

gestellt, ebenso auch eine Collectivsammlung der Tellurroh-, -mittel- und -handelsproducte, unter letzteren ein kleiner Glasaufsatz, dessen Fuss ebenfalls aus Tellurmetall gegossen und gedrechselt war. Das Stück wog in rohem Zustande nahe 1 k und hat abgedrechselt das Gewicht von 820 g, jedenfalls das grösste Stück Tellurmetall, welches man bis jetzt erzeugte!

Schemnitz, den 1. November 1896.

Reactionen der Kohle bei Elektrolyse.

Von

Prof. Dr. Friedrich Vogel in Charlottenburg.
(Vortrag, gehalten im Berliner Bezirksverein.)

Wenn ich der liebenswürdigen Aufforderung unseres bisherigen Herrn Vorsitzenden gefolgt bin, an dem ersten Vereinsabende des Berliner Bezirksvereins eine Mittheilung zu machen, und obiges Thema gewählt habe, so leite ich eine moralische Berechtigung dafür aus den beiden Umständen her, dass die zu beschreibenden Versuche einerseits zeigen, dass es mit Hülfe der elektrischen Energie möglich ist, eine Synthese organischer Substanzen aus verschiedenen Modificationen der Kohle herbeizuführen, andererseits weil, wie Sie wissen, das sog. Element der Zukunft in jüngst verflossener Zeit in vielen Köpfen herumgespuht hat, welches berufen sein sollte, die chemische Energie der Kohle rationell in elektrische Energie umzuwandeln im Wege des Hydroelements. Nach mir zugegangenen Schreiben darf ich wohl annehmen, dass durch dieses Hydro-Kohle-Zukunftselement der elektrotechnischen Industrie und damit dem Nationalvermögen zeitweilig einiger Schaden zugefügt worden ist. (Vgl. d. Z. 1896, 754.)

Dass Kohle in der Form von Retortengraphit, wie sie für galvanische Ketten verwendet wird, auch als Kathode eine, und zwar ziemlich verwickelte, Reaction zeigt, ist durch die Beobachtungen von Berthelot¹⁾ und Tommasi²⁾ sicher. Beide Forscher beobachteten, dass eine Kohle-Zink-Kette zwar anfangs eine höhere elektromotorische Kraft entwickle, als eine Platin-Zink-Kette in demselben Elektrolyten, dass aber die elektromotorische Kraft der Kohle-Zink-Kette sehr rasch abnimmt und zwar infolge von Reactionsvorgängen an der Kohle-Elek-

trode. Insbesondere fand Berthelot, dass sich mehr oder minder complicirte Verbindungen bilden, deren einer Theil beständig und durch Abwaschen zu entfernen ist, während der andere Theil wenig beständig ist und sich analog den Hydryren des Platins verhält. Leider sind mir eingehende Untersuchungen dieser, an sich gewiss hochinteressanten, Verbindungen nicht bekannt.

Weit eingehender sind die Reactionen untersucht, welche bei den verschiedenen Modificationen der Kohle: Holzkohle, Retortengraphit und Graphit, als Anode eintreten. Ich darf wohl gleich vorausschicken, dass Holzkohle und Retortenkohle wesentliche Unterschiede nicht gezeigt haben. Ich werde daher von ihnen in Zukunft kurzweg von Kohle sprechen. Ebenso haben sich die Graphite verschiedener Herkunft, böhmischer, sibirischer, piemontesischer und Ceylon-Graphit als gleichwerthig erwiesen. Es versteht sich von selbst, dass die verschiedenen Proben sorgfältigst gereinigt wurden.

Ich will auch gleich bemerken, dass ich selbst vor etwa 10 Jahren, gelegentlich von Versuchen, welche für die Praxis bestimmt waren, Erfahrungen mit Kohle gesammelt habe, welche mit den zu beschreibenden qualitativ übereinstimmen, dass ich damals aber leider nicht die Zeit und die Gelegenheit hatte, die Sache quantitativ weiter zu verfolgen.

Schon nach ihrer ersten Mittheilung³⁾ hatten die beiden italienischen Forscher A. Bartoli und G. Papasogli gefunden, dass bei der Elektrolyse einer Kali- oder Natronlösung, an einer Kohlenelektrode kaum eine merkliche Gasentwicklung eintritt, dass dagegen die Anode rasch zerfällt.

Selbst eine Graphitanode ergab bei genügender elektromotorischer Kraft mit destillirtem Wasser einen sichtbaren Zerfall.

In der Flüssigkeit, welche bei der Elektrolyse mit Kohle-Anoden erhalten wurde, fanden sie die Benzocarbonsäuren: Mellithsäure und Hydromellithsäure an das Alkali gebunden. Neben diesen löslichen Körpern fand sich in dem schwarzen Bodenschlamm ein glänzender, schwarzer Körper⁴⁾ von eigenthümlichen Eigenschaften. Er ist kaum löslich in den bekannten Lösungsmitteln, dagegen löst er sich in alkalischen Lösungen und haftet fest auf vegetabilischen Fasern. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt er sich mit Sauerstoff und bildet Mellithsäure und deren Derivate. Weiter gibt

¹⁾ Comp. rend. Bd. 94 (1882), 1557, Bd. 95 (1882), 11.

²⁾ Compt. rend. Bd. 94 (1882), 1407, 1521 und 1709; Bd. 95 (1882), 81, 174 689.

³⁾ Nuovo Cimento (3) Bd. 8 (1880), 278.

⁴⁾ Nuov. Cim. (3) Bd. 10 (1881), 204.

er mit Alkali-Lösungen unter Wärmeentwicklung und Entweichen von Kohlensäure wieder Mellithsäure. Die Forscher nennen deshalb diese Substanz Mellogen.

Bei Elektrolyse von mehreren Mineralsäuren ergaben sich, wie aus den eben genannten Reactionen verständlich ist, wenig Mellithsäureproducte, dagegen viel Mellogen.

Elektrolysierte man organische Substanzen⁵⁾, wie schwach alkalisch oder schwach sauer gemachtes Glycerin, Phenol, so waren die Reactionsproducte im Wesentlichen dieselben, nur traten daneben noch die Oxydationsproducte aus diesen organischen Stoffen auf, welche auch zwischen Platin-Elektroden erhalten werden.

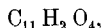
Elektrolysierte man in Gegenwart einer Graphit-Anode⁶⁾, so zeigte sich in dem Bodensatz kein Mellogen, dagegen ergaben alkalische Lösungen wieder die Salze der Mellith- Pyromellith- und Hydromellithsäure. Lösungen von Mineralsäuren geben einen raschen Zerfall des Graphits. Man findet in dem Bodensatz Graphitsäure, $C_{11}H_4O_8$.

Merkwürdig ist die Reaction, dass auch bei der Elektrolyse der Alkalichloride⁷⁾: Chlornatrium u. s. w., Mellogen, bez. Graphitsäure sich bildete, da hier primär sich gar kein Sauerstoff entwickeln sollte, sondern Cl, eine Erscheinung, die aber durch Lidoff und Tichomiroff⁸⁾ bestätigt wird, nach letzteren, nachdem sich Chlorate gebildet haben.

Noch complicirter können sich die Reactionen an der Anode gestalten, wenn gewisse mineralische Säuren elektrolysiert werden, welche Substitutionsproducte des Mellogens ergeben. So erhält man aus Fluorwasserstoffsäure die Fluorderivate des Mellogens, bez. der Graphitsäure. Ebenso ergibt Phosphorsäure⁹⁾ ein phosphorhaltiges Product statt der Graphitsäure und aus Kohle einen phosphorhaltigen Körper, welcher Phosphormellogen getauft worden ist.

Kaliumantimoniat¹⁰⁾ lässt einen antimonhaltigen Niederschlag fallen: Stibiomellogen, bez. Stibigraphitoxyd.

Die empirische Formel für Mellogen ist:

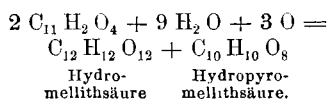
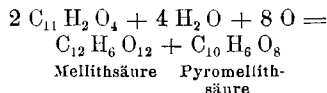


die der vierbasischen Pyromellithsäure:



deren Bleisalz z. B. $C_{10}H_2Pb_2O_8$ ist. Die sechsbasische Hydromellithsäure ist $C_{12}H_{12}O_{12}$, die der vierbasischen Hydropyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8$ und endlich die der Mellithsäure selbst $C_{12}H_6O_{12}$.

Die Überführung des Mellogens¹¹⁾ durch oxydirende Mittel erfolgt nach den Gleichungen



Daneben können noch Zwischenoxydationsstufen auftreten.

Wegen der Reactionsproducte bei der Elektrolyse ammoniakalischer Lösungen war eine Polemik zwischen Bartoli und Papasogli einerseits und Millot¹²⁾ andererseits entstanden. Letzterer wollte gefunden haben, dass sich hierbei stickstoffhaltige Körper bildeten, welche die Eigenschaften ulminarger Substanzen haben sollten. Die Controverse scheint auf die Anwendung verschiedener Stromdichten, vielleicht auch verschiedener Concentrationen und verschiedener Temperaturen zurückzuführen zu sein.

Auch an Versuchen, Elektricität aus der kalten Verbrennung der Kohle zu gewinnen, haben es Bartoli und Papasogli nicht fehlen¹³⁾ lassen. Sie fanden, dass in einer Lösung von Kali oder Natron sich Kohle gegenüber reinem Platin wie ein negatives Element verhält, freilich war die entwickelte elektromotorische Kraft nur gering, etwa 0,064 bis 0,107 Volt. Graphit ergab eine noch geringere elektromotorische Kraft. Der Elektrolyt enthielt nach einiger Zeit die organischen Substanzen, wie bei der elektrolytischen Zersetzung durch Stromzuführung von aussen her.

Überblicken wir das Resultat dieser Versuche, so ergibt sich Folgendes.

Bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen tritt an der Anode das Hydroxylion OH auf. Bei Metallelektroden bildet sich hieraus im Wesentlichen Wasser und freier Sauerstoff, welcher entweder mit der Elektrode in Reaction tritt oder nicht (Platin). Jedenfalls ist aber der Sauerstoff an der Elektrode durch die dort erfolgende Abspaltung in einem äusserst reaktionsfähigen Zustande. Trotzdem werden bei der Hydro-Elektrolyse die verschiedenen Modificationen der Kohle

¹¹⁾ Gazz. chim. ital. Bd. 15 (1885), 461.

¹²⁾ Compt. rend. Bd. 90 (1880), 611, Bd. 101 (1885), 432.

¹³⁾ Nuov. Cim. (3) Bd. 12 (1882), 141.

⁵⁾ Vgl. auch Nuov. Cim. (3) Bd. 12 (1882), 181 und Bd. 13 (1883), 185, Gazz. chimica ital. Bd. 14 (1885), 90.

⁶⁾ Nuov. Cim. (3) Bd. 10 (1881), 228.

⁷⁾ Nuov. Cim. (3) Bd. 11 (1882), 215.

⁸⁾ Beibl. z. d. Ann. d. Phys. Bd. 7 (1883), 613 nach dem Journ. d. russ. phys. Ges. Bd. 14 (1882), 341.

⁹⁾ Nuov. Cim. (3) Bd. 10 (1881), 274.

¹⁰⁾ Cf. No. 6.

nicht vollständig zu Kohlensäure oxydirt, sondern es treten complicirte Reactionen ein, deren Producte organische Substanzen sind.

Ebenso verhält es sich bei der Elektrolyse von Säuren, z. B. aus H_2SO_4 soll das Anion SO_4 frei werden, dessen Spaltproducte SO_3 und O sind. Auch hier gibt die Reaction unter Vermittelung des Lösungswassers eine organische Substanz.

Ja selbst bei Elektrolyse der Alkalichloride veranlasst das z. B. aus NaCl abgeschiedene Cl unter Mitwirkung des Lösungswassers die Bildung derselben Substanzen.

Ich glaube daraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass es mit der vollständigen Verbrennung der Kohle im hydroelektrischen Element zu CO_2 nichts ist, zumal mir das Auftreten eines freien Ions O in wässriger Lösung überhaupt nicht bekannt ist. Vielleicht dürfte noch eher der Weg zu einem halbwegs brauchbaren Resultate führen, den zuerst Becquerel (1855), nach ihm Jablockhoff und auch Brard¹⁴⁾ eingeschlagen haben, den der feuerflüssigen Elektrolyse, der, wie es scheint, auch in der neuesten Zeit wieder betreten wird. Ob ein solches Element gegenüber der indirecten Erzeugung der Electricität aus Kohle mittels Kraft- und Dynamomaschine rationell sein würde, darüber lässt sich z. Z. natürlich noch kein Urtheil fällen.

Mittheilungen aus der Farbenindustrie I.

Von

Ludwig Paul.

A. Zinnoberscharlach. Nach dem jetzt erloschenen Patent der Leipziger Anilinfabrik No. 43 644¹⁾, entstehen durch Diazotirung der schon von Ullmann²⁾ und Mazarra³⁾ dargestellten Diamidotriphenylmethane und spätere Kuppelung der erhaltenen Diazoverbindungen mit R-Salz eine Reihe rother Wollenfarbstoffe.

Bei den heutigen Preisen für scharlachrothe Azofarbstoffe war es vorauszusehen, dass die Farbstoffe des erloschenen Patents No. 43 644 als Wollenfarbstoffe mit dem im Handel befindlichen „Ponceau“ nicht concurriren konnten, um so mehr, als die sauren

Farbstoffbäder nicht vollständig ausgezogen werden.

Aber zur Herstellung von Lackfarben haben sich diese Farbstoffe doch eine gewisse Bedeutung verschafft. Namentlich ist es die unter dem Namen „Zinnoberscharlach“ seitens der Leipziger Anilinfabrik in den Handel gebrachte Marke, welche in einigen Fabriken für Lack- und Druckfarben Verwendung findet.

Nachstehend erlaube ich mir, die Versuche zu beschreiben, welche in der Absicht angestellt wurden, um ein dem Zinnoberscharlach in seinem Farbenton ähnliches Product zu erhalten.

I. Diamidotriphenylmethan. 53 g Bittermandelöl (= 1 Mol.), 93 g Anilin (= 2 Mol.) und 130 g Salzsäure von 20° Bé. (= 2 Mol.) werden 3 bis 4 Stunden am absteigenden Kühler im leichten Sieden erhalten. Dabei destilliren etwa 41 cc über, die 4,5 cc Bittermandelöl enthalten. Die so erhaltene Schmelze wird sodann noch heiss in etwa $\frac{3}{4}$ l Wasser gelöst und mit Wasserdämpfen zunächst das Bittermandelöl, dann nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction das nicht in Reaction getretene Anilin abdestillirt. Zur vollkommenen Entfernung des Anilins löst man die Diamidotriphenylmethanbase nochmals in Salzsäure, filtrirt und fällt das abgekühlte Filtrat unter gutem Rühren in einer Schale so lange mit Sodalösung, als noch Base ausfällt, jedoch mit der Vorsicht, dass keine alkalische Reaction auf Lackmuspapier eintritt, und noch geringe Mengen Base in Lösung bleiben. Dadurch bleibt auch noch vorhandenes Anilin gelöst, welches erst ganz zuletzt durch einen geringen Überschuss an Soda gefällt wird. Die gefällte Base wird abfiltrirt und ausgewaschen. Die Menge derselben beträgt 250 g Paste = 88 g 100 proc. Base, entsprechend 65 Proc. der Theorie. Die Mutterlauge wird sodann alkalisch gemacht, das Anilin abdestillirt und der kleine Rest Diamidotriphenylmethan abfiltrirt, ausgewaschen und mit der Hauptmenge vereinigt. Es ist bemerkenswerth, dass dieser letzte Rest, zum Unterschied von der schwach grün gefärbten Hauptmenge, eine rein weisse Farbe besitzt.

1. Diazotirung.

50 g vorher erhaltene Paste werden in 250 g Wasser unter Zusatz von 75 g Salzsäure von 12° Bé. (= 6 Mol.) gelöst. Zu dieser Lösung fliessen sehr langsam 8,8 g Nitrit in Form einer 10 proc. Lösung. Erfolgt der Zusatz von Nitrit rasch, so scheidet sich die Base aus, welche sich dann der Diazotirung entzieht.

¹⁴⁾ Compt. rend. Bd. 95 (1882), 890 und 1158.

¹⁾ Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, Bd. II, S. 1042/43 und Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie, Bd. I, S. 528.

²⁾ Berl. Ber. 18, 2094.

³⁾ Berl. Ber. 18, 334 R.