

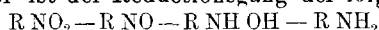
Über die elektrolytische Reduction der Nitrokörper.

Von Prof. Dr. F. Haber.

(Mittheilung aus dem chemisch-technischen Institut
der Technischen Hochschule, Karlsruhe.)

Untersuchungen, die ich in den letzten Jahren ausgeführt habe, haben mich rück-sichtlich der elektrochemischen Reduction von Nitrokörpern zu einigen Resultaten von Interesse gelangen lassen. Aus den Einzel-mittheilungen, die ich hierüber veröffentlicht habe¹⁾, fasse ich hier mit Benutzung ver-schiedenen unveröffentlichten Materials das Wesentlichste zusammen, wobei ich die theo-retische Seite der Sache nur in den Grund-zügen vorbringe.

Die Untersuchungen sind namentlich mit dem Nitrobenzol angestellt. Für diesen Körper ist der Reductionsgang der folgende:



also Nitrobenzol, Nitrosobenzol, Phenyl- β -Hydroxylamin und Anilin. Es ist dabei gleichgültig, ob man chemische oder elektro-chemische Reduction anwendet, denn Bam-berger, dessen Forschungen wir die Kennt-niss der Alkylhydroxylamine und Nitroso-körper verdanken, hat denselben Gang bei chemischer Reduction dargethan²⁾, den ich für die elektrochemische Reduction nach-gewiesen habe. Alle anderen bei der Red-uction entstehenden Körper verdanken ihre Entstehung secundären Processen, welche in diesen Stufengang eingreifen.

Das erste Reductionsproduct, das Nitroso-benzol, ist als solches nicht fassbar. Es folgt dies aus dem Umstand, dass es ceteris paribus leichter reducirbar ist als Nitro-benzol. Nun ist die „Reducirbarkeit“ Function der Concentration. Das Nitrosobenzol, welches bei gleicher Concentration viel leichter als das Nitrobenzol weiter reducirt wird, wird in äusserst geringer Concentration, aber auch nur in dieser während der Red-uction des Nitrobenzols auftreten, um als-

bald weiter verwandelt zu werden. Um sein Auftreten nachzuweisen, kann man aber einen beliebigen Ausweg mit Erfolg be-schreiten. Man kann dem Elektrolyten eine Substanz zusetzen, welche mit Nitroso-benzol auch in den schwächsten Concen-trationen unter Bildung eines stabilen Derivates reagirt. Ich habe hierfür einen Zusatz von Hydroxylamin und α -Naphthol in alkalischer Lösung verwendet und so das Nitrosobenzol in Form des Benzolazo- α -naphthols gefasst.

Das zweite Reductionsproduct, das Phenyl- β -Hydroxylamin, ist schwer weiter redu-cirbar, deshalb kann es unter den wech-selndsten Umständen erhalten werden, ja man würde es voraussichtlich in allen Fällen bei der elektrochemischen Reduction isoliren können, wenn es gegen den Elektrolyten chemisch genügend beständig wäre. Ich habe es aus schwachsaurem wie in ammo-niakalisch reagirendem Elektrolyten in Sub-stanz erhalten. In concentrirt schwefelsaurer Lösung hat Gattermann³⁾ früher unter Be-nutzung desselben Kunstgriffs, der zuvor erwähnt wurde, das Benzaldehydcondensa-tionsproduct des Körpers gewonnen, indem er Nitrobenzol in Gegenwart dieses Aldehyds elektrolysierte und das Phenyl- β -Hydroxylamin vor der Umlagerung in p-Amidophenol da-durch in ein stabiles Endproduct überführte. In alkoholisch schwefelsaurer Lösung habe ich das p-Amidophenol und das p-Phenetidin als Reductionsproducte gefasst, deren Ent-stehung aus Phenyl- β -Hydroxylamin und Schwefelsäure bzw. aus diesen beiden Sub-stanzen plus Alkohol nach dem Vorstehenden unzweifelhaft ist.

Der Nachweis dieser Reactionsstufe ist damit in concentrirt saurem, verdünnt alko-holisch sauren, ammoniakalischen Elektro-lyten geführt und es ist wohl keinerlei Zweifel, dass auch in ätzalkalischem die Reduction übereinstimmend verläuft. Nach-dem Bamberger neuerdings seine früheren Angaben⁴⁾ über das Verhalten des Phenyl- β -Hydroxylamins gegen Alkali dahin ergänzt hat, dass es bei Luftabschluss nur vergleichs-weise langsam durch verdünnte Lauge zer-

¹⁾ Z. f. Elektrochemie Bd. 4, S. 506. Ebenda Bd. 5, S. 77. Z. f. physik. Chemie Bd. 32, S. 193. Ebenda Bd. 32, S. 211.

²⁾ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 27, S. 1347 u. 1548. Ebenda 29, S. 863. Ebenda 30, S. 2278. Ebenda 31, S. 1500, 1513 u. 1522. Ebenda 32, S. 210. Ebenda 33, S. 271.

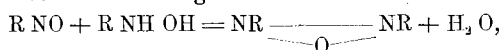
³⁾ Ber. d. deutschen chem. Ges. 29, S. 3040.

⁴⁾ Ber. d. deutschen chem. Ges. 27, S. 1349. Ebenda S. 1551.

legt wird⁵⁾, so wird sich wohl auch hier noch der Nachweis der Bildung bei der elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols erbringen lassen, obwohl er nach Lage der Sache kaum mehr zur Stützung des Ganzen Bedürfniss ist.

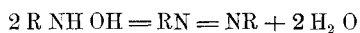
Aus der Stufenfolge Nitrobenzol, Nitrosobenzol, Phenyl- β -Hydroxylamin und Anilin entwickelt sich nun eine Fülle von Varianten durch chemische Secundärreactionen.

In erster Linie ist hier die Reaction, welche Bamberger entdeckt hat:

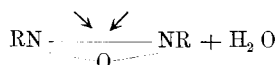
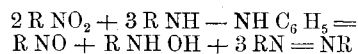


die Bildung des Azooxybenzols, zu nennen. Alles Azooxybenzol, das durch elektrochemische Reduction entsteht, verdankt nach meiner seit Jahren zum Ausdruck gebrachten Anschauung dieser Nebenreaction seine Bildung. Bamberger sagt in seiner neuesten Publication das Gleiche über die durch chemische Agentien zu Stande kommende Azooxybenzobildung. Azooxybenzol giebt, indem es Reduction erleidet, nicht Azobenzol, sondern alsbald Hydrazobenzol. Ist die Lösung alkalisch, so wird dies höchstens spurenweise weiter zu Anilin, ist sie sauer, so bekommen wir theils Anilin, theils Benzidin als letzte Ergebnisse der Azooxybenzolreduction.

Es bleibt noch die Rolle des Azobenzols zu erläutern. Nachdem ich mit C. Schmidt⁶⁾ in der eingehendsten Weise festgestellt hatte, dass Azobenzol aus einer alkalischen Lösung von Azooxybenzol durch elektrische Reduction nicht erhalten wird, befanden wir uns für die Deutung seiner Bildung in einiger Schwierigkeit. Die nächstliegende Deutung — Entstehung aus Phenyl- β -Hydroxylamin durch Wasserverlust nach der Formel



war nach Angaben von Blaskopf⁷⁾ auszuschiessen. Wir fanden nun, dass Hydrazobenzol von Nitrobenzol (wie auch von Nitrosobenzol) in alkalisch alkoholischer Lösung glatt zu Azobenzol oxydirt wird, während das Nitrobenzol dabei in Azooxybenzol übergeht. Diese Reaction ist folgendermaassen zu formuliren:



Bamberger hat in alkalifreier Lösung die damit aufs beste stimmende Reaction

⁵⁾ Ber. d. deutschen chem. Ges. 33, S. 272.

⁶⁾ Z. f. physik. Chem. 32, S. 271.

⁷⁾ Blaskopf, Dissert., Basel 1895, S. 20.

$\text{R NO} + \text{R NH} - \text{NH R} = \text{R NH OH} + \text{RN} = \text{NR}$ gefunden und mir brieflich mitgetheilt. Diese Reaction deutet die Azobenzolbildung bei der elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols befriedigend, aber sie reicht nicht aus, die Bildung der gemischten Azokörper zu erklären, welche Löb⁸⁾ beobachtete, als er Mischungen von Nitrokörpern der Elektrolyse unterwarf. Ich habe deshalb mit C. Schmidt hervorgehoben, dass hier eine andere Secundärreaction stark in den Vordergrund treten muss.

Die damit gekennzeichnete Lücke hat sich inzwischen sehr befriedigend geschlossen, indem Bamberger mit Brady (l. c.), die Angabe von Blaskopf berichtend, erwiesen hat, dass alkoholisches Kali eine Anhydrisirung des Phenyl- β -Hydroxylamins bewirkt, dasselbe also in Azobenzol überführt. Ich erachte es für recht möglich, dass dieser Wasserverlust des Phenyl- β -Hydroxylamins den Mechanismus der elektrochemischen Reduction von Gemengen zweier Nitrokörper zu gemischten Azos befriedigend erklärt, doch sind hier noch Specialstudien erforderlich, bezüglich deren ich Herrn Löb nicht vorgreifen will⁹⁾.

Was die Bildung des Azobenzols aus dem Nitrobenzol selbst anlangt, so ist unverkennbar mit der neuen Bamberger'schen Reaction — der Azobenzolbildung durch Wasserverlust des Phenyl- β -Hydroxylamins — ein neuer Weg gegeben, welcher dem von Schmidt und mir angegebenen zur Seite tritt. Welcher von beiden der wichtigere ist, das ist schwer zu entscheiden. Herr Dr. Bran hat auf meine Veranlassung zahlreiche Versuche über den Gegenstand ausgeführt. Diese bestanden einerseits in der Untersuchung der quantitativen Verhältnisse, in welchen die Reductionsproducte bei der Nitrobenzolelektrolyse nach Elbs (Oettel's Elektrochemische Übungsaufgaben, Halle 1897, S. 48) auftreten. Dabei wurden Temperaturen von 50° bis 80° angewandt und durch Rückflusskühlung mögliche Anilinverluste vermieden. Die bei der Elbs'schen Vorschrift vorgesehene Rückoxydation des Hydrazobenzols zu Azobenzol unterblieb hier als belanglos für den Versuchszweck. Der Elektrolyt wurde mit Schwefelsäure (in anderen Fällen mit Salzsäure) erhitzt und nun

⁸⁾ Z. f. Elektrochem. 5, S. 456.

⁹⁾ Der Nachdruck fällt nicht sowohl auf den möglicherweise von Fall zu Fall verschiedenen Mechanismus der Secundärreactionen, als darauf, dass die Nitrogruppe primär zu $-\text{NO}$, $-\text{NH OH}$, $-\text{NH}_2$ reducirt wird, und alle sonst noch beim elektrochemischen Reductionsprocess entstehenden Körper secundären Veränderungen dieser ersten Reductionsproducte ihre Entstehung verdanken.

mit Äther die neutralen Bestandtheile (Azobenzol, Azooxybenzol) von den basischen (Anilin, Benzidin) gesondert. Beide Gruppen wurden für sich in ihre Einzelbestandtheile nach Möglichkeit auseinander gelegt. Anilin gelangte als Acetanilid, die übrigen Körper als solche zur Wägung. Andererseits wurde in eine siedende alkoholisch-wässrige Natronlauge (mit Natriummetall frisch bereitet), wie sie Elbs zur Lösung des Nitrobenzols bei der Elektrolyse vorschreibt, eine alkoholische Lösung von (je 10 g) Phenyl- β -Hydroxylamin im Wasserstoffstrom unter peinlicher Vermeidung von Luftzutritt eingetropfelt. Das Verhältniss von Alkohol zu Wasser in der Lauge wurde in den Grenzen 20 gr NaOH, 175 ccm Alkohol, 25 ccm Wasser bis 20 g NaOH, 125 ccm Alkohol, 75 ccm Wasser variirt. Nach beendetem Zutropfen, das bis zu 4 Stunden ausgedehnt wurde, wurde noch wenigstens 30 Minuten weiter erhitzt, danach im Wasserstoffstrome heiss angesäuert und die Verarbeitung genau wie bei den Elektrolytlaugen nach Elbs durchgeführt. Dabei complicirten die Nebenproducte der Einwirkung alkoholischer Säure auf (geringe Mengen von unveränderten) Phenylhydroxylamin, welche Bamberger und Lagutt (l. c.) eingehend beschrieben haben, die Aufarbeitung.

Als Resultat der mühevollen Versuche ergab sich zunächst, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Azobenzolbildung, die Bamberger durch seine Angaben in der Kälte als sehr gering kennzeichnet, in der Siedehitze grösser, aber keineswegs auch nur entfernt so gross ist, wie die der Azooxybenzolbildung aus Phenyl- β -Hydroxylamin und Nitrosobenzol. Man wird also bei der elektrolytischen Nitrobenzolreduction auf eine reichliche Entstehung von Azooxybenzol aus Phenyl- β -Hydroxylamin und nachgebildetem Nitrosobenzol zu schliessen und für dieses Azooxybenzol den Übergang in Azobenzol nach der von mir und Schmidt beschriebenen Weise zu denken haben. Andererseits ergab sich, dass die Verwandlung des Phenyl- β -Hydroxylamins in Azobenzol gegenüber der Zerlegung in Azooxybenzol und Anilin bei den angegebenen Verhältnissen der Eintropfversuche weit im Vordergrund steht. Sonach wird jene Menge des Phenyl- β -Hydroxylamins, welche der Reaction mit Nitrosobenzol entgeht, wesentlich zu Azobenzol anhydriert werden. Doch wurde bei den Eintropfversuchen noch immer so viel Anilin erhalten, dass im Hinblick auf die kleinen aus den Elektrolysen nach Elbs gewonnenen Anilinemengen jene Menge des Phenyl- β -Hydroxylamins, die direct in Azobenzol über-

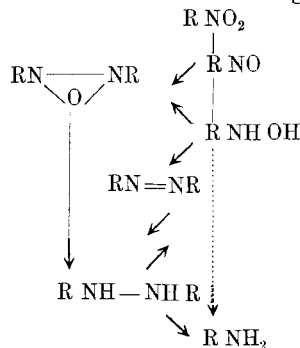
geht, nicht als die ausschlaggebende, sondern nur als die mitwirkende Quelle der elektrolytischen Azobenzolbildung betrachtet werden kann¹⁰⁾.

Indessen sind in einem so diffilen System von Reactionen die quantitativen Verhältnisse, in denen die einzelnen Reaktionsmöglichkeiten sich verwirklichen, schwerlich einheitlich klar zu legen und es mag wohl auch Fälle geben, in denen die beiden zur Azobenzolbildung beitragenden Vorgänge in anderen quantitativen Verhältnissen zur Geltung kommen.

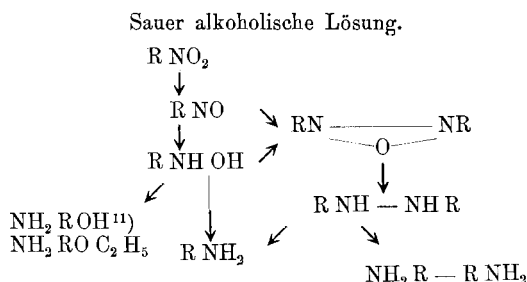
An dem ganzen Bilde wird durch diese Einzelfragen nichts geändert. Hier ist nur noch eine wesentliche Ergänzung zu erwarten, wenn das Oxyhydrazobenzol gefunden wird, welches, wie ich glaube, ebenso die Durchgangsstufe bei der Reduction des Azooxybenzols zum Hydrazobenzol, wie bei der Anhydriisirung des Phenyl- β -Hydroxylamins zum Azobenzol wie schliesslich beim Zerfall desselben in Azooxybenzol mit Anilin bildet.

Das Ganze überblickend gewinnen wir folgende Schemata, die ich im Wesentlichen bereits in meiner ersten Mittheilung gegeben habe.

Alkalisch-alkoholische Lösung.



¹⁰⁾ Man könnte geneigt sein, die Anilinemengen, die bei den Eintropfversuchen erhalten wurden, nicht auf die Wirkung des alkoholisch-wässrigen Alkalis, sondern auf die Umwandlung durch dieses Alkali unverändert gebliebenen Phenyl- β -Hydroxylamins bei dem späteren Erhitzen mit Säure zu rechnen. Dagegen wäre einzuwenden, dass die anderen von Bamberger und Lagutt auseinandergelegten Einwirkungsproducte alkoholischer Säure auf Phenyl- β -Hydroxylamin dann in viel reichlicherem Maasse, als es der Fall war, hätten gefunden werden müssen, und überdies wäre für die Hauptfrage damit nichts geändert. Denn wenn bei der beschriebenen Arbeitsweise wirklich von 10 g Phenyl- β -Hydroxylamin genug unverändert bliebe, um beim späteren Erhitzen mit Säure 0,17 bis 0,69 g Anilin entstehen zu lassen, so würde die Anhydriisirung des Phenyl- β -Hydroxylamins bei der Elektrolyse ein so langsamer Vorgang sein, dass die prompte Azooxybenzolbildung und die daran sich knüpfenden weiteren Umsetzungen erst recht in den Vordergrund rücken würden.



So weit der chemische Mechanismus des Vorgangs. Es bleibt nun die elektrische Seite der Sache. Hier ist am einfachsten auszugehen von der Vorstellung, dass in alkalischen Elektrolyten der Strom Natriumwirkungen, dass er in sauren hingegen Wasserstoffwirkungen ausübt. Aber dieser Ausgangspunkt ist nur brauchbar, wenn man dabei streng vermeidet, Wirkungen massiven Natriums in Stangen- oder Drahtform oder solche gasförmigen Wasserstoffs bei Atmosphärendruck sich vorzustellen. Natrium in Form massiven Metalls ist bekanntlich im Stande, verdünnte Natronlauge stürmisch zu zersetzen. Natriumamalgam in den Concentrationen, welche man in der präparativen Chemie verwendet, wirkt langsamer, aber nur, weil das Natrium langsamer mit der Lauge in Berührung tritt und weil locale Erhitzung durch die grosse Quecksilbermasse gehindert wird, kurz aus beiläufigen Gründen, die nicht die „Stärke“, sondern nur die Wirkungsgeschwindigkeit des Natriums ändern. Anders wird dies, wenn wir $\frac{1}{1000}$ proc. Natriumamalgam und noch schwächere Concentrationen verwenden, und wir gelangen so schliesslich zu einer Verdünnung, in der Natrium auf Natronlauge nicht mehr zersetzend wirkt. Diese Verdünnung hängt in berechenbarer Weise von der Concentration der Natronlauge ab und ist von enormer Kleinheit. Chemisch können wir nun schon mit $\frac{1}{1000}$ proc. Amalgam nicht mehr arbeiten, geschweige mit noch kleineren Concentrationen. Mit grossen Umständen und Unbequemlichkeiten würde man sehr kleine Umsätze erzielen. Praktisch handlich wird Natriumamalgam erst bei Concentrationen von 0,1 Proc. aufwärts und hier lehrt die physikalische Chemie, dass es dynamisch betrachtet annähernd so stark ist wie Natrium in massiver Form¹²⁾. So beschreitet man dort, wo man die Wirkung äusserst verdünnten Natriums anstrebt, den

Weg, andere reducirende Agentien zu nehmen, wobei man nothwendig infolge der geänderten chemischen Natur der wirkenden Substanzen auch auf andere Nebenwirkungen zu rechnen hat. Die charakteristische Eigenthümlichkeit der elektrochemischen Reduction ist nun die, dass sie uns Natrium in allen jenen schwachen und schwächsten Concentrationen leicht verwendbar macht, in denen es uns sonst praktisch unbenutzbar bleibt. Der Zusammenhang wird deutlich, wenn wir uns eine Stufenleiter von Amalgamen mit immer abnehmendem Natriumgehalt in Berührung denken mit einer Natronlauge von fest gegebener Concentration. Diese Amalgame werden gegen einander, mit dem Elektrometer verglichen, sämmtlich Potentialunterschiede, Spannungsdifferenzen, aufweisen, indem immer das natriumreichere negativer ist.

Machen wir nun einen Tropfen Quecksilber in einer gegebenen Natronlauge zum negativen Pol einer Zersetzungszone, indem wir einen Strom von irgend einer Stelle aus in die Lösung eintreten lassen, der durch diesen Tropfen wieder abgeführt wird; setzen wir andererseits zu der Lösung ein wenig von einer reducibaren Substanz, etwa von Nitrophenol, so wird sich durch Regelung der Stromstärke unschwer ein Zustand finden lassen, bei dem der als Kathode dienende Quecksilbertropfen gegen irgend eines der Amalgame von abgestuftem Natriumgehalt, von denen wir zuvor eine Scala hergestellt dachten, keine Potentialdifferenz (Spannungsunterschied) besitzt. Hier wird also das Natrium in dem als Kathode dienenden Quecksilbertropfen die gleiche Concentration haben, wie in dem betreffenden Amalgam. Diese Concentration bleibt stabil, wenn der Strom an dem Quecksilbertropfen gerade so viel Natrium secundlich abscheidet, als das Nitrophenol ihm unter Reduction entzieht. Regeln wir danach die Stromstärke, so ist es deutlich, dass, ohne grössere Quecksilbermengen zu verwenden, ein beliebig umfassender Umsatz gerade so bewirkt werden kann, als käme er durch Natriumamalgam von unveränderlicher und frei gewählter Concentration zu Stande.

Gehen wir nun wieder auf jene Stufenfolge von Amalgamen zurück, von denen das natriumreichere zugleich elektrisch immer das negativere ist, so finden wir als natürliche Consequenz der erläuterten Verhältnisse, dass das Potential die Natriumconcentration und damit seine „Stärke“ als Reductionsmittel kennzeichnet. Bei einem bestimmten Potential in Alkalilösung elektrolysiren bedeutet also, Natrium von einer bestimmten Stärke zur Anwendung bringen.

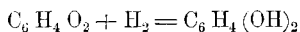
¹¹⁾ Jedenfalls daneben auch die übrigen Verwandelungsproducte des Phenyl- β -Hydroxylamins durch Schwefelsäure und Alkohol, die Bamberger und Lagutt (l. c.) mit grossen Mengen arbeitend auseinandergelegt haben.

¹²⁾ Ostwald, Lehrbuch Bd. II, S. 906—907. cf. Becquerel (1856), Ann. Chim. Phys. 48, S. 268.

Nun braucht die Elektrode nicht ein Quecksilbertropfen zu sein, damit diese Betrachtungen gelten; auch Platinelektroden und Goldelektroden verhalten sich bei verschiedenem Potential ganz so, als ob Natrium mit verschiedener Concentration in ihrer Oberfläche gelöst wäre. Ob Elektroden aus unedlen Metallen (Zink, Blei) nach dem gleichen Schema behandelt werden dürfen, ist nicht ganz sicher, ich halte es indessen für wahrscheinlich.

In sauren Lösungen nun verhält es sich mit Wasserstoff wie in alkalischen mit Natrium. Hier ist die Eigenart der elektrochemischen Reduction noch offensichtlicher, denn während wir mit Concentrationsänderung an elementarem Wasserstoff gemeinbin gar keine Erfolge erzielen, weil er ebensowenig in bequemer Weise auch nur auf 100 At. comprimirt wie auf $\frac{1}{100}$ At. verdünnt benutzt werden kann, lässt ihn die Elektrolyse auf einer weiten Scala, die nach Millionen von Atmosphären zählt, zugänglich werden. Dabei ist freilich vor einem geläufigen Missverständnis zu warnen. Niemals reducirt der Wasserstoff, nachdem er als Gas entbunden worden ist, niemals also kommt es auf die Eigenschaften elektrolytisch fertiggebildeten elementaren Wasserstoffs an. Die ganze Betrachtung gilt vielmehr nur für den Wasserstoff in jenem Zustand, in dem er in der Elektrodenoberfläche gelöst oder, wenn man will, an ihr adsorbirt im nicht gasförmigen Zustand sich befindet.

Indem wir so die Bedeutung des Potentials der Kathode für die Stärke der Reductionswirkung festgestellt haben, dürfen wir nun die Gesetze der Massenwirkung darauf anwenden. Betrachten wir die Reduction des Chinons zu Hydrochinon¹³⁾ in alkoholischer Schwefelsäure durch den elektrischen Strom, so wird diese Reaction nach dem Schema verlaufen



und wenn wir für die Concentration des Chinons setzen C_{Ch} , für die des Hydrochinons C_{Hch} und für die des Wasserstoffs C_{H_2} so ist diejenige Menge Chinon welche in der Zeiteinheit reducirt wird:

$$-\frac{dC_{Ch}}{dt} = K[C_{Ch} \cdot C_{H_2} - k' C_{Hch}];$$

hier ist K die Geschwindigkeitsconstante, k' die Gleichgewichtsconstante der Reaction.

Der Werth $-\frac{dC_{Ch}}{dt}$ ist nun aber proportional der Stromstärke J , denn wenn wir den Strom so regeln, dass kein gasförmiger

Wasserstoff auftritt, so dient die ganze Stromarbeit lediglich der elektrischen Reduction, und nach dem Faraday'schen Gesetz muss eine Strommenge von einer Ampèrestunde genau 2,01 g Chinon in Hydrochinon verwandeln. Der Umsatz pro Zeiteinheit wird also durch die Stromstärke präzise gemessen. So folgt, wenn wir die Stromstärke J im chemischen Maass rechnen,

$$J = K[C_{Ch} \cdot C_{H_2} - k' C_{Hch}]$$

und durch Umformung

$$C_{H_2} = \frac{J + K k' C_{Hch}}{K C_{Ch}}.$$

Dieser Ausdruck ermöglicht nun, überzugehen auf den Zusammenhang von Potential und Stromstärke. Es ist nämlich nach einer berühmten Theorie von Nernst das Potential π bestimmt durch die Concentration des Wasserstoffs an einer Elektrode C_H , die der Wasserstoffionen C'_H in der umgebenden Lösung, durch die absolute Temperatur T und die Gasconstante R , die durch die bekannte Grundformel der Gase $p v = RT$ defnirt ist. Wir haben

$$\pi = RT \ln \frac{C_H}{C'_H},$$

wofür gesetzt werden darf

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_{H_2}}{(C'_H)^2}.$$

Ist nun C'_H constant, d. h. behält der Elektrolyt seine Acidität unverändert, so geht dieses wieder für gleichbleibende Temperatur über in $\pi = \frac{RT}{2} \ln C_{H_2} - \text{Const.}$ und durch

Einsetzen der früheren Formel folgt

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{J + K k' C_{Hch}}{K C_{Ch}} \right) - \text{Const.}$$

Dieser Ausdruck besitzt eine ziemlich verwickelte Gestalt. Er wird indessen ausserordentlich einfach, sobald wir eine Reaction betrachten, die vom Gleichgewicht weit genug absteht. Dieser Fall wird im Allgemeinen bei den nicht umkehrbaren Processen gegeben sein, bei denen also, welche zwar hinwärts bis zum Gleichgewicht fortschreiten, rückwärts aber infolge dazwischentretender Reactionen nicht zu geschehen vermögen. Sind wir in einem solchen Fall weit genug vom Gleichgewicht entfernt, um setzen zu dürfen

$$J = K Ca \cdot C_{H_2}$$

worin Ca die Concentration des reducibaren Körpers bezeichnet, so wird

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{K Ca} - \text{Const.}$$

und es kann die Constante K herausgezogen und mit der anderen subtractiven Constante zusammengegriffen werden. Es folgt dann

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{Ca} - \text{const'}$$

¹³⁾ Diese Materie studire ich mit Herrn R. Russ seit einiger Zeit.

Dies führt ausgerechnet für Zimmertemperatur auf den folgenden Ausdruck, in welchem \lg^{10} den decadischen Logarithmus bezeichnet.

$$\pi = 0,029 \lg^{10} \frac{J}{Ca} - \text{const}'.$$

Experimentell fand ich für die Nitrobenzolconcentration den Factor $3\frac{1}{2}$ mal grösser und ich habe eine Erklärung dafür aus dem Umstande hergeleitet, dass der reducirende Körper im Platin als Elektrodenmaterial in fester Lösung sich befindet. Da dieser Punkt aber noch weiterer Prüfung bedarf, sei er hier nur gestreift, indem

$$\pi = 0,0436 \lg^{10} \frac{J}{Ca} - \text{const}'.$$

zugleich als das Gesetz der Nitrobenzolreduction bezeichnet sei¹⁴⁾.

In diesem Fall also regieren wir mittels der fünf Grössen: Potential der Kathode π , Stromstärke J , Concentration des Nitrobenzols Ca sowie mit den in der const' vereinigten Einflüssen der Acidität und des Elektrodenmaterials den Reductionsprocess. Dabei ist es wichtig, sich gegenwärtig zu halten, dass Ca die Bedeutung der Nitrobenzolconcentration in der Grenzschicht rings um die Kathode besitzt. In dieser Flüssigkeitsschicht aber findet beständiger Nitrobenzolverbrauch statt und es wird ausserordentlich leicht eine Verarmung auftreten, indem nicht rasch genug Nitrobenzol aus der Flüssigkeitsmasse an die Kathode andringt. Je geringer die Nitrobenzolconcentration ist, um so eher wird selbst eine mässige Stromdichte diese Wirkung ausüben. Wir erkennen diese Verarmung auffällig, sobald sie so weit reicht, dass Wasserstoffblasen auftreten, während in der Flüssigkeitsmasse noch Nitrobenzol vorhanden ist. Gehen wir von einem Elektrolyten aus, der in 25 g NaOH, 40 g Wasser, 265 ccm Alkohol mit 6 ccm Nitrobenzol besteht, benutzen wir eine Platin-kathode und eine Stromdichte von 1 Amp. pro qdm, so beträgt das Potential zunächst ca. — 0,75 Volt gegen Quecksilber gemessen, das unter Calomel in $\frac{1}{10}$ -N.-Chlorkali sich befindet. Die Wasserstoffentwicklung findet etwa statt, wenn das Potential um 0,43 Volt sich seinem Zahlenwerth nach vergrössert hat. Nach der Formel würde dazu eine ungeheure Steigerung der Stromdichte gehören; praktisch ist dies keineswegs nöthig, weil die Concentration durch Verarmung in der Grenzschicht trotz intensiver Rührung bereits sinkt, wenn der Strom über 1 Amp. pro qdm wesentlich hinausgeht.

¹⁴⁾ Das ausgedehnte Zahlenmaterial, welches diese Formel stützt, ist Z. f. phys. Chem. 32, S. 193 mitgetheilt.

Fragen wir nach der praktischen Bedeutung der zuvor erläuterten Formel, so lässt sich im Rahmen der Nitrobenzolreduction dafür ein Beispiel geben. Nitrosobenzol und Phenyl- β -Hydroxylamin, die ersten Reductionsproducte, geben prompt Azooxybenzol. Azooxybenzol ist schwerer reducierbar. Eine Elektrode von platinirtem Platin nimmt in einer gesättigten Lösung von Azooxybenzol in alkoholisch wässrigem Alkali, welche mit gasförmigem Wasserstoff durchgerührt wird, niemals so positive Werthe an wie in einer analogen Nitrobenzollösung. Wollen wir Azooxybenzol möglichst rein als Endproduct erhalten, so müssen wir den Strom beim fortschreitenden Nitrobenzolverbrauch successive so schwächen, dass das Potential niemals sehr negative Werthe erreicht. Diese Consequenz der Theorie hat sich realisiren lassen. Haben wir andererseits den Wunsch, möglichst bis zum Anilin zu reduciren, so ist dies — übrigens um der Secundärreactionen willen nur in saurer Lösung — erzielbar, wenn wir nach Elbs¹⁵⁾ Vorgang eine Zinkkathode anwenden. An dieser erreicht man viel negativere Potentiale und ich deute dadurch das Zustandekommen der Anilinbildung. Die Variation des Potentials entspricht hier dem Unterschiede in der Reductionswirkung des Natrium-methylats und des Zinks in schwefelsaurer Lösung, von denen jenes bekanntlich Azooxybenzol, dieses Anilin aus Nitrobenzol liefert.

Die wesentliche Bedeutung, welche die Kenntniss des Potentials und seiner Variationen im Gang der Elektrolyse hat, ist aber nicht darin zu sehen, dass unmittelbar neue praktische Ergebnisse für die präparative Technik gewonnen werden. Sie ist vielmehr in dem Einblick zu suchen, welchen wir in die Bedeutung von Stromdichte, Stromdauer, Concentration des Elektrolyten und Natur des Elektrodenmaterials erhalten. Diese praktisch viel fassbareren und handlicheren Grössen werden in ihrer Bedeutung für den elektrolytischen Reduktionsvorgang klar, wenn man ihren gemeinsamen Einfluss auf das Kathodenpotential ins Auge fasst, und es ergeben sich Gesichtspunkte für die Wahl geeigneter Bedingungen bei Reductionsprocessen, wo man ohne Kenntnis des Potentials und seiner Variationen auf ein empirisches Tasten verwiesen wäre.

Dafür seien zum Schlusse die Verhältnisse der Nitrosobenzolbildung bei der Nitrobenzolreduction als Beispiel angezogen. Nachdem Bamberger¹⁶⁾ früher das Auf-

¹⁵⁾ Chem. Ztg. 1893, S. 209.

¹⁶⁾ Ber. d. deutschen chem. Ges. 27, S. 1550. Die Deutung solcher Nitrosobenzolspuren als Er-

treten von Nitrosobenzolspuren bei der Darstellung von Phenyl- β -Hydroxylamin aus Nitrobenzol und Zinkstaub wahrgenommen hatte, belehrte die Potentialmessung, indem sie den Charakter des Nitrosobenzols als stärkeren Oxydationsmittels gegenüber Nitrobenzol festlegte, dass überhaupt nur Spuren entstehen können. Die Messung kennzeichnete zugleich möglichst hohe Potentiale als günstigste Bedingung für die Nitrosobenzolbildung und erschloss damit den Weg, einen zwingenden Beweis für den Durchgang des Nitrobenzols durch diese Reduktionsstufe — durch Elektrolyse in Gegenwart von Hydroxylamin und Naphtol (Bildung von Benzolazonaphtol) — zu erbringen.

Ueber zufällige Verunreinigungen von Calciumkarbid.

Von Felix B. Ahrens.

Im Calciumkarbide sind von verschiedenen Seiten grössere metallische Stücke gefunden worden, die sich als Eisensilicid und Karboeisensilicid erwiesen. Der grosse Eisengehalt dieser Legierungen liess sich nicht gut auf Verunreinigungen von Kohle und Kalk zurückführen, vielmehr war er nur zu erklären dadurch, dass Eisen durch Abschmelzen der Elektrodenklammern in die Schmelze gerathen war. Ein solches Abschmelzen der die Kohlen umfassenden Klammern ist jedenfalls eine nicht angenehme Zugabe bei der Karbidfabrikation und rechtfertigt wohl den Schluss, dass dasselbe mit einem starken Verbrauch an Elektrodenmaterial Hand in Hand geht. Die Schuld daran trägt in fast allen Fällen der Ofen, der entweder durch seine Bauart dem Verbrennen der Elektroden Vorschub leistet oder eine sichere Regulierung unmöglich macht; dass diese Annahme zutrifft und die Bildung von Eisensilicid in grösserer Menge nicht nur auf eine zufällige Betriebsstörung zurückzuführen ist, geht wohl daraus hervor, dass man solche Metalllegierungen häufig im technischen Calciumkarbid antrifft.

gebnisse der Reduction ist dem Einwand zugänglich, dass auch nachträgliche Oxydation von Phenyl- β -Hydroxylamin bei der Verarbeitung ihre Entstehung bedingen kann (cf. Bamberger, Ber. d. deutschen chem. Ges. 33, S. 113). Wo mehr wie riechbare Spuren bei der Zinkstaubreduction des Nitrobenzols gefunden werden, ist deren Charakter als primäres Reduktionsproduct nach meiner Anschauung mit den Verhältnissen des Nitro- und Nitrosobenzolpotentials unvereinbar, und schon die Auffassung eben riechbarer Spuren als primärer Reduktionsproducte (statt als secundärer Oxydationsproducte) erscheint im Lichte der Potentialbetrachtung anfechtbar.

Vor einiger Zeit begegneten mir in einem Calciumkarbide wiederum grosse Metallstücke von mehreren cm im Durchmesser, die ich in grösserer Menge sammeln konnte; dieselben enthielten nicht nur Silicium und Eisen, sondern noch dazu grosse Mengen von Kupfer. Es darf wohl angenommen werden, dass dieses Metall von den Stromzuleitungen stammt und durch einen Kurzschluss in den Ofen gekommen ist. Dieses Kupfer-Eisen-Silicid zeigte einen strahlig krystallinischen Bruch, war ziemlich spröde und sehr beständig gegen Chemikalien. Kochende Salzsäure griff es gar nicht an; kochendes Königswasser zersetzte es langsam; von 0,5 g waren nach dreitägigem Kochen mit Königswasser 0,1382 g zersetzt. Schmelzende Ätzalkalien zersetzen die Legirung leicht, und auch schmelzende Alkalikarbonate sind dazu geeignet.

Zur Analyse wurden zunächst einige Stücke wahllos im Stahlmörser zerkleinert, in der Achatschale zerrieben und gebeutelt; dann wurde durch Schmelzen mit Kalium-Natriumkarbonat aufgeschlossen, es brachen dabei grüne Flämmchen aus der Schmelze hervor. Es gelang nie, durch einmaliges, selbst stundenlanges Schmelzen eine völlige Zersetzung der Silicide herbeizuführen, vielmehr musste die mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure noch 1–2 mal derselben Schmelzprocedur mit dem Alkalikarbonat unterworfen werden. Es wurde nach dem Aufschliessen in gewöhnlicher Weise durch Salzsäure — unter gleichzeitiger Zugabe von etwas Kaliumchlorat — die Kieselsäure abgeschieden und unlöslich gemacht und das Eisen durch Ammoniak gefällt; letzteres wird in grossem Überschuss zugegeben, um das Kupfer in Lösung zu halten. Das Eisenhydroxyd wird dreimal gelöst und wieder gefällt, um es kupferfrei zu erhalten. Das Kupfer wird endlich aus salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Da das Silicid Kohlenstoff enthielt, so wurde derselbe durch Verbrennen im Sauerstoffstrom bestimmt:

0,1595 g Silicid gaben	}	0,006 g CO ² = 1,03 Proc. C
0,4016 g Silicid gaben		0,2362 g SiO ² = 27,61 Proc. Si 0,3384 g Fe ² O ³ = 58,96 Proc. Fe 0,0654 g Cu ² S = 12,76 Proc. Cu
		100,36 Proc.

Bei der Prüfung der physikalischen Eigenschaften des Silicids zeigten sich bei den verschiedenen Stücken Unterschiede; es fanden sich rein graue neben in überwiegender Menge vorhandenen schwach-röthlich schimmernden Stücken; erstere besaßen eine Härte zwischen 8–9 der Skala, waren sehr spröde