

dieser Verhältnisse werden die in den Flußwässern angenommenen Umsetzungen sich nicht immer nach einer und derselben Schablone vollziehen, sondern Massenwirkung und Konzentrationsverhältnisse werden dabei ihren Einfluß ausüben können. Meines Erachtens muß man sich die jeweiligen Umsetzungen an praktischen Laboratoriumsversuchen klar zu machen suchen, wie ich das in meinen Veröffentlichungen dargelegt habe.

Die außerordentlich schwierige Erledigung der Endlaugenfrage hat zur Folge gehabt, daß aus den sich dabei gegenüberstehenden Parteien sich manche in sehr scharfer Weise befehdet haben. Ich bin der Ansicht, daß man darin nicht zu weit gehen sollte, da die Klärung der ganzen Frage dadurch beeinträchtigt werden könnte. Je sachlicher die Beiträge zur Regelung der Endlaugenfrage in den Zeitschriften gehalten werden, desto besser werden später diejenigen, die das letzte Wort in dieser Angelegenheit zu sagen haben, sich diese für ihre Zwecke nutzbar machen können.

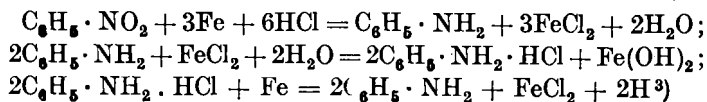
[A. 61.]

Beitrag zu der Frage nach den chemischen Prozessen bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen im Großbetriebe¹⁾.

Von Dr. P. N. RAIKOW.

(Eingeg. 4./5. 1916.)

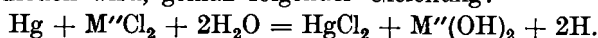
In einer neulich veröffentlichten Arbeit²⁾ wurde der Versuch gemacht, die bestehenden zahlreichen Ansichten über den Chemismus des Prozesses, nach dem im Großbetriebe Nitroverbindungen zu entsprechenden Amidoverbindungen reduziert werden, experimentell nachzuprüfen. Die dabei erhaltenen Resultate zeigten, daß von allen bestehenden Erklärungen allein diejenige, die in dem Musprattschen „Enzyklopädischen Handbuch der technischen Chemie“ Bd. I, S. 942 angegeben und durch folgende Gleichungen ausgedrückt ist:



eine experimentelle Bestätigung findet.

Da die Haupteigentümlichkeit dieses Reduktionsprozesses darin besteht, daß er mit etwa 4% der theoretisch erforderlichen Menge Säure normal bis zu seinem Ende verläuft, so erscheint die Annahme, daß dabei stattfindende Reaktionen einen Kreisprozeß bilden, als die einfachste und die wahrscheinlichste. In dieser Beziehung stimmen die Ansichten der Chemiker darin überein, daß es das FeCl_2 ist, welches nach dem Verbrauch der angewendeten Säure das metallische Eisen „aktiviert“ und dadurch den Reduktionsprozeß weiter bis zum Ende unterhält. Dem gegenüber gehen die bestehenden Meinungen über die Art und Weise der Wirkung des FeCl_2 sehr weit auseinander. Über den Wert der einzelnen derselben wurde in der oben erwähnten Arbeit berichtet. Im folgenden wird eine neue Ansicht über den chemischen Verlauf des hier in Frage stehenden Reduktionsprozesses mitgeteilt, die, wie es mir scheint, eine tiefere Einsicht in denselben gestattet.

Im Jahre 1898 haben Warburg und Paschen⁴⁾ gefunden, daß, wenn man zu einer wässerigen Lösung neutraler Salze von Schwermetallen Quecksilber setzt, das letztere allmählich aufgelöst wird, während eine äquivalente Menge des Kations des Salzes als unlösliches Metallhydroxyd abgeschieden wird, gemäß folgender Gleichung:



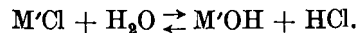
¹⁾ Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Sofia.

²⁾ Angew. Chem. 29, I, 196 [1916].

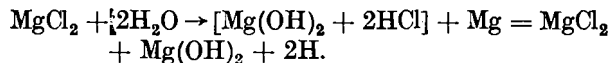
³⁾ Die Gleichung auf S. 197 in der I. Mitt. ist durch Druckfehler entstellt und muß wie angegeben berichtigt werden.

⁴⁾ Chem. Zentralblatt 1898, I, 431.

Ja h n erklärt diese auf den ersten Blick seltsame Erscheinung mit Hilfe der wohlbekannten Tatsache, daß Salze von Schwermetallen beim Auflösen in Wasser neben der elektrolitischen gleichzeitig teilweise auch hydrolytische Spaltung erfahren, wodurch freie Säure in der Lösung entsteht:



Falls die Menge des freigemachten unlöslichen Metallhydroxydes eine bestimmte Grenze nicht überschreitet, wird dasselbe durch die gebildete Säure in der Lösung im Gleichgewicht gehalten. Setzt man aber Quecksilber der Lösung zu, so tritt dasselbe mit der Säure in Reaktion ein, wodurch das Gleichgewicht zwischen der Säure und der Base gestört wird, infolgedessen eine äquivalente Menge Metallhydroxyd niedergeschlagen wird. Die Ja h n'sche Erklärung gewann später eine wichtige Stütze durch die Untersuchungen von G. P l a t n e r. Durch diese Erklärung wurde neues Licht auf die Frage nach der „Aktivierung“ der Metalle durch Neutralsalze geworfen. Nehmen wir als Beispiel das Magnesium an. Dasselbe zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich äußerst langsam. Setzt man aber dem Gemische etwas lösliches Magnesiumsalz, z. B. MgCl_2 , zu, so tritt sogleich eine stürmische Wasserstoffentwicklung ein unter gleichzeitiger Ausscheidung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Das Magnesium wird also durch MgCl_2 „aktiviert“. Nach dem Gesagten kann man die erwähnte Erscheinung auf folgende Weise ausdrücken:

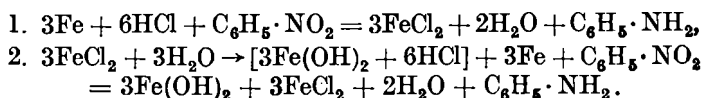


Daraus ersieht man, daß die Wirkungen des Magnesiums vor und nach dem Zusatz des MgCl_2 ganz verschiedenartige sind: im ersten Falle zersetzt dasselbe langsam direkt das Wasser, im zweiten Falle dagegen zersetzt dasselbe stürmisch die hydrolytisch entstandene Salzsäure. Demnach wird durch den Zusatz von MgCl_2 zu dem Gemisch nicht das Mg „aktiviert“, d. h. seine Eigenschaft, Wasser zu zersetzen, auf eine ganz unbegreifliche Weise verstärkt, sondern es wird damit, infolge der Hydrolyse des zugesetzten MgCl_2 , indirekt Salzsäure in das Gemisch hineingebracht, welche mit dem metallischen Magnesium auf bekannte Weise in lebhaftere Reaktion eintritt. Da dabei das MgCl_2 fortwährend regeneriert wird, scheint es, nach der Natur der Endprodukte der Reaktion zu urteilen, als ob das Magnesium auch nach dem Zusatz von MgCl_2 direkt H_2O zerlegt — die „Aktivierung“ des Mg Wasser gegenüber ist in diesem Falle also nur eine scheinbare.

Das über MgCl_2 Gesagte gilt selbstredend auch für alle löslichen Salze, welche durch Wasser eine hydrolytische Spaltung erfahren. Da es in allen solchen Fällen lediglich auf die hydrolytisch entstandene Säure ankommt, läßt sich die Beeinflussung der Metalle durch lösliche Neutralsalze kurz in folgender Weise zusammenfassen:

Neutralsalze können unter Umständen Metalle scheinbar direkt gegen das Wasser „aktivieren“. In Wirklichkeit findet hier keine Aktivierung des Metalls statt, sondern es wird durch die teilweise Hydrolyse des zugesetzten Salzes ein neuer Zustand in dem System geschaffen, wobei das Metall direkt mit der entstandenen Säure in Reaktion tritt. Die „aktivierende“ Wirkung eines Salzes ist demnach proportional dem Grade seiner hydrolytischen Spaltung und der Löslichkeit des betreffenden Metalls in der gebildeten Säure.

Wenn man von diesem Standpunkte aus den Prozeß der Reduzierung von Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen betrachtet, so läßt sich z. B. die technische Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin durch folgende Gleichungen ausdrücken:



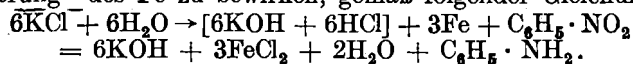
Sobald sich nach der ersten Gleichung FeCl_2 gebildet hat, beginnt seine Wirkung nach der zweiten Gleichung, indem dasselbe zuerst hydrolytisch zerfällt; die dabei befreite HCl reagiert mit dem Eisen unter Neubildung von FeCl_2 , und der naszierende Wasserstoff reduziert das Nitrobenzol zu Anilin. Da an Stelle des hydrolytisch zerfallenen FeCl_2 eine neue äquivalente Menge desselben gebildet wird, so gestalten sich die Reaktionen der zweiten Gleichung zu einem Kreisprozeß, der fort dauert, bis in dem System noch Fe und H_2O vorhanden sind. Deshalb erscheint es bei der oberflächlichen Betrachtung, als ob das metallische Eisen bei Anwesenheit von FeCl_2 das Wasser unmittelbar unter Freimachung von naszierendem Wasserstoff zerlegt, während in Wirklichkeit die Zerlegung desselben nur mittelbar stattfindet.

Daß bei diesem Reduktionsprozesse die hydrolytische Spaltung des FeCl_2 die wesentliche Rolle spielt, folgt auch aus der von Wohl gefundenen Tatsache, daß die „Aktivierung“ des Eisens bei der Reduktion des Nitrobenzols nur durch „annähernd neutrale Salze“ (FeCl_2 , MgCl_2 usw.) bewirkt wird, — also von solchen Salzen, bei denen die hydrolytische Spaltung schon so weit geht, daß man sie auch mit gewöhnlichen Indicatoren konstatieren kann. Da aber, theoretisch betrachtet, jedes wasserlösliche Salz sich, sei es auch in noch so minimaler Menge, hydrolytisch spalten muß, habe ich untersucht, ob nicht auch KCl , bei welchem sich bekanntlich auf gewöhnliche Weise eine hydrolytische Spaltung nicht nachweisen läßt, eine so weit gehende „Aktivierung“ des Fe hervorbringen kann, daß eine nachweisbare Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin erfolgt. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche angestellt:

Ein Gemisch aus 2 g Nitrobenzol, H_2O , Fe und ein wenig reiner Alkohol wurde bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stark geschüttelt. In einer filtrierten Probe davon konnte keine Spur von Anilin nachgewiesen werden. Dasselbe negative Resultat wurde auch erhalten, als das Gemisch 64 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte.

Bei einem zweiten solchen Versuche wurde dem Gemische noch etwas reines⁵⁾ KCl zugefügt und das Ganze nach starker Schüttlung und 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur filtriert. Im Filtrate brachte Natriumhypochlorit eine ziemlich intensive violette Färbung von Anilin hervor. Es konnte aber mit Kaliumferrieyanid darin kein FeCl_2 nachgewiesen werden.

Durch diese Versuche wurde dargetan, daß auch Salze, wie KCl , welche gewöhnlich für ganz neutral gehalten werden, in der Tat imstande sind, eine wenngleich minimale „Aktivierung“ des Fe zu bewirken, gemäß folgender Gleichung:



Das Fehlen von Eisensalzen im Filtrate läßt sich dadurch erklären, daß infolge der Unlöslichkeit des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in Wasser das im Gange der Reaktionen im ersten Augenblick entstehende FeCl_2 sogleich durch das vorhandene Kali in $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und KCl zerlegt wird.

Nach dieser Erklärung des Reduktionsprozesses wird jede Beteiligung von basischen Eisensalzen an der Reduktion — sei es im Sinne von Witt oder Wohl, daß sie chemisch oder anderweitig die Reaktionen beeinflussen — ganz überflüssig. Ihre Bildung im Sinne Wohls muß von dem neuen Standpunkte aus sogar als schädlich betrachtet werden, denn dadurch wird die Konzentration des FeCl_2 entsprechend vermindert. Ebenso überflüssig wird auch die Annahme einer katalytischen Wirkung des FeCl_2 bei diesem Prozesse im Sinne Meyers oder Behals, welche nur eine scheinbar chemische Erklärung darstellt.

Zum Schluß seien einige Worte über die in der Musprattschen Chemie gegebene Erklärung des hier betrach-

teten Reduktionsprozesses gewidmet. Wie oben mitgeteilt wurde, hatte diese Erklärung eine völlige Bestätigung durch das Experiment gefunden. Diese Erklärung, deren Inhalt oben durch chemische Gleichung ausgedrückt worden ist, läßt sich leicht auch unter den neuen Gesichtspunkt bringen. Dazu braucht man nur die Rolle, welche die hydrolytische Spaltung des FeCl_2 in der neuen Erklärung spielt, auch auf das Anilinhydrochlorid auszudehnen. Dann gestalten sich die chemischen Gleichungen der Musprattschen Erklärung auf folgende Weise um:

1. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 + 3\text{Fe} + 6\text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + 3\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}] + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{Fe}(\text{OH})_2$,
3. $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \rightarrow [2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + 2\text{HCl}] + \text{Fe} = 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{FeCl}_2 + 2\text{H}$,
4. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2 + 6\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Der Kreisprozeß zwischen der zweiten und dritten Gleichung beginnt auch hier, sobald sich nach der ersten Gleichung FeCl_2 gebildet hat, und er dauert fort, solange im Gemische H_2O und Fe noch enthalten sind.

Obleich auf den ersten Blick scheinbar eine große Ähnlichkeit zwischen der ursprünglichen Musprattschen Erklärung und ihrer jetzigen Modifikation besteht, existiert jedoch zwischen denselben in Wirklichkeit ein großer prinzipieller Unterschied: In ihrer ursprünglichen Form basiert die Erklärung ausschließlich auf der Fähigkeit des Anilins, FeCl_2 zu zerlegen, um mit der freigemachten Säure Salz zu bilden. Darum wird, falls der organischen Base diese zwei Eigenschaften fehlen, von der betreffenden Nitroverbindung im Sinne der ursprünglichen Musprattschen Auffassung nur eine solche Menge reduziert werden, die der angewendeten Säure äquivalent ist, worauf die Reaktion aufhören muß. Die Reduktion kann also in solchem Falle nicht in der Weise wie im Großbetriebe stattfinden. Und in der Tat hat Wohl auf Grund seines (übrigens irrigen) Befundes — daß Anilin FeCl_2 nicht zersetze — mit Recht der Musprattschen Erklärung jede Gültigkeit abgesprochen.

In ihrer modifizierten Form beruht die Musprattsche Erklärung dagegen allein auf der Fähigkeit des FeCl_2 , durch Wasser hydrolytisch gespalten zu werden, so daß die genannten zwei Eigenschaften der Base für den Verlauf des Reduktionsprozesses bis zu seinem Ende ganz belanglos sind. Eigentlich ist für den Verlauf des Reduktionskreisprozesses die vorübergehende Bildung von Anilinhydrochlorid ganz ohne Bedeutung, da der Kreisprozeß auch ohne sie nur vereinfacht, aber nicht verändert wird. Es ist wahrscheinlich, daß die Reduktion hauptsächlich ohne Beteiligung des Anilins vor sich geht, und nur daneben eine Reduktion mit aktiver Beteiligung des Anilins stattfindet.

Die hier auseinandergesetzte Erklärung des Reduktionsprozesses der Nitroverbindungen beruht auf der wohlbekannten Tatsache der hydrolytischen Spaltung der Salze schwerer Metalle und auf der Regenerierung derselben Salze durch die Wirkung von Eisen auf die hydrolytisch gespaltene Säure. Da dadurch ein Kreisprozeß entsteht, ist es begreiflich, wie bei dem Reduktionsprozesse der Nitroverbindungen die Reduktion mit etwa 4% der theoretisch erforderlichen Menge Säure vollendet werden kann. Dabei ist jede Beteiligung von irgendwelchen basischen Salzen — sei es im Sinne von Witt oder von Wohl — ganz überflüssig. Ebenso überflüssig wird auch jede Annahme katalytischer Wirkung des FeCl_2 in diesem Prozesse im Sinne von Meyer oder Behal, „womit eben nur der Mangel einer genügenden Erklärung zugegeben wurde.“ [A. 72.]

⁵⁾ Vgl. Chem.-Ztg. 27, 1192 [1903].