

Was Zollmaßregeln betrifft, so ist Sharp der Ansicht, daß die Freihändler wohl jetzt umlernen und selbst die eingefleischtesten Manchestermänner die Regierung wohl zu Maßnahmen drängen müßten, der englischen Farbstoffindustrie zu helfen. Man müsse aber im Auge behalten, daß die Einführung eines Zolles hauptsächlich auf Kosten der englischen Färbereien ginge, während es sich eigentlich um eine nationale Belastung handeln sollte. Erhöhte Kosten für Färberei und Druck würden die englische Textilindustrie auf fremdem Markt im Wettbewerb mit Deutschland ungünstiger stellen.

Ganz abgesehen von der Einführung eines Zolles müßten aber strengste Vorkehrungen gegen Preisschleuderei getroffen werden, denn es unterliege keinem Zweifel, daß Deutschland den Markt durch Preisunterbietung wieder zu gewinnen versuchen werde.

Es sei ferner damit zu rechnen, daß nach dem Kriege die in Deutschland bestehenden einzelnen Gruppen von Farbstofffabriken sich mit den wenigen noch außenstehenden einigen könnten, und daß sie dann eine der machtvollsten Vereinigungen der Welt darstellten. Die Größe der Aufgabe Englands mit Deutschland in Wettbewerb zu treten, dürfe daher nicht unterschätzt werden, und ganz einerlei ob man Zölle einführe oder nicht, so sei hier eine ganz außerordentliche Hilfe erforderlich. Der Redner kommt auf die früheren Vorschläge seiner Gesellschaft zur Bildung einer Arbeitsgemeinschaft englischer Farbenfabriken mit Staatsbeihilfe zurück, und glaubt, daß eine solche Maßregel die Abhängigkeit von Deutschland vielleicht eher hätte beseitigen können, als es den einzelnen englischen Farbstofffabriken, selbst unter dem Schutz eines Zolles zu überlassen, sich nun aus eigenen Kräften und ohne solches enges Zusammenarbeiten zu helfen.

Besonders beachtenswert ist, was Sharp über die Unterstützung Englands durch die Schweizer Farbstofffabriken sagt.

Es ließe sich nicht ausdenken, in welche Lage man während der letzten 18 Monate hätte geraten können, wenn man die Hilfe der Schweizer Fabrikanten nicht gehabt hätte. Die Schweizer Fabriken hätten sich England zu außerordentlichem Dank verpflichtet, und nach dem Kriege müßte man diesen wohlverdienten Dank durch fortgesetzte Unterstützung und Begünstigung der Schweizer Farbstoffindustrie zum Ausdruck bringen. Man hoffe fest, daß Schweizer Fabrikanten recht bald nach England kommen, um ihre wertvolle Hilfe im Zusammenwirken mit englischen Fabrikanten bei der Errichtung einer großen und alles umfassenden Industrie der Anilinfarbstoffe zu leihen. Wenn Sharp den Schweizern den herzlichsten Empfang zusichere, so glaubt er nicht nur im Namen der Bradford Dyers Association, sondern ganz allgemein für sämtliche Farbstoffverbraucher Englands zu sprechen.

Sharp gedenkt zwar mit Anerkennung der englischen Fabriken, die unter den schwierigsten Verhältnissen den Bedarf an Farbstoffen gemeinsam mit den Schweizer Fabriken zu einem beträchtlichen Teil hätten decken können. Er fügt aber hinzu, daß nichts in der jetzigen Lage ihm eine größere Enttäuschung bereitet hätte, als das Fehlschlagen der rastlosen Versuche, zwischen den einzelnen englischen Fabrikanten selbst und zwischen ihnen und den Schweizer Fabrikanten, ein engeres Zusammengehen zustande zu bringen.

Diese Äußerungen sowie die Hoffnungen, die an eine dauernde Mitarbeiterschaft der Schweiz geknüpft werden, sprechen einerseits für die immer noch mangelnde einheitliche Organisation der englischen Farbenindustrie, andererseits beweisen sie das fehlende Selbstvertrauen, trotz Beistand der Regierung, aus eigener Kraft allein helfen zu können. Bezeichnend ist aber, daß auch hier, wie so oft in dem großen Kriege, England andere Nationen für sich arbeiten lassen will.

[A. 44.]

Untersuchungen über die Frage nach den chemischen Prozessen bei der technischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen.

Von Dr. P. N. RAIKOW¹⁾.

(Eingeg. 4./3. 1916.)

Bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen wird in der Technik bekanntlich nur etwa $\frac{1}{40}$ Teil derjenigen Menge Salzsäure genommen, welche nach der Gleichung $R-NO_2 + 6HCl + 3Fe = R-NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O$ theoretisch erforderlich ist.

Diese Tatsache zeigt unzweideutig, daß nach dem Verbrauche der angewendeten Säure, gemäß dieser Gleichung, neue chemische Vorgänge in dem Gemische von H_2O , Fe , $FeCl_2$, $R-NO_2$ und $R-NH_2$ auftreten, die die Reduktion weiter bis zum Ende führen. Zur Aufklärung der Natur dieser Vorgänge sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden, ohne daß man bis jetzt zu einer allgemein anerkannten Auffassung gelangt ist. Es sind im Gegenteil die Ansichten einzelner Chemiker über die Natur dieser Vorgänge, über die Beteiligung einzelner Komponenten des Gemisches an der Reaktion, wie auch über die chemische Natur der Verbindungen, in die das Eisen vorübergehend und endgültig übergeht, voneinander so abweichend, daß man selten zwei chemische Werke findet, in denen diese Frage auf eine und dieselbe Weise erklärt wird. In dem Werke von Lassar-Cohn: „Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien“ (1903) ist der hier betrachtete Reduktionsprozeß durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

1. $C_6H_5-NO_2 + 6HCl + 3Fe = C_6H_5-NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O$;
2. $2C_6H_5-NH_2 + FeCl_2 + 2H_2O = 2C_6H_5-NH_2 \cdot HCl + Fe(OH)_2$;
3. $2C_6H_5-NH_2 \cdot HCl + Fe = 2C_6H_5-NH_2 + FeCl_2 + 2H_2$.

Dagegen ist in der im Erscheinen begriffenen „Enzyklopädie der technischen Chemie“ von Ullmann die Wittsche Ansicht vertreten, die durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:

1. $C_6H_5-NO_2 + 6HCl + 3Fe = C_6H_5-NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O$;
2. $C_6H_5-NO_2 + 6FeCl_2 + H_2O = C_6H_5-NH_2 + 3Fe_2Cl_4O$;
3. $4Fe_2Cl_4O + 3Fe = 8FeCl_2 + Fe_3O_4$.

Schließlich kommen in dem Werke von Weyl: „Die Methoden der organischen Chemie“ (1911) Bd. II, in zwei verschiedenen Kapiteln zwei verschiedene Ansichten über diese Frage zum Ausdruck. Im Kapitel „Reduktion“ (von R. Strömer) wird die Wohl-Meyersche Erklärung angenommen:

1. $C_6H_5-NO_2 + 6HCl + 3Fe = C_6H_5-NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O$;
 2. $C_6H_5-NO_2 - 2Fe + 4H_2O = C_6H_5-NH_2 + 2Fe(OH)_3$,
- während in dem Kapitel „Katalyse“ (von B. Szeliński) die Wittsche Erklärung zugrunde gelegt wird.

Diese Beispiele zeigen genügend klar, daß die Frage nach dem Chemismus dieses wichtigen technischen Prozesses immer noch offen steht. Da mir zu anderweitigen Untersuchungen eine klare Einsicht in diesem Prozesse erforderlich war, mußte ich durch eigene Versuche prüfen, welche von den vorhandenen Erklärungen am besten mit den Tatsachen im Einklang steht.

Um den experimentellen Teil meiner Aufgabe abzukürzen, habe ich alle mir bekannten Erklärungen nach je einer charakteristischen Phase im Verlaufe des Prozesses, welche der Prüfung zugänglich ist, in folgende vier Gruppen zusammengefaßt, unbeachtet der sonstigen Abweichungen in den einzelnen Erklärungen derselben Gruppe.

In der ersten Gruppe sind alle Erklärungen zusammengefaßt, welche eine Phase im Verlaufe des Reduktionsprozesses enthalten, bei welcher die Nitrogruppe durch Zusammenwirken von $FeCl_2$ und HCl zu Amidgruppe reduziert wird. Als

1) Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Sofia,

Beispiel dieser Gruppe Erklärungen mag die Roscoe-Schorlemmersche Formulierung dienen, welche den Prozeß durch folgende vier Gleichungen ausdrückt:

1. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + 6\text{HCl} + 3\text{Fe} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + 3\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$
2. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + 6\text{FeCl}_2 + 6\text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + 3\text{Fe}_2\text{Cl}_4 + 2\text{H}_2\text{O};$
3. $6\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3;$
4. $6\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + 3\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 = 7\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + 3\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Die zweite Gruppe von Erklärungen zeichnet sich durch die Annahme aus, daß die Nitrogruppe durch Einwirkung von FeCl_2 und H_2O in die Amidogruppe übergeht. So findet z. B. nach Witt (1887) der ganze Reduktionsprozeß nach folgenden Gleichungen statt:

1. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + 6\text{HCl} + 3\text{Fe} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + 3\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$
2. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + 6\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + 3\text{Fe}_2\text{Cl}_4\text{O};$
3. $4\text{Fe}_2\text{Cl}_4\text{O} + 3\text{Fe} = 8\text{FeCl}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4.$

Für die Erklärungen der dritten Gruppe ist die Zersetzung des FeCl_2 durch Anilin maßgebend. So ist z. B. in dem Muspratt'schen „Enzyklopädischen Handbuche der technischen Chemie“ der Prozeß durch folgende Reaktionen ausgedrückt:

1. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + 6\text{HCl} + 3\text{Fe} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + 3\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$
2. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + \text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{Fe}(\text{OH})_3;$
3. $2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{Fe} = 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + \text{FeCl}_2 + 2\text{H}.$

Endlich ist die Reduktion der Nitrogruppe durch Fe und H_2O charakteristisch für die Erklärungen der vierten Gruppe. So verläuft der Prozeß z. B. nach Wohl auf folgende Weise:

1. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + 6\text{HCl} + 3\text{Fe} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + 3\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$
2. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + 2\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3;$
3. $x\text{FeCl}_2 - y\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_m\text{Cl}_n\text{O}_k\text{H}_p.$

Durch diese Gruppierung wurde die experimentelle Prüfung der zahlreichen Erklärungen des hier in Rede stehenden Reduktionsprozesses lediglich auf die Untersuchung von vier Reaktionen zurückgeführt — je eine für jede Gruppe. Bei negativem Ausfalle einer solchen Reaktion wurden alle einzelnen Erklärungen der betreffenden Gruppe als hinfällig betrachtet. Wenn aber eine Reaktion positiv ausfiel, wurden weiter auch die übrigen Reaktionen der betreffenden Erklärung auf ihre Gültigkeit experimentell geprüft.

Die von mir angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

I. Da die Reduktion der Nitroverbindungen im Großbetriebe stets bei Anwesenheit von überschüssigem Fe vor sich geht, erscheint die charakteristische Reaktion der ersten Gruppe von Erklärungen, nach welcher das FeCl_2 durch HCl in FeCl_3 übergehen soll, von vornherein wenig wahrscheinlich. Trotzdem wurden zu ihrer Prüfung folgende Versuche angestellt:

10 g sublimiertes FeCl_3 wurden in Wasser gelöst, dann mit Eisenpulver geschüttelt und filtriert. Das Filtrat zeigte weder mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, noch mit NH_4CNS Anwesenheit von FeCl_3 . Das klare Filtrat von FeCl_2 wurde mit 10 g Nitrobenzol und 30 ccm konzentrierter Salzsäure 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. In einer Probe von der Lösung erzeugte NaClO keine Spur violetter Färbung. (Nach Zusatz von Spuren fertigen Anilins in die Probe trat sogleich die charakteristische violette Färbung auf.) Weiter wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf vollständig aus dem Gemische verjagt, der Rest in dem Kolben mit überschüssigem NaOH versetzt und wieder mit Wasserdampf behandelt. Im Destillate war wieder kein Anilin vorhanden.

Der negative Ausfall des Experimentes, welcher auch leicht vorauszusehen war, zeigt, daß alle Erklärungen des

betrachteten Reduktionsprozesses, die eine Phase enthalten, bei welcher Nitroverbindungen durch Zusammenwirken von FeCl_2 und HCl in Amidverbindungen verwandelt werden sollen, als unzutreffend betrachtet werden müssen.

II. Die zweite Gruppe von Erklärungen enthält als charakteristische Phase im Reduktionsprozesse die Reduktion der Nitrogruppe durch Zusammenwirken von FeCl_2 und H_2O . Hierher gehört unter anderem auch die Wittsche Erklärung. Interessant ist es, daß dieselbe auch heute noch von vielen aufrecht erhalten wird, trotz der Untersuchungen von Wohl, der ausdrücklich sagt, daß FeCl_2 und H_2O nicht imstande sind, Nitrobenzol zu reduzieren.

Zur Prüfung der Gültigkeit der Erklärungen dieser Gruppe wurden folgende Versuche angestellt:

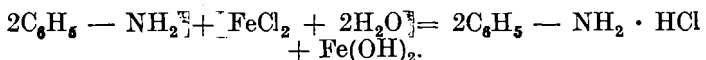
Ein Gemisch aus 10 g reinem FeCl_2 , 10 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ und 100 g H_2O wurde am Rückflußkühler 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Während des Erhitzens entstand im Kolben allmählich eine unbedeutende Menge eines hellrostfarbigen Pulvers. Nach dem Erhitzen wurde das Gemisch filtriert, und im Filtrate ließ sich keine Spur von Anilin nachweisen. Weiter wurde das Filtrat, wie oben, mit Wasserdampf, dann mit NaOH und wieder mit Wasserdampf behandelt, ohne daß auch jetzt Spuren von Anilin im Gemische zu konstatieren waren.

Dasselbe negative Resultat wurde auch mit stark konzentrierter Lösung von FeCl_2 (20 g FeCl_2 , 10 g H_2O und 1 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$) erhalten.

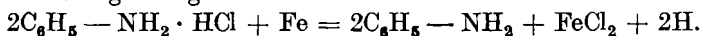
Das während des Erhitzens in minimaler Menge gebildete rostfarbige Pulver enthielt Chlor und stellt demnach ein basisches Eisenchlorid dar. Die völlige Abwesenheit von Anilin im Gemische spricht aber dafür, daß zu seiner Bildung nicht der Sauerstoff der Nitrogruppe gedient hatte, wie Witt meint, sondern nur der atmosphärische Sauerstoff.

Aus dem negativen Resultate dieses Versuches folgt, daß alle Erklärungen, welche wie die Wittsche eine Phase im Reduktionsprozesse voraussetzen, bei der eine Reduktion durch FeCl_2 und H_2O stattfinden soll, den Tatsachen nicht entsprechen.

III. In den bisher betrachteten Erklärungen der ersten und zweiten Gruppe nimmt das gebildete Anilin keinen aktiven Anteil im Reduktionsprozesse — dasselbe bleibt im Gemische als ein passives Endprodukt der Reduktion, welches durch Verdünnung des noch nicht veränderten Nitrobenzols eher verzögernd als beschleunigend auf den Prozeß einwirkt. Demgegenüber spielt das gebildete Anilin in den Erklärungen der dritten Gruppe die Hauptrolle im Prozesse, indem dasselbe FeCl_2 nach folgender Gleichung zersetzt:



Das so gebildete Anilinhydrochlorid wird dann durch das freie Eisen, unter Regenerierung des FeCl_2 , nach folgender Gleichung zerlegt:



Diese Erklärung, die im Muspratt'schen Technisch-chemischen Handbuche nur vermutungsweise angeführt worden war, wurde 1894 von A. Wohl²⁾ experimentell geprüft und für irrig erklärt. Wohl fand, daß „Eisenoxydsalze überhaupt nicht durch Anilin gefällt werden.“

Diese Behauptung Wohl's stimmte aber nicht mit den mir bekannten Tatsachen überein; deshalb wurden zu ihrer Nachprüfung folgende Versuche angestellt:

Eine wässrige Lösung von sublimiertem FeCl_3 wurde durch Schütteln mit Eisenpulver in FeCl_2 verwandelt. Etwa 10 ccm der von FeCl_3 völlig freien FeCl_2 -Lösung wurden mit paar Tropfen Anilin versetzt und geschüttelt. Es entstand sogleich ein schmutziggrünlicher Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_2$, welcher beim Stehen an der Luft allmählich seine Farbe in Braun änderte. Bei der Wiederholung des Versuches in einer mit Glasstopfen versehenen Epruvette, die ganz mit Lösung gefüllt und in Wasser eingestellt war, ändert der entstandene schmutziggrüne Niederschlag auch nach tagelangem Stehen seine Farbe nicht.

2) Ber. 27, 1432 [1914].

Bei einem dritten Versuche in offener Epruvette wurde das Gemisch einige Zeit gekocht; der Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde allmählich durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, wahrscheinlich unter Bildung von Ferroferrihydroxyd, fast ganz schwarz.

Die Resultate dieser Versuche zeigen, daß, entgegen der Wohlschen Behauptung, Anilin auch in der Kälte Ferrosalze zu zersetzen vermag. Damit ist der Wohlschen Wiederlegung der erwähnten Musprattschen Erklärung die Grundlage entzogen.

Da die charakteristische Phase der Erklärungen der dritten Gruppe sich experimentell bestätigte, wurde auch die weitere Reaktion der Musprattschen Erklärung einer experimentellen Prüfung unterzogen.

Durch Umkrystallisieren gereinigtes Anilinhydrochlorid wurde in Wasser gelöst, mit Eisenpulver kurze Zeit geschüttelt und darauf filtriert. Das klare Filtrat gab, wie zu erwarten war, sowohl mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ einen starken blauen Niederschlag von Ferroferricyanid, als auch mit NH_3 einen Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Es ließ sich also auch diese Reaktion der Musprattschen Erklärung experimentell bestätigen. Damit gewann die oben mitgeteilte Erklärung des Musprattschen Handbuchs eine in allen ihren Teilen vollständige experimentelle Bestätigung. Diese Erklärung ist völlig ausreichend, um einzusehen, warum zur Reduktion aromatischer Nitroverbindungen im Großbetriebe eine so minimale Menge Säure — 3% der theoretischen — ausreicht, um den Prozeß zu seinem Ende zu bringen.

Im Gegensatz zu den Erklärungen von Witt, Wohl u. a., welche der Bildung von einfachen oder komplizierten basischen Ferrioxychloriden die Hauptrolle im Reduktionsprozesse zuschreiben, erscheint in der Musprattschen Erklärung ihre Bildung geradezu den Prozeß hemmend, denn dadurch wird ein Teil der Säure der Reaktion entzogen.

Es blieb noch übrig, die Wahrscheinlichkeit der Erklärungen der vierten Gruppe experimentell zu prüfen. Hier handelt es sich hauptsächlich um die oben mitgeteilte Wohlsche Erklärung, die von manchen noch heute für die beste unter den bekannten Erklärungen des hier in Betracht stehenden Reduktionsprozesses gilt.

Nachdem Wohl experimentell gefunden hatte, daß „Eisenoxydulsalze überhaupt nicht durch Anilin gefällt werden“, gab er folgende eigene Erklärung: „Zunächst bildet sich aus Eisen und Salzsäure Eisenchlorür, wobei der naszierende Wasserstoff die entsprechende Menge Nitrobenzol zu Anilin reduziert. Dann aber wirkt bei Gegenwart des so gebildeten Eisenchlorürs Eisen, Wasser und Nitrobenzol leicht und glatt direkt aufeinander ein entsprechend der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + 2\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3$. Diese Reaktion, die an sich nur bei andauernder Wärmezuführung und auch dann sehr träge verläuft, wird beschleunigt und erleichtert, indem das Eisenchlorür sich mit dem gebildeten Eisenhydroxyd zu basischem Salz verbindet und so, analog einer Säure wirkend, die Reaktionsenergie vermehrt. . . Die unlöslichen basischen Salze sind außerordentlich hochbasisch, also ist dementsprechend nur wenig Eisenchlorür erforderlich, um große Mengen Eisenhydroxyd zu binden“ (l. c., S. 1437).

Diese Wohlsche Erklärung unterscheidet sich prinzipiell von allen übrigen dadurch, daß hier das FeCl_2 sich nicht wie bei diesen nach gewissen Reaktionen regeneriert und so die Reduktion zu einem Kreisprozeß gestaltet; es verlaufen vielmehr die Reaktionen durch die Bildung unlöslicher basischer Salze nur in einer Richtung, wodurch im Laufe des Prozesses das aktive FeCl_2 allmählich dem Prozesse entzogen wird. Das sollte aber ebenso eine entsprechende Abschwächung der Reduktionsenergie nach sich ziehen, was in Wirklichkeit nicht beobachtet wird.

Eine direkte experimentelle Kontrollierung der Wohlschen Erklärung, etwa durch Prüfung der Richtigkeit ihrer oben angeführten charakteristischen Reaktion, führt zu keinem entscheidenden Schlusse, denn die unmittelbare Reduktion mit metallischem Eisen und Wasser findet nach Wohl nur bei Anwesenheit von FeCl_2 und unter gleichzeitiger Bindung des entstehenden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu basischem Ferrisalz statt. Auch das Fehlen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ im Reak-

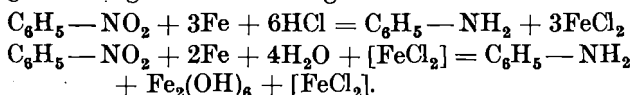
tionsprodukte kann nicht als Kriterium für die Unrichtigkeit der Wohlschen Erklärung dienen, weil, wie Wohl selbst mitteilt, „frisch gefälltes Eisenhydroxyd bei Gegenwart von Eisenchlorür von metallischem Eisen in Eisenoxydoxydul übergeführt wird, entsprechend der Gleichung: $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ “ (S. 1817). Da die „Vermehrung der Reaktionsenergie“ durch Vereinigung des FeCl_2 mit dem gebildeten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu basischem Salz den Schwerpunkt in der Wohlschen Erklärung bildet, so war es von Interesse, zu untersuchen, ob wenigstens eine vorübergehende Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ unter den Bedingungen des Reduktionsprozesses möglich ist.

Wie bekannt, gehen alle löslichen Ferriverbindungen durch Behandeln mit metallischem Eisen quantitativ in Ferriverbindungen über. Wohl hat seinerseits gefunden, daß auch unlösliches $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch Behandeln mit Fe bei Gegenwart von FeCl_2 in Fe_3O_4 (ob nicht in FeO ?) übergeht. Zur Prüfung, ob die Reduktion nicht auch bei Abwesenheit von FeCl_2 vor sich geht, stellte ich folgenden Versuch an: 2 g frisch bereitetes reines $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurden in einer Epruvette mit 5 g Eisenpulver und 20 g Wasser stark geschüttelt; darauf wurde die Hälfte des Gemisches in eine zweite Epruvette umgegossen. Die Gemische in den beiden Epruvetten sahen auch nach dem starken Schütteln ganz gleich aus, und das braunfarbige $\text{Fe}(\text{OH})_3$ war deutlich von dem Eisenpulver unterscheidbar. Jetzt wurde das Gemisch in der einen Epruvette einige Zeit gekocht, bis es schließlich ganz schwarz wurde. Darauf war keine Spur von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mehr im Gemische wahrzunehmen, während in der nicht gekochten Hälfte desselben das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ unverändert geblieben war.

Wenn aber fertiges $\text{Fe}(\text{OH})_3$ durch Fe reduziert wird (ob zu FeO oder Fe_3O_4 wurde nicht untersucht), so erscheint seine Bildung bei der Reduktion des Nitrobenzols im Großbetriebe, welche bekanntlich stets bei einem großen Überschuß von metallischem Eisen vor sich geht, sehr unwahrscheinlich. Um so unwahrscheinlicher erscheint also die zweite Reaktion in der Wohlschen Erklärung, nach welcher alles in Reaktion eintretende Fe in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergehen muß, damit es darauf mit FeCl_2 unlösliche, stark basische Eisensalze bildet.

Der Schwerpunkt der Wohlschen Erklärung liegt bekanntlich in der Bildung von sehr stark basischen und unlöslichen Eisensalzen durch Vereinigung von FeCl_2 und $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Es ist aber aus der Wohlschen Mitteilung nicht zu ersehen, wie durch die Vereinigung des FeCl_2 mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ die „Reduktionsenergie“ des Reduktionsprozesses sich „vermehrten“ kann.

Um die schwachen Seiten der Wohlschen Erklärung zu umgehen, hat V. Meyer der Bildung von basischen Salzen in dem hier betrachteten Reduktionsprozesse jede Bedeutung abgesprochen und dem FeCl_2 selbst die Rolle eines Katalysators zugeschrieben. Nach ihm findet die Reduktion gemäß folgenden Gleichungen statt:



Die schwache Seite der zweiten Gleichung — die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — in der Meyerschen Erklärung ist ganz belanglos, weil dasselbe hier als Abfallprodukt passiv bleibt, und könnte durch folgende Modifizierung der Gleichung leicht korrigiert werden: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NO}_2 + 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} + [\text{FeCl}_2] = \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2 + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + [\text{FeCl}_2]$.

In der Vereinfachung der Wohlschen Erklärung geht Behal noch weiter. Er nimmt an, daß die katalytische Wirkung des FeCl_2 sich nur auf Einleitung der Reaktion beschränkt, worauf der Reduktionsprozeß ohne weiteres von selbst bis zum Ende fortschreitet. Durch die Übertragung der Erklärung des hier in Betracht kommenden Reduktionsprozesses auf den Boden der Katalyse ist nur eine äußerliche Vereinfachung in der Auffassung, aber damit sicher keine chemische Erklärung des Prozesses selbst gegeben worden.

Zusammenfassung:

1. Die Frage nach dem Chemismus bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Amidverbindungen im

Großbetriebe ist noch nicht endgültig gelöst. Es ist darüber bis jetzt eine große Anzahl von Ansichten geäußert, ohne daß irgendeine derselben eine allgemeine Aufnahme gefunden hat.

2. Es wurde festgestellt, daß alle Erklärungen, die in dem Reduktionsprozesse eine Phase annehmen, nach welcher Nitroverbindungen durch Zusammenwirken von FeCl_2 und HCl zu Amidverbindungen reduziert werden, den experimentellen Tatsachen widersprechen.

3. Die Wittsche Erklärung und alle ähnlichen, die eine Reduktion von Nitroverbindungen zu Amidverbindungen durch Zusammenwirken von FeCl_2 und H_2O unter Bildung von Ferriehlorid, Ferrioxychlorid, Ferrioxyd usw. annehmen, stehen in Widerspruch mit den Versuchsergebnissen.

4. Die Erklärung von Wohl steht nicht im Einklang mit sonst wohl bekannten Tatsachen und konnte nicht experimentell bestätigt werden.

5. Die V. Meyer'sche Erklärung ist nur eine scheinbare Erklärung; sie ist in Wirklichkeit nur eine Umschreibung der Tatsachen, ebenso wie die von Behal modifizierte Meyer'sche Erklärung.

6. Die einzige Erklärung des hier in Frage stehenden Reduktionsprozesses, die in allen ihren Teilen experimentell bestätigt wird, ist diejenige, welche in dem Muspratt'schen „Enzyklopädischen Handbuch der technischen Chemie“ gegeben ist. Sie gibt eine befriedigende Erklärung der Tatsache, daß es möglich ist, daß der Reduktionsprozeß mit etwa $\frac{1}{40}$ Teil der theoretischen Menge Säure bis zu seinem Ende geführt werden kann. [A. 35.]

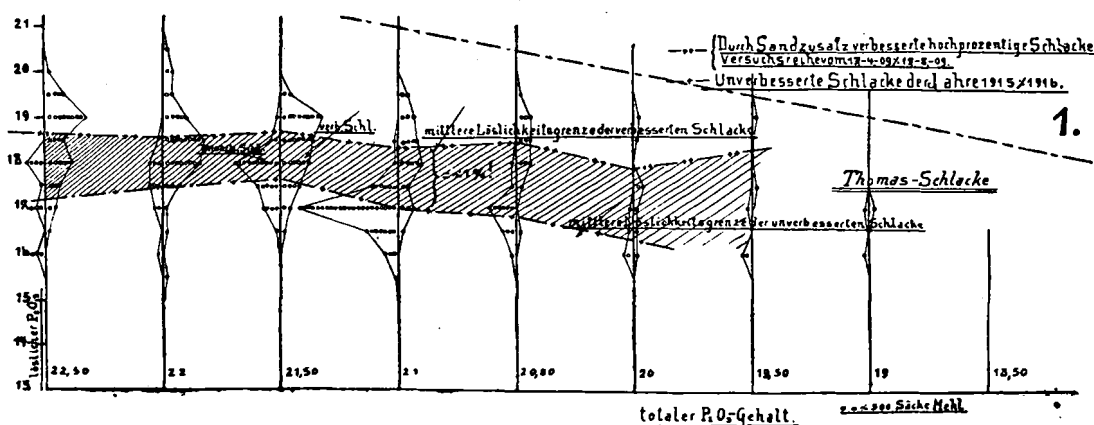
Über die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke.

Von Dipl.-Ing. PAUL KROLL, Luxemburg.

(Eingeg. 18./3. 1916.)

Seit der Nutzbarmachung der Thomasschlacke geht das Bestreben des Thomasstahlwerkers dahin, die in seiner Schlacke enthaltene citratunlösliche Phosphorsäure durch geeignete Zusätze löslich zu machen, da bekanntlich die citratunlös-

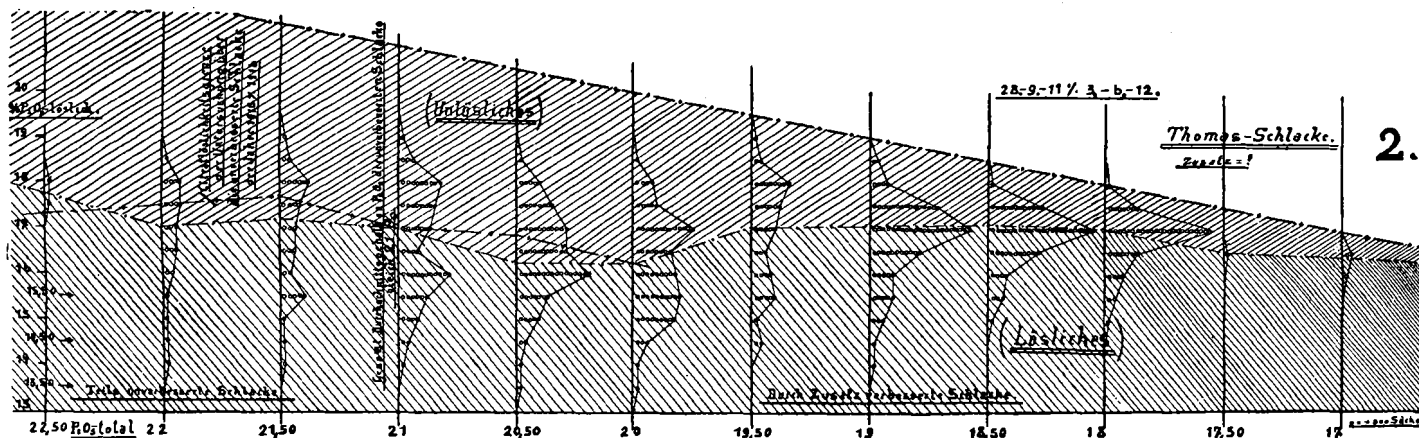
oder nachträglich der Schlacke zugegeben. Genaueres hierüber ist aber bisher nicht bekannt geworden. Um diese Lücke auszufüllen zu helfen, erlaube ich mir, anbei einige spärliche Erfahrungen in dieser Richtung zu veröffentlichen, in der Hoffnung, daß sie Anregung zu größeren Forschungen und weiteren Mitteilungen geben werden.



Als Ziel steckte ich mir die graphische Bestimmung der Wirkung der Zugabe von Sand im Konverter auf die Löslichkeit der Phosphorsäure der Thomasschlacke. Zu diesem Zwecke habe ich in zwei Schaubildern horizontal die Gesamtposphorgehalte, vertikal die entsprechende Löslichkeit der Phosphorsäure mit horizontalem Vermerk der in Frage stehenden Mengen eingetragen und so die mittlere Löslichkeitsgrenzen verbesserter und unverbesserter Thomasschlacken festgelegt. Es wurden die Analysen von wenigstens vier Monaten behandelt, was den gefundenen Löslichkeitsgrenzen eine sehr große Genauigkeit gibt.

Diagramm 1 veranschaulicht das Verhältnis der Löslichkeit zum Gesamtposphorgehalt von Schlacken eines und desselben Werkes, die einmal mit Sandzusatz, ein anderes Mal ohne Sandzugabe hergestellt wurden. Links von jeder einzelnen Vertikalen ist die Anzahl Säure unverbesserter Schlacke, rechts die Anzahl Säure verbesserter Schlacke der Löslichkeit entsprechend zu finden; je nach gefundenem Sackhaufen ist darauf die mittlere Löslichkeit des Mehles vermerkt worden, wonach die Löslichkeitslinien konstruiert wurden. Weiter findet man im Diagramm oben rechts eine Linie, die den Gesamtposphorgehalt anzeigt.

Wir entnehmen aus der Studie, daß durch Sandzusatz die Thomasschlacke wesentlich verbessert wird, da die mittlere Löslichkeitslinie der Sandschlacke über die mittlere Löslichkeitslinie der gewöhnlichen Schlacke fällt.



liche Phosphorsäure nicht bezahlt wird, was einen erheblichen Verlust darstellt. Zur Erreichung jenes Zieles sind bis jetzt denn auch die verschiedensten Versuche angestellt worden, ohne daß davon leider in den Zeitschriften viel veröffentlicht wurde; so werden u. a. je nach der Gegend Sand, Stahlpfannenschlacke, Konverterauswürfe, Konverteransätze, Schweißfenschlacke oder phosphorhaltiges gebranntes Gestein dem Entphosphorungskalk beigemengt

Diagramm 2 ist entsprechend Diagramm 1 gebaut; es veranschaulicht das Löslichkeitsverhältnis der Schlacken zumal bei niedrigem Phosphorgehalt. Ob hier Zusätze erfolgen, und welcher Art sie waren, konnte ich leider, da die Schlacke seit Jahren erzeugt wurde, nicht mit Bestimmtheit erfahren. Interessant ist, daß die Löslichkeitsgrenze trotz wechselnden Phosphorgehalts so zu sagen beständig konstant bleibt.