

## Werk

**Label:** Rezension

**Ort:** Braunschweig

**Jahr:** 1896

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110\\_0011](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011) | LOG\_0405

## Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

Dieser Wechsel der Entladungsform bedingt auch eine Aenderung der übergeführten Elektrizitätsmengen, und Messungen mit der Laneschen Flasche ergaben in der That, dass im Lichte, bei Glimmentladung, weniger Elektrizität durch die Luftstrecke übertragen wurde. Auch die im Lichte höhere Potentialdifferenz der Elektroden konnte durch ein kleines Korkkugelpendel direct nachgewiesen werden. Diese geringere Ueberführung der Elektrizität ist aber sehr wahrscheinlich vom Lichte unabhängig und nur eine Folge der veränderten Entladungsform. Denn wählt man als Anode eine feine Spitze, so dass schon im Dunklen Glimmentladung auftritt, dann zeigt sich kein Unterschied im Widerstand der Luftstrecke, mag die Kathode beleuchtet sein oder nicht.

**Victor Rothmund:** Ueber den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. 1896, S. 25.)

Ueber den Einfluss des Druckes auf chemische Reactionen lagen bisher nur wenig Untersuchungen vor, deren nicht gut übereinstimmende Ergebnisse zu ziemlich verschiedenen Erklärungsversuchen Veranlassung gegeben. Verf. hat im Stockholmer physikalischen Institut einen Beitrag zur Klärung dieser Frage zu liefern gesucht, indem er zunächst die schon von Anderen angestellte Untersuchung der Einwirkung des Druckes auf die Inversion des Zuckers (vgl. Rdsch. VII, 231) bis zu einem Grade fortsetzte, dass sich die Geschwindigkeitsconstante und deren Beeinflussung durch den Druck berechnen liess; dann aber hat er auch eine andere Reaction in dieser Richtung näher untersucht und ihre Beeinflussung durch den Druck zahlenmässig festzustellen gesucht.

Die Inversion des Zuckers wurde unter dem Einflusse von normaler Chlorwasserstoffsäure in weiten Glasröhren bei constanter Temperatur unter Drucken von 250 und 500 Atmosphären und daneben in Controlversuchen bei 1 Atm. beobachtet. Hierbei konnte deutlich nachgewiesen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung des Druckes vermindert wird, und zwar um etwa 1 Proc. für 100 Atmosphären Drucksteigerung.

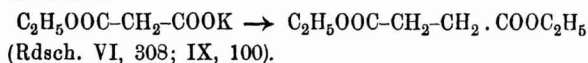
Wenn nun, wie die früher zu einem ähnlichen Resultat gekommenen Beobachter annahmen, die Verlangsamung der Reaction einer Verminderung der Stärke der Säure zugeschrieben werden soll, dann muss dieselbe Erscheinung bei allen Reactionen sich zeigen, welche durch Säuren katalytisch beschleunigt werden. Dieses Resultat prüfte Herr Rothmund an der Katalyse von Estern; 5procentige Lösung von Methylacetat wurde in normaler Salzsäure unter einem Drucke von 500 Atm. und eine ebenso starke Lösung von Aethylacetat unter verschiedenen Drucken (100, 200, 300, 400 und 500 Atm.) bei einer Temperatur von 14° untersucht und dabei gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Druck sehr bedeutend erhöht wurde.

Diese in den beiden untersuchten Fällen in entgegengesetztem Sinne hervortretende Wirkung des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit machte sich nicht geltend bei der Beschleunigung der katalytischen Wirkungen der Säure durch Neutralsalze, und war ebenso unabhängig von der Concentration. Die Wirkung beruht also wenigstens nicht allein auf dieser Einwirkung des Druckes auf den Dissoziationsgrad der Säure. Sie kann aber auch nicht gut auf einer Beeinflussung des Reaktionsvorganges an sich durch den Druck beruhen; vielmehr glaubt Verf. eine Hypothese von Arrhenius heranziehen zu sollen, nach welcher in den Zuckerlösungen ein Gleichgewichtszustand zwischen „activen“ und „inactiven“ Theilen existirt, und dieser Gleichgewichtszustand werde nach einer von Planck theoretisch entwickelten Formel beeinflusst.

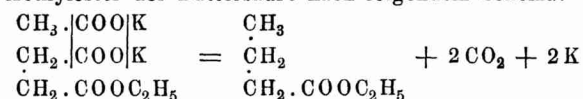
Das Ergebniss der Untersuchung geht also dahin, dass erhöhter Druck einen beschleunigenden, oder verzögernden Einfluss ausüben kann; bei der Inversion des Zuckers hatte der Druck von 500 Atm. eine Abnahme um 5 Proc., bei der Verseifung von Methyl- und Aethylacetat eine Zunahme um 20 Proc. zur Folge; bei Zusatz von KCl oder bei Aenderung der Concentration der Säure oder des Esters war die Einwirkung des Druckes nicht merklich verschieden. Die Annahme, dass der Druck die Stärke der Säure ändere, wird also durch diese Beobachtungen widerlegt.

**W. v. Miller und H. Hofer:** Synthese von Monocarbonsäuren der Fettreihe auf elektrochemischem Wege. (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1895, XXVIII. Jahrg., S. 2427.)

Synthesen von Kohlenstoffverbindungen mit Hilfe elektrolytischer Vorgänge sind nur wenige bekannt. Den älteren Versuchen von Kolbe, der 1819 Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe durch Elektrolyse fettsaurer Salze herstellte, und den Versuchen von Wurtz, der 1855 diese Methode auf Mischungen zweier fettsaurer Salze anwendete, schloss sich 1891 die elegante Synthese der Dicarbonsäuren von Crum Brown und Walker an. Indem sie die Salze von sauren Estern derselben der Elektrolyse unterwarfen, erhielten sie die neutralen Ester höherer Homologen der gleichen Reihe, z. B. aus äthylmalonsaurem Kalium den Diäthylester der Bernsteinsäure



Die Herren W. v. Miller und Hofer haben nun die Salze von sauren Estern der Dicarbonsäuren gemengt mit Salzen der Fettsäuren der Elektrolyse unterworfen und so eine neue Darstellungsmethode der Ester höherer Fettsäuren durch Elektrosynthese aufgefunden. Es geben z. B. äthylbernsteinsaures und essigsäures Kalium den Äthylester der Buttersäure nach folgendem Schema:



indem auch hier, wie bei der Synthese von Crum Brown und Walker, die eine Carboxylgruppe der Bernsteinsäure durch die Veresterung elektrolytisch vollkommen unwirksam wird.

Die Versuchsanordnung war eine derartige, dass beide Pole durch ein Diaphragma getrennt wurden, um die verseifende Wirkung des Kaliumhydroxyds, das am negativen Pol zur Abscheidung kommen musste, auf den am positiven Pol entstehenden Ester hintanzuhalten. In den positiven Polraum kam das Gemisch der beiden Kaliumsalze, in den negativen Polraum eine Potaschelösung, welche nur den Zweck hat, den Strom zu leiten, und durch Einleiten von Kohlensäure in gleicher Zusammensetzung erhalten wurde.

Aus dem Kaliumsalz des Bernsteinsäuremonoäthylesters und essigsäurem Kalium wurde auf diese Weise, wie erwähnt, Buttersäureäthylester mit einer Ausbeute bis zu 69 Proc. erhalten, neben Adipinsäureester, der aus der Bernsteinsäure allein entsteht (Rdsch. VI, 308). Ersetzt man das essigsäure Kalium durch propion-, butter- oder isobuttersäures Salz, so erhält man die Ester der Valerian-, Capron- und Isobutyllessigsäure. Die Capronsäure besonders entsteht in solcher Menge, dass die Methode zur Darstellung derselben Anwendung finden kann.

In anderer Weise lässt sich die Synthese variiren, wenn man die Bernsteinsäure durch die Kaliumsalze der Monoester verschiedener Dicarbonsäuren ersetzt. So gab das Kaliumsalz des Malonsäuremonoäthylesters nach einander mit essigsäurem, propion- und buttersäurem Kali die Ester der Propion-, Butter- und Valeriansäure.