

**236. F. Henrich und Wilhelm Schenk^{†1)}:
Über eine Apparatur zur elektrolytischen Zersetzung organischer Säuren bei niedriger Temperatur und mit geringen Flüssigkeitsmengen. — Die elektrolytische Zersetzung der Alkalisalze der Citraconsäure.**

(Eingegangen am 24. September 1919.)

Bei Untersuchungen über die elektrolytische Zersetzung des glutaconsaurem Kaliums (s. die folg. Abhandlung) waren wir genötigt eine Apparatur zu konstruieren, die es gestattete, mit möglichst wenig einer konzentrierten Lösung des teuren Ausgangsmaterials auszukommen und außerdem bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten. Diese Apparatur hat sich auch für die elektrolytische Zersetzung anderer Säuren als zweckmäßig erwiesen.

Mit A. Herzog²⁾ ging ich aus von dem Apparat, den K. Elbs in seinen Übungsbeispielen für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate S. 54 (1902) beschreibt. In ihm sind Kathoden- und Anodenraum nicht durch ein Diaphragma getrennt. Da aber auch hier die Flüssigkeitsmenge immer noch zu groß war und eine Elektrode nicht wirksam genug gekühlt werden konnte, änderte ich die Apparatur so ab, daß alle geforderten Bedingungen erfüllt wurden. Ich nahm eine schmale, lange Flasche *M* (Fig. S. 2122), sprengte deren Boden ab und verschloß ihren Hals mit einem Stopfen, in den der reagensrohrartige Glaseinsatz *N* eingefügt war. Er wurde so gewählt, daß er den Raum im Inneren genügend verkleinerte, um einem hinreichend geringen Flüssigkeitsvolumen Platz zu gewähren. Diesen Einsatz umgab in geringem Abstand von ihm als Anode anfangs ein dicker Platindraht, später zweckmäßiger ein Platindrahtnetz *O* von 3×3 cm. Durch Einspritzen von Wasser vermittelt des mehrfach gebogenen Rohres *P* konnte eine recht wirksame Kühlung der Anode erreicht werden, die sich in weiten Grenzen variieren ließ. Die Kathode — ein Nickeldrahtnetz von 5×7 cm — wurde durch das abfließende Wasser im äußeren Gefäß kühl gehalten. Zweckmäßig schaltet man vor das Rohr *P* noch einen Luftfänger ein.

Statt dieser Kühlung hat H. Schenk auch noch einen kleinen Innenkühler konstruiert. Da seine Zu- und Ableitungsröhren aber nur geringe Dimensionen haben konnten, ging das Wasser zu langsam durch, um auf die Dauer hinreichende Kühlung zu gewähren.

¹⁾ Dr. Wilhelm Schenk ist am 20. August 1918 als Leutnant der Reserve und Batterieführer den Heldentod für das Vaterland gestorben. Ein talentierter und hoffnungsvoller Chemiker ist mit ihm aus dem Leben geschieden.

²⁾ Dissertation, Erlangen 1908, S. 39.

Durch die erst beschriebene Vorrichtung ließ sich die Temperatur bequem zwischen 25° und 40° halten, wenn man Leitungswasser verwendete, und in diesem Temperaturintervall ließen sich die günstigsten Bedingungen zur elektrolytischen Zersetzung der Säuren reproduzieren.

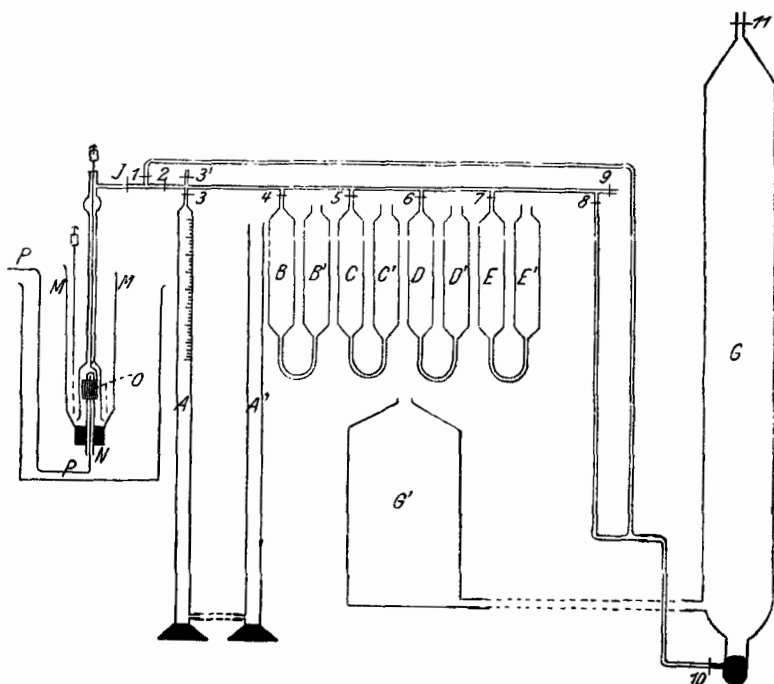
Da wir nur das Anodengas gebrauchten, erübrigte sich die gesonderte Aufsammlung des Kathodengases. Mit einem azotometerartigen Gasometer, den der eine von uns¹⁾ schon früher bei seinen Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen empfahl, und der zugleich als Saug-Pumpe benutzt werden kann, war es leicht, auch ohne Diaphragma das Anodengas allein aufzusammeln, ohne daß der ihm entgegenstehende Druck die Elektrolytflüssigkeit in den Kathodenraum drängt und dadurch die Anode von ihrer Wirksamkeit ausschaltet. Dieser Gasometer ist am Ende der Figur abgebildet und besteht aus einem Gassammelraum *G* und dem Niveaugefäß *G'*. Der Gassammelraum wird oben durch einen Schraubenquetschhahn 11 oder einen anderen Hahn, unten durch eine Verjüngung mit seitlichem Ansatz abgeschlossen, in dem sich Quecksilber befindet. Durch Heben und Senken des Niveaugefäßes kann man eine Lage fixieren, bei der das im Elektrolysiergefäß entwickelte Anodengas leicht in den Gasraum tritt, ohne daß die Elektrolytflüssigkeit erheblich von der Anode abgedrängt wird. Von Zeit zu Zeit ist es nötig, die Lage des Niveaugefäßes etwas zu verändern. Anfangs hatten wir diesen Gasometer direkt mit dem Elektrolysiergefäß oder mit zwischengeschalteten Reagenzlösungen verbunden²⁾. Da es sich aber als notwendig erwies, das Anodengas von Zeit zu Zeit zu analysieren, so setzten wir eine Apparatur zusammen, die in Fig. 3 abgebildet ist. Sie gestattet es, ohne Unterbrechung der Elektrolyse jederzeit Gasproben zu entnehmen und zu analysieren.

In der Zeichnung sind die einzelnen Quetschhahn- oder Hahnverbindungen mit Zahlen 1, 2, 3 usw. bezeichnet. Die Gefäße wurden nach dem Alphabet angeordnet, wobei zusammengehörige Teile mit dem gleichen Buchstaben, von denen einer einen Strich erhält, gekennzeichnet wurden (*A A'*, *G*, *G'*). *A A'* sind Teile einer Gasbürette, *B*, *C*, *D*, *E* Absorptionspipetten nach Orsat, *G G'* der oben beschriebenen azotometerartige Gasometer. Das in der früher beschriebenen Apparatur (s. Fig. S. 2122) entwickelte Anodengas tritt bei *I* aus und kann auf zwei Wegen in den Gasometer *G* gelangen. Einmal auf der gewöhnlich benutzten Leitung bei den geöffneten Hähnen 2, 8, 10, während

¹⁾ Henrich, B. 41, 4199 [1908].

²⁾ A. Herzog. Dissertation, Erlangen 1908, S. 39.

alle anderen Hähne geschlossen sind, oder durch 1 und 10, wenn 2 und 8 usw. geschlossen sind. Der Gasometer ist mit etwa 15-proz. Kalilauge gefüllt.



Soll nun, während das Anodengas durch 2, 8 und 10 in den Gasometer tritt, das Gas in einem bestimmten Augenblick analysiert werden, so schließt man 8 und öffnet 3, während Niveaugefäß A' in dem Maße gesenkt wird, in dem das Gas in A eintritt. Hat man genügend Gas in A aufgesammelt, so schließt man die Hähne 3 und 2 und öffnet gleichzeitig Hahn 1, wodurch das weiter sich entwickelnde Gas auf dem 2. Wege in den Gasometer gelangt. Gewöhnlich genügte es, etwas mehr als 25 ccm Anodengas in die Bürette einzusaugen, dann in üblicher Weise auf 25 ccm einzustellen, wobei man den Überschuß des Gases aus 3' entweichen ließ. Zur Analyse des Gases befanden sich im Absorptionsgefäß B Kalilauge, in C Pyrogallol- oder eine von mir empfohlene¹⁾ überaus rasch absorbierende Lösung von Oxyhydrochinon, in D saure Kupferchlorürlösung zur Absorption des Kohlenoxyds und in E konz. Schwefelsäure zur Absorption des Kohlenwasserstoffs. Ein eventuell verbleibender Rest konnte durch Aus-

¹⁾ s. Henrich, B. 48, 2006 [1905] u. Z. Ang. 29, 149 [1916].

lassen bei 9 gesammelt und untersucht werden. Meist bestand er aus etwas Wasserstoff, der bei den Bewegungen der damit durchperlten Elektrolytflüssigkeit immer in geringer Menge zum Anodengas gelangt.

Um mit Hilfe dieser Apparatur die günstigsten Verhältnisse bei der Zersetzung organischer Säuren kennen zu lernen, hat Hr. W. Schenk zunächst die bekannte elektrolytische Zersetzung der leicht zugänglichen, mit der Glutaconsäure isomeren Citraconsäure zu Allylen in ihr durchgeführt. Ich gebe seine Versuche nach den von ihm hinterlassenen Protokollen, die sich leider nicht mehr vollständig beschaffen ließen. Die Versuche werden von anderer Seite ergänzt und nach der quantitativen Richtung hin ausgebaut.

Wir gingen aus von einer Lösung des citraconsauren Kaliums, die wir uns aus reinem Citraconsäure-anhydrid, das durch Destillation von Citronensäure dargestellt worden war, darstellten: 13 g Citraconsäure-anhydrid wurden unter Erwärmen mit einer Lösung von 20 g Kaliumcarbonat in Wasser verrührt, die gelbe Lösung filtriert und mit Wasser auf 50 ccm gebracht. Diese Flüssigkeit, in den Apparat eingeführt, färbte sich bei der Elektrolyse dunkel. Sie wurde eventuell durch Zusatz von Kaliumcarbonat stets schwach alkalisch gehalten.

Beim ersten Versuch ließen wir die Temperatur bis auf 60° steigen. Hier entwickelten sich bei 4—5 Amp. und 14 Volt Gase, die von Zeit zu Zeit analysiert, folgende Werte gaben:

CO ₂ %	O ₂ %	Rest %
68.0	12.0	20.0
60.0	18.0	22.0
56.0	16.0	28.0

Die Zahlen für die Kohlensäure geben bei weitem nicht die ganze entwickelte Menge an, da ein Teil stets vom Alkaligehalt der Elektrolytflüssigkeit absorbiert wurde. Maßgebend für den Kohlenwasserstoff war vielmehr stets der »Rest«, der ihn mit etwas Wasserstoff und Kohlenoxyd gemischt enthielt. In diesem Rest wurde der Gehalt an Kohlenwasserstoff noch besonders bestimmt.

Als ein stärkerer Strom angewendet (5—6 Amp., 30 Volt) und die Temperatur bei 40° gehalten wurde, verbesserte sich die Ausbeute erheblich:

CO ₂ %	O ₂ %	Rest %
36	20	44
36	12	52
32	16	52

Als noch stärkerer Strom (10 Amp., 50 Volt) durch die Lösung geschickt wurde, begann die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu schäumen, wodurch die Elektrolyse nicht mehr regulär durchführbar war. Die Werte, die wir hierbei erhielten, waren die folgenden:

CO ₂	O ₂	Rest
36	8	56
32	12	56

Als wir bei diesen Versuchen eine größere Menge von Kohlen- säure befreites Gas im Gasometer angesammelt hatten, wurde es zur Charakterisierung seiner Kohlenwasserstoff-Bestandteile erst durch mehrere Vorlagen mit ammoniakalischer Silberlösung und dann durch Brom langsam durchgeleitet. In den ersten Vorlagen der Silberlösung entstand alsbald der charakteristische weiße Niederschlag von Allylen- silber, während etwa beigemengtes von der Silberlösung nicht gefälltes Allen vom Brom hätte absorbiert werden müssen. Aber der Inhalt der Bromvorlage wurde nach Zugabe überschüssiger Kalilauge ohne Rückstand gelöst.

Eine Analyse des rohen Allylensilbers ergab folgendes Resultat: 0.0525 g Allylensilber lieferten 0.0505 g AgCl. Daraus ergibt sich ein Ag-Gehalt von 72.4 %, während sich 73.4 % berechnen.

Als das Allylensilber nach Verdrängung der Luft durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zum Kohlenwasserstoff zerlegt wurde, entstand ein mit heller rußender Flamme brennbares Gas vom charakteristischen unangenehmen Geruch des Allylens. Eine Elementar- analyse — in der von Henrich¹⁾ bei der Bestimmung des Kohlen- wasserstoff-Gehalts der Wiesbadener Thermalquellen angegebenen Weise — von Hrn. Schenk ausgeführt, lieferte auf Allylen stimmende Werte.

Nachdem in den Gasresten in den entscheidenden Fällen durch das Silbersalz der Gehalt an Allylen bestimmt war, bestätigte sich bei diesen empirischen Versuchen die frühere Erfahrung, daß bei der Elektrolyse von wäßrigen Lösungen von Citraconsäure die besten Ausbeuten bei hoher Konzentration und bei möglichst niedriger Tempe- ratur entstehen. Aber wir fanden noch einen anderen Um- stand, der für die Leichtigkeit der Kohlenwasserstoff-Bil- dung von Bedeutung ist. Das war die Art des Alkalis, an das die der Elektrolyse unterliegende Säure gebunden ist. Die Kalium- salze bilden nämlich, in den von uns bis jetzt untersuchten Fällen, erheblich leichter Kohlenwasserstoffe als die Natriumsalze. Das zeigte

¹⁾ B. 41, 4204 [1908]; Z. El. Ch. 22, 65 [1916].

sich insbesondere bei der Citraconsäure, und als wir nun sämtliche Alkalisalze derselben nach aufsteigendem Atomgewicht des Alkalimetalls *ceteris paribus* der Elektrolyse unterwarfen, zeigte es sich, daß die Leichtigkeit der Kohlenwasserstoff-Bildung mit steigendem Atomgewicht vom Li- über das Na- und K-Salz bis zum Rb-Salz zunimmt und bei ihm ein Maximum erreicht. Beim Cäsium-Salz wurde wieder ein Rückgang gegenüber dem Rb-Salz beobachtet, doch sollen diese Versuche wiederholt werden, da das Cs-Salz möglicherweise nicht völlig rein war. *Ceteris paribus* wurde unter gleichen Strombedingungen der Kohlenwasserstoffgehalt des Restes gefunden beim

citraconsauren Lithium zu 16 Vol.-Prozent

»	Natrium	»	22	»
»	Kalium	»	36	»
»	Rubidium	»	52	»
»	Cäsium	»	34	»

Dieser Befund scheint mir für die Auffassung des Mechanismus der elektrolytischen Zersetzung organischer Säuren von Bedeutung zu sein. Fr. Fichter und E. Krummenacher¹⁾ haben vor kurzem überzeugend dargetan, daß mehr Gründe dafür sprechen, diesen Prozeß als einen Oxydationsvorgang, denn als einen reinen Ionenvorgang anzusehen, wie es Crum Brown und Walker tun. Nun habe ich vor kurzem gezeigt, daß die Oxydation von Pyrogallol, Oxy-hydrochinon, Hydrosulfit — von ganz bestimmten Konzentrationen abgesehen — in einer Lösung von Kalilauge erheblich rascher erfolgt als in einer solchen von Natronlauge, daß also die Eigenart des Alkalis den Oxydationsvorgang spezifisch beeinflusst. Die Tatsache, daß auch die anodische elektrolytische Zersetzung der Citraconsäure und anderer Säuren *ceteris paribus* mit besserer Ausbeute in der Lösung eines alkalischen Kalium- als eines Natrium-Salzes zu einem Kohlenwasserstoff führt, scheint mir auch für die Fichtersche Auffassung dieser Kohlenwasserstoff-Bildung als Oxydationsvorgang zu sprechen. Weitere Versuche über diese Frage sind im Gang.

¹⁾ Helvetica Chimica Acta 1, 146 ff.