluß bei der höheren Konzentration wirksamer als bei der geringeren. Geht man von der verdünnteren Lösung zur stärkeren über, so wächst die Äthylenmenge bei der tieferen Temperatur, wie die Gruppen *a)* und *e)* sowie *b)* und *f)* beweisen. Bei der höheren Temperatur ist dieser Einfluß noch eben bemerkbar in dem Versuchspaar *c)* und *g)*, aber nicht mehr in *d)* und *h)*, wahrscheinlich verwischt durch den entgegengesetzten der Erwärmung. Die Vergrößerung der Stromdichte vermehrt die Äthylenmenge in den Gruppen *a)* und *b)*, *c)* und *d)*, *e)* und *f)*. Nur *g)* und *h)* zeigen eine geringe Abnahme. Die zum Äthylen (und allenfalls Butylen) führenden Prozesse werden also durch Änderungen in der Konzentration, Temperatur und Stromdichte deutlich in Mitleidenschaft gezogen.

Unter Annahme der Gleichung (11) für die Äthylenbildung folgt, daß für jedes Äthylenvolumen je ein Volumen Butan und Kohlendioxyd im Gemisch fehlt. (Kommt es zur Entstehung von Butylen nach Gleichung (10), so verschwinden für jedes auftretende Volumen dieses Gases je zwei Volumina Kohlendioxyd, Butan und Äthylen.)

Betrachtet man die Butanmenge als Maßstab für den Umfang des »normalen« Vorganges und untersucht den Einfluß von Konzentration, Temperatur und Stromdichte darauf, so zeigen die Gruppen *a)* und *c)*, *b)* und *d)*, *e)* und *g)*, *f)* und *h)* Zunahme des Butans beim Übergang von der niedrigeren zur

höheren Temperatur. Das Versuchspaar *a*) und *c*) bei 50° und nahezu gleicher kleiner Stromdichte beweist ferner, daß mit steigender Konzentration unter sonst gleichen Umständen eine Annäherung an die normale Zersetzung stattfindet. Das Paar *b*) und *f*) bei derselben Temperatur und größerer Stromdichte sowie *d*) und *h*) bei höherer Temperatur und Stromdichte zeigen den Einfluß der Konzentration in derselben Richtung, wenn auch nicht ganz rein, da in diesen Paaren eine mäßige Zunahme der Stromdichte zugleich mit der Konzentrationserhöhung eingetreten ist. In der Gruppe *c*) und *g*) für die Temperatur 80° ist die Wirkung der steigenden Konzentration verdeckt, vielleicht weil außer der Zunahme der Konzentration eine kleine Abnahme der Stromdichte vor *c*) nach *g*) stattfindet. Mit der Vergrößerung der Stromdichte ist bei der konzentrierteren Lösung eine Vermehrung des Butans verknüpft, wie die Versuchspaare *e*) und *f*) sowie *g*) und *h*) zeigen, bei der verdünnten zeigt die Gruppe *a*) und *b*) zwar dasselbe, *c*) und *d*) aber widerspricht diesem Befund.

Die früher festgestellte Abnahme der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit steigender Temperatur kommt also der Butanbildung zugute, welche eine Zunahme beim Übergang von der tieferen zur höheren Temperatur zeigt. Dagegen tritt in dem Einfluß der beiden anderen Faktoren keine so einfache Beziehung zutage, vielmehr scheinen diese beide Prozesse, Butanbildung und Erzeugung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, in gleichem Sinne zu beeinflussen, vielleicht auf Kosten der Esterbildung.

Der Gang der Butanbildung mit Zunahme der Temperatur ist entgegengesetzt zu dem für die Äthanentstehung bei der Acetatelektrolyse gefundenen. Ich möchte dies durch den eben festgestellten Zusammenhang mit der Äthylen- (und Butylen-) Bildung erklären.

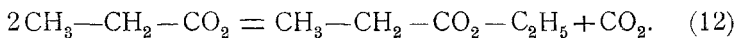
Hält man daran fest, daß die Äthylenproduktion nach Gleichung (11) erfolge, so kann man berechnen, wieviel Butan hätte entstehen müssen, wenn die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ganz unterblieben wäre, indem man zum Volumen des Butans das des Äthylens hinzufügt. Der Unterschied der so erhaltenen korrigierten Butanmenge von 1, der

theoretischen Menge, gibt einen Maßstab zur Beurteilung des Umfanges, den andere Reaktionen, so namentlich die Esterbildung annehmen.

Tabelle 11.

In	a	b	c	d	e	f	g	h
korrig. Butan . . . . .	0·505	0·565	0·628	0·635	0·619	0·737	0·580	0·787
1-korrig. Butan . . . . .	0·495	0·435	0·372	0·365	0·381	0·263	0·420	0·213

Sollte die Butylenmenge jeweils erheblich sein, so würde sich die korrigierte Butanmenge noch erhöhen, da unter Zugrundelegung der Gleichung (10) jeweils zwei Volumina Butan einem Volumen Butylen entsprechen. Daß die Esterbildung bei der Propionatelektrolyse reichlicher erfolgt als beim Acetat, lehrt schon der Augenschein bei der Untersuchung der im Elektrolysergefäß nach dem Versuch zurückgebliebenen Flüssigkeit. Die Reaktionsgleichung ist nach Hamonet:



Unter Benützung der Ergebnisse, die Petersen bei der Elektrolyse angesäuerter wässriger Lösungen von Kaliumpropionat erhielt, lassen sich Vergleiche mit den Befunden ziehen, die sich mit Lösungen in wasserfreier Propionsäure ergaben. Zunächst ist hervorzuheben, daß Petersen unter gar keinen Bedingungen auch nur annähernd so große Butanmengen erzielte. Dementsprechend sind natürlich die Quantitäten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erheblich größer bei seinen Versuchen. Den Einfluß der Konzentration bestimmt er dahin, daß die Butanmenge mit steigender Verdünnung abnimmt, mit wachsender Konzentration also größer wird. Dasselbe fand ich bei den Lösungen in Propionsäure.

Die Wirkung der zunehmenden Stromstärke (und Stromdichte) ist nach Petersen gering, doch scheint die Butanmenge im Zusammenhang damit zu wachsen, wie auch meine

Versuche zeigten. Versuche zur Feststellung des Temperatureinflusses hat Petersen nicht ausgeführt.

Soweit also eine Vergleichung möglich ist, sieht man auch hier, daß die Elektrolyse angesäuerter wässriger und wasserfreier propionsaurer Lösungen von Propionaten zu qualitativ gleichen, nur dem Mengenverhältnis nach verschiedenen Produkten führt. Änderung der Konzentration und der Stromdichte wirken im gleichen Sinne auf beide Vorgänge ein. Man wird sie also möglichst gleichartig formulieren dürfen.

### **Ameisensaures Alkali, gelöst in Ameisensäure.**

Im Anschluß an die Versuche mit Lösungen der Acetate in Essigsäure und der Propionate in Propionsäure wurden nun auch Lösungen von Natriumformiat in Ameisensäure der elektrolytischen Zersetzung unterworfen. Die Ergebnisse können nicht das gleiche Gewicht beanspruchen wie die mit Essigsäure und Propionsäure, weil die Ameisensäure nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit als wasserfrei gelten dürfte. Indessen sprechen die Versuche mit nur durch Ausfrieren gereinigter und mit über  $P_2O_5$  getrockneter Essigsäure, welche zu im wesentlich gleichen Ergebnissen führten, doch dafür, daß so geringe Wassergehalte ohne großen Einfluß auf den Verlauf der Elektrolyse sind. Das Trocknen mit Phosphor-pentoxyd war hier nicht anwendbar, weil dabei unter Aufschäumen Zersetzung der Säure eintrat. Daher wurde Kahlbaum'sche Ameisensäure nur durch Ausfrierenlassen und zweimaliges Abgießen des flüssig gebliebenen Anteils gereinigt. Das darin aufzulösende Natriumformiat wurde bei  $120^\circ$  bis  $130^\circ$  bis zum Gleichbleiben des Gewichtes getrocknet.

Formiatlösungen in Ameisensäure leiten besser als Acetate, gelöst in Essigsäure. Als gasförmige Produkte der Elektrolyse wurden festgestellt: Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxydgas und Wasserstoff, wobei das erstgenannte und das letzte Gas ganz außerordentlich vorwalten. Ein Vorversuch mit einer Lösung von 4 Teilen Natriumformiat in 100 Teilen bei  $17^\circ$  und einer Stromdichte von ungefähr  $0.5 \text{ Ampere}/dm^2$  ergab folgende quantitative Zusammensetzung des entwickelten Gases:



Tabelle 12.

Gasprobe.....	49·71 <i>cm</i> <sup>3</sup>	CO <sub>2</sub> = 44·36%
Nach Absorption von CO <sub>2</sub> ....	27·66	O <sub>2</sub> = 0·52
>       >       > O <sub>2</sub> .....	27·40	CO = 0·66
Gasrest zur Verbrennung.....	20·77	H <sub>2</sub> = 54·43
>       mit O <sub>2</sub> .....	56·53	
Nach der Explosion .....	25·64	
>       Absorption des CO <sub>2</sub> ....	25·39	
>       >       > O <sub>2</sub> .....	0·0	

Dabei muß es im Hinblick auf die späteren Versuche als zweifelhaft bezeichnet werden, ob schon vollkommene Sättigung der Lösung in bezug auf die entwickelten Gase eingetreten war. Das nach Wegnahme des Kohlendioxyds noch in geringen Mengen vorhandene kohlenstoffhaltige Gas wurde als Kohlenoxydgas berechnet, weil beim Durchleiten der Gase durch verdünnte Blutlösung spektroskopisch die Anwesenheit des Kohlenstoffmonoxyds leicht und sicher festzustellen war. Hypothetisch ist nur die Annahme, daß es das einzige kohlenstoffhaltige Gas neben der Kohlensäure sei.

Das Kohlenoxydgas ist unter den Produkten der Elektrolyse wässriger Formiatlösungen in älteren Arbeiten nicht erwähnt. Die Versuche Jahn's schließen die Anwesenheit irgendwie erheblicher Mengen davon sogar bestimmt aus.

### Einfluß von Temperatur, Konzentration und Stromdichte bei der Elektrolyse von Natriumformiat, gelöst in Ameisensäure.

Die Versuche wurden ähnlich ausgeführt wie bei Essigsäure und Propionsäure, und zwar mit Lösungen von 4% und 11·2% Natriumformiat bei Zimmertemperatur (17° bis 23°) und bei 57° bis 59° mit Stromdichten, die zwischen 0·5 und 105 Ampere/*dm*<sup>2</sup> lagen. Die Tabelle 13 enthält die Zusammensetzung der Gase.

Tabelle 13.

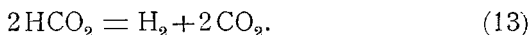
## Natriumformiat in Ameisensäure.

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
a) Konzentration 4·1 0/10, Temperatur 17°. Stromdichte 0·51 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
48·29	0·31	0·21	51·17	99·98	entnommen 20 Stunden nach Beginn
49·05	0·18	0·33	50·54	100·10	entnommen 25 Stunden nach Beginn
49·16	0·20	0·17	50·49	100·02	entnommen 27 Stunden nach Beginn
48·83	0·23	0·24	50·73	—	Mittelwerte
b) Konzentration 4·1 0/10, Temperatur 21°. Stromdichte 100 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
48·66	0·53	0·45	50·36	100·00	entnommen 3 Stunden nach Beginn
48·97	0·48	0·60	50·00	100·05	entnommen 5 Stunden nach Beginn
48·93	0·35	0·67	50·13	100·08	entnommen 9 Stunden nach Beginn
48·85	0·45	0·57	50·16	—	Mittelwerte
c) Konzentration 4·1 0/10, Temperatur 58—59°. Stromdichte 0·53 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
51·70	0·31	0·91	46·83	99·75	entnommen 27 Stunden nach Beginn. Temperatur 58°
51·58	0·08	1·20	47·11	99·97	entnommen 30 Stunden nach Beginn. Temperatur 59°
49·14	0·02	1·55	49·49	100·20	entnommen 32 Stunden nach Beginn. Temperatur 58°
50·81	0·14	1·22	47·81	—	Mittelwerte
d) Konzentration 4·1 0/10, Temperatur 57—59°. Stromdichte 100 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
49·19	0·22	0·24	50·23	99·88	entnommen 3 1/2 Stunden nach Beginn. Temperatur 59°
49·41	0·22	0·34	49·86	99·83	entnommen 5 1/4 Stunden nach Beginn. Temperatur 59°
49·18	0·29	0·30	49·52	99·29	entnommen 8 Stunden nach Beginn. Temperatur 57°
49·26	0·24	0·29	49·87	—	Mittelwerte

CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Summe	Bemerkungen
e) Konzentration 11·20/10. Temperatur 23°. Stromdichte 105 Ampere/dm <sup>2</sup> .					
48·86	0·46	0·45	50·19	99·96	entnommen 5½ Stunden nach Beginn
49·22	0·36	0·41	50·07	100·06	entnommen 7½ Stunden nach Beginn
49·25	0·30	0·34	50·16	100·05	entnommen 9 Stunden nach Beginn
49·11	0·37	0·40	50·14	—	Mittelwerte

Man sieht aus der Zusammenstellung, daß die Wirkung einer Abänderung von Konzentration, Temperatur und Stromdichte auf die Zusammensetzung des Gasgemisches innerhalb der angegebenen Grenzen nur gering ist. Was aber bei allen Versuchen zuerst auffällt, ist das Mengenverhältnis des Kohlendioxyds zum Wasserstoff, das fast genau 1:1, nicht aber wie bei Acetat in Essigsäure annähernd 2:1 ist.

Die Reaktionsgleichungen (1) und (2), auf die Elektrolyse des Formiats angewendet, gäben auch eine Erklärung dafür. Es ist darin  $n = 0$  zu setzen und man erhält dann als Anodenvorgang:

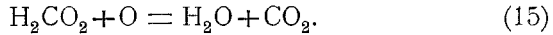
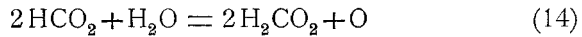


Es würde demnach auch an der Anode ein Volumen Wasserstoff entwickelt neben dem kathodischen Wasserstoff, im ganzen also zwei Raunteile, wie auch vom Kohlendioxyd.

Dieser Anwendung der Formel (2) steht aber die Angabe von Bunge<sup>1</sup> entgegen, daß bei der Elektrolyse wässriger Ameisensäurelösungen kein Wasserstoff an der Anode entwickelt wird. Daher kommt der durch (13) dargestellte Zerfall nicht in Betracht. Bunge nimmt vielmehr an, das an der Anode entwickelte Kohlendioxyd verdanke seine Entstehung nur einer Oxydation von Ameisensäure durch sekundär infolge

<sup>1</sup> Berl. Ber., 9, 1598.

einer Wechselwirkung zwischen Formiation und Wasser gebildeten Sauerstoff, wie es die folgenden Gleichungen darstellen:



Jahn schließt sich dieser Auffassung an.

Da nun auf diese Weise für jedes Volumen kathodischen Wasserstoffes nur ein halbes Volumen Sauerstoff und nach (15) ein Volumen Kohlensäure gebildet wird, erklärt sich die angenäherte Gleichheit der Kohlendioxyd- und Wasserstoffvolumina.

Es war nun zunächst zu prüfen, ob auch bei der Elektrolyse der Lösung von Natriumformiat in Ameisensäure Wasserstoff unter den Anodengasen fehlt. Dies ist tatsächlich der Fall.

Zu diesem Zwecke wurde die Formiatlösung, die zum Versuch *e*) gedient hatte, also 11·2 Teile Natriumformiat in 100 enthielt, in ein 2 cm weites U-Rohr eingefüllt. Jeder Schenkel war mit einem zweifach durchbohrten Korkstopfen verschlossen, der ein Gasableitungsrohr und die blanke Platinelektrode von 5·25 cm<sup>2</sup> einseitiger Oberfläche trug. Die Anodengase wurden so gesondert zur Analyse aufgefangen. Der Versuch fand bei Zimmertemperatur statt, die Stromstärke war 0·12 Ampere, also die Stromdichte 2·3 Ampere/dm<sup>2</sup>. Eine Probe von 60·49 cm<sup>3</sup> Anodengas wurde von Kalilauge fast ganz absorbiert. Die zurückbleibende Gasblase betrug nicht mehr als 0·1 cm<sup>3</sup> und wurde nicht genauer gemessen.

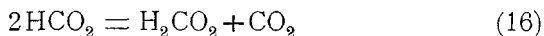
Eine Probe von 54·40 cm<sup>3</sup>, die mehrere Stunden später zur Analyse aufgesammelt wurde, verschwand beim Behandeln mit Kalilauge ebenfalls bis auf einen kleinen Rest. Wasserstoff wird also an der Anode nicht in meßbaren Mengen entwickelt.

Man kann also die Analysenergebnisse der Tabelle 13 wieder wie früher auf den kathodischen Wasserstoff = 1 beziehen. Dies ist in Tabelle 14 mit den in Tabelle 13 enthaltenen Mittelwerten geschehen.

Tabelle 14.

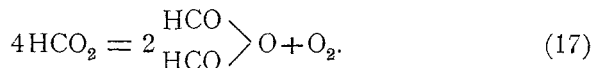
Versuch	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Summe
<i>a</i> .....	0·963	0·005	0·005	1·000	1·973
<i>b</i> .....	0·974	0·009	0·011	1·000	1·994
<i>c</i> .....	1·063	0·003	0·026	1·000	2·092
<i>d</i> .....	0·938	0·005	0·006	1·000	1·999
<i>e</i> .....	0·979	0·007	0·008	1·000	1·994

Der Vorgang (13) findet also offenbar nicht statt. Dennoch braucht man aber nicht mit Bunge und Jahn einen Oxydationsprozeß nach (14) und (15) anzunehmen, sondern es genügt, an eine Wechselwirkung zweier entladener Formiatanionen nach der Gleichung:

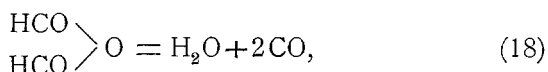


zu denken, die ein genaues Analogon zur Esterbildung bei den Acetaten und Propionaten darstellt, wie ein Blick auf die Reaktionsgleichungen (7) und (12) zeigt. Der durch (16) ausgedrückte Vorgang wäre demnach als der vorherrschende Anodenprozeß aufzufassen. Er liefert ein Volumen Kohlendioxyd für jedes Volumen kathodischen Wasserstoffes.

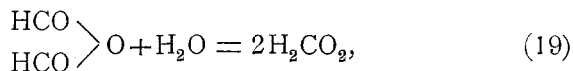
Der Sauerstoff mag wohl wieder einer in geringem Umfang sich abspielenden Anhydridbildung seine Entstehung verdanken:



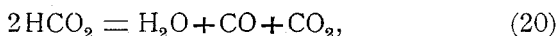
Da aber das Ameisensäureanhydrid nach allen bisherigen Versuchen nicht beständig ist (oder doch nur in verschwindend geringen Konzentrationen), so könnte möglicherweise ein Zerfall eintreten



der Kohlenoxydgas liefert. Man hätte danach viermal so viel Kohlenoxyd zu erwarten als Sauerstoff. Sind aber Spuren von Wasser zugegen (und solche werden ja nach (18) auch neugebildet), so kann wohl auch eine Rückbildung von Ameisensäure stattfinden:



wodurch die Kohlenoxyderzeugung eingeschränkt wird. Ferner ist auch Kohlenoxydentwicklung nach der Reaktion möglich:



also unabhängig von der Sauerstoffbildung und ihr Stattfinden in merklichem Umfang wird dort anzunehmen sein, wo die Kohlenoxydmenge größer ist als das Vierfache des Sauerstoffs. Das ist der Fall beim Versuch *c*) bei höherer Temperatur und geringer Stromdichte.

Vergleicht man die Elektrolyse wässriger angesäuertes Formiatlösungen mit der von Lösungen in möglichst wasserfreier Ameisensäure, so fällt zunächst als gemeinsam auf, daß die Wasserstoffmenge angenähert gleich groß ist wie die Kohlendioxydmenge.

Petersen gibt z. B. die Zusammensetzung der Gase bei der Elektrolyse einer fünfprozentigen Natriumformiatlösung bei 0° und 0·5 Ampere wie folgt an:  $O_2 = 9\cdot55$ ,  $H_2 = 90\cdot45$ ,  $CO_2 = 71\cdot35$ . Die Mittelwerte beim Versuch *a*) mit einer vierprozentigen Lösung von Natriumformiat in Ameisensäure bei 17° und 0·51 Ampere/dm<sup>2</sup> Stromdichte sind  $O_2 = 0\cdot23$ ,  $H_2 = 50\cdot73$ ,  $CO_2 = 48\cdot83$ .

Der Sauerstoffgehalt der entwickelten Gase nimmt bei wässrigen Lösungen mit steigender Konzentration sehr rasch ab, bei den Lösungen in Ameisensäure nur unbedeutend.

So fand Petersen bei der Elektrolyse einer fünfprozentigen wässrigen Lösung von Natriumformiat, ausgeführt bei 0° und mit 5 Ampere Stromstärke 11·05 Teile Sauerstoff, bei Verwendung einer fünfzehnprozentigen Lösung aber nur noch 1·25 Teile. Die Versuche *b*) und *c*) zeigen dagegen beim Übergang von einer vier- zu einer elfprozentigen Lösung in Ameisensäure nur eine Verminderung des Sauerstoffes von 0·45 auf 0·37, ein Unterschied, der wohl noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

### Zusammenfassung.

Die elektrolytische Zersetzung von Alkaliacetaten, gelöst in wasserfreier Essigsäure, von Alkalipropionaten in wasserfreier Propionsäure und von Natriumformiat in Ameisensäure wurde untersucht und der Einfluß der Konzentration der Lösungen, der Temperatur und der Stromdichte auf die Zusammensetzung der entwickelten Gase festgestellt.

Die bei der Elektrolyse der Lösungen in den Säuren entstehenden Produkte sind qualitativ dieselben wie bei der Zersetzung angesäuertes wässriger Lösungen der gleichen fett-sauren Alkalien, ihr Mengenverhältnis ist jedoch vielfach anders. Eine Ausnahme macht das bei der Formiatelektrolyse gebildete

Kohlenoxydgas, das bei wässerigen Lösungen bisher anscheinend noch nicht nachgewiesen wurde, und möglicherweise das aus Propionat entstehende Butylen, falls dessen Bildung sich bestätigt, für welches dasselbe gilt.

Temperaturerhöhung, Konzentrationssteigerung und Vermehrung der Stromdichte wirken bei Lösungen in den Säuren im großen und ganzen im gleichen Sinne wie bei wässerigen. Nur die Größe ihres Einflusses ist in beiden Fällen verschieden, und zwar bei den Säurelösungen durchwegs gering.

Diese Gleichartigkeit des Verlaufes legt den Schluß nahe, daß in beiden Fällen die Hauptreaktionen dieselben sind. Da aber bei den Lösungen in den Säuren Wasser ausgeschlossen ist, wird man für die Formulierung der mutmaßlichen Vorgänge alle Reaktionen außer Betracht lassen müssen, die mit der Teilnahme des Wassers rechnen, und zwar nach Möglichkeit auch bei den wässerigen Lösungen.

In allen Fällen ließen sich im Anschluß an Formeln von Hamonet die Vorgänge als verschiedenartig verlaufende Wechselwirkungen zwischen zwei (oder mehr) entladenen Säureanionen darstellen.

---