

ELEKTROLYSE AF ORGANISKE SYRERS ALKALISALTE. V.

AF

JULIUS PETERSEN

Medens der foreligger en rig Litteratur over Elektrolyse af Saltene af de brintmættede Syrer, er dette saare langt fra at være Tilfældet med de brintfattige Syrers. Foruden *Kékulé's* Elektrolyse af Fumar- og Maleinsyre¹ hører mig bekendt kun *P. Rohland's* Afhandling: Ueber die Vorgänge bei der Elektrolyse fettsauren Alkalisalze und die entstehenden elektrolytischen Produkte² samt nogle Bemærkninger i *Brown og Walker's* Arbejder over Elektrosyntese³ herhen.

Hvad *Rohland's* Arbejder angaar, da har han undersøgt Undecylensyren og Oliesyren. Ved Elektrolyse af disse Syrers Kaliumsalte i vandig Opløsning fik han da ogsaa udskilt nogle Olier, som det imidlertid ikke lykkedes ham at faa noget ud af. Senere Undersøgelser, som bebudes i Afhandlingen, har jeg ikke kunnet finde. Jeg skal senere under de enkelte Syrers Behandling nærmere omtale *Rohland's* Resultater.

Hvad *Brown og Walker* angaar, da gik deres Forsøg ud paa at prøve deres Elektrosyntese paa Kaliumsaltene af Fumar- og Allylmalonsyrens sure Æthylsalt, men uden Held.

Med Undtagelse af Acetylendannelsen ved Elektrolyse af fumar- og maleinsurt Kali (*Kékulé*) foreligger der saaledes ingen virkelige Resultater af Elektrolyse af brintfattige Syrers

¹ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 131⁷⁹. 1864.

² Z. f. Elektr. Bd. 4¹²⁰. 1897.

³ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 274⁶⁵. 1893.

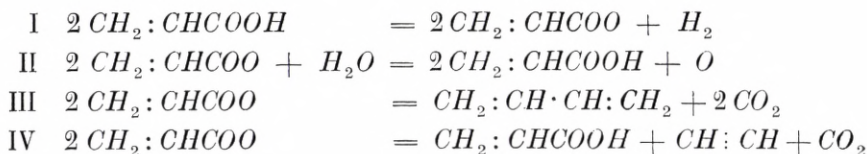
Salte. I det følgende skal jeg derfor gengive Resultaterne af mine Forsøg paa at klare en saadan brintfattig Syrerækkes Forhold i nævnte Henseende, idet jeg af nærliggende Grunde har været nødt til at holde mig til nogle enkelte Led af Rækken.

Akrylsyrerækken.

Akrylsyre.

Den til Elektrolysen anvendte Akrylsyre blev fremstillet efter den af *Riiber Schetelig*¹ angivne Metode ved Ophedning i Oliebad til 180° af β -Klorpropionsyre med lidt mere end den ækvivalente Mængde Natriumakrylat. Den første Trediedel af Akrylsyre, der herved destillerede over, var farvet og indeholdt betydelige Mængder af Klor; Resten var derimod farveløs og indeholdt ikke det mindste Spor af Klor. Den blev paa ny destilleret ved alm. Tryk og gik herved over imellem 125° og 147°; Fraktionen 125°—140° udgjorde 10 g, Fraktionen 140°—147° derimod 20 g. Denne sidste havde Smeltepunktet 8°, medens *Riiber* og *Schetelig* angiver den rene, vandfri Syres Smeltepunkt til 13°. Da begge Fraktioner imidlertid sikkert kun har indeholdt lidt Vand som Urenhed, anvendtes de begge til Elektrolysen. Tilbage i Fraktionskolben blev 10—15 g Akrylsyre, der havde polymeriseret sig under Destillationen.

I Analogi med Forholdene ved de fede Syrers Elektrolyse kunde man eventuelt vente følgende Omsætninger:



Leder man de ved Elektrolyse af en eller anden Opløsning (sur, neutral eller basisk) af Natriumakrylat udviklede Luft-

¹ Z. f. phys. Ch. 48₃₄₅. 1904.

arter igennem en Opløsning af Kuproklorid i Ammoniak, viser Acetylenets Tilstedeværelse sig straks; Omsætning IV finder altsaa Sted.

At Omsætning II finder Sted i rigelig Maalestok viser nedenstaaende Luftanalyser af de ved Elektrolyse af en 10 Procents Opløsning af Natriumakrylat udviklede Luftarter. De tre Prøver er tagne med $\frac{1}{2}$ Times Mellemrum; Opløsningen var svagt sur, og der elektrolyseredes med en Strømstyrke af 1 Ampère.

	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 3
Acetylen	1.45	1.55	1.65
Ilt	29.15	29.30	29.20
Brint	69.40	69.15	69.15

Heraf fremgaar allerede, at Elektrolysen af Natriumakrylat i sur, vandig Opløsning (den indeholdt ca. 1,3 Procent fri Akrylsyre til at begynde med) hovedsagelig foregaar efter I og II, idet dog tillige Omsætning IV finder Sted i mindre Maalestok.

At der imidlertid ogsaa maatte ventes forskellige Ilttingsprodukter (foruden Kulsyre som ikke lader sig kontrollere), var paa Forhaand givet, og det viste sig da ogsaa, at der i de udviklede Luftarter fandtes lidt Kulilte. En Luftanalyse, hvor der toges Hensyn hertil, gav f. Eks.:

Acetylen:	1.90
Ilt:	28.25
Kulilte:	0.80
Brint:	69.05

Da mit Forraad af Akrylsyre ikke godt tillod mig at lave mange forskellige Opløsninger til selvstændige Elektrolyser til Luftanalyse, foretog jeg en længere Elektrolyse (ialt 18 Timer) af samme Opløsning og udtog med 2 à 3 Timers Mellemrum Prøver af de udviklede Luftarter til Analyse. I Løbet af Elektrolysen forbrugtes den frie Syre, saa Opløsningen blev mindre og mindre sur og endte med at være svagt basisk.

Luftanalyserne er udførte saaledes, at efter Absorptionen af Kulsyre er Acetylenet bestemt ved Absorption i rygende Svovlsyre, derpaa Ilt ved Absorption i hydrosvovlsyrligt Natron, og endelig er Kulilte absorberet i Kuproklorid i Saltsyre; Resten er regnet for Brint.

Tiden fra Elektrolysens Begyndelse til Prøvetagningen:
 1¹/₂ 4¹/₂ 7¹/₂ 10¹/₂ 12 15 18 Timer.

Tabel A:

Acetylen	1.90	2.65	3.45	4.15	6.60	7.20	7.75
Ilt	28.25	26.85	25.60	20.15	16.30	13.35	10.95
Kulilte	0.80	1.00	1.15	1.50	1.65	1.90	1.90
Brint	69.05	69.50	69.80	74.20	75.45	77.55	79.40
eller omregnet							

Tabel B:

Brint = 100							
Acetylen	2.75	3.80	4.95	5.60	8.75	9.30	9.75
Ilt	40.90	38.65	36.70	27.15	21.60	17.20	13.80
Kulilte	1.15	1.45	1.65	2.00	2.20	2.45	2.45

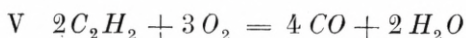
Acetylenmængden stiger saaledes kendeligt med aftagende Mængde af fri Syre; ligesaa Kuliltemængden, der jo vel nok er opstaaet ved Iltning af Acetylen.

Som en lille Kontrolprøve udførtes en Luftanalyse i de Luftarter, der udvikledes efter at den her omtalte Opløsning atter var gjort tydelig sur med Akrylsyre. Den ved den nu fortsatte Elektrolyse udtagne Prøve gav kun 4.25 Acetylen (Brint = 100) i Overensstemmelse med Hovedforsøgets Resultater.

Paa den anden Side viste det sig i et særligt Forsøg, at Tilsætningen af en større Mængde Natriumkarbonat til Opløsningen af Natriumakrylat bevirkede Udslag i samme Retning som fri Akrylsyre. Størst Udbytte af Acetylen faas altsaa, naar Opløsningen saa nær som muligt er neutral.

I efterfølgende Tabel gives en Oversigt over den relative Betydning af de forskellige Processer under Elektrolysens

Gang under visse Forudsætninger. Vi vil saaledes antage, at Kulilten skyldes Omsætningen:



I saa Tilfælde ses det, at 4 Rf. Kulilte er opstaaet af 2 Rf. Acetylen ved Forbrug af 3 Rf. Ilt. Disse 2 Rf. Acetylen svarer igen til 2 Rf. Brint (Omsætning I og IV), ligesom de 3 Rf. Ilt svarer til 6 Rf. Brint (Omsætning I og II). Hvis vi altsaa fra Brintmængden i Tabel B (Brint = 100) trækker Rumfanget af den udviklede Acetylen (C_2H_2) i Henhold til I og IV, samt et dobbelt saa stort Rumfang som den udviklede Kulilte ($2 CO$, nemlig $\frac{1}{2}$ Rf. svarende til den Acetylenmængde, der er bleven iltet, og $1\frac{1}{2}$ Rf. svarende til den derved forbrugte Iltmængde i Henhold til Omsætning V) og endelig det dobbelte af den udviklede Mængde Ilt ($2 O_2$), faas ligefrem den Brintmængde til Rest, som angiver Størrelsen af andre Iltninger af ikke nærmere bekendt Art udtrykt som Procent af den anvendte Elektricitetsmængde.

Rubrikken: Iltforbrug til andre Iltninger er altsaa beregnet som $100 \div C_2H_2 \div 2 CO \div 2 O_2$.

Paa lignende Maade er Vandsønderdeling : $100 \div C_2H_2 \div \frac{1}{2} CO$ (idet foruden den udviklede Mængde Acetylen ogsaa den til Kulilte dannelsen medgaaede Acetylenmængde (V) maa tages i Betragtning).

Vandsønderdeling :	96.65	95.45	94.20	93.40	90.15	89.45	89.00
Iltudvikling :	81.80	77.30	73.40	54.30	43.20	34.40	27.60
Iltforbrug til Kulilte:	1.75	2.20	2.50	3.00	3.30	3.70	3.70
do. til andre Iltn.:	13.15	16.00	18.35	36.10	43.65	51.40	57.75
Acetylendannelse:	3.35	4.55	5.80	6.60	9.85	10.55	11.00
Acetylenudvikling:	2.75	3.80	4.95	5.60	8.75	9.30	9.75

Skønt de absolute Værdier af ovenstaaende Tal ikke er særlig paalidelige for flere Kolonnens Vedkommende (Kulilte dannelsen efter V er usikker og Acetylenet indeholder, som det i det følgende vil blive vist, lidt Æthylen), giver det sam-

lede Indtryk dog et ret paalideligt Billede af Elektrolysens Gang.

Hovedmængden af Strømmen medgaar til Vandsønderdeling, medens selv i gunstigste Tilfælde næppe 10 Procent giver det egentlige Udbytte i Form af Acetylen. Af den ved Vandsønderdelingen dannede Ilt forbruges saa igen vekslende Mængder til forskellige Iltninger, medens Resten udvikles. De samlede Iltninger udgør i første Forsøg kun 14.90 Procent, i de sidste er de derimod stegne til 61.45 Procent, idet saa samtidig Mængden af udviklet Ilt falder fra 81.80 Procent til 27.60 Procent.

For nu at prøve om de udviklede Luftarter ved Siden af Acetylen indeholdt nogen anden Kulbrinte, der eventuelt kunde være Divinyl (Omsætning III), foretoges nye Luftanalyser paa den Maade, at Acetylenet først absorberedes i Kuproklorid i Ammoniak (hvorved ogsaa Kulilten og det meste af Ilten, men derimod ikke eventuelt tilstedeværende Divinyl¹, absorberedes) og derefter prøvedes, om der ved Absorption i rygende Svovlsyre fremkom nogen Rumfangsformindskelse, da denne i saa Tilfælde maatte regnes den søgte Kulbrinte (eventuelt Divinyl) til Gode.

Det viste sig nu virkelig, at der paa denne Maade kunde eftervises en umættet Kulbrinte, hvis Mængde i Forhold til Brinten i Regelen omtrent var 1:100. Til Bestemmelse af denne Kulbrintes Sammensætning foretoges en ny Elektrolyse under følgende nærmere Omstændigheder.

Elektrolysen udførtes i et Reagensglas paa ca. 100 cm³ med to Platinelektroder paa ca. 10 cm² hver. Elektrolyten bestod af 75 cm³ 10 Procents Opløsning af Natriumakrylat, og den holdtes saa vidt muligt svagt sur under hele Elektrolysen; der afkøledes med rindende Vand. De udviklede Luftarter lededes først igennem to Absorptionsapparater med Kuproklorid i Ammoniak for at fjerne al Acetylen og derpaa

¹ E. Caventou: Ann. der Ch. und Pharm. Bd. 127³⁴⁸. 1863.

igennem to smaa Vaskeflasker med hydroxylaminholdig, ammoniakalsk Kuprokloridopløsning¹, idet disse benyttedes til at sikre sig, at intet Acetylen slap videre til de næste Absorptionsapparater. Saa snart nemlig den første af disse Vaskeflasker viste mindste Reaktion paa Acetylen (Opløsningen farvedes rødlig), afbrødes Forsøget, og nye Absorptionsapparater med friske Opløsninger indskødes i Stedet for de gamle. De for Acetylen saaledes fuldstændig befriede Luftarter lededes først igennem en Vaskeflaske med fortyndet Svovlsyre for at tilbageholde Ammoniakken og derpaa i Brom.

Der forbrugtes 22 g Akrylsyre og anvendtes dertil 124 Ampèretimer, største Delen af Tiden med 1 Ampère's Strømstyrke, en kortere Tid var Strømstyrken 2 Ampère.

Efter Elektrolysens Slutning behandlede Bromet fra Absorptionsflasken med fortyndet Natriumhydroxydopløsning, indtil det frie Brom var omdannet. Herved udskiltes da en ringe Mængde — kun lidt mere end 1 cm³ — af en vægtfyldig, farveløs Vædske, som efter Vaskning med Vand og paafølgende Afvanding viste et Kogepunkt, der laa i Nærheden af 130°.

Der foretoges nu en Brombestemmelse ved Ophedning med Marmorkalk, Opløsning i Salpetersyre og Titrering af Bromidet med Sølvnitrat.

Fundet Beregnet for $C_2H_4Br_2$

Br: 84.5% 85.1%

0.3715 g Bromid forbrugte 39.3 cm³ $\frac{n}{10}$ Sølvnitratopløsning.

Denne besværlige og omstændelige Elektrolyse førte altsaa til det negative Resultat, at Divinyl ikke dannes, at med andre Ord Omsætning III ikke finder Sted. At der derimod fandtes en lille Smule Æthylen er i og for sig let at forklare, idet det nemlig kan være opstaaet enten som Brintnings-

¹ Illosva: Ber. d. d. chem. Ges. 32₂₆₉₇. 1899.

produkt af Acetylen eller som Elektrolyseprodukt af Propionsyre, der da atter skulde være dannet ved Brintning af Akrylsyre.

Ligesom ved de fleste andre Elektrolyser af vandige Opløsninger af organiske Syrers Alkalisalte, saaledes har jeg ogsaa her ved at afdestillere lidt af Elektrolyten efter endt Elektrolyse kunnet eftervise et Aldehyd. Forklaringen paa Dannelsen af et Aldehyd i dette Tilfælde kan enten være den, at det skyldes Iltning af lidt Æthylen (sammenlign hermed Forholdet ved Ravsyrens Elektrolyse¹) eller ved Acetylenets Optagelse af Vand.

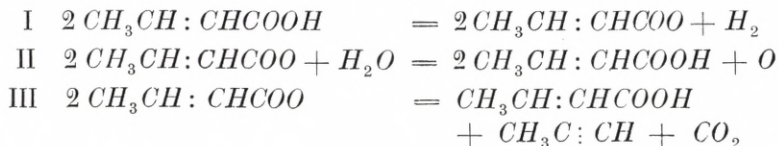
Ligningerne I, II og IV giver altsaa i alt væsentligt Udtryk for Elektrolysen af en vandig Opløsning af Natriumakrylat. —

Krotonsyre.

Den til Undersøgelsen anvendte Syre var Kahlbaums Præparat; den viste Smeltepunktet 71.2°, medens det almindeligvis angives til 72°.

Efter at det havde vist sig, at de ved Elektrolyse af en Opløsning af Kaliumkrotonat udviklede Luftarter indeholdt en Luftart, der absorberedes af rygende Svovlsyre, foretoges en længere Elektrolyse for at identificere denne Luftart.

I Overensstemmelse med Forholdene ved Akrylsyrens Elektrolyse maatte man her vente følgende Omsætninger:



I et ganske lignende Apparat som det, der anvendtes til Akrylsyrens Elektrolyse, elektrolyseredes nu en ca. 20% Opløsning af Kaliumkrotonat i svagt sur Opløsning. Strøm-

¹ Julius Petersen: Zeitschr. f. phys. Ch. 33₇₁₃. 1900.

styrken var ca. 1 Ampère, og der anvendtes rindende Vand til Afkøling af Elektrolyten.

De udviklede Luftarter lededes først igennem en Vaskeflaske med Vand (for at hindre Bromdampene i at trænge ind til Elektrolyten) og derpaa igennem et lille Absorptionsapparat med Brom. I det hele varede Elektrolysen ca. 280 Timer (à ca. 1 Ampère), og der forbrugtes derved ca. 40 g Syre. Efter endt Elektrolyse behandledes Bromet som sædvanlig med en fortyndet Natriumhydroxydopløsning, hvorefter den udskilte Olie vaskedes med Vand og tørredes; der var dannet ca. 13 cm³ af Bromidet.

Ved Destillation under formindsket Tryk (ca. 17 mm) gik Hovedmængden over ved 119—121°. Heri foretoges derpaa to Brombestemmelser (efter *Carius*).

	I	II	Beregn. for $C_3H_4Br_4$
Br:	88.92 ^o / _o	88.72 ^o / _o	88.88 ^o / _o

I 0.1163 g Bromid gav 0.2430 g Ag Br.

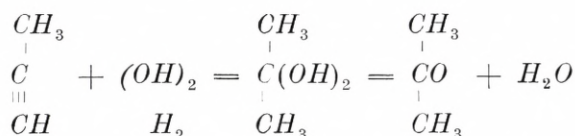
II 0.1386 g — — 0.2890 g —

Da nu *A. Oppenheim*¹ ved Destillation af det Bromid, han fik af Allylen og Brom, fik Hovedmængden til at destillere over imellem 110 og 130° ved et Tryk af 10 mm, tør man sikkert, naar yderligere Brombestemmelserne tages med i Betragtning, anse det for bevist, at den ved Elektrolysen her udviklede umættede Forbindelse er Allylen. For øvrigt gav de udviklede Luftarter ogsaa Reaktion med en ammoniakalsk Kuprokloridopløsning.

Med Hensyn til Mængderne af Allylen, da viste gentagne Luftanalyser under Elektrolysens Gang, at, hvad enten Op-løsningen reagerede surt eller basisk, var Forholdet imellem Allylen og Brint næsten uforanderlig det samme, nemlig 1.4 : 100.

¹ Ann. der Ch. und Pharm. Bd. 132₁₂₄. 1864.

Efter endt Elektrolyse viste Opløsningen tydelig Reaktion for Aldehyd. Der afdestilleredes derfor ca. 25 cm³, som derpaa iltedes med Kaliumdikromat og Svovlsyre, hvorefter den opstaaede Syre afdestilleredes. Dette Destillat digereredes i længere Tid med Sølvilte, derpaa filtreredes og Filtratet inddampedes ved svag Varme. Ved Afkøling udskiltes et Sølv salt i naaleformige Krystaller, men da de paa Grund af en ringe Reduktion var lidt mørktfarvede, opløstes de igen i Vand, derpaa filtreredes og Filtratet inddampedes i vejret Digel til Tørhed, hvorefter Sølv saltet glødedes. 0.1524 g Sølv salt gav 0.0992 g Sølv eller 65,1% Sølv, medens Sølvacetat indeholder 64.6% Sølv. Der er næppe Tvivl om, at det var Sølvacetat, og Forklaringen er ogsaa ganske nærliggende. *M. Kutscheroff*¹ har vist, at Acetylerne under visse Omstændigheder kan danne Additionsprodukter med Vand, hvorved Acetylenet selv danner Aldehyd, medens de følgende Led danner Ketoner, f. Eks.



Denne Vandaddition, som netop for Allylenets Vedkommende gaar særlig let, iværksatte Kutscheroff ved Hjælp af Merkuribromid. Senere har *A. Béhal*² vist, at *Berthelot's* Metode til Vandaddition til Olefinerne, nemlig ved Hjælp af Svovlsyre, ogsaa kan anvendes over for Acetylerne; specielt har han undersøgt Forholdene over for nogle højere Led. Da det nu ved Elektrolyser af de fede Syrers Salte³, saavel som ved Elektrolyse af Oxalsyrerækkens⁴, er vist, at de ved Elektrolyse frigjorte Olefiner er i Stand til at optage Vand under Dannelse af Alkoholer, saa er det ogsaa rimeligt at antage,

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 14₁₅₄₀. 1881.

² Annales de chim. et de phys. [6] 15₂₆₇. 1888.

³ og ⁴ Julius Petersen, Zeitschr. f. phys. Ch. 33₇₁₇. 1900.

at Acetylerne i Frigørelsesøjeblikket ved Elektrolysen er i Stand dertil. I saa Tilfælde skulde der da her ved Krotonsyrens Elektrolyse dannes Acetone, som dernæst ved Iltning med Kaliumdikromat og Svovlsyre skulde give Eddikesyre, netop som Forholdet har vist sig at være.

Tilbage staar kun at forklare den utvetydige Aldehydreaktion; men ogsaa dette er ganske nærliggende. Thi ligesom der ved Akrylsyrens Elektrolyse opstod Æthylen, saaledes er der ganske sikkert her lidt Propylen, hvad enten det er direkte Brintningsprodukt af Allylen eller opstaaet ved Elektrolyse af lidt Smørsyre, dannet ved Brintning af Krotonsyre; i begge Tilfælde vil der opstaa lidt Propioaldehyd i Elektrolyten¹. Dette vilde ogsaa være i Overensstemmelse med, at jeg i anden Fraktion fandt et Sølv salt med kun 63.3% Sølv, hvilket da kunde forklares ved et lille Indhold af Sølvpropionat, idet Propionsyren da skulde være dannet ved Iltning af lidt Propioaldehyd.

Undecylensyre.

Som omtalt i Indledningen har *Rohland* undersøgt denne Syres Elektrolyse. En vandig Opløsning („mässig konzentrierte“) af Kaliumsaltet elektrolyseredes med en Strømtæthed af 0.065 Ampère pr. cm², og der opnaaedes derved ogsaa Dannelsen af en gullig Olie, om hvilken det siges, at den „sich durch seine heftige Additionsfähigkeit von Brom als ungesättigter Kohlenwasserstoff erwies.“ Imidlertid lykkedes det ikke *Rohland* at finde ud af, hvad denne Olie egentlig indeholdt, og han sluttede med følgende Bemærkninger: „Es erscheint daher nicht zweifelhaft, dass die Anionen der ungesättigten Säuren nicht in der bei gesättigten Säuren beobachteten normalen Weise mit einander reagieren. Während die Anionen dieser intakt bleiben, findet bei jenen ein vollständiges Zerfallen statt, so dass nur niedere Kohlenwasserstoffe gebildet

¹ Julius Petersen, l. c.

werden können.“ At det imidlertid ikke forholder sig saaledes, skal jeg i det følgende vise.

Til mine Forsøg benyttedes Kahlbaums Handelsvare, efter at denne var underkastet en Destillation i Vakuum. Ved en saadan Destillation gik f. Eks. af 200 g Syre de 185 g over ved konstant Temperatur og viste Smp. 22.5° samt Jodtallet 137. (Den rene Syre skal have Smp. 24.5⁰¹ og Jodtallet 138.)

20 g af Kaliumsaltet opløstes i 100 cm³ Vand + 50 cm³ Vinaand, og denne Opløsning elektrolyseredes i et Bægerglas med en Strøm paa 0.85 Ampère. (Elektroderne var 15 cm², saa Strømtætheden pr. cm² var ca. 0.06 Ampère.) Ved Til sætning af Syre holdtes Opløsningen saa vidt muligt stadig svagt sur. Temperaturen holdtes paa ca. 30° ved Afkøling med rindende Vand.

Ved den sidst gennemførte Elektrolyse (jeg har udført flere, inden det lykkedes mig saa nogenlunde at blive klar over den udskilte Olies Sammensætning) anvendtes ialt 142 g Syre, og der udskiltes 112 cm³ Olie. Hertil var forbrugt 67.6 Ampère-Timer.

Den udskilte Olie isoleredes, vaskedes med Vand, opløstes i Æter og tørredes derpaa med Klorkalcium. Efter Afdestillation af Æteren udgjorde Olien nu 91 g. Da det ved tidligere Forsøg var godtgjort, at der her forelaa en Blanding af flere forskellige Forbindelser, foretoges nu en brudt Destillation i Vakuum.

Ved 18 mm Tryk gik der fra	50°— 92°	15 g over;
ved fortsat Dest. ved	2,5 mm - 65°—115°	11 g
— — — — —	- 115°—160°	6,5 g

Allerede fra ca. 125° begyndte Temperaturen at stige hurtigt, indtil den blev konstant ved 175°; imellem 160° og 180° gik 22,5 g over, næsten udelukkende ved 175°—176°. Resten, som altsaa udgjorde ca. 35 g, var det ikke muligt at

¹ F. Krafft: Ber. d. d. chem. Ges. 10₂₀₃₅. 1877.

destillere, den sønderdeltes under Opblæren og Farvning. Denne Rest lykkedes det ikke at faa Klarhed paa ved Undersøgelserne; en Del taler for, at den indeholder forskellige Polymerisationsprodukter samt muligvis Alkylsaltet $C_{10}H_{19}COOC_{10}H_{19}$, men noget sikkert er ikke godtgjort i saa Henseende.

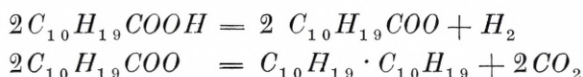
Hovedproduktet var altsaa Fraktionen med Kogepunktet ca. 175° (ved 2.5 mm). Dette var fast ved almindelig Temperatur og viste efter nogle Omkrystallisationer af en Blanding af Petroleumssæter og lidt absolut Alkohol Smeltepunktet $20\frac{1}{4}^\circ$. Endvidere gav en Elementæranalyse følgende Resultat:

	Fundet	Beregnet for $C_{20}H_{38}$
C	86.0	86.2
H	13.7	13.8

0.2375 g Substans gav 0.2911 g H_2O og 0.7492 g CO_2 .

En Jodtalsbestemmelse, hvorved 0,1853 g Substans behandlede med 25 cm³ Klorjod-Opl. (= $48.48 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatopløsning), gav, idet der tilbagetitredes med 22.18 cm³ Thiosulfatopløsning, Jodtallet 180.2, medens det beregnede Tal for Diolefinen $C_{10}H_{19} \cdot C_{10}H_{19}$ er 182.7.

I Betragtning af at der utvivlsomt maa findes lidt af Diolefinens Brintningsprodukter heri, hvilke Produkter det ikke ved nogle faa Omkrystallisationer kan lykkes at fjerne helt, viser disse Resultater da, at følgende Omsætninger har fundet Sted ved Elektrolysen.



i fuldkommen Analogi med Forholdene ved de fede Syrer.

De øvrige Fraktioner, $32\frac{1}{2}$ g, samledes under et, og en Forsæbningstalbestemmelse udførtes heri. Antages Alkylsaltet at være $C_{10}H_{19}COOC_2H_5$, da det paa Grund af det relativt lave Kogepunkt ikke kan være $C_{10}H_{19}COOC_{10}H_{19}$, skulde

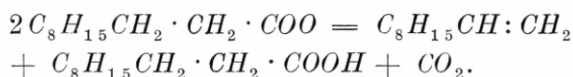
disse samlede Fraktioner indeholde 11% deraf. Det hele forsæbedes nu med en vinaandig Opløsning af Kaliumhydroxyd, blev derpaa vasket omhyggeligt med Vand, opløst i Æter, tørret med Kalciumklorid og efter Afdampning af Æteren destilleret i Vakuum under 14 mm Tryk. Der opsamledes 3 Fraktioner, nemlig I fra 50—100° ($10\frac{1}{2}$ g), II fra 100—150° ($8\frac{1}{2}$ g) og III fra 190—210° (4 g).

III viste sig at være lidt Diolefin, som var gaaet med over ved den tidligere Destillation.

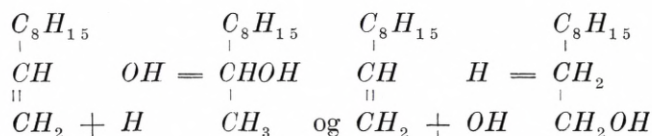
Fraktion II viste Jodtallet 163.4 (idet 0.1156 g Substans forbrugte en Klorjodmængde, der svarer til $14.88 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} n$ Natriumthiosulfatopløsning), og en Elementæranalyse gav 12.8% H og 76.8% C (0.1752 g Substans gav 0.2002 g H_2O og 0.4936 g CO_2). Dette svarer meget nær til en Forbindelse $C_{10}H_{18}$, H_2O , altsaa sandsynligvis en umættet Alkohol $C_{10}H_{19}OH$, dannet ved Diolefinens Optagelse af et Molekyle Vand. Denne Alkohol skulde ganske vist have Jodtallet 162.8 og vise et Indhold af 12.9% H og 76.9% C; men dette opnaaedes saa godt som fuldstændig ved en fornyet Destillation, hvorved lidt af det flygtigste fjernedes. Nu fandtes nemlig Jodtallet 162.7, og Elementæranalysen gav samtidig 12.9% H og 77.1% C.

Disse Omstændigheder godtgør, at Forbindelsen maa være en umættet Alkohol af Sammensætningen $C_{10}H_{19}OH$, idet den Mulighed, at det kunde være en Acetylen $C_{10}H_{18}$, der ved Optagelse af et Molekyle Vand havde dannet den foreliggende Forbindelse, er udelukket. Der vilde nemlig i saa Tilfælde være dannet enten et Aldehyd eller en Keton, men i alle Tilfælde en mættet Forbindelse.

Imidlertid viste Kogepunktets jævne Stigning under Destillationen, at der ikke forelaa nogen enkelt Forbindelse, men sandsynligvis en Blanding af to isomere. Et saadant Forhold kunde forklares saaledes.



Man maa da tænke sig, at den ved denne Omsætning dannede Olefin for den nyopstaaede Dobbeltbindings Vedkommende vil paavirkes af Vandet under Optagelse af 1 Molekyle og under Dannelse af baade den primære og den sekundære Alkohol $C_{10}H_{19}OH$, idet



For nu at søge denne Antagelse yderligere bekræftet, brintedes Produktet ved Hjælp af Platinsort og Brint ($1\frac{1}{2}$ Atm.) saa længe, til Jodtallet viste sig at være Nul, og derpaa iltedes den formodede Blanding af de herved opstaaede monovalente Alkoholer $C_{10}H_{21}OH$.

Iltningen udførtes ved flere Timers Kogning med Kaliumdikromat og Svovlsyre, derpaa afdestilleredes Syrerne. Paa det vandige Destillat udskiltes herved lidt Olie, som isoleredes ved Hjælp af en Skilletragt.

Den fraskilte vandige Opløsning, der reagerede tydelig surt, digereredes paa Vandbad med frisk fædlet, udvasket Sølvilte, derpaa filtreredes og henstilledes kort Tid. Der udskiltes herved en lille Smule Sølvsalt, saa at sige straks, men ellers udkrystalliserede intet selv efter længere Tids Henstand.

Det udskilte Sølvsalt indeholdt 39.53% Ag.

Opløsningen inddampedes med største Forsigtighed til Tørhed i en lille elektrisk opvarmet Tørreovn, hvor Temperaturen holdtes paa ca. 50°. En Sølvbestemmelse gav her 60.9% Ag.

Forudsat at den foreliggende Blanding bestod af $C_8H_{17}CHOHCH_3$ og $C_8H_{17}CH_2CH_2OH$, maatte Hovedprodukterne ved den med Kaliumdikromat og Svovlsyre udførte Iltning være $C_8H_{16}O_2$, $C_2H_4O_2$ og $C_{10}H_{20}O_2$. Heraf maatte

Eddikesyren findes i den vandige Opløsning, medens Kapryl- og Kaprinsyre skulde findes i Olien.

Sølvsaltet af den vandige Opløsning skulde derfor, om det havde været rent Sølvacetat, have vist et Sølvindhold paa 64.7% Ag, medens jeg fandt 60.9% Ag. Dette kan imidlertid ikke undre, da Opløsningen foruden eddikesurt Sølvilte nødvendigvis maatte indeholde lidt kapryl- og kaprinsurt Sølvilte, selv om en Del deraf var udskilt og filtreret fra. Dette viste, som ovenfor bemærket, et Sølvindhold paa 39.53%, netop svarende til en Blanding af disse Salte, hvis Sølvindhold er henholdsvis 43.03% og 38.7%.

Selve den udskilte Olie, der altsaa skulde være en Blanding af Kapryl- og Kaprinsyre, behandlede med Ammoniakvand, hvorved den opløstes, idet Syrernes Ammoniumsalte dannedes. Der fældedes nu med Sølvnitrat, Bundfaldet udvaskedes omhyggeligt med Vand, tørredes og endelig foretoges Sølvbestemmelse deri. Den gav 40.76% Ag, svarende paa det nærmeste til en Blanding af lige Dele kapryl- og kaprinsurt Sølvilte.

I Betragtning af de store Vanskeligheder, som Operationerne med de smaa Stofmængder her frembød, maa Resultatet betragtes som tilfredsstillende og siges — om end ikke at bevise — saa dog i høj Grad at sandsynliggøre Rigtigheden af den fremsatte Formodning om Produktets Sammensætning.

Endelig undersøgte Fraktion I. Under Forudsætning af de forudgaaende Betragtningers Rigtighed maatte nu Fraktion I i det væsentlige indeholde den Diolefin, $C_{10}H_{18}$, hvis Vandadditionsprodukter udgjorde Hovedbestanddelen af Fraktion II. Analysen gav:

	Beregnet for $C_{10}H_{18}$	
<i>C</i>	85.6	86.8
<i>H</i>	13.4	13.2
Jodtal	293	367

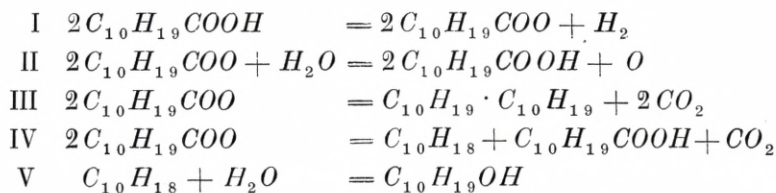
Disse Data tyder paa, at Diolefinen dels indeholder lidt Alkohol $C_{10}H_{20}O$ og dels lidt Brintningsprodukt $C_{10}H_{20}$ eller $C_{10}H_{22}$.

Det forsøgtes ved en fornyet Vakuumdestillation at isolere lidt af større Renhed, men forgæves. Hovedmængden opløstes da i Iseddike og fældedes brutt med Vand; efter Isolering og sluttelig Destillation viste de to Hovedfraktioner Jodtallene 296 og 301. Disse to Fraktioner forenedes nu og destilleredes ved almindeligt Tryk; derpaa brintedes Hovedportionen ved Hjælp af Platinsort og Brint. Brintningsproduktet fældedes med Vand, udrystedes med Æter, tørredes med Kalciumklorid og destilleredes derpaa. Hovedportionen gik over ved 172° — 174° . En Prøve med Klorjod gav Jodtallet Nul og viste, at Brintningen altsaa var fuldstændig; derpaa analyseredes Produktet.

	Fundet	For $C_{10}H_{22}$
<i>C</i>	84.1	84.4
<i>H</i>	15.5	15.6
Kgp. 172° — 174°	173° — 174°	

Efter dette kan der næppe tvivles om, at det i Fraktion I foreliggende Produkt er Diolefinen $C_{10}H_{18}$.

Naar man da ved almindelige Ligninger vilde udtrykke de Omsætninger, der finder Sted ved Undecylensyrers Elektrolyse, vilde man faa nedenstaaende Oversigt over Forholdene.



Heraf er III sikkert Udtryk for Hovedomsætningen, medens IV (ledsaget af den sekundære Proces V) er noget mindre fremtrædende.

Undersøger man de udviklede Luftarters Sammensætning, viser det sig, at Iltindholdet er ganske forsvindende, hvilket imidlertid kun betyder, at Ilten er forbrugt til forskellige Iltninger af ukontrolleret Natur.

Oliesyre.

*Rohland*¹ har ogsaa forsøgt Elektrolysen af denne Syre, idet han benyttede en 5 Procents Opløsning af oliesurt Kali, men ligeledes her uden Resultat, idet de nærmere Undersøgelser, der bebudedes — saa vidt mig bekendt — ikke senere er fremkomne.

Efter flere mislykkede Forsøg, ved hvilke jeg ialt havde elektrolyseret ca. 400 g Oliesyre, uden at det lykkedes mig at isolere eller identificere de enkelte Produkter, foretoges endelig det nedenfor beskrevne større Forsøg, ved hvilket jeg mener saa nogenlunde at være kommen til Klarhed over Forholdene. At det lykkedes, skyldes især de indvundne Erfaringer ved Undersøgelsen af de lavere Led af denne Syrerække, navnlig af Undecylensyren.

Til Forsøget anvendtes Oleinsäure „Kahlbaum“; den viste Jodtallet 93 (beregnet 90). Jeg neutraliserede 15 g Syre med Kaliumkarbonat under Tilsætning af 75 cm³ Vand og 50 cm³ Vinaand og tilsatte derefter yderligere 5 g fri Syre. Saadanne to Portioner elektrolyseredes samtidig under ganske lignende Forhold som beskrevet under Undecylensyren. Strømstyrken var her 0.9 Ampère og Temperaturen ca. 60°; der anvendtes 270 g Syre, og Strømforbruget var 192 Ampère-Timer.

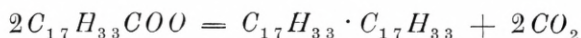
Den ved Elektrolysen udskilte Olie vejede i raa (altsaa noget vandholdig) Tilstand 186 g. Efter Vaskning med Vand rystedes den med 400 cm³ varm Alkohol (96⁰/₁₀). Ved Afkøling af den alkoholiske Opløsning i Kuldeblanding udskiltes et fast Produkt, som derpaa opløstes i 200 cm³ varm Alkohol. Det heraf ved Afkøling udskilte Produkt opløstes endnu

¹ l. c.

engang i 200 cm³ varm Alkohol, og der vandtes nu ved Afkøling 123 g af et fast Produkt, der dog hurtigt smeltede ved almindelig Temperatur. De forskellige Rester af den udskilte Olie, som blev tilbage efter ovennævnte Behandlinger, udgjorde nu ialt 35 g og betegnes i det følgende ved „den flydende Rest“.

Undersøgelse af det faste Produkt.

En Forsæbningstalbestemmelse viste et Indhold af Alkylsalt, der omregnet til den eventuelt tilstedeværende $C_{17}H_{33}COOC_{17}H_{33}$ vilde beløbe sig til 14 Procent, men vel snarere maa tilskrives $C_{17}H_{33}COOC_2H_5$ og da udgør 8.3 Procent. Foruden saadanne Alkylsalte skulde Produktet væsentligst bestaa af Diolefinen $C_{17}H_{33} \cdot C_{17}H_{33}$, hvis det da skulde forholde sig analogt med Undecylenssyrens Elektrolyse, idet



Der foretoges nu en fuldstændig Forsæbning ved Kogning i 2 Timer med en 5 Procents vinaandig Opløsning af Kaliumhydroxyd; derefter udskiltes Olien med Vand og vaskedes kalifri med Vand. Den saaledes behandlede Olie opløstes i Æter, og denne Opløsning blev kogt med Benkul for at af farve den. Dette lykkedes kun delvis, og endvidere gik ganske fine Partikler af Benkullene med igennem Filtret, hvilket generede meget ved de følgende Behandlinger under Forsøgene paa yderligere Rensning. Denne søgtes opnaaet ved gentagne Omkrystallisationer, først 1 Gang af varm Alkohol, derpaa 3 Gange af Æter-Alkohol. Herved blev Produktet næsten hvidt og tydelig krystallinsk. Jodtallet var dog kun 102, medens $C_{34}H_{66}$ skal have Jodtallet 107.

Ved yderligere to Krystallisationer af Petroleumseter + absolut Alkohol lykkedes det at faa et hvidt, krystallinsk Produkt, der viste Smeltepunktet $22\frac{1}{2}^\circ$ og Jodtallet 106.

En Elementæranalyse viste:

	Fundet	Beregnet for $C_{34}H_{66}$
H	14.0	13.9
C	86.3	86.1

idet 0.1923 g Substans gav 0.2411 g H_2O og 0.6087 g CO_2 .

Der er saaledes ingen Tvivl om, at Hovedmængden af det faste Produkt, og altsaa ogsaa af Elektrolyseprodukterne i det hele taget, er Diolefinen: $C_{17}H_{33} \cdot C_{17}H_{33}$; men Jodtallet viser, at der i det analyserede Produkt endnu findes lidt af et eller andet Stof, der kan sætte Jodtallet ned. Dette forklares simplest ved at antage, at Diolefinen indeholder lidt Brintningsprodukt, enten $C_{34}H_{68}$ eller $C_{34}H_{70}$.

Undersøgelse af den flydende Rest.

Den fra Behandlingen af den oprindelige Olie med varm Alkohol, efter Udkrystallisation af det faste Produkt, tilbageblivende flydende Rest forsæbedes fuldstændig ved langvarig Kogning med vinaandig Kaliumhydroxyopløsning og behandles dernæst sammen med de forskellige Olier, der vandtes ved Oparbejdelsen af det faste Produkt.

Da det maatte ventes, at der forelaa Blandinger af Diolefinen $C_{17}H_{32}$, dennes Brintningsprodukter $C_{17}H_{34}$ og $C_{17}H_{36}$ samt Alkoholen $C_{17}H_{34}O$ (maaske baade primær og sekundær), gik Bestræbelserne ud paa at konstatere Tilstedeværelsen af $C_{17}H_{32}$ samt Alkoholen $C_{17}H_{34}O$. Det eventuelt tilstedeværende Alkylsalt $C_{17}H_{33}COOC_{17}H_{33}$ maatte det opgives at efterspore, idet paa den ene Side Tanken om at isolere det, paa Grund af den forholdsvis ringe Mængde og de iøvrigt meget vanskelige Forhold, var ganske haabløs, medens paa den anden Side Eftervisning af Alkoholen $C_{17}H_{33}OH$ efter Forsæbningen intet vilde betyde i denne Henseende, da denne Alkohol, i Analogi med Forholdene ved Undecylensyren, maatte antages at være til Stede i Forvejen som Følge af Diolefinens Addition af Vand, $C_{17}H_{32} + H_2O = C_{17}H_{33}OH$.

Efter den foran omtalte Forsæbning af den flydende Rest og paafølgende Vaskning med Vand, opløstes i Æter, tørredes med Kalciumklorid og endelig destilleredes i Vakuum ved 10 mm Tryk.

Fraktion I	155°—170°, 3 ¹ / ₂ g;	Jodtal 141.
„ II	170°—200°, 11 g;	„ 121.
„ III	200°—290°, 4 g (urent C ₃₄ H ₆₆).	
Rest: ca. 5 g.		

I og II blandedes nu med de første Destillater fra Destillationerne af Moderluden fra de før omtalte Krystallisationer af C₃₄H₆₆, og det hele destilleredes ved 3 mm Tryk.

Fraktion I	135°—145°, 6 ¹ / ₂ g;	Jodtal 149.
„ II	145°—155°, 7 ¹ / ₂ g;	„ 155.
„ III	155°—170°, 12 g;	„ 139.
„ IV	170°—190°, 6 g;	„ 107.

Lille Rest.

Efter gentagne Destillationer og Kombinationer af Destillaterne, forelaa til sidst følgende Fraktioner. I med Jodtallet (J =) 149, II : J = 160, III : J = 168, IV : J = 163, V : J = 155, VI : J = 137, VII : J = 134, VIII : J = 112, IX : J = 103 (med Smeltepunktet ÷ 3°).

De første fire Fraktioner blev nu slaaet sammen, ialt 12 g, opløst i Æter-Alkohol og brintet med Brint ved Hjælp af Platinsort i en halv Snes Timer. Herved skulde saavel C₁₇H₃₂ (med Jodtallet 215) som ogsaa C₁₇H₃₄ (med Jodtallet 107) brintes til Paraffinen C₁₇H₃₆ med Smeltepunktet 22¹/₂°. Efter Brintningen afdampedes Æteren og en Del af Alkoholen; Resten hældtes i Vand. Den udskilte Olie vaskedes med Vand, opløstes derpaa i Æter, tørredes med Kalciumklorid og hensattes nogen Tid med tynde Natriumskiver for at omdanne Alkoholen C₁₇H₃₅OH til Alkoholat. Efter Afdampning af Æteren destilleredes ved 3 mm Tryk.

Fraktion I	1 g,	Smp.	17°.
„ II	3 g,	„	18 ¹ / ₂ °.
„ III	5 g,	„	21°.

Fraktion III viste et Jodtal, der omregnet til $C_{17}H_{32}$ vilde svare til et Indhold af 0.4 Procent af denne Diolefin, altsaa en meget ringe Mængde, men dog formodentlig nok til at sætte Smeltepunktet de 1¹/₂° ned fra 22¹/₂° til 21°. Imidlertid vilde dette ikke kunne mærkes ved en Elementæranalyse, og denne gav da ogsaa

	Fundet	Beregnet for $C_{17}H_{36}$
C	84.8	84.9
H	15.0	15.1

Det forsøgte nu at omdestillere Fraktion III og derpaa at brinte i 6 Timer og atter omdestillere, men uden synderlig Virkning. Tre Fraktioner gav her Smeltepunkterne 20¹/₂°, 21° (Hovedportionen) og 21¹/₄° (ganske lidt).

Nærmere lykkedes det ikke at komme, men Resultaterne forekommer mig simplest at forklares ved at antage, at der ved Elektrolysen er dannet $C_{17}H_{32}$, som imidlertid paa Grund af de samtidig opstaaede Brintningsprodukter, med Mængder som de forhaanden værende, meget vanskeligt kan isoleres.

Fraktion IX med Jodtallet 103 og Smeltepunktet ÷ 3° maatte antages at være næsten ren $C_{17}H_{33}OH$. Den destilleredes ved 3 mm Tryk; Jodtallet gik ned til 101.7, og Kogepunktet var 165°—171°. En Elementæranalyse gav

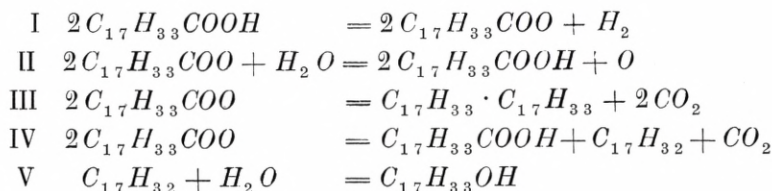
	Fundet	Beregnet for $C_{17}H_{33}OH$
C	80.1	80.2
H	13.4	13.5

Skønt Fraktionen kun var paa 3 g, blev den dog atter destilleret brudt (ved 2¹/₂ mm). Den første Fraktion gav Kgp.

162°—165° og Jodtallet 102.1, den anden gav Kgp. 165°—167° og Jodtallet 100.3.

Da Jodtallet for $C_{17}H_{33}OH$ beregnes til 100, viser disse Resultater utvetydigt Tilstedeværelsen af $C_{17}H_{33}OH$. Da endvidere de i de forskellige Fraktioner tilstedeværende Mængder heraf langt overskrider det, der kunde skyldes Forsæbningen af det eventuelt dannede Alkylsalt $C_{17}H_{33}COOC_{17}H_{33}$, maa en væsentlig Del — muligvis det hele — skyldes Omsætningen $C_{17}H_{32} + H_2O = C_{17}H_{33}OH$.

Hovedomsætningerne (de primære saavel som de sekundære) ved Elektrolysen af Oliesyrens Kaliumsalt i fortyndet-alkoholisk Opløsning kan derfor udtrykkes ved Ligningerne:



Herved maa da fremhæves, at III er Udtryk for Hovedreaktionen, samt at der foruden de opførte Omsætninger finder baade Brintninger og Iltninger Sted, ganske som ved Undecylensyren.

Dette Arbejde, ved hvilket Hr. Assistent *E. Güntelberg* har ydet mig værdifuld Assistance, er udført med Understøttelse af *Carlsbergfondet*, hvis Direktion jeg derfor ogsaa her bringer en hjertelig Tak.

Den polytekniske Lærestalts kemiske Laboratorium
Oktober 1911.