

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_0900

Kontakt/Contact

<u>Digizeitschriften e.V.</u> SUB Göttingen Platz der Göttinger Sieben 1 37073 Göttingen

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem Gesammtgebiete 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 Buchhandlungen 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, 19. December 1896.

Nr. 51.

Ueber die Elektrolyse organischer Körper.

Von Dr. Joachim Biehringer,

Privatdocent in Braunschweig.

(Fortsetzung.)

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse hingegen bei denjenigen Substanzen, welche selbst Elektrolyte sind und darum des Zusatzes von Leitmitteln nicht bedürfen, wie die Säuren und Salze und gewisse Metallverbindungen, so die Alkalisalze der Phenole und Merkaptane und andere. Diese zerfallen unter der Einwirkung des Stromes gleich den unorganischen Säuren und Salzen in Wasserstoff oder Metall, das Kation, welches zur Kathode geht, und den übrigen Rest, das Anion, welches zur Anode wandert. So zerfällt z. B. essigsaures Kali in Kalium und den Rest CH₃COO.

Ist das Anion als solches beständig, so wird es sich an der Anode in molecularem Zustande abscheiden. So wird z. B. Blausäure nach Gay-Lussac glatt in Cyan und Wasserstoff gespalten:

$$2 \, \text{HCN} = C_2 \, N_2 + H_2.$$

In ähnlicher Weise geben die Alkalisalze der Merkaptane und Thiophenole nach Herrn Bunge Bisulfüre, indem auch hier zwei Anionen zur Bildung einer Molekel zusammentreten, während sich am negativen Pol das Metall abscheidet, z. B.

$$\begin{array}{l} 2\,C_2\,H_5\,S\,Na \,=\, (C_2\,H_5)_2\,S_2 \,+\, 2\,Na \\ 2\,C_6\,H_5\,S\,Na \,=\, (C_6\,H_5)_2\,S_2 \,+\, 2\,Na. \end{array}$$

Desgleichen erhielt Herr Bunge bei der Elektrolyse der Thioessig- und Thiobenzoësäure die Bisulfüre des Acetyls und Benzoyls nach der Gleichung

$$2 \, \text{CH}_3 \, \text{COSK} = (\text{CH}_3 \, \text{CO})_2 \, \text{S}_2 + 2 \, \text{K}$$

und in letzter Zeit Herr Schall durch Elektrolyse des xanthogensauren Kalis das Aethyldioxysulfocarbonat gemäss dem Schema:

$${}^{2}_{S}{}^{C}_{S}{}^{C}_{S}{}^{H_{5}}_{K} = {}^{C}_{S}{}^{C}_{S}{}^{C}_{2}{}^{H_{5}}{}^{C}_{2}{}^{H_{5}}{}^{O}_{S}{}^{C}_{S} + {}^{2}_{K}.$$

Alle diese Reactionen decken sich mit rein chemischen Vorgängen, insofern als dieselben Verbindungen auch durch Einwirkung von Jod auf die Alkalisalze der Merkaptane und Säuren erhalten werden.

Einen directen Zerfall des Anions weist die Oxalsäure auf, welche an der Anode CO₂ und O, in der Kälte auch CO, an der Kathode Wasserstoff abgiebt. Dieser Eigenschaft verdankt dieselbe ihre grosse, zuerst von Herrn Classen erkannte Bedeutung für die quantitative Analyse auf elektrolytischem Wege. Das Ammonsalz derselben vermag bekanntlich die unlöslichen oder schwerlöslichen oxalsauren Salze vieler Metalle als Doppelsalze zu lösen und kann bei der nachfolgenden Elektrolyse wieder vollständig als Gas entfernt werden, während das Metall sich als fester Ueberzug auf der Kathode abscheidet und direct gewogen wird.

In den meisten Fällen aber geht das Anion, das für sich nicht existenzfähig ist, verschiedene Reactionen secundärer Natur ein, welche der Einwirkung desselben auf das Lösungsmittel oder auf ein zweites Anion ihre Entstehung verdanken, oder endlich durch den elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff hervorgerufen werden. Wir können dieselben unter folgende Gesichtspunkte bringen.

1. Im einfachsten Falle regenerirt das Anion mit dem Lösungsmittel die ursprüngliche Verbindung unter Sauerstoffabgabe (ähnlich wie das Anion SO₄ der Schwefelsäure mit dem Wasser wieder H₂SO₄ und O bildet), z. B. bei der Ameisensäure

$$\frac{\text{HCOO}}{\text{HCOOH}} + \text{H}_2\text{O} = \frac{\text{HCOOH}}{\text{HCOOH}} + \text{O},$$

bei der Essigsäure

$$^{\mathrm{CH_{3}C00}}_{\mathrm{CH_{3}C00}} + \mathrm{H_{2}O} = ^{\mathrm{CH_{3}C00H}}_{\mathrm{CH_{3}C00H}} + 0.$$

Diese Erscheinung findet sich z. B. nach Herrn Bunge bei Phenolkalium; dasselbe zerfällt in Kalium und den Rest C₆ H₅ O, der mit Wasser unter Sauerstoffentwickelung wieder Phenol erzeugt. Auch die daraufhin untersuchten Salze aromatischer Säuren, der Benzoë- und Phtalsäure, dann der Phenylessigsäure, regeneriren einfach an der Anode die freie Säure. Desgleichen mag die bei der Elektrolyse neutraler Salze der Wein- und Brenzweinsäure beobachtete Abscheidung der sauren Salze auf eine Regenerirung der freien Säuren zurückzuführen sein, welche mit noch unverändertem neutralem Salz saures Salz bilden. Dieses scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit aus und entzieht sich damit der Einwirkung des Stromes.

2. Meistens wird jedoch das Säure-Ion weitere Umwandlungen erfahren, welche sich in verschiedener Richtung vollziehen können. In einer Reihe von