

Werk

Titel: Ueber die Elektrolyse organischer Körper

Autor: Biehringer, J.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1896

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011 | LOG_0864

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem
Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung

der Professoren Dr. J. Bernstein, Dr. W. Ebstein, Dr. A. v. Koenen,
Dr. Victor Meyer, Dr. B. Schwalbe und anderer Gelehrten

Durch alle Buchhand-
lungen und Postanstalten
zu beziehen.

herausgegeben von

Wöchentlich eine Nummer.
Preis vierteljährlich
4 Mark.

Dr. W. Sklarek.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

XI. Jahrg.

Braunschweig, 5. December 1896.

Nr. 49.

Ueber die Elektrolyse organischer Körper.

Von Dr. Joachim Biehringer,
Privatdocent in Braunschweig.

Die Elektrolyse der chemischen Verbindungen, d. h. die Veränderungen, welche die Molekeln derselben beim Durchtritt des elektrischen Stromes erfahren, ist durch die gewaltige Entwicklung der Elektrotechnik, insonderheit durch die grosse Verbilligung der elektrischen Kraft infolge der Einführung der Dynamomaschine, in den Vordergrund des Interesses getreten und hat auf dem Gebiete der unorganischen Chemie bereits erhebliche Erfolge zu verzeichnen.

Die Vorgänge bei der Elektrolyse unorganischer Körper sind meist einfacher Natur. Die freien Ionen scheiden sich je nach ihrer Natur entweder als solche ab, oder sie gehen secundäre Reactionen mit dem Lösungsmittel ein. Ein Beispiel für die erste Art ist das Verhalten der Salzsäure, eines der zweiten Art dasjenige der Schwefelsäure, welche bekanntlich Wasserstoff und Sauerstoff liefert, oder dasjenige des schwefelsauren Natrons, welches neben Wasserstoff und Sauerstoff Natriumhydroxyd und freie Schwefelsäure giebt. Wenn dabei auch die Versuchsbedingungen, d. h. die Concentration der Lösung, das Dissociationsvermögen des Lösungsmittels, die Spannung und Dichte des Stromes, besonders auch die Temperaturverhältnisse auf den Verlauf des Versuches, namentlich auf die stets vorhandenen Nebenreactionen grossen Einfluss üben, so ist doch trotz alledem bei unorganischen Körpern das Ergebniss der Elektrolyse im allgemeinen mit Bestimmtheit vorauszusehen.

Aus diesem Grunde haben sich auch unsere Kenntnisse von dem Verhalten unorganischer Körper seit den Zeiten Ritters und Davys stetig erweitert; Versuch reiht sich folgerichtig an Versuch, Thatsache schliesst sich an Thatsache an.

Auch in der Technik wurden die gemachten Entdeckungen und Erfahrungen schon frühzeitig verwertet. Die Beobachtungen Brugnatellis und Becquerels führten 1838 Jacobi in St. Petersburg und einige Monate später Spencer in Liverpool zur Erfindung der Galvanoplastik. Die alte, schon von Zosimos im vierten Jahrhundert nach Christus

berichtete Thatsache, dass eiserne Schwerter durch Eintauchen in cyprischen (Kupfer-) Vitriol verkupfert würden, und die von Paracelsus mitgetheilte Beobachtung, dass Eisen durch die (kupferhaltigen) Wässer der Bergwerke von Schmöllnitz (Ungarn) in Kupfer umgewandelt werde, führte weiter zur Ausbildung der Galvanostegie, in der besonders Christofle in Paris bahnbrechend vorgegangen ist. Die Verwendung der Dynamomaschine an Stelle galvanischer Batterien zur Erzeugung elektrischer Ströme ermöglichte es, die Erze nach dem schon 1836 von Becquerel gemachten Vorschlage auf elektrolytischem Wege zu verarbeiten. Die Elektrometallurgie hat in wenigen Jahren eine ungeahnte Blüthe erreicht. Elektrolytische Methoden sind bei der Darstellung des Kupfers, des Goldes, Kaliums, Natriums in erfolgreichen Wettbewerb mit den älteren Methoden getreten und finden Anwendung bei der Gewinnung des Zinks (in Duisburg) und Bleies, des reinen Chroms, Mangans und ihrer Legirungen. Zwei Metalle, Aluminium und Magnesium, sind uns auf diesem Wege überhaupt erst zugänglich geworden. Das Kilogramm Magnesium kostet heute den 12. Theil des Preises vor 15 Jahren; das Kilogramm Aluminium, das vor 60 Jahren, zur Zeit seiner Entdeckung durch Wöhler, auf etwa 17000 Mk. zu stehen gekommen wäre, wird heute von der Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft in Neuhausen am Rheinfluss für etwa 3 Mk. geliefert.

Auch in der chemischen Grossindustrie, der technischen Darstellung von Aetzkali, Potasche, Chlorkalk, chlorsaurem Kali haben sich elektrolytische Verfahren rasch eingebürgert. Elektrolytischer Sauerstoff findet Anwendung bei der Oxydation des mangansauren Kalis zu übermangansaurem Salz. Endlich kommt dazu noch die Herstellung des Ozons, der überschwefelsauren Salze, des Carborunds durch Acheson und des schon 1862 von Wöhler entdeckten Calciumcarbids, das mit Wasser Acetylen, mit feuchtem Stickstoff Cyanid giebt, durch Wilson.

Weit weniger erfolgreich sind bisher die Bemühungen gewesen, auch elektrolytischen Methoden in der organischen Chemie Eingang zu verschaffen¹⁾. Die

¹⁾ Eine kurze systematische Zusammenstellung der bisher gewonnenen thatsächlichen Ergebnisse auf dem Ge-

geringe Zahl der den Strom leitenden Körper, die vielen Nebenreactionen und secundären Prozesse, welche in den Zersetzungszellen auftreten und durch den oft nicht zu umgehenden Zusatz von leitenden Mitteln noch vermehrt werden, die geringe Zahl allgemeiner Gesichtspunkte, welche sich aus den bisherigen Versuchen ergeben hat, lassen die Erfolge der Elektrolyse auf diesem Gebiete noch recht gering erscheinen.

Zwar hat es auch hier nicht an Versuchen gefehlt, elektrolytische Prozesse in den Fabrikbetrieb einzuführen oder für denselben nutzbar zu machen. Herr Goppelsröder schlug zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, z. B. Anilinschwarz aus Anilin etc. mit Hilfe von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff vor; dieselben fanden indessen keinen Eingang in die Technik. Die chemische Fabrik auf Actien vorm. Schering in Berlin bringt schon seit längerer Zeit Jodoform in den Handel, das durch Elektrolyse einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung von Jodkalium erhalten wurde, und erzeugt seit einigen Jahren Chloroform, Bromoform, ferner Chloral und Aristol, ein zu Arzneizwecken dienendes Dijodderivat des Di-Thymols, auf ähnlichem Wege. Der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler in Frankfurt a. M. ist die Ueberführung von gelbem in rothes Blutlaugensalz durch elektrolytischen Sauerstoff patentirt worden. Die Farbenfabriken, vorm. Bayer & Co., bedienen sich zur Herstellung gewisser Ausgangskörper und Endproducte der Farbenfabrikation elektrolytischer Methoden, so bei der später noch eingehender zu besprechenden Reduction von Nitrokörpern, bei der Darstellung der Alizarincyanine (Pentaoxyanthrachinone) aus Anthrachinon selbst und seinen niedriger hydroxylierten Derivaten, Alizarin, Purpurin u. s. w. durch elektrolytischen Sauerstoff. Ferner hat Herr A. Voigt nach einem noch nicht näher beschriebenen Verfahren Rosanilin, Safranin, Chrysanilin, p-Leukanilin auf elektrolytischem Wege dargestellt. Dazu kommen endlich noch die neuen Versuche von Herrn Fölsing über die Klärung von Farbholtzextracten und das Verfahren der Herren Schollmeyer und Dammeyer über die elektrolytische Reinigung von Zuckersäften. Doch sind dies alles nur vereinzelte Versuche, welche in starkem Gegensatz zu der Fruchtbarkeit stehen, wie sie uns sonst in allen Zweigen der organischen Chemie entgegentritt.

Die erste praktische Anwendung des elektrischen Stromes auf dem Gebiete der organischen Chemie machte, wie ich einem Aufsätze vor Herrn Walden

biete der Elektrolyse organischer Körper hat Herr W. Löb in der Zeitschrift für Elektrochemie, II. Jahrgang 1895/96, S. 293 ff. gegeben unter dem Titel: Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen. Der Aufsatz, welcher die bezügliche Literatur nach Körpergruppen geordnet umfasst und hier bei jeder der angeführten Verbindungen die bislang gemachten Beobachtungen sammt Literaturnachweisen mittheilt, ist auch für sich als Theil des Sammelwerkes „Encyklopädie der Elektrochemie“ (Halle, Knapp) erschienen.

entnehme, der englische Arzt Letheby. Derselbe hatte bei Vergiftungsfällen mit Nitrobenzol (Mirbanöl) die Umwandlung desselben im Organismus zu Anilin beobachtet und wies letzteres nach, indem er durch die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung den elektrischen Strom leitete, wobei Blaufärbung auftrat.

Was das Verhalten der organischen Körper bei der Elektrolyse anlangt, so ist dabei zu beachten, dass dieselben mit Ausnahme der Säuren und ihrer Salze den Strom schlecht oder nicht leiten und daher meist des Zusatzes von Mineralsäuren und Salzen zur Erhöhung der Leitfähigkeit bedürfen. Dadurch tritt aber eine Verwickelung der Vorgänge insofern ein, als die Ionen des zugesetzten Leitungsmittels, bzw. ihre Umwandlungsproducte, mit den organischen Körpern in Reaction treten und so eine Reihe mehr oder minder weitgehender Umwandlungen derselben erzeugen. Ausserdem üben auch hier an sich vielleicht höchst geringfügige Verschiedenheiten in der Concentration der Lösungen, den Eigenschaften des Stromes, der Temperatur und endlich des Elektrodenmaterials einen hervorragenden Einfluss aus, wodurch sich auch die häufig von einander abweichenden Ergebnisse verschiedener Forscher erklären.

Als leitende Zusätze werden Säuren oder Salze gegeben. Sauerstoffsäuren und ihre Salze entwickeln bei der Elektrolyse Sauerstoff an der positiven Elektrode (der Anode oder Eintrittsstelle des Stromes, Oxide), Wasserstoff an der negativen Elektrode (der Kathode oder Austrittsstelle, Hydrode), theils direct, theils infolge von Umsetzungen mit dem Lösungsmittel. Wir werden also in der Zersetzungszelle bzw. in den beiden durch eine Scheidewand (Diaphragma) getrennten Abtheilungen derselben sowohl Oxydations- wie Reductionserscheinungen zu gewärtigen haben.

Oxydationserscheinungen. Zu diesen gehört z. B. die Ueberführung von Cyankalium in cyansaures Kalium an der Anode, die Umwandlung von Ferrocyanid je nach den Umständen in Ferricyanid oder Berliner Blau. Ebenso wird bei der Elektrolyse der leicht oxydirbaren Alkohole der Sauerstoff zum grossen Theil verschluckt, während der Wasserstoff entweicht. Die Oxydation ist eine allmähliche und führt durch eine Reihe von Zwischenstufen schliesslich zur Kohlensäure. Die Zwischenkörper lassen sich fassen, wenn sie den Strom nicht leiten, wie die Ester, oder unlöslich sind und sich dadurch der Wirkung desselben entziehen. Zur Isolirung der übrigen haben die Herren W. v. Miller und Hofer einen Apparat construirt, welcher einen beständigen Zu- und Abfluss der zu elektrolysirenden Flüssigkeit in der Zersetzungszelle gestattet und dadurch die gebildeten Producte rasch wieder aus dem Bereiche des Stromes entfernt, ehe sie weitere Veränderungen erleiden. Die entstehenden Producte sind in dem Falle Aldehyde und Säuren bzw. die Verbindungen derselben mit unverändertem Alkohol, Acetale und Ester. So giebt Holzgeist bei der Elektrolyse Methylal und Ameisensäuremethylester, Weingeist Acetaldehyd

und Essigsäureäthylester; Glycol, der Alkohol des Aethylens, liefert nach Renard Glycolsäure, Ameisensäure und Trioxymethylen, ein Polymeres des Ameisenaldehyds. Aus Glycerin bildet sich Glycerinaldehyd und -säure, Ameisen- und Essigsäure.

Bei den aromatischen Körpern steht die grosse Beständigkeit des Benzolkerns einer tiefergreifenden Zersetzung entgegen, so dass die Einwirkung des Sauerstoffs insgesamt nur die Substituenten betrifft. Benzol giebt nach den Herren Gattermann und Friedrichs Hydrochinon, letzteres nach Herrn L. Liebmann Chinhydron, das Zwischenproduct der Oxydation von Hydrochinon zu Chinon, neben wenig Chinon. Anthrachinon liefert nach Herrn Goppelsröder in alkalischer Lösung Alizarin; aus den niedriger hydroxylierten Anthrachinonabkömmlingen entstehen die höher hydroxylierten Alizarincyanine. Vom Phenol wird weiter unten die Rede sein.

Ein interessanter Versuch über die elektrolytische Oxydation von p-Nitrotoluol, den Herr Elbs ausführte, lehrt, dass dieses leicht zu p-Nitrobenzylalkohol, aber nicht weiter oxydiert werden kann, während bekanntlich alle gebräuchlichen Oxydationsmittel p-Nitrotoluol leicht in p-Nitrobenzoesäure überführen.

Reductionserscheinungen. In einer Reihe anderer Fälle, in denen sauerstoffreiche Körper der Elektrolyse unterworfen werden, übt der an der Kathode entwickelte Wasserstoff reducirende Wirkungen auf dieselben aus. So giebt Oxalsäure Glycolsäure und Ameisensäure, so tritt bei der Elektrolyse der Benzoesäure öfters Geruch nach Bittermandelöl auf. Ersetzt man im Groveelement, das bekanntlich eine Platinelektrode in concentrirter Salpetersäure und eine Zinkelektrode in verdünnter Schwefelsäure enthält, die Salpetersäure durch Essigsäure, so wird diese in Alkohol übergeführt.

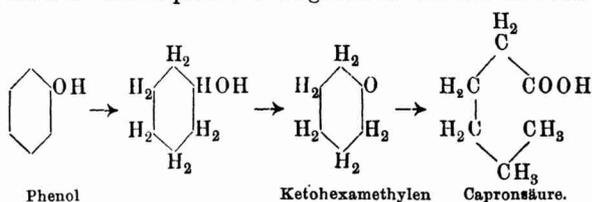
Ungesättigte fette Säuren gehen durch Anlagerung von Wasserstoff langsam in gesättigte Säuren über. So erhält Kekulé aus Fumar- und Maleinsäure Bernsteinsäure. In ungesättigten aromatischen Säuren hingegen wird, wie dies Herrn Gattermanns Versuche mit der Zimmtsäure lehren, die doppelte Bindung nicht gelöst.

Reduction in Verbindung mit Condensation zeigt das Bittermandelöl, das nach Herrn Kauffmann in Hydrobenzoin übergeht.

Versuche über die elektrolytische Reduction ringförmig constituirter Körper hat Herr Ahrens angestellt. Pyridin, C_5H_5N , in 10 proc. Schwefelsäure elektrolysirt, bildet fast glatt Piperidin (Hexahydropyridin), Picolin (Methylpiperidin) ebenso Pipecolin. Desgleichen giebt Chinolin, C_9H_7N , ein Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, neben einem dimolecularen und einem trimolecularen Dihydrochinolin, $(C_9H_9N)_2$ und $(C_9H_9N)_3$. Chinaldin (Methylchinolin, C_9H_9N) verhält sich ganz ähnlich. Nitrosopiperidin, $C_5H_{10}N.NO$, giebt unter gleichen Umständen im Kathodenraum neben regenerirtem Piperidin durch einfache Reduction Piperylhydrazin, $C_5H_{10}N.NH_2$, während im Anodenraum unter Condensation zweier Molekeln ein Dipiperidyl, $C_{10}H_{20}N_2$, entstand.

Oxydation und Reduction lassen sich vereinigen durch Anwendung von Wechselströmen mit nicht allzu raschem Wechsel der Pole. Indem an jedem derselben bald Sauerstoff, bald Wasserstoff abgeschieden wird, also Oxydation (Abspaltung von Wasserstoff) und Reduction (Abspaltung von Sauerstoff) beständig mit einander wechseln, werden den der Einwirkung des Stromes unterliegenden Körpern die Elemente des Wassers entzogen. Herr Drechsel gelang es 1881, auf diese Weise carbaminsaures Ammoniak direct in Harnstoff überzuführen. Da im thierischen Organismus sowohl Oxydations- wie Reducionsvorgänge stattfinden und carbaminsaures Ammonium mittelbar aus Kohlensäure und Ammoniak, also zwei Stoffwechselproducten, entsteht, so dürfte diese Synthese der Bildung des Harnstoffes im Körper ziemlich nahe kommen. — Ferner hat Herr Drechsel auf diesem Wege Phenol und Schwefelsäure zu Phenylschwefelsäure vereinigt, eine Synthese, welche ebenfalls einem im thierischen Organismus sich vollziehenden Vorgange entspricht (s. Anmerkung am Schlusse des Artikels). Nebenbei entstanden aus dem Phenol durch einfache Oxydation Hydrochinon und Brenzcatechin und durch Oxydation unter Condensirung zweier Molekeln γ -Diphenol, $HOC_6H_4.C_6H_4.OH$. Ausserdem aber wird hier durch die Wirkung des Wechselstroms der Benzolring gesprengt, wobei verschiedene aliphatische Säuren der Ameisen- und Oxalsäurereihe sich bilden, deren abnehmende Kohlenstoffzahl auf stufenweise fortschreitenden Zerfall der Molekel hindeutet, nämlich Valerian-, Butter-, Bernstein-, Oxal- und Ameisensäure.

Als Muttersubstanz dieser Säuren betrachtet Herr Drechsel das Ketoexamethylen (Hydrophenoketon), welches sich ebenfalls in der elektrolysirten Flüssigkeit findet und aus dem Phenol durch vollständige Hydrirung und nachfolgende Oxydation sich ableiten lässt. Diese gesättigte, ringförmig constituirte Verbindung erleidet nun unter Aufnahme von 2H und O eine Sprengung des Ringes; sie geht zunächst in Capronsäure über, welche dann weiter in die kohlenstoffärmeren Säuren übergeführt wird, wie dies bezügliche mit der Capronsäure angestellte Versuche lehrten.



Am eingehendsten sind die reducirenden Wirkungen des Stromes bei den aromatischen Nitrokörpern untersucht worden. Schon 1882 nahm E. D. Kendall in Brooklyn ein Patent auf die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols (Nitrotoluols) in schwefelsaurer Lösung zu Anilin (Toluidin), wobei er der negativen Elektrode, an welcher sich der Wasserstoff abscheidet, eine vibrirende, auf- und abwärts gehende Bewegung ertheilte, um so eine innigere Mischung zwischen dem Nitrokörper und der Schwefelsäure zu erzielen. 1891 hat Herr Elbs die