Spezieller Teil.

Erstes Kapitel.

Die Elektrolyse.

§ 1. Quantitative Bestimmung von Metallen.[1]

Vorbemerkungen.

Die Ausführung einer quantitativen Analyse durch Elektrolyse verlangt die Beachtung größter Reinlichkeit. Man benutzt zu den elektrolytischen Fällungen zweckmäßig dünn ausgehämmerte Platinschalen, ca. 35—37 g schwer, von 9 cm Durchmesser, 4·2 cm Tiefe und ca. 250 ccm Inhalt (siehe S. 27). Es empfiehlt sich, die inneren Oberflächen der Schalen mit dem Sandstrahlgebläse mattieren zu lassen, weil hierdurch ein festeres Haften des elektrolytischen Niederschlages erzielt wird. (Zur Bleibestimmung ist die Mattierung der Oberfläche unbedingtes Erfordernis.) Besonders haltbar sind die Schalen, denen 10 % Iridium zugesetzt ist.

Als zweite Elektrode wähle man ein mäßig dickes Platinblech von ca. 4·5 cm Durchmesser, welches an einem ziemlich starken Platindraht leitend befestigt ist. (Fig. 49.) Um während der Elektrolyse Mischung der Lösung zu ermöglichen und eine bequeme Gasentwickelung zu erreichen, durchlöchert man das Blech mittels eines Korkbohrers.

Die Elektrolyse wird auf einem Stativ von der abgebildeten Form (S. 28, Fig. 29) ausgeführt. Ring und Arm sind an einer Glasstange *G* verstellbar befestigt, *n* wird im allgemeinen

[1] Classen, Quantit. Elektrolyse. IV. Aufl., unter Mitwirkung von W. Löb.

mit dem negativen, *p* mit dem positiven Pole verbunden. Die positive Elektrode selbst wird bei *e* befestigt. Die an dem Ringe des Statives angebrachten Metallspitzen vermitteln bei einfachem Aufsetzen der Schale völligen Kontakt.

Zur Erwärmung der Lösung setzt man 1 bis 2 cm unter dem Stativring eine auf einem Dreifuß ruhende Asbestplatte und unter diese einen gewöhnlichen Bunsenbrenner.

Während der Elektrolyse wird die Schale durch ein großes Uhrglas bedeckt, welches zwei Durchbohrungen besitzt, eine genau in der Mitte, durch welche die obere Platinelektrode in die Lösung geführt wird, eine an der Seite zum Eintauchen eines Thermometers. Die Seite 28 u. f. beschriebenen Anordnungen erfüllen gleichfalls ihren Zweck.

Die Schaltungsanordnung ist die Seite 39 beschriebene. Als Stromquelle genügen für alle Bestimmungen 4 hintereinander geschaltete Akkumulatoren.

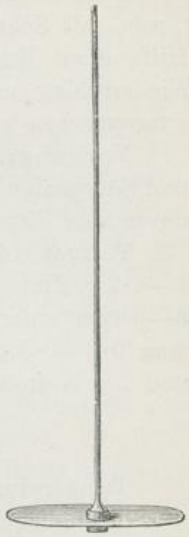


Fig. 49. Elektrode.

Versuch 13. Quantitative Bestimmung von Kobalt.[1] Die elektrolytische Abscheidung des Kolbalts geht aus der mit einem Überschuß von Ammoniumoxalat versetzten Lösung von Kobaltammoniumoxalat (Classen) sehr glatt von statten. Das Metall scheidet sich auf der negativen Elektrode, der Platinschale, mit seinen charakteristischen metallischen Eigenschaften rasch und festhaftend ab.

Man löst 4—5 g Ammoniumoxalat in 25 ccm Wasser, in welchem 2—2·5 g Kobaltkaliumsulfat bereits gelöst sind. Hierdurch wird die Überführung in das gewünschte Doppelsalz erwirkt.

Man verdünnt sodann die Lösung auf 100—120 ccm und unterwirft sie der Elektrolyse.

Versuchsbedingungen.

Temperatur der Flüssigkeit = 60°—70°.

Stromdichte ND_{100} = 1—1·2 Amp.; 100—120 ccm Lösung bedecken ziemlich genau 100 ccm der inneren Schalenoberfläche,

[1] Classen, Quantit. Elektrolyse. IV. Aufl., unter Mitwirkung von W. Löb.

so daß die direkt abgelesene Ampèrezahl als Stromdichtenangabe verwandt wird.

Elektrodenspannung = 3·1—3·8 Volt.

Nach beendigter Elektrolyse, d. h. nach ca. 2—$2^1/_4$ Stunden (Probe mit Schwefelammonium an einer geringen Menge der mit Hilfe eines Kapillarrohres entnommenen Flüssigkeit) wird der Niederschlag mit destilliertem Wasser und absolutem Alkohol ausgewaschen und im Luftbade getrocknet.

Vorgang: Es findet eine glatte Spaltung im Metallkation und Säureanion statt, welch' letzteres teilweise weiterer Oxydation durch den Strom anheimfällt.

Versuch 14. Quantitative Bestimmung von Zinn.[1] Man löst 1—1·2 g Zinnsalz ($SnCl_4\,2NH_4Cl$) in Wasser unter Zusatz von 3—5 ccm einer gesättigten Lösung von Oxalsäure, sodann setzt man 0·3—0·5 g salzsaures Hydroxylamin, 2 g Ammoniumacetat und 2 g Weinsäure zu und verdünnt auf 150 ccm.

Versuchsbedingungen.

Temperatur der Flüssigkeit 60°—70°.

Stromdichte ND_{100} = 0·99—1 Amp.

Elektrodenspannung: 4—5 Volt.

Dauer: 3—5 Stunden.

Nach vollendeter Abscheidung, welche man an einer Stichprobe erkennt, wird nach Stromunterbrechung das Metall mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 80°—90° im Luftbade getrocknet.

Vorgang: Das durch den Strom zur Abscheidung gelangende Zinn wird an der negativen Elektrode niedergeschlagen; zur Anode wandern die Säurerestionen, welche dort eine Sauerstoffentwickelung mit weitergehender Zersetzung hervorrufen. Um eine Oxydation des noch an der Anode befindlichen Zinnsalzes zu Zinnsäure zu verhüten, wird das starke Reduktionsmittel Hydroxylamin zugesetzt.

Versuch 15. Quantitative Bestimmung von Antimon.[2] Man versetzt eine möglichst konzentrierte Lösung von Brechweinstein (ca. 0·75—0·8 g) mit 80—100 ccm einer Lösung von Natriummonosulfid vom spezifischen Gewicht 1·14 verdünnt mit Wasser

[1] Engels, Ztschr. f. Elektrochemie.

[2] Classen, Quantit. Elektrolyse. IV. Aufl.

auf 120—130 ccm und elektrolysiert unter Benutzung mattierter Platinschalen.[1]

Versuchsbedingungen.

Temperatur der Flüssigkeit: 55°—70°.
Stromdichte: $ND_{100} = 1—1 \cdot 5$ Amp.
Elektrodenspannung = 1—2 Volt.
Dauer: 2—$2^1/_2$ Stunden.

Nach beendigter Elektrolyse muß das Metall ohne Stromunterbrechung in der Wärme mit Wasser ausgewaschen werden. Zu dem Zweck hebert man die Lösung aus der Schale heraus, während man frisches Wasser nachfließen läßt. Das Ende der Reaktion läßt sich mit Sicherheit nur mit Anwendung einer Hilfselektrode ermitteln, welche man in die Flüssigkeit taucht und durch Berührung mit der Schale, der Kathode, in metallische Verbindung bringt.

Die Schale mit dem ausgeschiedenen Antimon behandelt man in bekannter Weise mit Wasser und völlig reinem, absoluten Alkohol, trocknet kurze Zeit bei 80°—90° im Luftbade und wägt.

Vorgang: Das Natriumsulfid verbindet sich zunächst mit dem Antimon zu einem Doppelsalze, welches in der alkalischen Flüssigkeit leicht löslich ist. Man beobachtet bei Stromschluß an der Kathode zunächst Wasserstoffentwickelung, wodurch folgende Umsetzung sich wahrscheinlich vollzieht:

$$Sb_2S_3 + 3Na_2S + 6H = 2Sb + 6NaHS$$

und ferner:

$$6NaHS + 3O = 3Na_2S_2 + 3H_2O.$$

Durch Oxydation, welche natürlich an der Anode stattfindet, erkärt sich nach Beendigung des Versuches die Gegenwart von Polysulfiden in der Lösung.

---

[1] Das Schwefelnatrium stellt man sich zweckmäßig selbst dar. Man teilt eine Lösung reiner Natronlauge (spez. Gew. 1·25) in zwei gleiche Teile und sättigt die eine Hälfte bei Luftabschluß mit reinem Schwefelwasserstoffgas. Man filtriert die so behandelte Lösung von dem entstandenen Niederschlag, mischt sie mit der anderen Hälfte und leitet in das Gemisch beider wieder Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung. Nach abermaligem Filtrieren dampft man die Lösung über freiem Feuer bis zur beginnenden Krystallisation ein und füllt die heißen Lösungen in gut schließende Flaschen. Die beim Erkalten über den ausgeschiedenen Krystallen befindliche gesättigte Lösung kann direkt zur Elektrolyse verwendet werden.

Versuch 16. Quantitative Bestimmung von Blei.[1] Man wählt nunmehr eine mattierte Platinschale als Anode, da die Bestimmung des Bleies als Superoxyd geschieht. 0·5—0·7 g Bleinitrat werden in 100 ccm Wasser gelöst unter Zusatz von 20 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·35—1·38. Diese Lösung wird der Elektrolyse unterworfen. Von der vollständigen Abscheidung überzeugt man sich durch Zusatz von ca. 20 ccm Wasser und Beobachtung einer etwa auftretenden Schwärzung an der frisch benetzten Elektrodenoberfläche.

Versuchsbedingungen.

Temperatur der Flüssigkeit: 60°—65°.
Stromdichte: $ND_{100} = 1·5—1·7$ Amp.
Elektrodenspannung = 2·5—3 Volt.
Dauer: ca. $^5/_4$ Stunden.

Nach beendigter Elektrolyse wird der Strom unterbrochen und der Niederschlag mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und sodann bei 180°—190° getrocknet. Der Rückstand ist wasserfreies Superoxyd.

Vorgang: Im Gegensatz zu den bisher ausgeführten Elektrolysen findet in diesem Falle die quantitative Metallbestimmung an der Anode statt, indem Blei, ebenso wie Mangan, die Fähigkeit besitzt, PbO_2-Ionen zu bilden, die mit negativer Elektricität beladen zur positiven Elektrode hin wandern. Man kann annehmen, daß diese PbO_2-Ionen unter dem Einflusse der Salpetersäure bereits fertig gebildet in der Lösung sich vorfinden und der Strom nur die Ausscheidung an der Elektrode besorgt. Oder man nimmt die Bildung einer Verbindung an, bei der das Blei vierwertig wird. Der Strom führt zur Anode die aus der Salpetersäure stammenden Reste $\overline{N}O_3$, so daß sich folgende Umsetzung an der Anode vollziehen kann:

$$Pb^{II}(NO_3)_2 + (\overline{N}O_3)_2 = P^{IV}(NO_3)_4.$$

Dieses Tetranitrat ist aber unbeständig und zerfällt unter dem Einfluß des Wassers:

$$Pb(NO_3)_4 + 2H_2O = 4HNO_3 = \underline{PbO_2}$$

in Salpetersäure und Bleisuperoxyd, welches mithin an der posi-

[1] Classen, Quantit. Elektrolyse. IV. Aufl.

tiven Elektrode zur Abscheidung gelangt. Eine Abscheidung von metallischem Blei ist bei dem lösenden Einfluß der starken Salpetersäure ausgeschlossen.

Versuch 17. Quantitative Bestimmung von Kupfer. Das Kupfer kann leicht nach der Methode von ENGELS[1] aus schwefelsaurer Lösung abgeschieden werden, wenn man etwas Harnstoff der zu elektrolysierenden Lösung zusetzt. Zur Ausführung der Methode bringt man zu der auf 150 ccm ergänzten Flüssigkeit, welche bis 1·5 g Kupfersalz enthalten kann, 10—15 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 1 g Harnstoff. Man elektrolysiert in der CLASSEN'schen Zelle am besten bei einer Temperatur von 60^0—70^0 mit einem Strome von 2·7—3·1 Volt Spannung, welcher an der Kathode eine Stromdichte $ND_{100} = 0·8$—1 Amp. liefert. In $^5/_4$—$1^1/_2$ Stunden ist die Elektrolyse beendet. Das Auswaschen kann bei Stromunterbrechung geschehen.

Das abgeschiedene Kupfer enthält geringe Mengen Kohlenstoff aus dem Harnstoff und Platin, welches sich von der Anode löst. Man kann diese Beimengungen in der Art bestimmen, daß man das abgeschiedene Kupfer in verdünnter Salpetersäure (1:10) auflöst. Es hinterbleibt dann ein feiner schwarzer Überzug auf der Schale, der sich mit Wasser, dagegen nicht mit Alkohol auswaschen läßt, ohne sich loszulösen. Das nach dem Auswaschen und Trocknen im Luftbade bestimmte Gewicht der Schale wird der Berechnung des abgeschiedenen Kupfers zu Grunde gelegt.

Vorgang: Die Rolle, welche der Harnstoff spielt, ist noch nicht aufgeklärt; eine ähnliche Wirkung zeigt Hydroxylamin. Es werden jedenfalls die reduzierenden Eigenschaften dieser Substanzen in irgend einer Weise zu nutze gemacht.

Versuch 18. Quantitative Bestimmung von Silber. Die von LUCKOW angegebene Methode gründet sich auf der Abscheidung des Silbers aus dem Cyankaliumdoppelsalz. Unlösliche Silberverbindungen (Silberchlorid, Silberoxalat) können mit Cyankalium leicht in Lösung gebracht werden. Zum guten Gelingen des Versuches ist die Reinheit des verwandten Cyankalis Haupterfordernis. Es empfiehlt sich deshalb, dasselbe durch Einleiten von Blausäure in alkoholische Kaliumhydroxydlösung darzustellen. Unter Anwendung von 0·5—0·9 g des Silbersalzes

[1] CLASSEN, Quantitative Elektrolyse. IV. Aufl.

versetzt man die auf 100—120 ccm verdünnte Lösung oder Flüssigkeit mit 3 g Cyankali. Die resultierende klare Lösung wird unter Verwendung einer mattierten Platinschale als Kathode bei 20°—30° mit einem Strome von 3·7—4·7 Volt bei einer kathodischen Stromdichte von 0·2—0·5 Ampère elektrolysiert. Die Dauer der Abscheidung schwankt bei gleicher Silbermenge für Stromdichten $ND_{100} = 0{\cdot}2—0{\cdot}5$ Ampère zwischen 5 und $1^1/_2$ Stunden.

Vorgang: Bezüglich des elektrolytischen Vorganges ist zu erwähnen, daß das Silber-Cyankali-Doppelsalz nur geringe Mengen von Silberionen bildet. Der größte Teil des Silbers ist in Form komplexer Anionen $\overline{CN}.AgCN$ vorhanden, welche durch Dissoziation des Doppelsalzes in folgender Weise enstehen:

$$KCNAgCN = K{\cdot}C_2N_2{\cdot}Ag = \overset{+}{K} + C_2\overline{N}_2Ag.$$

Nichtsdestoweniger findet die ganze Abscheidung des Silbers an der Kathode statt, weil nach Entladung der wenigen vorhandenen Silberionen nach dem Massenwirkungsgesetz durch Zerfall nicht dissociierten Salzes oder komplexer Anionen sich stets neue bilden. Die Geschwindigkeit, mit welcher diese Neubildung erfolgt und von deren Größenordnung wir bis jetzt keine Vorstellung haben, ist jedenfalls eine so außerordentliche, daß selbst unter Verwendung kräftiger Ströme die Abscheidung des Silbers ausschließlich an der Kathode erfolgt.

Versuch 19. Quantitative Trennung von Kupfer und Blei. Zur Ausführung der Classen'schen Methode verdünnt man die 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. = 1·35) enthaltende Lösung auf nur 75 ccm und elektrolysiert die erwärmte Flüssigkeit mit einem Strome von 1·1—1·2 Ampère (entsprechend $ND_{100} = 1{\cdot}5—1{\cdot}7$ Ampère) und unterbricht die Elektrolyse bereits nach einer Stunde; alsdann ist die größte Menge des vorhandenen Bleies (98%—99%, wenn bis 0·5 g Blei in Lösung ist) als Superoxyd ausgeschieden, während die Kathode noch kein Kupfer aufweist. Man unterbricht nun den Strom und überträgt die Flüssigkeit in eine andere tarierte Schale, wäscht das Bleisuperoxyd mit Wasser aus, welches der Kupferlösung zugefügt wird, und bestimmt nach dem Trocknen dessen Gewicht. Zur elektrolytischen Fällung des Kupfers versetzt man die Lösung mit Ammoniak, bis die bekannte, tiefblaue Kupferlösung entsteht und fügt 5 ccm Salpetersäure hinzu. Die Platinschale verbindet man nunmehr mit dem negativen Pol

der Stromquelle und wendet als Anode zur Aufnahme des Restes von Bleisuperoxyd eine wie die Schale mattierte durchlöcherte Platinblechelektrode an, deren Gewicht vorher ermittelt wird. Nach völligem Erkalten der auf 120—150 ccm verdünnten Flüssigkeit elektrolysiert man mit einem Strom von $ND_{100} = 1—1 \cdot 2$ Amp.

Nach 3—4 Stunden ist das Kupfer (bei ca. 0·25 g Kupfer) und der Rest von Blei ausgeschieden.

Geht man von Bleisulfat aus, so verwandelt man dieses durch etwas Ammoniak in lockeres Bleihydroxyd, welches sich nunmehr leicht in der Salpetersäure löst.

Als Beispiele seien einige Versuche angeführt:

Stromdichte Ampère	Spannung Anfang	Spannung Ende	Temperat.	Dauer	Gefunden	Anstatt
1·1 —1·1	1·4	1·4	60°—63°	1 Std.	0·7266 g	0·7260 PbO_2
1·55—1·45	1·4	1·4	66°—72°	1 „	0·7310 g	0·7303 „

In der vom Bleisuperoxyd abgegossenen Flüssigkeit wurde das Kupfer nach Hinzufügen von Ammoniak und Ansäuern mit 5 ccm Salpetersäure gefunden:

Stromdichte Ampère	Spannung	Temperat.	Dauer	Gefunden	Anstatt
1·1—1·0	2·2 —2·5	25°—30°	5 Std.	0·2490 g	0·2495 g Cu
1·0—0·95	2·25—2·5	30°—32°	5 „	0·2505 g	0·2510 g „

Versuch 20. Trennung von Kupfer und Cadmium mittels verschiedener Spannung.[1] Wie bei Besprechung der elektromotorischen Kräfte auseinandergesetzt wird, läßt sich eine Trennung von Metallen mit verschiedenen Zersetzungspunkten ihrer der Elektrolyse unterworfenen Salzlösungen lediglich durch Spannungsvariation erreichen. So wird aus schwefelsaurer Lösung bei 2 Volt Elektrodenspannung das Kupfer gefällt, ohne daß das Cadmium sich niederschlägt. Am besten gelingt die Trennung, wenn man zunächst bis zur völligen Ausscheidung des Kupfers dafür sorgt, daß die Spannung 1·85 Volt nicht überschreitet; aus der kupferfreien Lösung läßt sich dann das Cadmium für sich bestimmen.

Der folgende Versuch kennzeichnet die besten Verhältnisse.

Gesamtflüssigkeit 120 ccm, hiervon 15 ccm verdünnte Schwefel-

[1] Freudenberg, Ztschr. phys. Chem. XII, S. 97. — Heidenreich, Chem. Ber. XXVIII, S. 1585. — Classen, Quantit. Elektrolyse. IV. Aufl., unter Mitwirkung von W. Löb. S. 225.

säure (spez. Gew. = 1·09), Einwage ca. 0·1 g Kupfervitriol + 0·4 g Cadmiumsulfat, Stromdichte ND_{100} = 0·05—0·07 Amp. bei 1·7 bis 1·76 Volt. In 24 Stunden ist alles Kupfer aus der Lösung ausschieden.

§ 2. Elektrolyse geschmolzener Salze.

Die gewaltige Wärmeentwickelung, welche durch Ströme hoher Intensität bei geeignetem Widerstand des Elektrolyten erzeugt wird, kann zugleich mit der typisch elektrischen Zersetzung benutzt werden, um aus feuerflüssigen Metallsalzen die Metalle selbst zu gewinnen. Hier wirkt mithin die Elektrizität in zweierlei Weise, einmal als Wärmequelle und dann als zersetzendes Agens. Diese Form der Elektrolyse darf nicht mit den elektrothermischen Prozessen, wie sie vornehmlich von Moissan ausgearbeitet sind, verwechselt werden, bei welchen nur die Wärmewirkung den Effekt bedingt und jede elektrolytische Nebenwirkung sorgfältig ausgeschlossen ist. Die geschmolzenen Elektrolyte sind bekanntlich gute Leiter des galvanischen Stromes, sie erleiden bei Durchgang des Stromes dieselbe Zersetzung, wie in der wässerigen Lösung; nur sind hier natürlich die durch das Lösungsmittel bedingten sekundären Reaktionen ausgeschlossen. So konnten erst durch die Elektrolyse der feuerflüssigen Alkalisalze die Alkalimetalle durch Davy isoliert werden, weil hier die Überführung in Alkalihydrat durch Wasser ausgeschlossen war.

Die Elektrolyse geschmolzener Metallsalze hat vornehmlich für diejenigen Metalle Interesse, welche wegen ihrer Unbeständigkeit dem Wasser gegenüber nicht aus Lösungen ausgeschieden werden können. Es sind dies die Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium, ferner die Erdkalimetalle Calcium, Strontium und Baryum und schließlich Aluminium und Magnesium. Jedoch ist bereits mit Erfolg auch bei anderen Metallsalzen, wie bei den des Bleies, des Zinks, Zinns und Silbers der Versuch gemacht worden, aus den feuerflüssigen Elektrolyten die Metalle abzuscheiden.

Bei der Ausführung solcher Versuche kann man nun entweder den durch eine besondere Wärmequelle zum Schmelzen gebrachten Elektrolyten durch den Strom zersetzen, oder die durch den elektrischen Strom selbst gelieferte Hitze zunächst für den Schmelzprozess verwerten.

Während die erstere Form der Elektrolyse nur einfacher Hilfsmittel bedarf, welche bei den einzelnen Beispielen angegeben

sind, benutzt man für die letztere Form der Zersetzung eigens zu diesem Zwecke konstruierte Öfen, deren Anordnungen in der verschiedensten Weise getroffen werden können. So ist denn die Zahl der vorgeschlagenen Öfen eine ganze gewaltige.

Die meisten erfüllen ihren Zweck ganz gut, so daß es hier nur darauf ankommt, das Prinzip derselben kennen zu lernen.

Dasselbe tritt klar bei einer von Borchers[1] angegebenen Form zu Tage.

In Fig. 50 befindet sich der Schmelzraum innerhalb eines Eisenblechkastens. Dieser trägt eine in der Mitte durchlochte Chamotteplatte, durch welche die untere Elektrode eingeführt werden kann. Auf die Bodenplatten setzt man einen aus Kupferblech hergestellten Kühlkasten, so daß an den Wänden die Beschickung, mit welcher man das Ofeninnere ausfüttert, im festen Zustande erhalten bleibt. Die obere Elektrode wird durch eine Öffnung im Deckel eingeführt. Man heizt nun zunächst mit dem Lichtbogen vor, bis sich eine hinreichend dicke Schicht der Schmelze gebildet, und läßt sodann die obere Elektrode in die nun als Widerstand sich einschaltende Flüssigkeit eintauchen.

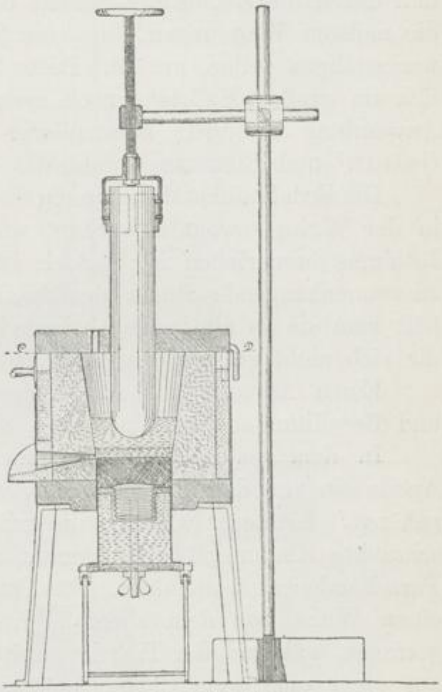


Fig. 50. Ofen.

Die obere Elektrode wird von einem starken Kohlestab gebildet, während man als untere Elektrode einen Metall- oder Kohleblock benutzt, der mit einem Schraubengewinde versehen ist, um in einen kühlbaren, kupfernen Halter eingesetzt werden zu können. Der Halter steht auf beweglichen Füßen, die sich leicht in jeder Höhe feststellen lassen.

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie IV, S. 523.

Die Darstellung des Lithiums ist einfach (s. Versuch), während Natrium und Kalium schwieriger im Laboratorium darzustellen sind. Bekanntlich wurden die Alkalimetalle von Davy im Anfange des neunzehnten Jahrhunderts durch Elektrolyse der geschmolzenen Hydroxyde zuerst dargestellt. Jedoch gelingt es so, nur kleine Kügelchen der Metalle darzustellen.

Wählt man Kochsalz oder Kaliumchlorid oder auch ein Gemisch beider, welches leichter schmilzt als die beiden Salze für sich und zuerst das Natrium zur Abscheidung bringen läßt, so treten Schwierigkeiten durch das an der Anode entstehende Chlor auf und durch die Zerstörung, welche das geschmolzene Natrium auf die meisten Wandungen, die eine Trennung von der Anode bewerkstelligen sollen, ausübt. Diese Schwierigkeiten treten natürlich im großen Maßstabe noch mehr hervor und führten zu der Anwendung besonders konstruierter Öfen, von welchen die von Grabau[1] und Borchers[2] wohl die zweckmäßigsten sein dürften.

Die Erdalkalimetalle könnnen aus den geschmolzenen Chloriden in der Weise gewonnen werden, wie es bei der Darstellung des Lithiums beschrieben ist; jedoch ist es sehr schwierig, größere zusammenhängende Stücke der Metalle zu erhalten. Meistens erhält man sie so als in die erstarrte Masse eingesprengte Flimmer, die sich nicht zu größeren Aggregaten vereinigen.

Einen Apparat zur Abscheidung von Magnesium, Lithium und Beryllium aus geschmolzenen Haloidsalzen[3] zeigt Fig. 51.

In dem als Kathode dienenden eisernen Tiegel *K* ist als Anode ein von dem Porzellanrohre *C* umhüllter Kohlestab *A* eingehängt. Letzterer wird in die mit dem Leitungsdrahte *P* verschraubte Klammer *V* eingeklemmt und durch den ringförmigen Porzellandeckel *L* gehalten. Das Porzellanrohr wird wieder durch einen Wulst von dem ebenfalls ringförmigen Porzellandeckel *d* getragen, während der Tiegel vermittelst des Flansches *F* auf dem aus einer oder zwei Chamotteplatten gebildeten Deckel *D* einer Perrotfeuerung ruht.

Die Heizkammer derselben besteht aus einem weiteren, in den an einem Stative *S* verstellbar befestigten Eisenblechmantel *M* eingesetzten, Chamotterohre *O* und dem Einsatze *W* aus feuerfester Thonmasse. Beide ruhen auf der mit einer centralen Öffnung

[1] Borchers, Elektrometallurgie. Braunschweig 1896. S. 56.
[2] A. a. O., S. 57.
[3] A. a. O., S. 361.

versehenen Chamotteplatte *B*. Der Einsatz *W* soll die Heizgase eines beliebigen kräftigen Gasbrenners zunächst um die Tiegelwandungen nach oben führen, von wo aus sie dann in dem Zwischenraume zwischen *W* und *O* abwärts fallen, um schließlich durch den Abzug *Z* zu entweichen.

Ein nach oben gebogener Fortsatz des Flansches *F* ist durch Verschraubung mit der Leitung *N* verbunden.

Während man den vollständig zusammengesetzten leeren Tiegel eine Zeit lang anwärmt, schmilzt man am besten in einem

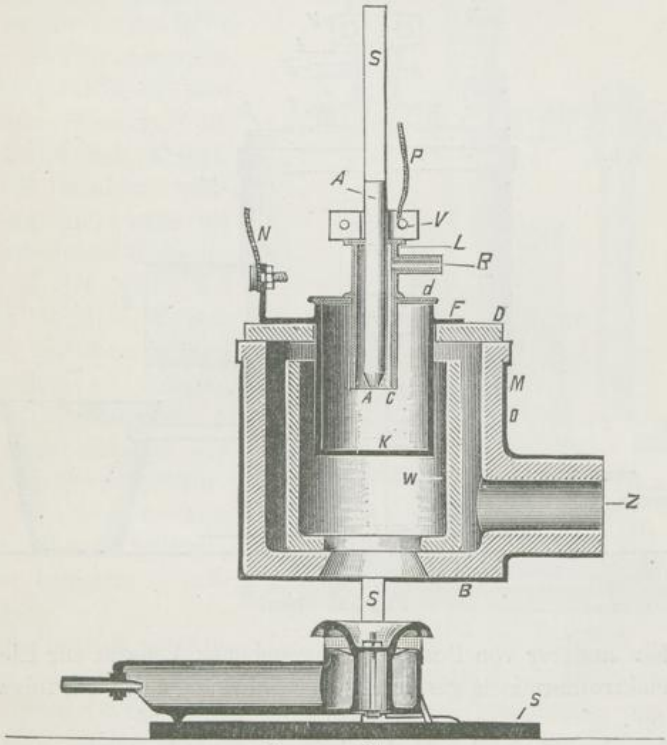


Fig. 51. Ofen.

zweiten Tiegel *T* (Fig. 52), welcher mit einer Handhabe versehen ist, das zu elektrolysierende Salz ein. Um während des Anwärmens eine Oxydation des besonders innen gut gereinigten Tiegels *K* und ein Verbrennen der Anode *A* zu verhüten, kann man eine Holzkohle in ersteren einlegen, die natürlich entfernt werden muß, sobald die Schmelze fertig zum Eingießen ist.

Während der Elektrolyse setzt sich das Metall in fortwährend wachsender Kugelform an die Tiegelwandungen, während das Chlor in *C* emporsteigend durch das Rohr *R* abgeleitet wird.

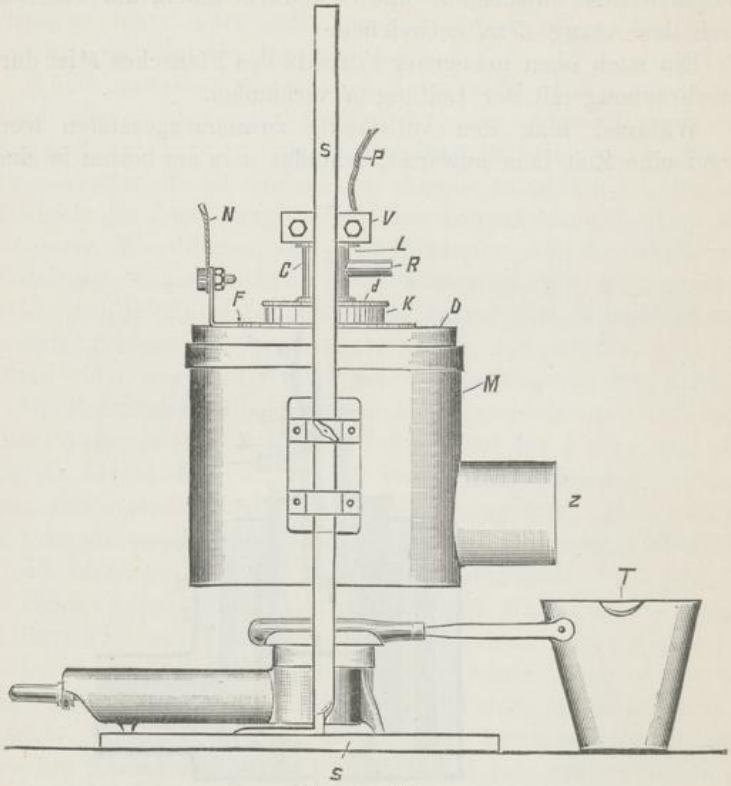


Fig. 52. Ofen.

Ein anderer von Borchers angegebener Apparat zur Elektrolyse elektrothermisch geschmolzener Substanzen ist der folgende [1] (Fig. 53).

In einem mit der Bodenplatte *B* aus Chamotte versehenen Eisenblechtiegel *T* wird zunächst die Kathode *K*, eine kleine Stahlplatte, eingesetzt und durch das Kupferrohr *R* unter Vermittelung der Klammer *V* mit der Stromleitung verbunden. Nun füttert man den Tiegel *T* durch Einstampfen mit dem Oxyde *F* desjenigen Metalles aus, das elektrolytisch abgeschieden werden

[1] Borchers, Ztschr. f. Elektrochemie Bd. II., S. 41.

soll, nur die Oberfläche an Platte *K* freilassend. Durch den Deckel *D* hängt man während des Betriebes die Kohlenanode *A* ein. Letztere ist durch die eiserne Klammer, deren ebenfalls eiserne Führungsstange und den mit Hilfe einer Kupfermuffe befestigten Draht *P* ebenfalls mit der Stromleitung in Verbindung gebracht. Die eiserne Führungsstange ist in einen Gußeisenfuß *U* eingeschraubt, auf welchem, isoliert durch eine Schieferplatte *J*, auch der Tiegel steht. Damit sich während des Betriebes das abzuscheidende Metall nicht mit dem Kathodenmateriale legiere, ist das Rohr *R* zum Kühlen eingerichtet, zu diesem Zwecke also mit dem Wasserzuflußrohr *E* und dem Ablaufrohre *X* versehen, während eine nicht ganz bis oben reichende Scheidewand in der Mitte des Rohres *R* das Wasser zwingt, bis oben an den Rohrboden zu steigen. Durch ein Stichloch *S* kann man während des Betriebes das abgeschiedene Metall abstechen, um es in dem untergestellten Eingusse *G* aufzufangen.

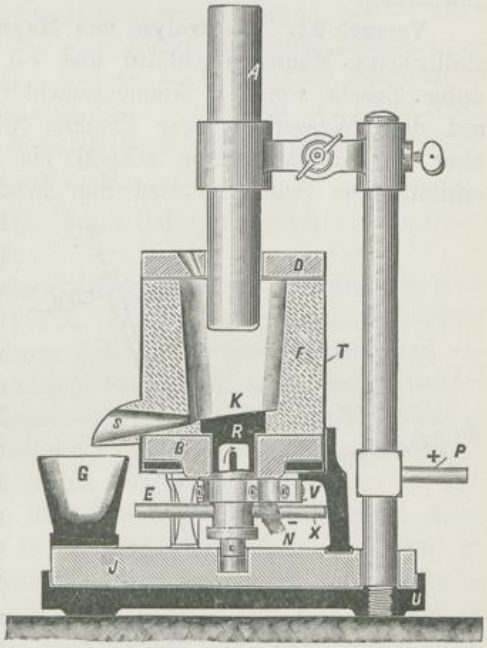


Fig. 53. Ofen von Borchers.

Der Betrieb des Apparates ist höchst einfach. Nachdem man das Stichloch mit einem Thon- oder Oxydpfropfen verschlossen hat, bringt man zunächst ein wenig desjenigen Metalles, das man abzuscheiden beabsichtigt auf den Tiegelboden. Nun nähert man die Anode der Kathode. Ist erstere konisch zugespitzt, so wird sich bei der Berührung der Kohlenspitze mit dem am Boden liegenden Metalle erstere schnell und hoch erhitzen. Besitzt die Anode eine Form, wie sie in der Figur dargestellt ist, so kann man auch einen dünnen Kohlenstift zwischen Anode und Kathode einsetzen und wird auch in diesem Falle schnell die erforderliche Schmelztemperatur haben.

Man streut nun den Elektrolyten (Salz-, Oxyd-, Sulfidgemische) durch eine Deckelöffnung allmählich in den Apparat ein und wird finden, daß derselbe, sobald er eine Schicht zwischen Anode und Kathode bildet, flüssig bleibt, so daß man nach Bedarf zusetzen kann.

Das abgeschiedene Metall kann man nach einiger Zeit bezw. nach Beendigung der Elektrolyse aus dem Stichloche *S* ablassen. Der Apparat eignet sich zur Vorführung der Aluminiumgewinnung.

Versuch 21. Elektrolyse von Magnesiumchlorid.[1] 20 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 7.5 g Kaliumchlorid werden unter Zusatz von 3 g Ammoniumchlorid in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die Masse über der Gebläseflamme schnell bis zum klaren Schmelzfluß erhitzt. Die Schmelze wird nun in den Kopf einer stark erhitzten Pfeife aus Thon (Fig. 54) gefüllt und durch weiteres starkes Erhitzen flüssig gehalten. Sodann senkt man als Anode einen Kohlenstab *a* in die Masse und schließt den Strom mittels einer als Kathode dienenden Stricknadel *k*, welche durch den etwas aufwärts geneigten Stiel bis in die Schmelze geführt wird. Ein Strom von 5—8 Ampère genügt nunmehr, ein Erstarren der Masse zu verhindern; doch erhitzt man zweckmäßig den Kopf der Pfeife mit einem kleinen Bunsenbrenner. Alsbald nach Stromschluß überschichtet man die Schmelze mit einer dünnen Lage von Holzkohlenpulver, um Überschäumen und Oxydation zu verhüten. Nach 20—30 Minuten dauernder Einwirkung des Stromes läßt man die Masse erkalten. Beim Zerschlagen findet sich eine größere Anzahl glän-

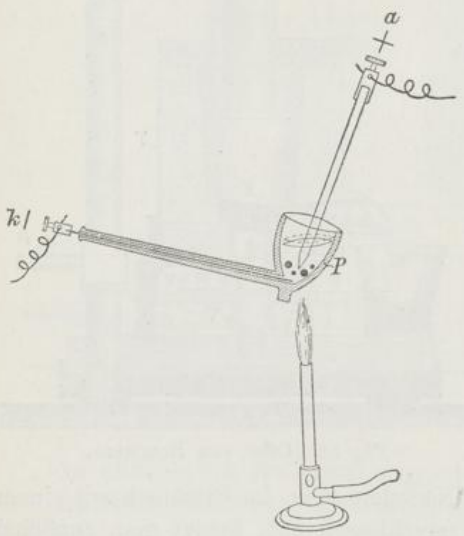


Fig. 54. Darstellung von Magnesium.

[1] Gorup-Besanez, Anorg. Chemie 1871. S. 517.

zender Magnesiumkügelchen, welche die Dicke eines halben Centimeters erreichen. Man sondert sie mittels einer Pincette und isoliert sie durch Abschlämmen in einer Porzellanschale mit absolutem Alkohol. In die Flamme gebracht, verbrennen sie mit der bekannten glänzenden Lichterscheinung.

Vorgang: Das Magnesiumchlorid wird durch den Strom in Magnesium und Chlor zerlegt.

Ersteres scheidet sich an der negativen, letzteres an der positiven Elektrode ab, wo es zum Teil entweicht und durch den Geruch, sowie durch Lackmuspapier nachgewiesen werden kann. Das Magnesium bleibt bei der Reaktionswärme zunächst geschmolzen und fließt zu den kleinen am Schluß des Versuches in der kalten Masse eingebetteten Kügelchen zusammen. Der Reaktionsmechanismus läßt sich durch die Gleichung veranschaulichen:

$$MgCl_2 = Mg + Cl_2.$$

Die Zusätze der verschiedenen Salze bezwecken eine leichtere Schmelzbarkeit der Masse.

Versuch 22. Darstellung von Magnesium aus Carnallit.[1] A. Darstellung des Rohmaterials. Da das im Carnallit befindliche Magnesiumsulfat die Bildung größerer Magnesiumkügelchen verhindert, so muß durch Reduktion dasselbe zunächst entfernt werden. In einen geräumigen Graphittiegel, welcher auf einem Gebläse erhitzt wird, trägt man portionsweise künstlichen Carnallit ein und hält die Temperatur zunächst unter Rotglut. Der Carnallit schmilzt erst in seinem Krystallwasser, dann entweicht dieses unter heftigem Kochen. Ist allmählich der Tiegel genügend gefüllt worden, so rührt man eine Kleinigkeit Sägespäne, Zucker, Mehl oder ein ähnliches Reduktionsmittel ein und steigert die Temperatur langsam, bis das Kochen aufgehört hat und die Salzmasse bei dunkler Rotglut in feurigen Fluß kommt. Unter Hervorbrechen von Kohlenoxydflammen beginnt jetzt die Reduktion des im Carnallit vorhandenen Magnesiumsulfates nach der Gleichung:

$$MgSO_4 + C = MgO + CO + SO_2.$$

Die Reduktion wird unter Umrühren mit einem Stück Bogenlichtkohle so lange fortgesetzt, bis eine kleine Probe der Schmelze in Wasser gelöst keine oder eine minimale Schwefelsäurereaktion

[1] Öttel, Ztschr. f. Elektrochemie II, 394.

mehr giebt. Sodann wird das Rühren unterbrochen und nach dem Klären die Schmelze unter Zurücklassung des Bodensatzes aus Magnesia auf eine flache Form ausgegossen, ven welcher der erstarrende Kuchen abspringt. Diese Masse dient zur Elektrolyse.

B. Elektrolyse. Zur Ausführung der Elektrolyse benutzt man einen geräumigen Porzellantiegel, welcher durch eine Scheidewand aus dünner Asbestpappe in zwei Kammern geteilt ist. Diese Scheidewand wird, mit Ausnahme des über das Schmelzniveau herausragenden Teiles, mit zahlreichen siebartigen Löchern versehen. Das in der Anodenkammer entwickelte Chlor breitet sich auf der Oberfläche der Schmelze als dünner Schaum aus und würde in die Kathodenkammer dringen können, wenn die Scheidewand auch oberhalb des Schmelzniveaus durchbohrt wäre.

Um die Einwirkung der Flammengase auf die Schmelze zu verhüten, wird der Porzellantiegel durch einen Cylinder aus Asbestpappe, von ca. 6 cm Höhe, welcher mittels Draht festgebunden wird, erhöht.

Als Kathode dient ein Streifen Schwarzblech von 15—20 mm Breite, welches im eintauchenden Teil blank gefeilt ist. Die Anode wird gebildet von einem Stück Bogenlichtkohle mit Graphitkern, welch' letzterer an einer Seite auf einige Centimeter Länge herausgebohrt und durch einen entsprechend dicken Kupferdraht zur Stromzuleitung ersetzt ist. Nebenstehende Fig. 55 zeigt schematisch die Anordnung.

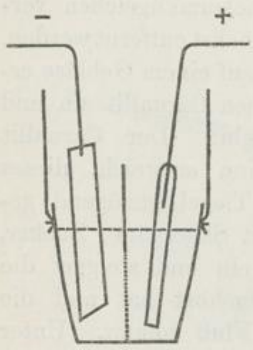


Fig. 55. Darstellung von Magnesium.

Man arbeitet mit 3—4 Akkumulatoren bei schwacher Rotglut, so daß der Schmelzpunkt des Magnesiums erreicht, aber nicht zu weit überschritten wird. Man kann die Bildung und das Wachstum der Metallkugeln durch die Schmelze hindurch ziemlich genau verfolgen.

Sollten die Kugeln Neigung haben zum Ablösen, so giebt man in die Kathodenkammer eine Messerspitze Flußspat. Nach Beendigung des Versuches zieht man die Anode sowie die Scheidewand heraus, giebt noch etwas Flußspat zu und rührt mit der Kathode um zur Vereinigung der Metallmasse. Läßt man nun die Temperatur etwas sinken, so erstarrt das Magnesium und kann leicht aus der Schmelze herausgeholt werden.

Versuch 23. Darstellung von Lithium. Man bringt in einem starken Porzellantiegel Chlorlithium zum Schmelzen und senkt als Anode einen Kohlenstab in das flüssige Metallsalz. Als Kathode verwendet man eine Stricknadel, welche nach BUNSEN's Vorschlag nur gerade mit der Spitze in die geschmolzene Masse eintaucht (Berührungskathode). Um eine Einwirkung des Chlors auf das ausgeschiedene Lithium zu verhindern, entfernt man Anode und Kathode möglichst weit von einander.

Bei Durchgang eines Stromes von 2—3 Akkumulatoren bildet sich schnell an der Eisenspitze ein silberweißer Regulus von Lithium, welchen man alle drei Minuten mittelst eines Eisenlöffels samt Stricknadel und Poldraht aus der Schmelze heraushebt und in eine bereitstehende Flasche mit Petroleum wirft. Es läßt sich so in kurzer Zeit ein kleiner Vorrat an metallischem Lithium gewinnen.

Versuch 24. Elektrolyse von Chlorzink.[1] Die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink gelingt außerordentlich leicht und glatt in einem **U**-förmig gebogenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase. Man wählt ein solches mit einer Schenkellänge von ca. 15—20 cm und einem lichten Durchmesser von $1\,^1/_2$—2 cm.

Um eine möglichst glatte Elektrolyse zu erreichen, ist es nötig, das Zinkchlorid vor dem Schmelzen in Salzsäure zu lösen und dann durch Eindampfen und Schmelzen so weit wie möglich Feuchtigkeit und Salzsäure auszutreiben. Völlig gelingt das nicht, so daß bei Beginn der Elektrolyse zunächst Wasserstoff und Chlor entweichen. Hat man die Operation mit Salzsäure nicht vorgenommen, so führt die Gegenwart von Wasser zur Bildung von Zinkoxyd, welches zu Beginn der Elektrolyse zur Abscheidung dunkelgefärbter Zinkniederschläge führt.[2]

Von dem so vorbereiteten Zink schmilzt man in dem **U**-Rohr ca. 40—50 g über der Bunsenflamme ein und erhitzt so lange bis es nicht mehr schäumt. Sodann senkt man in die beiden Schenkel des Rohres je einen Kohlenstift als Elektrode. Die als Kathode dienende Elektrode wird tiefer eingesenkt, so daß sie bis an den tiefsten Punkt des Rohres herabragt, die andere Elektrode befindet sich etwas höher in dem anderen

[1] LORENZ, Ztschr. f. Elektrochemie II, S. 321.

[2] Die nähere Aufklärung über die Erscheinungen bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinks s. SCHULTZE, Ztschr. f. anorganische Chemie XX, S. 323.

Schenkel. Leitet man einen Strom von ca. 6 Volt (2—3 Amp.) ein, so tritt zunächst an beiden Elektroden eine heftige Gasentwickelung auf, ein Zeichen, daß das Chlorzink noch Salzsäure enthält. Verwendet man käufliches Chlorzink, so entweicht an der negativen Elektrode meistens Ammoniak. Allmählich wird die Gasentwicklung an der negativen und positiven Elektrode verringert, während die Leitfähigkeit (die Ampèrezahl) steigt. Nun beginnt die Abscheidung des Metalles, welches in kleinen Kügelchen an die tiefste Stelle des Rohres rollt. Sobald die Gasentwickelung an der Kathode völlig aufhört, ist der Elektrolyt völlig entwässert. Das zuerst ausgeschiedene Metall enthält außer dem Zink noch verunreinigende Metalle, besonders Blei, welche, da sie weniger elektropositiv sind als das Zink, zuerst ausfallen. Man läßt die Metallabscheidung einige Minuten fortgehen, zieht dann die Elektroden aus den Schenkeln des Rohres und gießt den leicht flüssigen Elektrolyten in ein bereit gehaltenes, trockenes und stark vorgewärmtes, dem ersten gleiches Rohr ein, wobei man die Operation vorsichtig so ausführt, daß der Regulus im ersten Rohre zurückbleibt. Im zweiten Rohre wird nun die Elektrolyse fortgesetzt und liefert absolut reines Zink, welches nach dem Abkühlen von dem erstarrten Chlorzink getrennt wird. Während der Zinkabscheidung entweicht am positiven Pole reines Chlor, welches aus der leicht flüssigen Masse anscheinend ohne große Reibung an die Oberfläche tritt.

Man überzeugt sich von den besonders stark hygroskopischen Eigenschaften des elektrolytisch entwässerten Chlorzinkes, welches die wasseranziehende Kraft des Phosphorpentoxydes noch weit übertrifft.

Vorgang. Der wesentliche Vorgang ist derselbe wie bei Versuch 21:

$$ZnCl_2 = Zn + Cl_2.$$

Das Auftreten von Ammoniak und Salzsäure rührt von dem im käuflichen Chlorzink enthaltenen Salmiak, die Wasserstoff- und Sauerstoffentwickelung von dem äußerst hartnäckig festgehaltenen Wasser her. Erst bei absoluter Trockenheit und Reinheit des geschmolzenen Chlorzinkes tritt die Zersetzung genau der gegebenen Gleichung entsprechend auf.

§ 3. Der elektrische Ofen.

Während bei den bisher besprochenen Versuchen elektrische Energie unmittelbar in chemische, oder chemische unmittelbar in

elektrische Energie umgewandelt wurde, beruhen die wichtigen im elektrischen Ofen ausführbaren Reaktionen nur auf der durch den Strom erzeugten Wärme, welche unabhängig von der elektrolytischen Einwirkung thermochemische Prozesse veranlaßt. Die durch den elektrischen Strom zu Tage tretende thermische Energie ist proportional dem Quadrate der Stromintensität und dem Widerstande (JOULE'sche Wärme).

Um eine möglichst quantitative Überführung der elektrischen Energie in thermische zu bewerkstelligen, ist außer der Berücksichtigung der genannten maßgebenden Größen von Bedeutung, daß jeder elektrolytische Prozeß möglichst ausgeschlossen bleibt. Ferner muß thunlichst die Wärmeleitung nach außen herabgesetzt werden. Alle diese Gesichtspunkte haben zu einer Reihe von Konstruktionen von elektrischen Öfen geführt, mittels welcher die höchsten bisher erreichbaren Temperaturen, bis 3500°, ohne Schwierigkeit geschaffen werden können. Voraussetzung der im elektrischen Ofen anzustellenden Versuche ist eine elektrische Anlage, sei es Akkumulatoren oder Dynamomaschinen, welche, wie aus den speziellen Angaben ersichtlich, die zu den bisherigen Versuchen notwendigen Verhältnisse erheblich übertreffen. Man unterscheidet zwei Prinzipien der Konstruktion der elektrischen Öfen, indem man einerseits den zwischen unangreifbaren Kohlenelektroden entstehenden Lichtbogen oder einen festen, unzersetzbaren Körper als Widerstand benutzt. Man unterscheidet hiernach zwischen Widerstands- oder Kurzschlußöfen und Lichtbogenöfen. Diese Öfen sind streng zu trennen von den in der Metallurgie verwendeten, bei welchen der eigentliche chemische Prozeß elektrolytischer und nicht thermischer Natur ist. Das wissenschaftliche Studium der bei den höchsten Temperaturen vor sich gehenden Reaktionen im elektrischen Ofen hat der Pariser Forscher MOISSAN begründet und in jahrelang durchgeführten, bewunderungswürdigen Versuchen ausgebaut.

Konstruktion des elektrischen Ofens. A. Elektrischer Ofen aus Kalk.[1] Das einfachste Modell eines elektrischen Ofens geht aus der beifolgenden Skizze (Fig. 56) hervor. Es besteht aus zwei gut behauenen und aufeinander gepaßten Blöcken von ungelöschtem Kalk. Der untere Block besitzt eine Längsrinne zur Aufnahme der beiden Elektroden aus dichtem Kohlenstoff und in der Mitte eine kleine

[1] MOISSAN, Der elektrische Ofen, deutsch von TH. ZETTEL, 1897.

Vertiefung zur Aufnahme der Substanz. Dieselbe faßt eine wenige Centimeter hohe Schicht der Substanz, auf welche die Hitze des Bogens einwirken soll. Man kann auch die zu erhitzende Masse in einem kleinen Kohlentiegel in diese Vertiefung bringen. Die Elektroden sind durch verstellbare Träger oder durch auf Unterlagen verschiebbare Schlitten leicht zu bewegen.

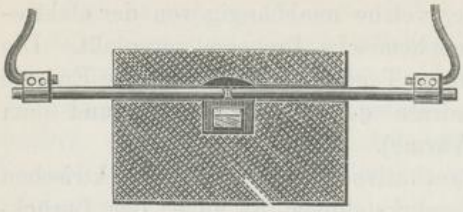


Fig. 56.
Durchschnitt des elektrischen Ofens.

Die Dimensionen eines Apparates für einen Strom von 100—125 Amp. bei 50—60 Volt sind die folgenden. Der untere Kalkblock ist 16—18 cm lang, 15 cm breit und 8 cm stark. Der obere Kalkblock, welcher den Deckel bildet, hat dieselbe Ober-

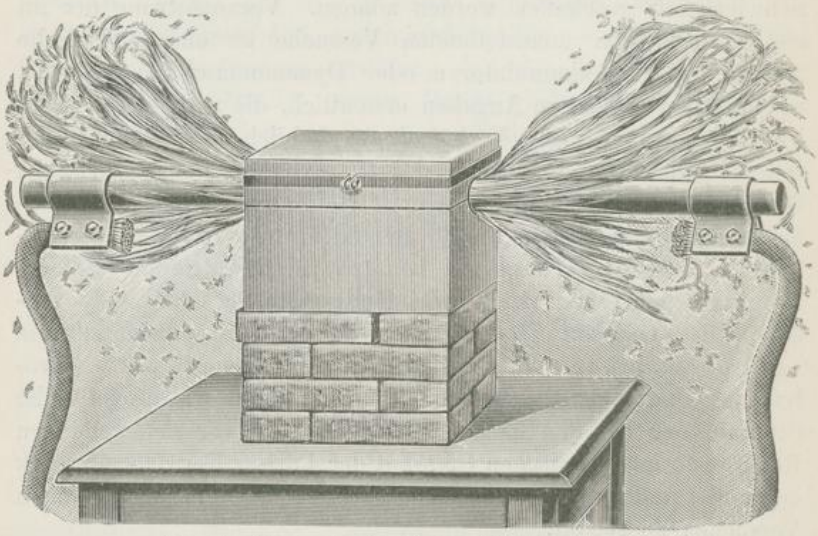


Fig. 57. Moissan's elektrischer Ofen im Betrieb.

fläche, ist aber nur 5—6 cm stark. Für höher gespannte Ströme vergrößert man alle Dimensionen um einige, etwa 3 cm; diese Form genügt für Ströme bis 450 Amp. und 75 Volt.

Die Elektroden sind unter starkem und regelmäßigem Druck hergestellte Cylinder aus Retortenkohle von 30—40 cm Länge und 12—40 mm Durchmesser, je nach der Stärke des angewandten Stromes.

Die Enden der Elektroden, zwischen denen der Bogen überspringen soll, werden kegelförmig zugespitzt.

Die etwa zu verwendenden Tiegel sind aus einem Stück Graphit geformt und dürfen die Vertiefung im Ofen nicht ganz ausfüllen. Man bringt zwischen Tiegel und Ofen zweckmäßig eine Schicht Magnesia, um die Bildung von Calciumkarbid zu verhindern.

Da der ungelöschte Kalk oft schwierig in den erforderlichen Blöcken zu erhalten ist, so konstruiert Moissan seinen Ofen auch aus feinkörnigen Kalkkarbonat, welches vor dem Kalk noch den Vorzug größerer Festigkeit besitzt. Man giebt dem Steinblock die Gestalt eines rechtwinkligen Parallelopeds, dessen Dimensionen von der Stärke des Stromes abhängen. Die zur Verwendung kommenden Blöcke müssen gut getrocknet sein, um ein Zerspringen zu vermeiden; ein gut gebauter Ofen kann zu sieben bis acht aufeinander folgenden Versuchen dienen. Um das ganze System zu befestigen, umgiebt man zweckmäßig Ofen und Deckel mit Metallstreifen unter Anwendung der Vorsicht, denselben genügend entfernt von den Elektroden anzubringen, um Kurzschluß zu vermeiden. Ein Schmelzen des Metalles ist bei der äußerst schlechten Wärmeleitung des Kalkes und Kalkkarbonates ausgeschlossen.

B. Der elektrische Ofen für Rohre.[1] Die bisher beschriebenen Ofeneinrichtungen mit und ohne Tiegel haben den

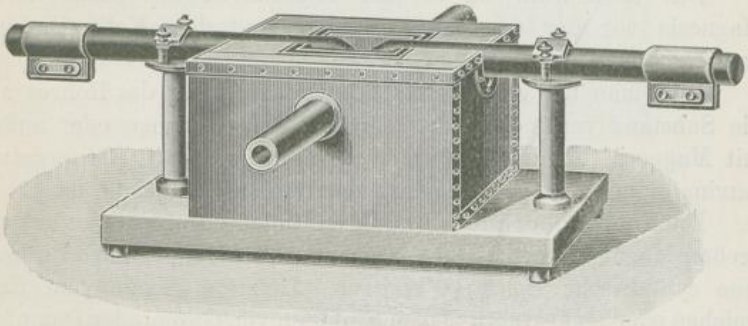


Fig. 58. Ofen für Rohre.

Nachteil, daß die Einwirkung der den Apparat erfüllenden Gase nicht vermieden werden. Um diesem Übelstande abzuhelfen, konstruierte Moissan den folgenden Apparat. (Fig. 58.)

[1] Moissan, Der elektrische Ofen. Berlin 1897.

Ein Block aus feinkörnigen Kalkstein wird zu einem Prisma von 15 cm Höhe, 30 cm Länge und 25 cm Breite geformt. Die Wandungen der innen befindlichen Höhlung werden, um ein Schmelzen des Kalksteins zu verhindern, abwechselnd mit Magnesia und Kohleplatten von 0·01 m Dicke belegt. Vier dieser Platten werden so angeordnet, daß die Magnesia immer in Berührung mit dem Kalk sich befindet, während eine Kohleplatte die innere Wand des Ofens bildet. Diese Platten werden unter starkem Drucke hergestellt.

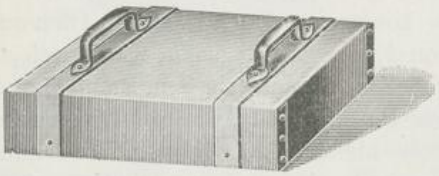


Fig. 59. Deckel des Ofens.

Als Deckel des Ofens dient ein Block aus gleichem Kalkstein (Fig. 59). Durch den Ofen und die seitlichen Platten, senkrecht zu den Elektroden, wird ein Rohr aus Kohle von 5—40 mm Durchmesser derart gelegt, daß es sich 1 cm unter dem Lichtbogen und 1 cm über dem Boden der Vertiefung befindet.

Ein derartig eingerichteter Apparat kann mehrere Stunden hindurch erhitzt werden mit Strömen, deren Intensität zwischen 300 Ampère und 70 Volt und 1000 Ampère und 60 Volt gelegen ist.

Das Kohlenrohr ist in den Wandungen des Ofens durch Magnesia vor der direkten Berührung mit dem Kalk (Bildung von Calciumkarbid) gesichert.

Will man die etwaige Einwirkung der Kohle des Rohres auf die Substanz verhindern, kann man das Rohr innen oder außen mit Magnesia überziehen, wodurch das erreichbare Temperaturmaximum mit der Verdampfung der Magnesia erreicht ist.

Die Kohlenrohre werden an ihren Enden durch Stopfen aus gepreßter Magnesia verschlossen, welche zur Aufnahme von Glasröhren eine cylindrische Bohrung besitzen. Letztere dienen zum Entweichen oder auch eventuell zum Einleiten von Gasen oder Dämpfen.

C. Modifikationen des elektrischen Ofens. Eine für kleinere Versuche sehr brauchbare Form des elektrischen Ofens ist von Küster und Dolezalek[1] angegeben worden, bei welchem im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Modellen die

[1] Ztschr. f. Elektrochemie, III, S. 329.

Elektroden vertikale Richtung einnehmen. Zur Ausführung dieses Vorschlages schneidet man aus zwei großen, möglichst sprungfreien Stücken gebrannten Kalkes zwei rechteckige Blöcke, deren Grundfläche ein Quadrat von 15—20 cm Seitenlänge ist; die Höhe des einen betrage etwa 12, die des andern bis 14 cm. Die Figur 60 erläutert die Einrichtung ohne weiteres.

Durch die Mitte der Grundfläche des niedrigeren Blockes (*CDEF*) bohrt man senkrecht mit dem Centrumbohrer ein Loch von etwa 4 cm Durchmesser, dessen genaue Dimension durch die zur Verfügung stehende Rundkohle *K*, die als Elektrode dient, gegeben ist. Die Kohle wird von unten her bis etwa in die Mitte des Blockes eingedreht, so daß die obere Hälfte des Loches mit einem Fassungsvermögen von ca. 75 ccm den eigentlichen Reaktionsraum bildet.

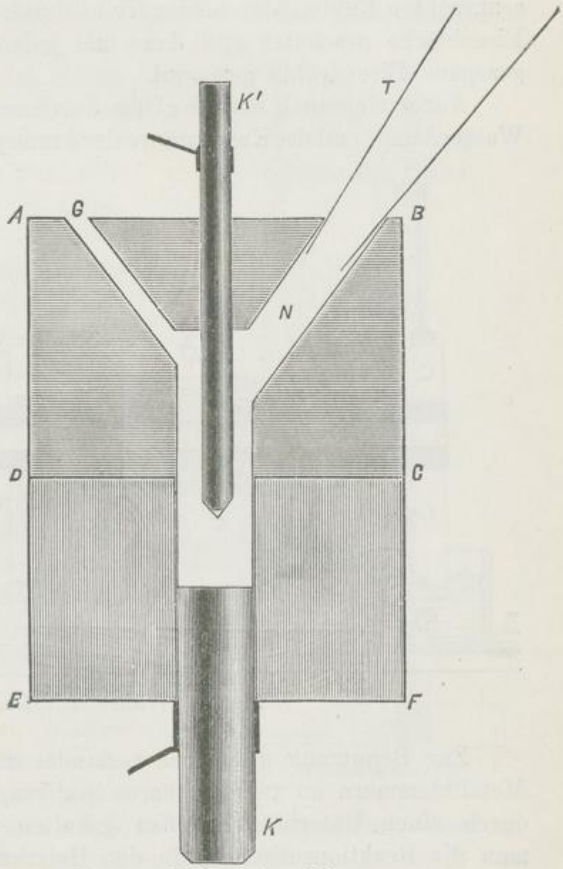


Fig. 60. Elektrischer Ofen nach Küster und Dolezalek.

Der zweite höhere Block *ABCD* dient als Deckel. Man bohrt denselben von unten her 4 cm weit und 8 cm tief central aus, so daß dieses Bohrloch die Fortsetzung des Reaktionsraumes bildet. Von oben her wird dann ebenfalls central die Durchführung für die etwa 15 mm starke Zuleitungskohle *K'* gebohrt, und zwar so weit, daß sich diese Kohle mit einiger Reibung verschieben läßt. Dann bringt man noch schräg in der aus

der Figur ersichtlichen Lage, in den oberen Teil des weiten Bohrloches mündend, ein 2·5—3 cm weites Nachfüllloch *N* und ein etwa 1 cm weites Gasabzugsloch *G* an. In das Nachfüllloch schiebt man einen nach oben sich erweiternden Trichter *T*, den man aus einem Stück Schwarzblech zusammenrollt.

Um während der Benutzung Risse zu vermeiden, werden die senkrechten Kanten der beiden Teile durch rechtwinklig gebogene Eisenbleche geschützt und dann um jeden Teil zwei straff angezogene Eisendrähte gespannt.

Außer Gebrauch muß der Ofen durch eine Glasglocke vor dem Wasserdampf und der Kohlensäure der Atmosphäre geschützt werden.

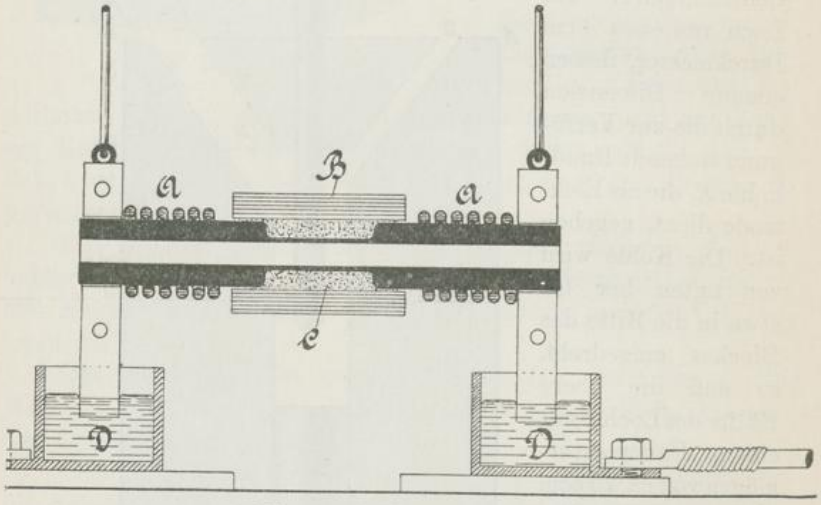


Fig. 61. Widerstandsofen.

Zur Benutzung des Ofens verbindet man die Kohlen mittels Metallklammern an verschiebbaren Stativen, während die Leitung durch einen Unterbrecher offen gehalten wird. Sodann bringt man die Reaktionsmischung in den Heizraum, stellt durch Regulierung der oberen Kohlenelektrode den entsprechenden Lichtbogen her, wobei sich das ausströmende Kohlenoxyd sogleich entzündet. Sobald diese Flamme kleiner wird, bringt man durch den Trichter neues Reaktionsmaterial, wobei man mittels eines Thon- oder Porzellanstabes die am unteren Ende des Trichters zusammengesickerten Teile abstößt, um ein leichtes Hineingleiten der neuen Mischung zu bewerkstelligen.

Konstruktion eines Widerstandsofen. Die typische Konstruktion desselben rührt von BORCHERS[1] her. In seinem Ofen wird die zu erhitzende Substanz in direkte Berührung mit dem glühenden Widerstand gebracht, als welcher ein dünner Kohlenstab benutzt wird, der die beiden starken Kohlenelektroden verbindet. Material und Anordnung sind mit dem zuerst beschriebenen MOISSAN'schen Ofen identisch. HABER[2] hat den BORCHERS'schen Ofen modifiziert, um eine Einwirkung der Substanz des erhitzten Stabes auf die Schmelze zu beseitigen. Es entspricht diese Änderung dem Rohrofen MOISSANS; sie ist in der Fig. 61 im Querschnitt dargestellt.

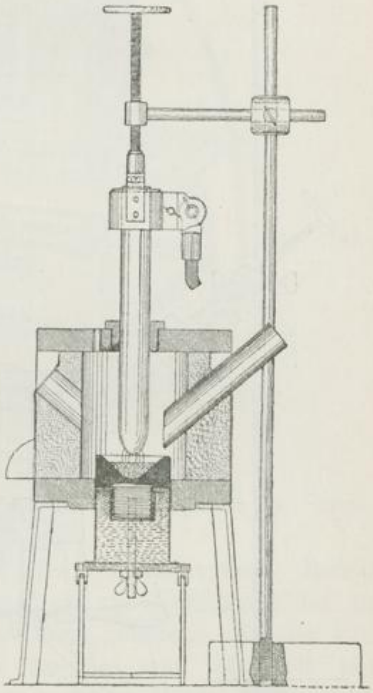


Fig. 62. Widerstandsofen.

Ein Kohlenrohr ist auf die Länge von 5 cm zu einer Wandstärke von 4 mm abgedreht, während die Enden $12^1/_2$ mm Wandstärke besitzen. Die durchgehende Bohrung hat eine Weite von 14 mm. Der verjüngte Mittelteil wird in Magnesia *C*, welche durch Kohle chemisch nicht verändert wird, eingebettet und durch Asbestpapier *B* umhüllt. Dadurch wird die Ausstrahlung verkleinert und das Verbrennen des Rohres durch den Luftsauerstoff sehr verlangsamt. *A* ist ein von Wasser durchströmtes Bleirohr zur Kühlung, *D* die Stromzuführung (Quecksilber). Die Substanzen werden in einem Magnesiaschiffchen in das Rohr geschoben.

Andere Formen eines brauchbaren Ofens zeigen Figg. 62, 63 und 64, deren Konstruktionen von BORCHERS[3] herrühren. Die Beschreibung derselben ist bereits früher (S. 79 u. f.) gegeben.

---

[1] Elektrische Öfen. Halle 1897.
[2] Technische Elektochemie, S. 381.
[3] Ztschr. f. Elektrochemie IV, S. 524

Während dort jedoch zur Elektrolyse eine Stahlkathode verwandt wird, erzeugt man hier den Lichtbogen zwischen zwei Kohlenelektroden, wobei die Stahlkathode durch einen Kohlenblock ersetzt wird (Fig. 62).

Man erhält so eine direkte Erhitzung mittels des Bogens, welches die der Einwirkung unterworfene Masse durchsetzt, während

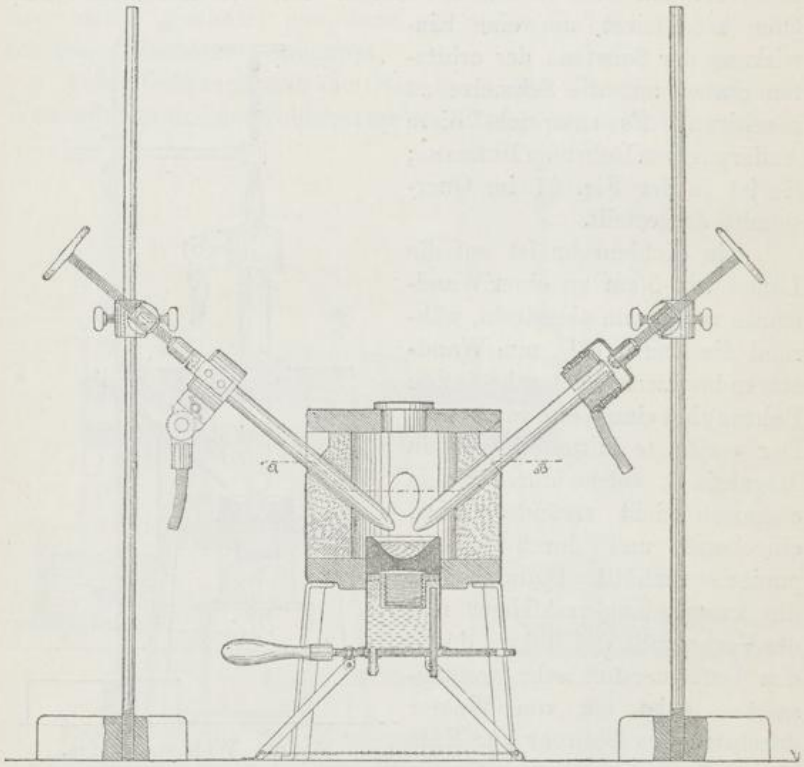


Fig. 63. Widerstandsofen.

bei der indirekten Erhitzung, bei welcher sich die Substanz in einem Graphittiegel befindet, die seitliche Zuführung der Elektroden geboten ist (Fig. 63). Die erstere Form eignet sich besonders zur Herstellung von Calciumkarbid. Der in Fig. 64 wiedergegebene Ofen, welcher sich von dem letzterwähnten nur dadurch unterscheidet, daß die Elektroden vom Ofen selbst getragen werden, ist gleichfalls für viele Versuche zweckmäßig und ohne weiteres aus der Abbildung verständlich.

Bei allen Versuchen wird die Länge des Lichtbogens nach der gewünschten Zeigerstellung des Ampère- und Voltmeters regu-

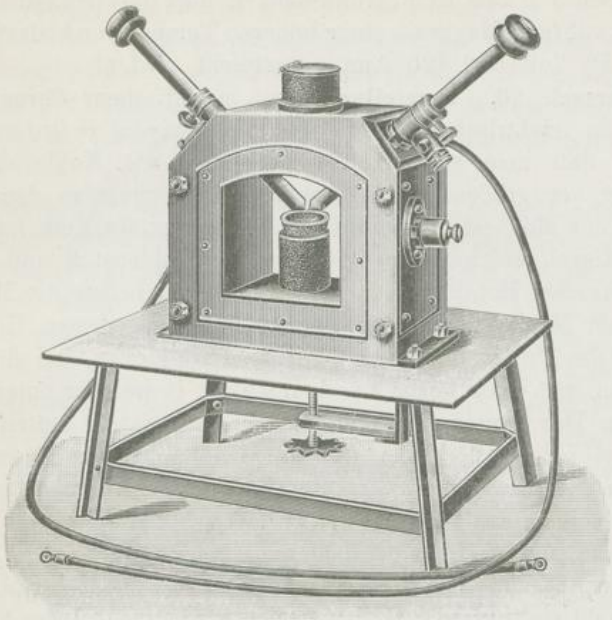


Fig. 64. Widerstandsofen.

liert, wobei ein Widerstand von einigen Zehntel Ohm im Stromkreise von Nutzen ist.

Versuch 25. Krystallisation des Calciumoxydes. Reiner, wasserfreier, gepulverter Kalk wird in die Vertiefung des zuerst beschriebenen Moissan'schen Ofens gebracht und der Einwirkung des Lichtbogens eines Stromes von 50 Volt und 25 Ampère unterworfen. Nach einer wenige Minuten währenden Einwirkung hat sich die Masse mit weißen, glänzenden Krystallen aus reinem Kalk bedeckt, welche durch die bei der erreichten Temperatur erlangte Dampftension des Calciumoxydes erzeugt worden sind. Dieselben haben die Dichte 3·29 und sind leicht in Wasser löslich.[1] Bei 50 Volt und 100 Ampère ist die Krystallisation reichlicher. Sie beruht auf dem Festwerden des geschmolzenen Kalkes, von welchem ein Teil milchig durchscheinend, aber nicht krystallinisch erstarrt.

[1] Moissan, Der elektrische Ofen, S. 28.

Dieser geschmolzene Kalk wird von Wasser nur sehr schwierig angegriffen.

Ebenso lassen sich Strontiumoxyd und Bariumoxyd krystallisieren, während Magnesia einer höheren Temperatur bedarf, welche durch 50 Volt und 120 Ampère erreicht wird.

Versuch 26. Darstellung von metallischem Chrom. Man kann im elektrischen Ofen alle Metalloxyde reduzieren, dadurch, daß man sie in einer Mischung mit Kohle der Einwirkung der großen Hitze aussetzt. Man bringt zu dem Zweck in die mit Magnesia ausgefütterte Vertiefung des Kalkofens einen Kohlentiegel, welcher eine Mischung von Kohlenstoff und dem zu reduzierenden Metalloxyd enthält. Oder man bringt die Mischung in einem Magnesiaschiffchen in den Rohrofen, dessen Rohr zum Abfluß des flüssigen Metalles leicht geneigt oder, bei flüchtigen Metallen, mit einer Vorlage verbunden ist, in welcher unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff Kondensation eintritt. Dies alles ist jedoch bei dem Chrom nicht nötig, da dasselbe im unteren Teil des Tiegels sich flüssig ansammelt, um sofort nach Unterbrechung des Versuches zu erstarren. Ein Strom von 70 Volt liefert die nötige Hitze bei 100 und mehr Ampère.

Nimmt man einen großen Überschuß von Kohle zur Mischung, so entsteht vorzugsweise Carbid, welches stets bei diesem Versuche als Begleitsubstanz auftritt. Um aus dem ersten Reaktionsgemisch reines Chrom darzustellen, wird die Mischung von Carbid und Chrom in grobe Stücke zerschlagen und in einen Kohlentiegel gebracht, welcher sorgfältig mit Chromoxyd ausgekleidet ist, und das Ganze mit demselben Oxyd bedeckt. Dieses Gemenge wird von neuem der Temperatur des elektrischen Ofens ausgesetzt; das Oxyd an der Oberfläche schmilzt, hierauf beginnt auch das Metall zu schmelzen und verliert dann nach und nach den ganzen Kohlenstoff, welchen es enthält. Auf diese Weise erhält man zwar kohlenstofffreies Chrom, welches jedoch noch Oxyd enthält.

Zur Entfernung des Kohlenstoffs kann man auch das erste Reaktionsprodukt mit gepulvertem Kalk in gleicher Anordnung wie bei Benutzung von Chromoxyd den Prozeß im Ofen wiederholen lassen; man erhält so krystallysiertes Chrom mit 1·5—1·9 % Kohlenstoff.

Um ganz reines, kohlenstofffreies Chrom darzustellen, erhitzt man am besten Chromoxyd und Kalk im elektrischen Ofen, wodurch leicht eine gute, krystallisierende Doppelverbindung aus beiden entsteht.

Benutzt man dieselbe zur inneren Ausfütterung des Ofens, in welchen man die erste Chromschmelze bringt, so erhält man bei nochmaligem Schmelzen ganz reines Chrom.[1]

Die Dichte desselben ist bei 20° 6·92; es verbrennt teilweise im Sauerstoffgebläse und schmilzt nur im elektrischen Ofen. Es wird von der Luft nicht, von Säuren sehr schwer angegriffen. Geschmolzenes Ätzkali greift Chrom bei Dunkelrotglut nicht merklich an.

Versuch 27. Darstellung von Mangan. Die Darstellung von 100—120 g dieses Metalles gelingt in 10—15 Minuten bei einem Strome von 100 Ampère und 50 Volt. Bei 300 Ampère und 60 Volt ist nur die Hälfte der Zeit nötig.

Man stellt wieder zunächst im Kohlentiegel durch Erhitzen von Manganoxydul (reines) mit einem Überschuß von Kohlenstoff das Mangancarbid dar, welches durch erneute Behandlung mit Manganoxydul in reines Metall verwandelt werden kann. Auch die Benutzung von reinem Braunstein zur ersten Schmelze liefert gute Resultate.

Je reiner das Metall ist, desto schwerer wird es durch Feuchtigkeit zersetzt; bei stärkerem Kohlenstoffgehalt tritt Oxydation unter Bildung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff auf.

Versuch 28. Darstellung von Molybdän. Zur Darstellung des Molybdäns geht man von reinem molybdänsaurem Ammon aus, welches gepulvert und durch Glühen in das Oxyd MoO_2 verwandelt wird.

300 Teile dieses Oxydes werden mit 30 Teilen fein gepulverter Zuckerkohle im Kohlentiegel 6 Minuten lang der Wirkung eines Bogens von 800 Ampère und 60 Volt ausgesetzt. Eine längere Erhitzung ist nicht empfehlenswert, weil das Metall dann völlig schmelzen und den Tiegel unter Bildung eines Carbides angreifen würde.

Das so erhältliche Molybdän ist geschmolzen eine leicht gießbare Flüssigkeit, die beim Umgießen lebhafte Dämpfe von Molybdänsäure ausstößt. Es enthält noch ca. 6—7 % Kohlenstoff, von dem es durch erneute Behandlung mit Molybdänoxyd befreit werden kann.

---

[1] Dasselbe läßt sich weit bequemer nach der Methode von Goldschmidt durch Erhitzen des Oxydes mit Aluminium darstellen. Ztschr. f. Elektrochemie IV, S. 494.

Das reine geschmolzene Molybdän besitzt eine Dichte von 9·01, ist so leicht dehnbar wie Eisen und läßt sich feilen, polieren und in der Wärme schmieden. Es ist äußerst beständig und oxydiert sich an der Luft erst bei hohen Temperaturen. Mit einem Überschuß von Kohle bildet Molybdän im elektrischen Ofen ein krystallisiertes Carbid Mo_2C.

Versuch 29. Darstellung von Silicium. Erhitzt man im Moissan'schen Rohrofen ein Gemenge von reiner Kieselsäure (Bergkrystall) und Kohle, indem man als Rohr einen an einem Ende geschlossenen Kohlencylinder benutzt, so tritt bei 1000 Ampère und 50 Volt bereits eine teilweise Verdampfung von Kieselsäure ein.

Unterhalb der Mündung des Rohres findet man sehr deutliche, fast farblose Krystalle von Siliciumcarbid (Carborundum) und weiter unten einen ganzen Ring von schwarzen glänzenden Krystallen, welche aus einem Gemisch von Siliciumcarbid und Silicium bestehen. Eine Reindarstellung des Siliciums im elektrischen Ofen ist von Moissan nicht beschrieben.

Versuch 30. Darstellung von Lithiumcarbid. Erhitzt man im elektrischen Ofen ein Gemenge von Lithiumcarbonat und Kohle, so vollzieht sich folgende Reaktion:

$$Li_2Co_3 + 4C = Li_2C_2 + 3CO.$$

Zur Ausführung des Versuches füllt man das Kohlenrohr des Rohrofens mit dem Reaktionsgemisch und läßt 10 bis 12 Minuten einen Strom von 50 Volt und 350 Ampère einwirken.

Nach dieser Zeit muß der Versuch unterbrochen werden, da eine reichliche Entwickelung von Metalldämpfen eintritt und auch das Lithiumcarbid flüchtig ist und bei zu hoher Temperatur in seine Elemente zerlegt wird. Nach dem Erkalten findet man den Boden des Rohres mit einer weißen Masse von krystallinischem Bruche bedeckt, welche aus Lithiumcarbid besteht.

Die Dichte des Lithiumcarbid ist bei 18° 1·65; mit Wasser entwickelt es unter Bildung von Lithiumhydrat stürmisch Acetylen. In Fluor- und Chlordampf verbrennt es unter Feuererscheinung.

Versuch 31. Darstellung von Calciumcarbid. In analoger Weise vollzieht sich die Reaktion zwischen Calciumoxyd oder Calciumcarbonat und Kohle:

$$\text{I. } CaO + 3C = CaC_2 + CO$$
$$\text{II. } CaCO_3 + 4C = CaC_2 + 3CO.$$

Zur Ausführung des Versuches stellt man sich ein inniges Gemenge von 120 g Marmorkalk und 70 g Zuckerkohle her, bringt einen Teil davon in den Kohlentiegel des elektrischen Ofens und erhitzt 15 Minuten lang mit einem Strom von 350 Ampère und 70 Volt. Man wählt einen kleinen Überschuß von Kalk aus dem Grunde, weil die Oberfläche des Graphittiegels stets bei dem Versuche in Mitleidenschaft gezogen wird. Dieselben Stromverhältnisse genügen bei der Wahl von kohlensaurem Kalk nach dem in Gleichung II zum Ausdruck gebrachten Mengenverhältnis.

Nach dem Erkalten findet man eine schwarze homogene, geschmolzen gewesene Masse von der Gestalt des Tiegels. Das Produkt wird in kleine Stücke zerschlagen und in einem trockenen, gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt. Die bemerkenswerteste Reaktion des Calciumcarbides ist seine leichte Umsetzung mit Wasser zu Kalk und Acetylen:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Versuch 32. Darstellung von Aluminiumcarbid. Die Bedeutung des Aluminiumcarbides besteht in seiner Fähigkeit, mit Wasser reines Methan zu bilden:

$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 2Al_2(OH)_6.$$

Die Zersetzung geht bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam vor sich und ermöglicht die notwendige Reinigung des rohen Produktes.

Zu seiner Darstellung bringt man ziemlich starke, mit Aluminium gefüllte Kohlenschiffchen in das Kohlenrohr des weiter oben beschriebenen Rohrofens und zwar enthält jedes Schiffchen ungefähr 15 bis 20 g Aluminium. Man erhitzt 5 bis 6 Minuten mit 300 Ampère und 65 Volt, läßt in einem Wasserstoffstrom erkalten und zerschlägt sodann die in den Schiffchen befindliche graue Masse, wobei Aluminium in glänzenden, schön gelb gefärbten Krystallen erscheint Um das Carbid vom überschüssigen Metall zu trennen, teilt man die Schmelze in Stücke von 1 bis 2 g und behandelt höchstens 2 bis 3 auf einmal mit konzentrierter Salzsäure, welche in einem Reagensglas auf 0° abgekühlt ist.

Wegen der Zersetzbarkeit des Aluminiumcarbides mit Wasser muß die Temperatur so niedrig gehalten werden. Wenn die Einwirkung infolge des in Salzsäure schwer löslichen Aluminiumchlorides, welches die Oberfläche der Masse bedeckt, aufhört, so

wäscht man mit Eiswasser und behandelt das Produkt mit einer neuen Menge Säure. Sobald kein Wasserstoff mehr entweicht, wäscht man den Rückstand mit kaltem Wasser, dann mit absolutem Alkohol, endlich mit Äther und trocknet im Heizschrank.

Das Aluminiumcarbid bildet schöne, gelbe, durchsichtige Krystalle von manchmal regelmäßiger hexagonaler Form, deren Dichte 2·36 beträgt.

Seine interessanteste Reaktion, die Umsetzung mit Wasser, kann zur Herstellung von reinem Methan benutzt werden.

Versuch 33. Darstellung von Siliciumcarbid. Das Siliciumcarbid von der Zusammensetzung SiC wird leicht im elektrischen Ofen erhalten, wenn man ein Gemenge von 12 Teilen Kohlenstoff mit 28 Teilen Silicium oder mit Kieselsäure erhitzt. Man stellt den Versuch am besten im Kohlentiegel an und verwendet mäßige Ströme, da die Vereinigung, bereits zwischen 1200° und 1400° sich vollzieht. Man gewinnt so eine Krystallmasse, die leicht durch Kochen mit Salpetersäuremonohydrat und Fluorwasserstoff und hierauf durch Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumchlorat gereinigt werden kann. Die Krystalle sind meist gelb gefärbt, können aber auch durchsichtig sein. Die Dichte des Siliciumcarbides beträgt 3·12; seine technische Bedeutung besteht in der großen Härte, welche es zu einem, unter dem Namen Carborundum eingeführten, Schleifmittel äußerst geeignet macht.

Das Siliciumcarbid ist sehr beständig und widersteht den energischsten Reagentien.

§ 4. Herstellung von Präparaten auf elektrischem Wege.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen ist die zweckmäßigste Anordnung bei den einzelnen Beispielen selbst angegeben. Als allgemeine Regel zur Erzielung günstiger Resultate möge vorangeschickt werden, daß der Reaktionsraum bei allen Versuchen durch kleine Rührer in Bewegung zu halten ist. Es empfehlen sich hierzu die gewöhnlichen, durch Wasser oder kleine Motoren angetriebenen Rührwerke. Die Form der Rührer selbst ist abhängig von dem zur Verfügung stehenden Reaktionsraum. Häufig genügen schmale rechteckige Glasplatten, welche mittels geeigneter Klemmschraube an das Rührwerk befestigt werden. Bei den Versuchen, welche während der Elektrolyse unlösliche

oder schwer lösliche Produkte erzeugen, ist das Rühren ganz unvermeidlich, weil sonst die ausgeschiedene Substanz die Elektrode, an welcher sie entsteht, bedeckt und den Durchgang des Stromes verhindert oder doch sehr erschwert.

Man kann, häufig recht zweckmäßig, die Elektroden selbst als Rührer konstruieren und die Stromzuleitung in einfacher Weise durch federnde und gleitende Metallbürsten oder Bleche vermitteln.

Um übelriechende oder giftige Gase zu entfernen, genügt es, die Zelle mit einem Asbestpapier lose zu bedecken, deren Durchbohrungen einerseits zur Durchführung der Elektroden und Rührer dienen, andererseits mit einer kräftigen Wasserstrahl-Luftpumpe in Verbindung stehen.

Da für das Gelingen der Versuche, besonders bei Anwendung höherer Stromintensitäten, nicht nur die Temperatur der Flüssigkeiten, sondern vor allem die der Elektroden selbst von Bedeutung ist, so empfiehlt es sich, die Elektroden hohl zu wählen, daß sie, wie Kühlschlangen vom Kühlwasser selbst durchflossen werden, oder mit der Kältemischung gefüllt werden können, etwa in der Art, wie bei dem Seite 32 (Fig. 35) beschriebenem Elektrolysator.

Bei allen elektrolytischen Versuchen spielt die Stromdichte eine große Rolle, wenn es sich um Oxydationen und Reduktionen, oder die Vermeidung derselben handelt. Da die Lösungsmittel für die Elektrolyse Wasserstoff- und Sauerstoffionen zur Verfügung stellen, so sind deren Wirkungen von der Art ihrer Bethätigung an den Elektroden im Zusammenhang mit den Ionen des Elektrolyten abhängig. Konzentrierte Lösung des Elektrolyten bei großer Stromdichte setzt die oxydierende, sekundäre Wirkung des Sauerstoffes häufig sehr herab, wenn die Anionen des Elektrolyten mit einander reagieren können, während geringe Stromdichte die Konzentrationen der Anionen des Elektrolyten naturgemäß geringer macht und dadurch den Sauerstoffionen die Möglichkeit giebt, unter den Anionen des Elektrolyten sich zu entladen und letztere zu oxydieren. Will man also Oxydation an der Anode vermeiden, etwa um einen Zusammenschluß der Anionen, wie bei der Bildung der Überschwefelsäure aus Schwefelsäure oder des Äthans aus Essigsäure, herbeizuführen, so ist große Stromdichte (kleine Elektrodenfläche) bei starker Konzentration des Elektrolyten erforderlich, wobei gleichzeitig niedrige

Temperaturen des Elektrolyten günstig wirken. Will man hingegen Oxydationsvorgänge hervorrufen, so ist geringere Stromdichte bei konzentrierter Lösung am Platze.

Bei den Vorgängen an der Kathode haben dieselben Überlegungen Geltung. Um starke und gut ausgenutzte Reduktionswirkungen zu erzielen, sind hohe Konzentrationen des Elektrolyten bei geringer Stromdichte vorteilhaft. Zur Vermeidung der Reduktionen muß, um ein Entweichen des Wasserstoffes oder Abscheidung eines Metalles möglichst in den Vordergrund zu drängen, die Konzentration der Wasserstoff- oder Metallionen vorwiegend, die des vor Redukton zu bewahrenden Elektrolyten gering, und die Stromdichte eine hohe sein. Eine äußerst lehrreiche Untersuchung über die Bedeutung der Stromdichte bilden die Arbeiten von Elbs und Schönherr[1] über die elektrolytische Darstellung der Überschwefelsäure.

Es ist zweckmäßig, bei allen Versuchen die Stromdichte an den beiden Elektroden zu bestimmen und für beide getrennt anzugeben.

Neben der Bedeutung der erwähnten Stromgrößen für den Verlauf einer Elektrolyse treten noch andere Momente von maßgebendem Einfluß auf, unter denen vornehmlich den Zersetzungswerten der einzelnen Ionen, den Haftintensitäten eine bedeutsame Rolle zukommt. Näheres hierüber s. S. 203 u. f.

Einfluß der Stromdichte.

Versuch 34. Oxydation von Oxalsäure.[2] In den gleichen Stromkreis werden hintereinander geschaltet: ein Regulierwiderstand, ein Ampèremeter, ein Kupfer-Voltameter, sowie drei Zellen, aus Bechergläsern bestehend. Becherglas I enthält 120 ccm einer Lösung von 60 g Oxalsäure und 50 g Schwefelsäure in 1 l Wasser, als Anode einen Platincylinder (ca. 5 cm hoch, 4 cm Durchmesser) als Kathode einen central darin stehenden schraubenförmig gewundenen Platindraht.

Becherglas II enthält die gleiche Lösung und gleiche Elektroden, aber mit umgekehrter Polarität.

Becherglas III enthält die Elektroden in gleicher Form und

[1] Ztschr. f. Elektrochemie I, S. 417 und 468.

[2] Öttel, Ztschr. f. Elektrochemie I, S. 90. — Elektrochem. Übungsaufgaben, S. 21.

Anordnung wie II, aber als Elektrolyt 120 ccm einer nur $^1/_{10}$ so konzentrierten Lösung wie I und II. Es herrscht also in I geringe Anodenstromdichte, in II und III hohe Anodenstromdichte; in I und II konzentrierte Lösung, in III verdünnte Lösung. Man läßt einen Strom von ca. 0·3 Ampère eine Stunde lang durch die Kombination gehen, unterbricht dann, wägt das ausgeschiedene Kupfer und bestimmt, wie viel Oxalsäure in den drei Zellen oxydiert worden ist, indem man je einen aliquoten Teil herausnimmt und mit $KMnO_4$ den unzersetzten Rest bestimmt. Man wird finden, daß am meisten in I am wenigsten in III oxydiert worden ist. Aus der Angabe des Kupfer-Voltmeters berechnet man, welcher Anteil des Stromes in jedem Falle ausgenutzt worden ist (S. 52 u. f.).

Anorganische Präparate.

Versuch 35. Elektrolyse von Zinnchlorür.[1] Besteht die Anode aus dem im Salz enthaltenen Metall selbst, so wird letzteres durch die Anionen allmählich gelöst, während die Metallionen an der Kathode frei werden. Diese Metallausscheidung gewährt einen prächtigen Anblick, wenn man eine wässrige Lösung von Zinnchlorür unter folgenden Bedingungen elektrolysiert. Als Zersetzungsgefäß dient der 1·5—2 l fassende auf einen Dreifuß gestellte Cylinder *C* (Fig. 65), von der Form, wie er als Kühlgefäß bei der MITSCHERLICH'schen Phosphorprobe verwendet wird. Im Bodenloch desselben befindet sich ein Kork, durch welchen der kupferne Zuleitungsdraht der gegossenen 7 cm breiten Zinnanode befestigt ist. Mittels eines die obere Öffnung des Cylinders schließenden Deckels ist etwa 20 cm von der Anode entfernt die Kathode *k* angebracht, nämlich eine Kupferschale mit flachem Boden und angelötetem Zuleitungsdraht.

Zur Herstellung des Elektrolyten werden 65 g Stanniol unter Erwärmen in Salzsäure gelöst. Nachdem der Säureüberschuß möglichst vollständig abgedampft ist, wird die Lösung auf 1·5 l mit Wasser verdünnt. Die Stärke des zuzuführenden Stromes ist so zu regulieren, daß an *k* kein Wasserstoff auftritt. Nach Schluß des Stromes scheidet sich das Zinn in Form metallisch glänzender Streifen aus, welche vom Boden der Schale *k* zusehends in die Flüssigkeit hinabwachsen.

[1] LÜPKE, Grundlagen der Elektrochemie, S. 8.

Die Figur 65 zeigt, wie sich nach etwa 20 Minuten ein solcher Streifen gestaltet.

Vorgang: Das Zinnchlorür zerfällt gemäß der Gleichung $SnCl_2 = Sn + Cl_2$; während das Zinn an der Kathode zur Abscheidung gelangt, wirkt das Chlor im Augenblick seiner Entladung an der Anode lösend auf die Zinnelektrode; auf je ein Atom ausgeschiedenes Zinn kommt demnach die Neubildung eines Moleküles Zinnchlorür, so daß die Gesamtkonzentration der Lösung unverändert bleibt. Ist die Anode aus unangreifbaren Platinmetall gebildet, so tritt zunächst kein Chlor in freiem Zustande auf; dasselbe verbindet sich vielmehr mit dem vorhandenen Zinnchlorür der Lösung zu Zinnchlorid:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4.$$

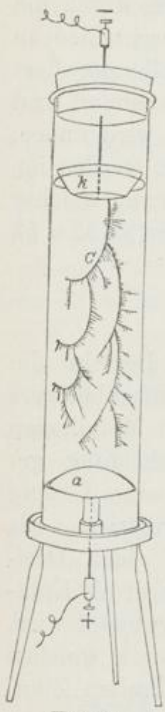


Fig. 65. Darstellung von Zinn.

Versuch 36. Darstellung von Kaliumpermanganat aus metallischem Mangan.[1] Zur Ausführung des Versuches löst man in einem Becherglase einige Stangen Ätzkali in Wasser und taucht als Kathode eine Platte von porösem Kupferoxyd (Stück einer positiven Platte der Cupronelemente) in die Lösung. Sodann bringt man als Anode entweder käufliches metallisches Mangan oder eine geeignete Legierung, oder schließlich Ferromangan in die Flüssigkeit, indem man zur Stromzuleitung die Anode, wenn deren Form eine direkte Verwendung als Elektrode nicht gestattet, mit Platindraht fest umwickelt.

Die Einwirkung des Stromes beginnt bei 1·5 Volt, bei zwei oder mehr Volt Spannung wird die Reaktion sehr kräftig. Das entstehende Kaliumpermanganat läuft von der Anode in dicken farbigen Schlieren und Strähnen ab, welche bald das ganze Bad mit der bekannten Farbe dieses Salzes erfüllen.

Die Verunreinigungen im Metall stören nicht, vor allem nicht das Eisen des Ferromangans, indem dasselbe als unlösliches braunes Hydroxyd zu Boden fällt. Der so resultierende Schlamm enthält noch kleinere gelbe Krystalle, deren Natur noch nicht festgestellt ist. Die Lösung selbst ist eisenfrei.

[1] Lorenz, Ztschr. f. anorganische Chemie XII, S. 394.

Vorgang: Derselbe besteht in der Auflösung des Mangans durch die zur Anode gelangenden Sauerstoffionen als Übermangansäureionen $\overset{-}{MnO_4}$, während die Kaliumionen durch das aufgelöste Kaliumhydroxyd geliefert werden.

Das Eisen geht in Ferrihydroxyd über nach der Formel:

$$\overset{3+}{Fe} + 3\,\overset{-}{OH} = Fe(OH)_3.$$

Versuch 37. Darstellung von Kaliumpyrochromat aus Ferrochrom.[1] Zur Ausführung des Versuches löst man einige Stangen Kali in einem geräumigen Becherglase in Wasser und taucht in die Lösung einerseits eine poröse Kupferoxydplatte, während als Anode ein Stück Ferrochrom, das mit einem Platindraht umwickelt ist, dient.

Schon bei Anwendung von 2 Volt Klemmenspannung rinnen dicke rote Schlieren von der Anode herab, während, auch wenn die Badspannung beträchtlich erhöht wird, nicht die leiseste Sauerstoffentwickelung bemerkbar wird.

Bald ist die ganze Flüssigkeit mit rotem Chromat erfüllt. Das Eisen sammelt sich hier, ebenso wie bei dem vorhergehenden Versuch als unlösliches Hydroxyd am Boden des Becherglases an.

Vorgang: An der Anode geht das Chrom im Verein mit den zur Anode gelangenden Sauerstoffionen als Chromsäureanion $\overset{--}{CrO_4}$ in Lösung.

Versuch 38. Darstellung von Metallhydroxyden und Metallsulfiden.[2] Da die spezielle Ausführung des Versuches aus den allgemeinen Angaben ohne weiteres ersichtlich ist, so genügt die Beschreibung der Methode.

A. Man wählt zur Darstellung der Hydroxyde ein Bad von Kalium- oder Natrium-Chlorid, -Sulfat oder -Nitrat, und taucht in dasselbe eine Kathode von Platin und eine Anode desjenigen Metalles, dessen Hydroxyd dargestellt werden soll. Das Anion wandert an die Anode und löst Metall auf. Wendet man z. B. eine Anode von Cadmium in Kaliumchlorid an, so bilden sich Cadmiumionen um die Anode. Um die Kathode bilden sich aber durch den Sekundärvorgang der Wasserzersetzung Hydroxylionen. Rührt man nun die Flüssigkeit um, so fällt Cadmiumhydroxyd als unlöslicher Niederschlag aus. Auch wenn man nicht umrühren

[1] Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chemie XII, S. 396.
[2] A. a. O. S. 436 und 442.

würde, würde sich allmählich Cadmiumhydroxyd durch die entgegengesetzt gerichtete Wanderung der Cadmiumionen einerseits, der Hydroxylionen andererseits bilden.

Bei der Ausführung des Versuches bedient man sich zweckmäßig mechanisch getriebener Rührer.

Der Vorteil der Methode besteht unter anderem darin, daß die Salzlösung stets neutral bleibt und Strom- und Füllungsverhältnisse während der ganzen Dauer des Versuches sich nicht ändern. Die Neutralität der Flüssigkeit ermöglicht die glatte Abscheidung der zahlreichen Hydroxyde, welche in einem Überschuß von Lauge löslich sind.

Die Erscheinungen seien an einzelnen Beispielen beschrieben:

Kupfer als Anode in Chlorkaliumlösung, bildet beim Umrühren gelbrotes Kupferhydroxydul, in Kaliumnitratlösung entsteht das blaue Kupferhydroxyd.

Silber in Kaliumnitratlösung giebt sofort einen schwarzen Niederschlag von Silberoxyd.

Magnesium, Zink, Cadmium und Aluminium verhalten sich normal und dem Silber analog. Quecksilber giebt in Kaliumchloridlösung als Anode keinen Niederschlag, während in Kaliumnitratlösung schwarzes Quecksilberoxydul entsteht. Zinn giebt sowohl in Alkalichlorid wie in Alkalisulfat stets Zinnsäure und zwar die Orthozinnsäure.

Blei giebt als Anode in Kaliumnitrat Bleihydroxyd, während Antimon und Wismuth nach diesem Verfahren nicht in Hydroxyde überführbar sind.

Mangan bildet als Anode in Kaliumchlorid einen an der Luft sich bald bräunenden Niederschlag von Manganhydroxyd.

Eisen giebt in Alkalichlorid und Alkalisulfat glatt den grünlich weißen Niederschlag des Oxyduls, in Kaliumnitrat hingegen entsteht der braunrote Niederschlag des Ferrihydroxyds.

Nickel geht leicht in Hydroxyd über, wenn man das Metall als Anode in einer Kaliumchloridlösung verwendet.

Vorgang: Der Vorgang dieser Methode besteht darin, daß an der Kathode sich durch die vom Alkalimetall hervorgerufene sekundäre Wasserzersetzung Lauge bildet. Da die Auflösung des Anodenmetalls durch die Säureionen des Alkalisalzes der Laugenbildung chemisch und elektrisch äquivalent ist, so findet beim Umrühren eine Neutralisierung der Flüssigkeit statt unter Abscheidung des unlöslichen Hydroxydes

$$\begin{array}{lll} \text{I.} & KCl & = \overset{+}{K} + \overset{-}{Cl} \\ & K + H_2O & = KOH + H \\ \text{II.} & Cl + M & = MCl \\ & MCl + KOH & = M(OH) + KCl \end{array}$$

In diesen Formeln bedeutet M ein einwertiges Metall. Für mehrwertige Metalle modifizieren sich natürlich die Formeln entsprechend den höheren chemischen und elektrochemischen Äquivalenten.

B. Die Darstellung der Metallsulfide beruht auf dem nämlichen Prinzip.

Zur Ausführung des Versuches wählt man eine Kathode von stangenförmigem Schwefelkupfer und eine Anode desjenigen Metalles, dessen Schwefelmetall dargestellt werden soll. Das Schwefelkupfer wird mit einem Seidenlappen umwickelt, da eine Zerstäubung während der Elektrolyse eintritt. Als Elektrolyt dient Alkalichlorid, -Nitrat oder -Sulfat.

So geben Kupfer, Silber, Kadmium und Blei die bekannten Niederschläge ihrer Schwefelverbindungen, Zinn liefert Sulfür, Eisen das schwarze Ferrosulfid, Nickel erzeugt das Nickelsulfür.

Auch der Vorgang entspricht hier genau der Darstellung der Metallhydroxyde.

Das Alkalimetall bringt an der Kathode den Schwefel als Schwefelalkali in Lösung, während das Anion des Salzes die entsprechende Menge des Anodenmetalles auflöst. Beim Zusammentreffen der so entstehenden Produkte fallen die unlöslichen Schwefelmetalle aus, während sich neutrales Alkalisalz zurück bildet.

$$\begin{array}{ll} K_2Cl_2 & = \overset{++}{K_2} + \overset{--}{Cl_2} \\ CuS + K_2 & = Cu + K_2S \\ M^{II} + Cl_2 & = MCl_2 \\ MCl_2 + K_2S & = MS + 2KCl \end{array}$$

M bedeutet hier ein zweiwertiges Metall.

Versuch 39. Ermittelung der Vorgänge an den Elektroden bei Hypochlorit und Chloratbildung mittels der Gasanalyse.[1] Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der bei elektro-

[1] Öttel, Ztschr. f. Elektrochemie I, S. 354.

lytischen Pozessen auftretenden Gase kann man ohne weiteres ermitteln, wenn man gleichzeitig in den Hauptstrom ein Knallgasvoltmeter einschaltet und die Gase vergleicht, welche sich zu gleicher Zeit aus diesem Voltmeter und aus der Versuchszelle entwickeln. Man kann hierdurch, ohne auch nur einen Tropfen der Flüssigkeit vergeuden zu müssen, die Vorgänge erkennen und in ihrem ganzen Verlauf verfolgen, welche sich an jedem der beiden Pole abspielen, während man durch die chemische Untersuchung der Flüssigkeit nur die Summe der Stromwirkungen ermitteln kann und hierbei gewöhnlich das Experiment abbrechen muß, — wenn man nicht in so großem Maßstabe arbeitet, das man ohne Störung aus der bearbeiteten Lösung Proben entnehmen kann.

Nach dem FARADAY'schen Gesetz müssen die in zwei vom gleichen Strom durchflossenen Zersetzungszellen in der gleichen Zeit abgeschiedenen Zersetzungsprodukte äquivalente Gewichtsmengen repräsentieren. Bei der Abscheidung von Gasen treten dafür äquivalente Volumina. Wenn sich z. B. während der Versuchsdauer 60 ccm Knallgas = 40 ccm H + 20 ccm O abgeschieden hatten, so müssen bei der Elektrolyse von Chlorkaliumlösung in der gleichen Zeit 40 ccm H + 40 ccm Cl auftreten. Fehlt Wasserstoff, so ist an der Kathode ein Reduktionsprozeß vor sich gegangen, dessen Betrag sich direkt aus dem Wasserstoffdefizit berechnet. Andererseits sollte von dem gebildeten Chlor eigentlich gar nichts entweichen, sondern alles verschluckt werden zur Bildung von unterchlorigsauren bez. chlorsauren Salzen. In Wirklichkeit bemerkt man, daß ganz zu Anfang des Versuchs etwas Chlor entweicht; dieser Anteil repräsentiert einen Stromverlust, welcher mit „unbenutzt" bezeichnet werden soll. Später entweicht an der Anode Sauerstoff, welcher der elektrolytischen Zersetzung von gebildetem Hypochlorit bez. Chlorat entstammt. Da bei dieser sekundären Elektrolyse Knallgas auftritt, so mag dieser — ebenfalls verlorene — Stromanteil mit „Wasserzersetzung" bezeichnet werden. Man hat demnach, um die verschiedenen Stromwirkungen kennen zu lernen, das aus der Versuchszelle entwickelte Gas in einer zur Untersuchung genügenden Menge aufzufangen, zu analysieren und das gleichzeitig im Voltmeter gebildete Knallgas zu messen. Die Zeitdauer braucht man nur zu notieren, wenn man mittels des Voltmeters die herrschende Stromstärke ermitteln will.

Z. B. Im Voltmeter erhalten: 60 ccm Knallgas = 40 ccm H + 20 ccm O. Gleichzeitig in der Versuchszelle: 32 ccm Gas = 30 ccm H + 1·6 ccm O + 0·4 ccm Cl. Von den 30 H sind zunächst die zu dem O und dem unbenutzt entwichenen Cl gehörigen Mengen abzuziehen:

$$30 - (3 \cdot 2 + 0 \cdot 4) = 26 \cdot 4 \text{ ccm.}$$

Diese Menge Wasserstoff entspricht der eigentlichen Stromausbeute; letztere beträgt demnach $\frac{26 \cdot 4}{40}$ . . . = 66·0 %.

Das Wasserstoffdefizit beträgt 40 − 30 = 10 ccm; der zur unerwünschten Reduktion von unterchlorigsauren Salzen verbrauchte Stromanteil beträgt mithin $\frac{10}{40}$ . . . . . = 25·0 „

Wasserzersetzung wurde bewirkt von $\frac{3 \cdot 2}{40}$ . . . . . = 8·0 „

In Form von Chlorknallgas wurde verloren $\frac{0 \cdot 4}{40}$ . . . = 1·0 „

Sa. 100·0 %.

Trägt man die im Verlauf des Versuches zu verschiedenen Zeiten beobachteten Stromausbeuten als Ordinaten, die Zeiten als Abscissen auf, und verbindet man die erhaltenen Punkte zu einer Kurve (Fig. 66), so repräsentiert das Verhältnis der Fläche *ABEC* zur Fläche *ABDC* die mittlere Stromausbeute während der ganzen Versuchsdauer.

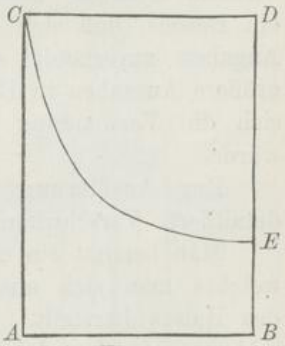


Fig. 66.

Dieses Verhältnis kann man in sehr einfacher Weise ermitteln, wenn man die genannten Flächen aus Papier ausschneidet und ihre Gewichte auf der chemischen Wage bestimmt. Hat man ferner in den Stromkreis ein Kupfervoltmeter eingefügt zur Ermittelung des gesamten Stromverbrauches während des Versuches, so kann man aus dem Kupfergewicht und der durch Titration ermittelten Gesamtmenge des wirksamen Chlors abermals die mittlere Stromausbeute berechnen. Beide Werte stimmen genügend überein. (Wäre dies nicht der Fall, so würde dies darauf hindeuten, daß sich noch andere Reaktionen abspielen, als die Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen.)

Die durch die Gasanalyse ermittelte Stromausbeute erstreckt sich auf die gemeinsame Bildung von Hypochloriten und Chloraten. Wie viel von dem einen und von dem andern gebildet wurde, kann natürlich nur durch Titration ermittelt werden. Bei den von Öttel über Bildung von Hypochloriten und Chloraten angestellten Versuchen wurde diese Titration immer am Schluss ausgeführt. Die unterchlorige Säure wurde jodometrisch bestimmt, das gesamte wirksame Chlor durch Eisenvitriol und Bichromat; die Chlorsäure ergab sich aus der Differenz dieser beiden Werte.

Die Versuchsanordnung war bei Öttel folgende: In einen Stromkreis waren hintereinander geschaltet: ein Kupfervoltmeter zur Messung des Stromverbrauches, ein Knallgasvoltmeter, die Versuchszelle, ein technisches Ampèremeter und ein Regulierwiderstand. Als Stromquelle dienten vier auf Spannung geschaltete Akkumulatoren. Das Knallgasvoltmeter war mit Natronlauge (1 : 7) gefüllt (s. S. 60) und besaß als Elektroden zwei konzentrische Cylinder aus blankem Nickelblech. Dieses Voltmeter hat sich ausgezeichnet bewährt, nach mehrmonatlichem fleißigem Gebrauch sind die Nickelbleche noch völlig blank, während Eisenbleche in viel kürzerer Zeit sich mit Rost bedeckt hatten. Das entwickelte Knallgas besitzt nach vielfachen Analysen 33·3 % O, ein Beweis, daß sich keine Nebenreaktionen abspielen und die Angaben zuverlässig sind. Dabei kann das Instrument ohne größere Ausgaben in Dimensionen ausgeführt werden, für welche sich die Verwendung von Platin der Kosten halber verbieten würde.

Zur Ausführung eines Versuches giebt Öttel[1] folgende detaillierte Vorschriften.

Man benutzt ein cylindrisches Gefäß von ca. 150 ccm Inhalt, welches man sich aus einer Medizinflasche durch Absprengen des Halses herstellt. Es ist durch einen Gummipfropfen verschlossen, durch welchen außer den beiden Elektroden zwei enge Glasrohre geführt sind. Das eine endigt dicht unter dem Stopfen und dient zur Ableitung der Gase, das andere geht bis auf den Boden des Gefäßes, ist für gewöhnlich durch ein Gummihütchen geschlossen und dient dazu, den Apparat füllen und entleeren zu können, ohne ihn auseinander nehmen zu müssen. Als Elektrode dienen entweder zwei Platindrähte von 1 mm Stärke und 20—25 cm

[1] Öttel, Elektrochem. Übungsaufgaben. S. 26.

Länge, welche soweit schraubenförmig aufgewickelt sind, daß sie in das Gefäß hineinpassen, oder zwei kleine Platinbleche mit angeschweißtem Draht, wenn man mit größeren Stromstärken arbeiten will. Auf das Gasableitungsrohr ist mit einem kurzen Stück Gummischlauch ein enges Glasrohr aufgesetzt, welches die entwickelten Gase unter eine kleine Gasometerglocke führt, von wo aus dieselben in eine HEMPEL'sche Bürette übergeführt werden. In den Stromkreis ist noch ein alkalisches Knallgasvoltameter (s. S. 60) eingeschaltet, dessen Gase gleichfalls zum Messen aufgefangen werden müssen. Man sammelt 20—50 ccm Gas aus der Versuchszelle an und rückt dann die Gasableitungsrohre von Zelle und Voltameter seitwärts, ohne den Versuch zu unterbrechen. Hierauf führt man zunächst das Knallgas mit einem Kapillarrohre in die Meßbürette über, liest nach zwei Minuten langem Warten das Volumen ab und entläßt das Gas ins Freie. Sodann mißt man das Versuchsgas, absorbiert erst mit Kalilauge etwa vorhandenes Chlor, dann mit pyrogallussaurem Kali oder in einer Phosphorpipette (wenn keine knallgasartigen Gasgemenge zur Untersuchung kommen) den Sauerstoff und erhält als Rest Wasserstoff. Man verfolgt viertel- oder halbstündlich die Thätigkeit des Stromes und kann nach Beendigung des Versuches durch Titration das gebildete Hypochlorit und Chlorat ermitteln.

Man stellt den Versuch an:

a) mit neutraler 20 proz. Chlorkaliumlösung bei Stromdichten von 200 bezw. 1000 Amp. pro Quadratmeter.

b) mit einer Lösung von 20 % KCl + 2 % KOH und denselben Stromverhältnissen.

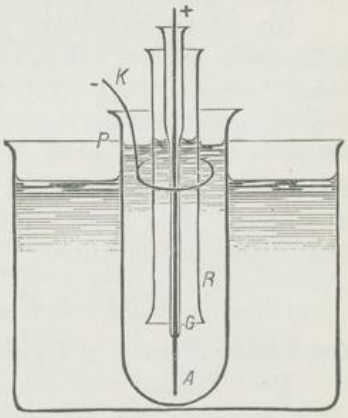


Fig. 67. Darstellung der Überschwefelsäure.

Versuch 40. Darstellung von überschwefelsaurem Kalium.[1] Elektrolysiert man konzentrierte Schwefelsäure oder konzentrierte Lösungen schwefelsaurer Salze unter Kühlung mit hohen Anoden-Stromdichten, so resultiert die Überschwefelsäure bezw. deren Salze. Eine einfache Anordnung (Fig. 67) genügt zur Darstellung.

[1] ELBS, Journ. prakt. Chem. **48** (1893) S. 185. — ELBS und SCHÖNHERR, Ztschr. f. Elektrochemie I, 417, 468, 473; II, 162, 247, 471.

Ein weites Probierglas *P* enthält den Elektrolyten; die Anode *A*, ein Platindraht, größtenteils umschlossen von einem ausgezogenen Glasrohr *G*, befindet sich unten, die Kathode *K*, eine Platindrahtschlinge, oben nahe der Flüssigkeitsoberfläche. Damit die an der Anode sich entwickelnden Sauerstoffblasen die Flüssigkeit aus der Umgebung der Anode nicht fortführen können zur Kathode, werden sie von dem trichterförmig erweiterten Glasrohre *R* aufgefangen und nach oben geleitet. Zur Kühlung wird der ganze Apparat in ein Becherglas mit kaltem Wasser eingetaucht. Als Stromdichte an der Anode eignen sich 100 Amp. auf 1 qcm.

Beschickt man den Apparat mit verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1·4, so giebt die Anodenflüssigkeit bei einer Stromstärke von 2 Amp. schon nach 5 Minuten sehr schön die Reaktionen der Überschwefelsäure. Füllt man hingegen den Apparat mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumsulfat in verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1·3 und elektrolysiert mit einem Strom von 2 Amp., so trübt sich die Anodenflüssigkeit bald durch Ausscheidung von Kaliumpersulfat und nach 10 Minuten enthält der untere Teil des Gefäßes ein dichtes Haufwerk von Krystallen des Salzes. Die Abscheidung des Ammoniumpersulfates erfordert bei seiner größeren Löslichkeit weit längere Zeit.

Die Überschwefelsäure und ihre Salze, von denen nur das Kaliumsalz schwer löslich ist, sind durch eine Reihe von Reaktionen ausgezeichnet. Sie dienen als starke Oxydationsmittel. Die Fähigkeit zu oxydieren verdankt diese Körperklasse ihrer relativen Unbeständigkeit, ihrer Neigung, unter Rückbildung von Schwefelsäure bezw. deren Salze Sauerstoff zu übertragen. So zerfällt die freie Säure in wässeriger Lösung in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Oxydulsalze werden in Oxydsalze übergeführt.

Eine Lösung von Ammoniumpersulfat giebt mit Bleinitrat einen weißen, durch Bleisuperoxydbildung rasch sich bräunenden Niederschlag; in saurer Lösung bildet sich hingegen Bleisuperoxyd nicht.

Elektrolytischer Vorgang: Wie alle zweibasischen Säuren, bezw. ihre Salze, erleiden auch die Schwefelsäure und die schwefelsauren Salze in wässeriger Lösung eine zweifache Dissociation, einmal im Sinne der Formel I, dann auch im Sinne der Formel II

(M bedeutet hierbei ein einwertiges Metall, bei der freien Säure natürlich Wasserstoff):

1. $$M_2SO_4 = \overset{++}{M_2} + \overset{--}{SO_4}$$

2. $$M_2SO_4 = \overset{+}{M} + \overset{-}{MSO_4}.$$

Die zuletzt angedeutete Dissociation ist die vorwiegende und die der Bildung der Überschwefelsäure und ihrer Salze zu Grunde liegende.

Der Vorgang ist der, daß bei der Elektrolyse zwei der einwertigen Anionen an der Anode zusammentreten und das neue Produkt bilden:

$$\overset{-}{MSO_4} + \overset{-}{MSO_4} = M_2S_2O_8,$$

indem gleichzeitig ihre negative Ladung durch die positive der Anode neutralisiert wird.

Die Konstitution der Überschwefelsäure geht aus ihrer Bildungsweise ohne weiteres hervor:

1. $$O_2S\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = \overset{-}{O_2S}\left\langle\begin{matrix}OH\\O-\end{matrix}\right. + \overset{+}{H}$$

2. $$O_2S\left\langle\begin{matrix}OH\\O-\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}OH\\-O\end{matrix}\right\rangle SO_2 = O_2S\left\langle\begin{matrix}OH\ OH\\O\_\_\_O\end{matrix}\right\rangle SO_2 = H_2S_2O_8.$$

Versuch 41. Darstellung der Überschwefelsäure.[1] Ein etwa 14 cm hoher, 7 cm weiter Standcylinder wird mit einem gut eingeschliffenen dreifach durchbohrten Glasstopfen versehen, durch dessen Bohrungen zwei in Glasröhren eingeschmolzene Platinelektroden, sowie ein Gasableitungsrohr luftdicht eingesetzt werden. In den Cylinder paßt eine Thonzelle so hinein, daß zwischen Thonzelle und Cylinder und ebenso zwischen Glasstopfen und Zelle nur ein schmaler Raum übrig bleibt. Die Kathode ragt in die Thonzelle und besteht aus einem größeren, cylindrisch gebogenen Platinblech, während die Anode, ein Platindraht von ca. 2·5 cm² Oberfläche, die Zelle in mittlerer Höhe ringförmig umschließt. Die Thonzelle wird nahezu bis zum Rande mit 110 ccm Schwefelsäure von 400 g H_2SO_4 pro Liter, der äußere Raum mit 70 ccm Schwefelsäure von 500 g H_2SO_4 pro Liter gefüllt und die Anode vor Beginn der Elektrolyse frisch ausgeglüht. Der ganze Apparat wird in einem größeren Gefäß bis über den Deckel hinaus vollständig in zerkleinertes Eis eingebettet und eine Nacht

[1] Elbs und Schönherr, Ztschr. f. Elektrochemie II, S. 245.

lang ein Strom von 3—2 Ampère hindurch geschickt. Gleichzeitig durchfließt der Strom ein größeres Kupfervoltmeter. Die Ausbeute beträgt bei Beginn des Versuches (aus dem Sauerstoffdefizit berechnet) 70%, nach 13stündiger Elektrolyse nur noch 3%.

Bei dem von Elbs und Schönherr ausgeführten Versuche waren innerhalb dieser Versuchszeit 32·5 g Cu transportiert, entsprechend 27·5 Ampère-Stunden. Die Anodenflüssigkeit betrug noch 58 ccm, sie war frei von Wasserstoffsuperoxyd und enthielt neben 129 g H_2SO_4 510 g $H_2S_2O_8$ pro Liter. Die Ausbeute ergiebt sich hiernach zu 29·6%.

Der elektrolytische Vorgang ist derselbe, wie bei dem vorhergehenden Versuche, nur daß statt der Metallionen die Wasserstoffionen der freien Säure in Anschlag zu bringen sind.

Bestimmung der Überschwefelsäure. Dieselbe wird so ausgeführt, daß man jeweils 5 oder 10 ccm der elektrolysierten Säure in 200—300 ccm kalten destillierten Wassers fließen läßt. Hierauf wird im Überschuß eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammon von bekanntem Wirkungsgrad (24 g im Liter) zugesetzt und der durch Überschwefelsäure bezw. Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydierte Anteil durch Titration mit Kaliumpermanganat (5 g im Liter) zurückgemessen. Die Gleichungen, nach welchen die der Analysenmethode zu Grunde liegenden Reaktionen verlaufen, sind folgende:

1. $H_2S_2O_8 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$.
2. $H_2O_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.
3. $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$.
4. $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + 8H_2O + 10O$.

Hat man also durch direkte Titration mit $KMnO_4$ den Gehalt an H_2O_2 bestimmt, so ergiebt sich aus der Rücktitration des unverbrauchten $FeSO_4$, welche nach Gleichung 1 und 2 die Summe von $H_2S_2O_8$ und H_2O_2 liefert, und durch Subtraktion des für H_2O_2 direkt ermittelten Wertes (Gleichung 4), ohne weiteres die thatsächlich vorhandene Menge an Überschwefelsäure.

Versuch 42. Darstellung von überkohlensaurem Kalium.[1] Man bringt in ein hohes Becherglas, welches sich in einer guten

[1] Constam und v. Hansen, Ztschr. f. Elektrochemie III, S. 137. v. Hansen. Ztschr. f. Elektrochemie III, S. 445.

Kältemischung von Schnee und Kochsalz befindet, eine bei -5^0 gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat, die bei gewöhnlicher Temperatur ein spezifisches Gewicht von 1·560 zeigt. Als Anode benutzt man einen Platindraht, von ca. 0·035 cm Dicke, welcher um die Thonzelle für die Kathodenlösung in Form einer das Diaphragma nicht berührenden Schlinge in die Kaliumcarbonatlösung fast bis auf den Boden des Becherglases gesenkt wird. Die Länge des Drahtes ist so zu wählen, daß seine wirksame Oberfläche nicht mehr als 5 qcm beträgt. In den Thoncylinder füllt man eine weniger konzentrierte Lösung von Kaliumcarbonat und verwendet als Kathode ein Nickeldrahtnetz oder ein größeres Platinblech. Die Elektrolyse wird begonnen, wenn die Anodenlösung eine Temperatur von -5^0 besitzt; dieselbe darf während des ganzen Versuches nicht über 0^0 steigen und wird zweckmäßig stets einige Grade unter dem Gefrierpunkt gehalten. Während der Elektrolyse soll an der Anode nur wenig Sauerstoff entweichen. Man elektrolysiert bei einer Elektrodenspannung von 8—8·1 Volt, welche eine Stromintensität von ca. 3 Ampère liefert.

Es tritt bald eine milchige Trübung der Anodenlösung auf und nach kurzer Zeit beginnt die Bildung eines bläulichen, amorphen Pulvers, des überkohlensauren Kaliums.

Nach einer Dauer von 2—3 Stunden wird das ausgeschiedene himmelblaue Salz rasch auf einem Filter abgesaugt, auf eine Thonplatte, ohne es auszuwaschen, aufgestrichen und in einem trockenen Luftstrom getrocknet. Dabei verliert das Salz fast ganz seine blaue Farbe und wird ein weißes, nur schwach blaustichiges Pulver. Dasselbe hat die Zusammensetzung $K_2C_2O_6$.

Das trockene Percarbonat hält sich längere Zeit; im feuchten Zustand zersetzt es sich leicht unter Sauerstoffentwicklung. Das erhaltene Salz ist natürlich nicht rein, sondern enthält noch gewöhnliches Kaliumcarbonat.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Percarbonat wird sein Verhalten benutzt, mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ in Kaliumsulfat, Kohlensäure und Wasserstoffsuperoxyd zu zerfallen, welch' letzteres dann in bekannter Weise mit Kaliumpermanganat titriert wird.

Eigenschaften: Kaliumpercarbonat zerfällt bei gelindem Erwärmen nach der Gleichung:

$$K_2C_2O_6 = K_2CO_3 + CO_2 + O,$$

ebenso entwickelt es mit Wasser schon bei Zimmerwärme Sauerstoff:

$$K_2C_2O_6 + H_2O = 2HKCO_3 + O.$$

Mit Kalilauge sowohl wie mit Schwefelsäure entsteht Wasserstoffsuperoxyd:

$$K_2C_2O_6 + 2KOH = 2K_2CO_3 + H_2O_2$$
$$K_2C_2O_6 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CO_2 + H_2O_2.$$

Gegen Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd verhält sich das überkohlensaure Kalium unter Sauerstoffentwicklung als Reduktionsmittel:

$$1.\ MnO_2 + K_2C_2O_6 = MnCO_3 + K_2CO_3 + O_2,$$
$$2.\ PbO_2 + K_2C_2O_6 = PbCO_3 + K_2CO_3 + O_2,$$

während Bleisulfid glatt zu Bleisulfat oxydiert wird:

$$PbS + 4K_2C_2O_6 = PbSO_4 + 4K_2CO_3 + 4CO_2.$$

Elektrolytischer Vorgang: Die Bildung des überkohlensauren Kaliums aus kohlensaurem Kalium ist ganz analog der Bildung des überschwefelsauren Kaliums aus dem schwefelsauren Kalium.

Das kohlensaure Kalium K_2CO_3 zerfällt größtenteils in die Kationen $\overset{+}{K}$ und die Anionen $K\overset{-}{C}O_3$. Die letzteren vereinigen sich nur bei großer Stromdichte in konzentrierter Lösung bei niedriger Temperatur an der Anode bei ihrer Entladung in der Art, daß zwei Anionen $K\overset{-}{C}O_3$ zu dem überkohlensauren Kalium $K_2C_2O_6$ zusammentreten. Der Vorgang wird durch folgende Formel veranschaulicht, welche gleichzeitig die Konstitution der überkohlensauren Salze klarlegt:

$$OC\left\langle\begin{matrix}O-\\OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}-O\\KO\end{matrix}\right\rangle CO = OC\left\langle\begin{matrix}O\text{———}O\\OK\quad KO\end{matrix}\right\rangle CO.$$

Organische Präparate.

Versuch 43. Darstellung von Äthan.[1] Bei der elektrolytischen Zersetzung einer konzentrierten Lösung essigsaurer Salze in Wasser entsteht bei hohen Stromdichten vorwiegend Äthan. Zur Ausführung des Versuches verschließt man einen porösen Thoncylinder, welcher zur Aufnahme der Anodenlösung dienen soll, dicht mit einem

[1] Kolbe, Lieb. Ann. **69**, S. 257.

doppelt durchbohrten Pfropfen, am besten mit einem Gummipfropfen. Durch die eine Durchbohrung wird die in ein Gasrohr eingeschmolzene Platinanode geschoben, welche in Form einer kleinen Platinspirale in die Flüssigkeit taucht. Die zweite Durchbohrung erhält ein Gasableitungsrohr. Das entweichende Gas wird zunächst durch einen GEISSLER'schen Kaliapparat zur Absorption und Wägung der Kohlensäure geleitet und dann über Wasser aufgefangen. Als Kathode verwendet man einen die Thonzelle umschließenden Cylinder aus Nickeldrahtnetz.

Man benutzt sowohl als Anoden- wie als Kathodenflüssigkeit eine in der Kälte gesättigte Lösung von essigsaurem Natrium und sorgt, nötigenfalls mittels Abkühlung durch Eiswasser, daß die Temperatur nicht über 20^0 steigt. Die Stromdichte soll pro Quadratdezimeter 100—120 Ampère betragen. Um sie zu erreichen, genügt bei einer kleinen Platinspirale (Durchmesser des Drahtes 0·03 mm, Länge 5 cm) 1—1·4 Ampère.

Elektrolytischer Vorgang: Die essigsauren Salze vom Typus $CH_3 \cdot COOM$ zerfallen zunächst in die Kationen $\overset{+}{M}$ und in die Anionen $CH_3 \cdot \overset{-}{C}OO$. Bei der hohen Stromdichte des Versuches ist die Umgebung in Bezug auf die Anionen so stark konzentriert, daß dieselben bei ihrer Entladung nicht mit dem Lösungswasser reagieren, sondern untereinander, indem unter Kohlensäureabspaltung Äthan entsteht:

$$1.\quad CH_3 \cdot COONa = CH_3 \cdot \overset{-}{C}OO + \overset{+}{Na}$$

$$2.\quad 2CH_3 \cdot COO = CH_3 \cdot CH_3 + 2CO_2.$$

Ist die Konzentration oder die Stromdichte zu gering, so setzt sich ein Teil der Anionen mit dem Wasser zur Essigsäure um und die Folge hiervon ist die Verunreinigung des Äthans durch Sauerstoff:

$$2CH_3 \cdot COO + H_2O = 2CH_3 \cdot COOH + O.$$

Hält man aber die richtigen Bedingungen ein, so ist die Ausbeute an Äthan nahezu quantitativ; nur Spuren von Sauerstoff und nebenbei Äthylen sind im Gase enthalten.

Das letztere verdankt einer weitergehenden Oxydation seine Entstehung.

Wie die essigsauren Salze, verhalten sich auch die der homologen einbasischen Fettsäuren.

Versuch 44. Darstellung der Bernsteinsäure.[1] Das Ausgangsprodukt dieser Elektrosynthese ist das Äthylkaliummalonat

$$COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot COOK,$$

welches aus dem Diäthylester der Malonsäure durch die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge dargestellt wird. (Näheres bez. der Darstellung s. Feund, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XVII S. 780).

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} COO \cdot K \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5 \cdot OH.$$

Zur Ausführung des Versuches bereitet man sich zunächst eine so konzentrierte Lösung des Äthylkaliumsalzes, daß auf 1.5 bis 2 Teile desselben ein Teil Wasser kommt. Diese Lösung läßt sich in der Kälte leicht darstellen.

Als Zersetzungszelle benutzt man einen gewöhnlichen Platintiegel von ca. 4·8 cm Höhe und ca. 4·3 cm Durchmesser, welcher zugleich als Kathode dient.

Die Anode besteht aus einem schneckenförmig gewundenen Platindraht, dessen Windungen 1 cm von der Tiegelwand abstehen, wenn sie in die Lösung hinein gesenkt sind. Zum Gelingen des Versuches ist eine hohe Stromdichte erforderlich, welche bei den gegebenen Verhältnissen durch eine Stromquelle von 12 Volt geliefert wird, welche 3 bis 5 Ampère durch die Versuchszelle sendet. Die durch die Elektrolyse erzeugte Wärme wird durch einen Strom kalten Wassers, welcher den Tiegel umfließt, abgeführt. Die an der Kathode entweichenden Gase dienen zur zweckmäßigen Durchmischung der Flüssigkeit.

Während der Elektrolyse bildet sich ein leichter Schaum, welcher nicht bis zum Überschäumen führen darf; in diesem Falle muß die Stromintensität herabgesetzt werden. Gleichzeitig bemerkt man die Abscheidung von Öltröpfchen. Wenn man nach beendeter Elektrolyse den Tiegelinhalt in ein Becherglas gießt, so scheidet sich bald die Flüssigkeit in zwei Schichten, die obere ölige Schicht enthält den gebildeten Ester; in der unteren wässrigen Schicht befinden sich körnige Massen von ausgeschiedenem Kaliumcarbonat resp. Bicarbonat. Man trennt die beiden Schichten von einander, zieht die wässrige mit Äther aus, giebt der öligen

[1] Brown und Walker. Lieb. Ann. **261**, S. 115.

Schicht die ätherische Lösung zu, trocknet mit Chlocralcium und destilliert den Äther im Wasserbade ab. Das im Destillierkölbchen zurückbleibende, nahezu farblose Öl ist reiner Bernsteinsäurediäthylester, welcher durch Verseifung in freie Bernsteinsäure übergeführt wird.

Der Versuch nimmt bei den angegebenen Stromverhältnissen für 30 g Estersalz ungefährt $^5/_4$ Stunden in Anspruch und liefert ca. 9 g (60 % der Theorie) an Bernsteinsäureester.

Der Bernsteinsäureester siedet unter gewöhnlichem Druck bei 215—216°. Die Säure selbst schmilzt bei 180°.

Elektrolytischer Vorgang. Die Zersetzung verläuft im gleichen Sinne, wie die des essigsauren Natrons unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Estergruppe sich elektrolytisch indifferent verhält. Dadurch tritt zunächst der folgende Zerfall ein:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOK \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO \end{array} + K$$

Die Anionen treffen bei der hohen Stromdichte und der großen Konzentration an der Anode zusammen und vereinigen sich unter Kohlensäureabspaltung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ 2CH_2 \\ | \\ COO \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2CO_2.$$

Der Bernsteinsäurediäthylester liefert sodann bei der Verseifung mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz der Bernsteinsäure.

$$(CH_2)_2(COOC_2H_5)_2 + 2KOH = (CH_2)_2(COOK)_2 + 2C_2H_5OH.$$

Wie das Äthylkaliummalonat verhält sich eine große Reihe anderer Estersalze der Fettsäuren, so daß eine größere Anzahl analoger Synthesen ausführbar sind.

Versuch 45. Darstellung von Jodoform.[1] Leitet man durch eine mit Alkohol versetzte wässrige Lösung von Jodkalium und Soda den elektrischen Strom, so entsteht Jodoform.

[1] Elbs und Herz, Ztschr. f. Elektrochemie, IV, 113. Förster und Mewes, Ztschr. f. Elektrochemie, IV, 269.

Man bereitet sich eine Lösung von 5 g Soda, 10 g Jodkalium, 20 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser.

Man bringt diese Anodenflüssigkeit in einen Thoncylinder, in welchen eine Platinanode von etwa 1 qdm Oberfläche eintaucht. Als Kathodenflüssigkeit dient eine mäßig konzentrierte Sodalösung, als Kathode Blei oder Nickeldrahtnetz. Das ganze System wird am besten auf dem Wasserbade auf 60—70° erwärmt und bei dieser Temperatur mit einem Strome von 1 Ampère, entsprechend einer Stromdichte von 1 Ampère pro Quadratdezimeter, 2—4 Stunden elektrolysiert.

Nach dieser Zeit wird der Versuch unterbrochen, die Anodenflüssigkeit in ein Becherglas gegossen und nach mehrstündigem Stehen von dem ausgeschiedenen, schön krystallisierten Jodoform abfiltriert. Im Filtrat befindet sich das hauptsächlichste Nebenprodukt, jodsaures Natrium.

Elektrolytischer Vorgang: Das Jodkalium zerfällt in die Kationen $\overset{+}{K}$ und die Anionen $\overset{-}{J}$. Letztere entladen sich an der Anode und wirken substituierend auf den Alkohol, ebenso wie freies Jod auf Alkohol in alkalischer Lösung wirkt.

Unter Vernachlässigung der Nebenreaktionen kann der Verlauf der Reaktion durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + 10J + H_2O = CH \cdot J_3 + CO_2 + 7HJ.$$

Durch Umsetzung der kohlensauren Alkalien mit dem Jodwasserstoff werden von neuem Alkalijodide gebildet, welche natürlich weiter an der elektrolytischen Jodoformbildung teilnehmen.

Versuch 46. Darstellung von Trichloressigsäuretrichlormethylester.[1] Das Ausgangsprodukt dieser Elektrosynthese ist ein Gemisch von trichloressigsaurem Zink und trichloressigsaurem Natrium. Man stellt sich am besten die Mischung dar durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Trichloressigsäure mit einem Gemisch aus gleichen Teilen wasserfreier Soda und kohlensaurem Zink. Man bringt diese Lösung als Anodenflüssigkeit in einen Thoncylinder und wählt eine Platinspirale als Anode; als Kathodenlösung wählt man eine solche von essigsaurem Natrium in einem die Thonzelle umschließenden Becherglase, als Kathode Blei oder Nickel.

[1] Elbs und Kratz, Journ. f. prakt. Chemie **55**, S. 502.

Man kühlt während der Elektrolyse das ganze System mit Eiswasser. Die Stromdichte muß sehr groß sein, etwa 40—50 Ampère auf 1 qdm, welche bei einer Platinspirale von ca. 4 cm^2 Oberfläche durch 2—4 Ampère geliefert wird.

Da das Endprodukt der Elektrolyse, der Trichloressigsäuretrichlormethylester, während des Versuches sich abscheidet, so ist es zweckmäßig, jeweils nach einer Viertelstunde die Elektrolyse zu unterbrechen und den abgeschiedenen Ester abzufiltrieren.

Das abfiltrierte Produkt wird, um ihn von dem ihn zersetzenden Wasser zu befreien, sofort in Benzol oder Petroläther gelöst und die Lösung durch Filtration durch ein trockenes Faltenfilter von dem anhaftenden Wasser befreit. Bei der großen Zersetzlichkeit des Esters durch Feuchtigkeit ist es aber am besten, ihn gleich weiter zu verarbeiten. Um ihn in aufbewahrbarem Zustande zu gewinnen, ist mehrmaliges Umkrystallisieren aus trockenen Benzol erforderlich. Man erhält die Substanz dann in klaren Krystallen vom Sm. 34°; jedoch treten auch bei dieser Krystallisation infolge der Zersetzung durch die unvermeidlichen Spuren von Feuchtigkeit beträchtliche Verluste auf.

Elektrolytischer Vorgang: Würde die Zersetzung analog den essigsauren Salzen verlaufen, so wäre die Bildung des Hexachloräthans zu erwarten.

$$1.\quad CCl_3COONa = CCl_3\overset{-}{C}OO + \overset{+}{N}a$$

$$2.\quad 2CCl_3 \cdot COO = 2CO_2 + C_2Cl_6.$$

Diese Spaltung tritt jedoch nicht ein, sondern der Zusammenschluß der Anionen findet unter Abspaltung von Kohlensäure statt:

$$2Cl_3 \cdot COO = CCl_3 \cdot COO \cdot Cl_3 + CO_2.$$

Versuch 47. Darstellung von Azobenzol und Hydrazobenzol.[1]

1. Man löst 20 g Nitrobenzol in 200 ccm 70prozent. Alkohol und fügt 5 g Natriumacetat hinzu. Als Apparat benutzt man schlanke Bechergläser, in welche man eine Thonzelle gewöhnlicher Form einsetzt; sie dient als Anodenkammer und enthält eine Platinanode, eingetaucht in eine kalt gesättigte wässerige Sodalösung; in dem engen Raume zwischen Thoncylinder und Becherglas steht ein Cylinder aus Nickeldrahtnetz, eingetaucht in die Kathodenflüssigkeit. Wenn man die Lösung heiß ein-

[1] Elbs und Kopp, Ztschr. f. Elektrochemie V, S. 109.

füllt, so gerät sie durch die Stromwärme bei einer Stromdichte von 8—10 Amp. auf 1 qdm Kathodenoberfläche bald ins Sieden; hierbei wirkt das obere leere Drittel des Becherglases als Kühler, so daß nur wenig Alkohol verdampft, der nötigenfalls leicht ersetzt werden kann.

Bei einer Stromdichte von 10 Amp. pro 1 qdm ist die Reduktion zum Azobenzol durch 17·4 Ampèrestunden beendet. Man erhält aus der Kathodenflüssigkeit nach vorherigem Durchleiten von Luft (um etwa gebildetes Hydrazobenzol zu oxydieren) das Azobenzol durch Fällung mit Wasser in bekannter Form. Die Ausbeute beträgt 95 % der Theorie.

2. Nach der Reduktion zum Azobenzol wird mit einer Stromdichte von 2 bis 3 Amp. pro 1 qdm weiter reduziert, bis etwa 10 % mehr als die theoretisch erforderliche Elektrizitätsmenge zugeführt ist. Die Ausscheidung von krystallisiertem Hydrazobenzol beginnt schon gegen Ende der Reduktion und wird nach Beendigung derselben durch Abkühlung des Apparates unterstützt. Die abgesaugten Krystalle sind völlig rein. Den Rest gewinnt man durch Eingießen des Filtrates in schwefelammoniumhaltiges Wasser. Die Gesamtausbeute beträgt über 90 % der berechneten Menge.

o-, m- und p-Nitrotoluol, p-Nitro-o-Xylol, o- und p-Nitroanisol, o-Nitrophenetol, m-Nitranilin verhalten sich dem Nitrobenzol ganz anolog.

Versuch 48. Darstellung der m-Azobenzoësäure. 5 g m-Nitrobenzoësäure werden in 100 ccm Wasser, welches 5 g Natriumhydrat enthält, aufgelöst und die Flüssigkeit in einen porösen Thoncylinder gefüllt, welcher in ein etwas weiteres Becherglas gesetzt wird. Letzteres wird gleichfalls mit verdünnter Natronlauge gefüllt. Als negative Elektrode wird ein kleiner Platincylinder (10 cm Höhe, 3 cm Durchmesser) oder ein ebenso großer Cylinder aus Nickeldrahtnetz auf den Boden des Thoncylinders gesetzt, während eine kleine Platinscheibe den positiven Pol bildet. Die Elektrolyse wird bei Zimmertemperatur bis zum Eintritt der Wasserstoffentwickelung durchgeführt. Bei einem Strome von 6—6·5 Volt Elektrodenspannung und 1—1·3 Amp. ist die Elektrolyse in 8—10 Stunden beendet.

Man fällt die gebildete m-Azobenzoësäure mittels Salzsäure aus und erhält sie nach dem Auswaschen mit Wasser als ganz schwach gefärbtes Pulver in reinem Zustande.

Der Vorgang ist der folgende:

$$2COOH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 4Na_2 + 4H_2O = COOHC_6H_4N =$$
$$= N \cdot C_6H_4 \cdot COOH + 8NaOH.$$

Versuch 49. Darstellung der Sulfoazobenzoësäure.[1]

$$m\text{-}SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH - m.$$

7 g nitrobenzolsulfonsaures Kalium, 4·2 g m-Nitrobenzoësäure, 3 g Kalihydrat in 250 ccm Wasser werden in mäßiger Wärme 12 Stunden mit 1·2 Amp. Stromdichte pro Quadratdezimeter (6 Volt) kathodisch elektrolysiert (Elektroden wie bei Vers. 48). Die resultierende, klare, gelbrote Lösung giebt mit Salzsäure einen dicken, rein gelben Niederschlag, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Das Filtrat des ersten Niederschlages wird zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahiert. Die vereinigten alkoholischen Mutterlaugen liefern beim Eindampfen neue Mengen des Körpers. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Nebenprodukte, m-Azobenzoësäure oder m-Azobenzolsulfosäure, bilden sich in Abhängigkeit von der mehr oder weniger genauen Erreichung äquimolekularer Lösungen.

Die neue Säure bildet gelbe, undeutliche Blättchen, die ohne zu schmelzen auf dem Platinblech unter eigentümlicher Verkohlung sich zersetzen.

Die Eigenschaften der Säure liegen in der Mitte zwischen m-Azobenzoësäure und m-Azobenzolsulfonsäure. Ihre Zusammensetzung entspricht der obigen Formel.

Sie ist mit gelber Farbe sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Unterschied von m-Azobenzoësäure), unlöslich hingegen in Äther (Unterschied von m-Azobenzolsulfonsäure). In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die beim Kochen gelbrot wird. Die Salze sind fast alle gelb gefärbt und mit Ausnahme des Bleisalzes schon in kaltem Wasser leicht löslich.

Versuch 50. Darstellung von o-Amidophenol. 5 g o-Nitrophenol werden in 100 ccm Wasser, welches 5 g Natriumhydrat enthält, gelöst, und die Flüssigkeit in einen porösen Thoncylinder gefüllt, welcher in ein etwas weiteres Becherglas gesetzt wird. Letzteres wird gleichfalls mit verdünnter Natronlauge gefüllt und nimmt als Anode ein kleines Platinblech ein, während zur Kathode ein Cylinder aus Platin oder Nickeldrahtnetz (3 cm Durchmesser, 10 cm Höhe) dient. Die Elektrolyse wird bei 6·5 Volt Spannung

[1] Löb, Ztschr. f. Elektrochemie V, S. 461.

mit 0·8 Amp. bis zur Wasserstoffentwickelung bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die dunkle, rotbraune, alkalische Lösung wird genau mit Essigsäure neutralisiert, nach kurzer Zeit scheidet sich das Reduktionsprodukt in flimmernden Blättchen aus, welche gewöhnlich aus einem Gemisch von freier Base und essigsaurem Salze bestehen. Von dem Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert und der Ätherrückstand gemeinsam mit dem zuerst gewonnenen Produkte aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Etwa vorhandenes essigsaures Salz wird durch Kochen mit Wasser zerstört. Beim Erkalten setzt sich das Amidophenol in schwach gelblich weiß gefärbten Krystallen ab, welche aus Benzol in blendend weißen Blättern vom Sm. 172° erhalten werden.

Der Vorgang ist der folgende:

$$OH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + 3Na_2 + 3H_2O = 6NaOH + OH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.$$

Versuch 51. Darstellung von p-Amidophenol.[1] Man löst 20 g Nitrobenzel in 150 g reiner konzentrierter Schwefelsäure, setzt einige Tropfen Wasser hinzu und bringt die Lösung in einen gewöhnlichen Thoncylinder. Derselbe wird in ein etwas weiteres Becherglas gestellt und der Raum zwischen beiden mit 75—100 prozentiger Schwefelsäure angefüllt. In die Thonzelle taucht eine Kathode aus Platinblech (3 × 4·5 cm); ebenso besteht die Anode aus Platin. Man elektrolysiert mit einer kathodischen Stromdichte von höchstens 6 Amp. pro 1 qdm bei 60°—90° bis zum Auftreten einer regelmäßigen Wasserstoffentwickelung. Während der Elektrolyse färbt sich die Flüssigkeit tiefblau. Nach Beendigung des Versuches und Abkühlung ist der Zellinhalt zu einem dichten Krystallbrei von weißen Blättchen erstarrt, welche über Asbest abgesaugt und auf Thon getrocknet werden. Durch einmalige Krystallisation erhält man das Sulfat des p-Amidophenols ganz rein. Die Ausbeute schwankt zwischen 20%—50% der Theorie, da gleichzeitig Nebenprodukte entstehen, wie Anilin, Amidophenolsulfonsäure und Farbstoffe.

Elektrolytischer Vorgang: Die Bildung des Amidophenols erfolgt durch Umlagerung des zunächst entstehenden Phenylhydroxylamins unter dem Einfluß der konzentrierten Säure:

1. $C_6H_5NO_2 + 2H_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot OH + H_2O$
2. $C_6H_5 \cdot NHOH = OH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.$

[1] Gattermann, Chem. Ber. XXVI, S. 1846.

Versuch 52. Darstellung von p-Amidophenolsulfonsäure.[1] Wendet man statt der konzentrierten Schwefelsäure schwach rauchende vom spez. Gew. 1·86—1·88 an, so gelangt man sogleich zur p-Amidophenol-o-sulfonsäure.

Zur Ausführung des Versuches löst man 40 g Nitrobenzol in 150 g der rauchenden Schwefelsäure und bringt die Flüssigkeit in ein Becherglas mit möglichst großer Platinkathode, während ein mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure gefüllter Thoncylinder eine Platinanode aufnimmt. Bei einer Temperatur von 80° bis höchstens 120° elektrolysiert man mit einer kathodischen Stromdichte von höchstens 6 Amp. auf 1 qdm. Zu der Anodensäure setzt man von Zeit zu Zeit etwas Natriumsulfatlösung, da die Säure durch Einwanderung der HSO_4-Ionen rauchend wird und den Badwiderstand beträchtlich steigert.

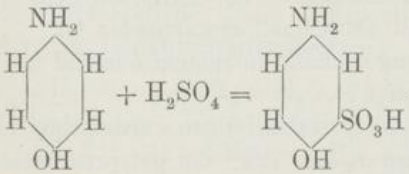
Nach Beendigung der Reduktion, die durch regelmäßige Wasserstoffentwickelung angezeigt wird, läßt man die Kathodenflüssigkeit erkalten, gießt sie in die dreifache Menge Wasser und filtriert nach mehrstündigem Stehen die abgeschiedene Amidophenolsulfonsäure ab. Im Filtrate bleiben als Nebenprodukte die Sulfate des Anilins und des p-Amidophenols.

Die abfiltrierte p-Amidophenolsulfonsäure wird in heißer, verdünnter Sodalösung gelöst und aus der rasch filtrierten Lösung die freie Säure durch Salzsäure als blaßviolettes Krystallpulver ausgefällt, welches nach Absaugen und Waschen nahezu völlig rein ist. Man gewinnt etwa 40 % der Theorie an p-Amidophenolsulfonsäure auf Nitrobenzol berechnet.

Elektrolytischer Vorgang: Das zunächst gebildete Phenylhydroxylamin wird durch die rauchende Schwefelsäure zu p-Amidophenol umgelagert, welch' letzteres weiter in die Sulfonsäure verwandelt wird.

1. $C_6H_5NO_2 + 2H_2 = C_6H_5NHOH + H_2O$

2. $C_6H_5NH \cdot OH = OH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

3. 

[1] Noyes u. Clement, Chem. Ber. XXVI, S. 990.

Die Überführung von aromatischen Nitrokörpern mit freier Parastellung in die p-Amidophenole durch elektrolytische Reduktion in konzentrierter Schwefelsäure ist eine ganz allgemein giltige Reaktion.

Versuch 53. Darstellung von Chloranilin aus Nitrobenzol.[1] Man suspendiert 30 g Nitrobenzol in 150 ccm rauchender Salzsäure, schüttelt gehörig um und bringt das Gemisch in einen Thoncylinder, in welchen man einen kleinen Platincylinder (10 cm hoch, 3 cm Durchmesser) bis auf den Boden eintaucht. Den Thoncylinder setzt man in ein weiteres Becherglas, welches verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) und als Anode ein Platinblech enthält. Der Platincylinder wird mit dem negativen Pol der Stromquelle in Verbindung gebracht und bei Zimmertemperatur mit einer kathodischen Stromdichte von 1·5 Ampère pro Quadratdezimeter bei 5—5·5 Volt Elektrodenspannung 36 Stunden elektrolysiert. Die Anwendung eines kleinen Rührers ist für diese Reduktion sehr empfehlenswert.

Nach dieser Zeit ist das Nitrobenzol vollkommen geschwunden; die Kathodenflüssigkeit stellt eine grüne Lösung dar, in der sich geringe Mengen eines grünen Niederschlages befinden. Man verdünnt die Flüssigkeit mit der doppelten Menge Wasser, filtriert durch ein nasses Filter und engt die Lösung auf dem Wasserbade ein. Sodann wird die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei zuerst ein fester Niederschlag entsteht, welcher schnell unter Violettfärbung in ein Öl übergeht. Durch Destillation mit Wasserdampf erhält man das Gemenge von o- und p-Chloranilin, frei von Anilin, als nahezu farbloses Öl.

Um die beiden Isomeren zu trennen, führt man die Chloraniline durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylderivate über und behandelt dieselben nach dem Trocknen mit größeren Mengen Benzol in der Wärme. Dabei bleibt das p-Chloracetanilid zum größten Teile ungelöst zurück; der in Lösung gegangene Anteil krystallisiert nach dem Einengen und Erkalten des Benzols wieder aus; bei dem Abdampfen der filtrierten Lösung hinterbleibt das o-Chloracetanilid als schnell erstarrendes Öl.

Die p-Verbindung schmilzt in reinem Zustand bei 172°—173°, die o-Verbindung bei 87°.

Aus den reinen Acetylverbindungen werden durch Einschließen mit rauchender Salzsäure bei 180° die entsprechenden salzsauren

[1] Löb, Chem. Ber. XXIX, S. 1894.

Chloraniline gewonnen, welche bei der Behandlung ihrer alkalischen Lösungen mit Wasserdampf reines o- (Sp. 206°) und p- (Sp. 232°) Chloranilin liefern.

Elektrolytischer Vorgang: Das Nitrobenzol wird durch den Strom zunächst in Phenylhydroxylamin übergeführt, welches unter dem Einfluß der rauchenden Salzsäure Phenylchloramin, dann durch Umlagerung o- und p-Chloramilin liefert:

$$1.\ C_6H_5NO_2 + 2H_2 = H_2O + C_6H_5NHOH$$

$$2.\ C_6H_5NH\cdot OH + HCl = C_6H_5NHCl + H_2O$$

$$3.\ C_6H_5NHCl = {}^{o-}_{p-}Cl\cdot C_6H_4\cdot NH_2.$$

Diese Reaktionen bilden nur einen Teil des elektrolytischen Prozesses, indem etwa 20 % von Nitrobenzol in anderer Weise verändert werden. Nach dem Abtreiben des Chloranilins mit Wasserdampf hinterbleibt eine dunkel violett gefärbte Base.

Versuch 54. Darstellung des p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkoholes.[1] Unterwirft man eine Lösung von 10 g Nitrobenzol in 35 g rauchender Salzsäure, 25 ccm einer 40proz. Formaldehydlösung und 70 ccm gewöhnlichen Alkohol in der für die Elektrosynthese des Chloranilins (S. 128) gegebenen Anordnung der kathodischen Einwirkung eines Stromes von 5 Volt, wobei 2 Ampère die Zelle passieren, am besten bei einer Temperatur von 45°—60°, so beginnt ohne sichtbare Wasserstoffentwickelung alsbald die Abscheidung eines roten, flockigen Körpers, welche nach achtstündiger Einwirkung unter vollkommenen Verschwinden des Nitrobenzols beendet ist. Der abfiltrierte, mit Alkohol und Äther ausgewaschene Niederschlag stellt ein rotes, amorphes Pulver dar, das salzsaure Salz des p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkoholes und zwar einer polymeren Form.

Elektrolytischer Vorgang: Es wird wieder zunächst das Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin reduziert, welches unter der Einwirkung des Formaldehydes den p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol in folgender Reaktionsreihe liefert:

$$1.\ C_6H_5NO_2 + 2H_2 = H_2O + C_6H_5NH\cdot OH$$

$$2.\ C_6H_5NH\cdot OH + CH_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NHOH\\CH_2OH\end{matrix}\right.$$

[1] Löb, Ztschr. f. Elektrochemie IV, S. 430.

$$3.\ \left(C_6H_4\begin{cases}NH\cdot OH\\CH_2OH\end{cases} - H_2O\right)x = \left(C_6H_4\begin{cases}NH\\CH_2\end{cases}O\right)x.$$

Versuch 55. Reduktion von Nitrobenzol in Gegenwart von Benzaldehyd.[1] Eine Mischung von 18 g Nitrobenzol mit 20 g Benzaldehyd wird in 40 g Eisessig gelöst und mit 40 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird in einen Thoncylinder gebracht, welcher eine kleine Platinkathode aufnimmt. Die Thonzelle befindet sich in einem etwas weiteren Becherglase, welches mit Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) gefüllt ist, und in welches die ebenfalls aus einem Platinbleche bestehende positive Elektrode eintaucht. Zur Vermeidung von Erwärmung wird der ganze Apparat in ein mit Wasser gefülltes Gefäß gestellt. Die Spannung des Stromes beträgt bei 1—2 Ampère Stromstärke 5—6 Volt. Nach ca. eintägiger Einwirkung des Stromes wird der Inhalt der Thonzelle auf Eis gegossen, wobei sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag abscheidet, der zur Entfernung geringer Mengen öliger Produkte auf einem Thonteller abgepreßt und sodann aus Alkohol umkrystallisiert wird. Das Reaktionsprodukt scheidet sich hieraus in derben, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus, welche bei 108—109° schmelzen und aus einer durch Reaktion von Benzaldehyd auf Phenylhydroxylamin entstandenen Verbindung $C_6H_5N\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}CH\cdot C_6H_5$ bestehen.

Elektrolytischer Vorgang: Dieser Versuch ist deshalb besonders wichtig, weil hierdurch der Beweis geliefert ist, daß thatsächlich das erste Reduktionsprodukt aus Nitrobenzol das Phenylhydroxylamin ist, welches die weiteren Umlagerungen zu Amidophenol oder Chloranilin unter dem Einflusse der Säuren erleidet.

Die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin verläuft bevor die umlagernde Wirkung der Säure in Kraft tritt und führt zu einer direkten Verbindung zwischen beiden; ebenso wie es durch den Zusatz von Formaldehyd gelingt die Reduktionsphase des Hydroxylamins in der Form des p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkoholes (S. 129) festzuhalten.

Die Reaktionen verlaufen in folgender Weise:

---

[1] Gattermann, Chem. Ber. XXIX, S. 3040.

1. $C_6H_5NO_2 + 2H_2 = C_6H_5NH \cdot OH + H_2O$

2. $C_6H_5N\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + O\,CH \cdot C_6H_5 = C_6H_5N\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \text{———} \end{matrix}CH \cdot C_6H_5 + H_2O.$

Diese Reaktion tritt in analoger Weise für o-, m- und p-Nitrotoluol sowie eine Zahl anderer aromatischer Nitroderivate ein.

Versuch 56. Reduktion von p-Nitrobenzaldehyd.[1] 10 g p-Nitrobenzaldehyd werden in 150 g reiner, konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in der gewöhnlichen Weise reduziert. Die Spannung des Stromes beträgt ca. 5—6 Volt, die Stromstärke 2—3 Ampère. Nach vierstündiger Einwirkung des Stromes fällt aus der schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Wasser ein reingelber Niederschlag aus, welcher wesentlich aus dem Hauptreaktionsprodukt

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH \cdot O \\ \diagdown N \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \text{———} \end{matrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$$

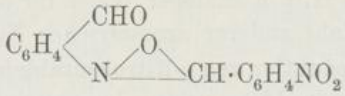
besteht. Derselbe wird gut mit Wasser ausgewaschen, alsdann auf Thon abgepreßt und schließlich aus Pyridin umkrystallisiert. Es werden so gelbe Nadeln erhalten, welche bei 224° schmelzen.

Daß in diesem Körper ein Derivat des Phenylhydroxylamins vorliegt, folgt am sichersten aus seinem Verhalten bei der Oxydation, wobei in glatter Weise p-Nitrosobenzaldehyd erhalten wird. Zu diesem Zwecke wird die Substanz unter Einleiten von Wasserdampf mit Wasser erhitzt und allmählich Eisenchlorid zugesetzt. Mit den Wasserdämpfen geht ein hellgrün gefärbtes Öl über, welches in der Vorlage zu einer gelbgefärbten Krystallmasse erstarrt. Diese aus Eisessig umkrystallisiert liefert den p-Nitrosobenzaldehyd in Form gelber Nadeln von Sm. 137°—138°.

Elektrolytischer Vorgang: Während in den Fällen, bei welchen die umlagernde Wirkung der Säure sich sogleich geltend macht, die Bildung eines Hydroxylaminderivates nicht direkt nachgewiesen werden kann, gelingt diese wohl bei der Reduktion von Nitroaldehyden. Dieses Ergebnis erklärt sich in folgender Weise: Wie Bamberger gezeigt hat, kondensiert sich Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd (S. 130) unter Austritt von Wasser sehr leicht zu der Verbindung $C_6H_5N\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \text{———} \end{matrix}CH \cdot C_6H_5$; reduziert man nun einen

[1] Gattermann, Chem. Ber. XXIX, S. 3038.

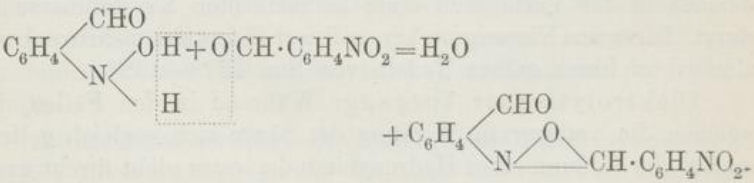
Nitroaldehyd, so bildet sich zunächst intermediär ein Aldehydophenylhydroxylamin $C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH\cdot OH\end{cases}$, welches sich jedoch sofort mit einem Molekül des noch nicht reduzierten Nitroaldehydes zu der Verbindung



kondensiert. Da diese unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht verändert wird, so gelingt es leicht, dieses Kondensationsprodukt in guter Ausbeute zu erhalten. In diesem Falle ist nur darauf Acht zu geben, daß die Reaktion nicht noch weiter geht. Das oben formulierte Kondensationsprodukt ist ja seinerseits auch wieder ein Nitroaldehyd; es steht also nichts im Wege, daß die Nitrogruppe desselben wiederum zu Hydroxylamin reduziert wird und daß sich dieses von neuem mit einem zweiten Molekül des primär erhaltenen Körpers, oder vielleicht mit einem Molekül noch nicht reduzierten Nitrobenzaldehydes unter Wasseraustritt kondensiert, ein Vorgang, der sich nun wiederum von neuem wiederholen kann. In der That bilden sich bei zu langer Einwirkung des Stromes derartige höher molekulare Körper.

Die Entstehung des Kondensationsproduktes findet in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck:

1. $C_6H_4\begin{cases}CHO\\NO_2\end{cases} + 2H_2 = H_2O + C_6H_4\begin{cases}CHO\\NH\cdot OH\end{cases}$

2. 

Versuch 57. Oxydation von p-Nitrotoluol.[1] In ein Becherglas kommt ein Cylinder aus Nickeldrahtnetz oder aus Bleiblech als Kathode zu stehen; eine hohe Thonzelle nimmt eine möglichst große Platinanode auf. Schwefelsäure von spezifischem Gewicht 1·6—1·7 dient als Kathodenflüssigkeit, eine Lösung von 15 g

[1] Elbs, Elektrochem. Übungsaufgaben von Öttel.

p-Nitrotoluol in einem Gemisch aus 80 g Eisessig, 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 7 g Wasser als Anodenflüssigkeit; der ganze Apparat wird im Wasserbade auf 100° erwärmt. Die Stromdichte an der Anode darf höchstens 1·5 Ampère auf 1 qdm betragen. Doch ist auch unter diesen Umständen die Ausnutzung des Sauerstoffs nur unvollkommen, und man muß mindestens die dreifache Menge Strom zuführen, als der Theorie entspricht.

Die dunkelbraune Anodenflüssigkeit wird mit Dampf destilliert; es geht außer Essigsäure das noch unveränderte p-Nitrotoluol über, sowie etwas p-Nitrobenzylalkohol, dessen Gewinnung sich aber nicht lohnt. Der Kolbeninhalt wird heiß durch ein doppeltes nasses Filter filtriert, das zurückbleibende Harz noch zweimal mit Wasser ausgekocht und diese Lösungen dem ursprünglichen Filtrate beigefügt; beim Erkalten krystallisiert roher p-Nitrobenzylalkohol in langen, gelbbraunen Nadeln aus. Der Mutterlauge wird durch Ausschütteln mit Äther außer p-Nitrobenzylalkohol und etwas p-Nitrobenzylessigester eine geringe Menge einer schwerer löslichen Substanz entzogen, wohl der Äther des p-Nitrobenzylalkoholes. Beim Auskochen des durch Abdestillieren des Äthers erhaltenen Rückstandes mit wenig Alkohol löst sich nur der p-Nitrobenzylalkohol und sein Essigester. Im Mittel erhält man 40 % der auf Nitrotoluol berechneten Ausbeute an p-Nitrobenzylalkohol. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt am besten durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Elektrolytischer Vorgang: Der elektrolytisch entwickelte Sauerstoff oxydiert p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzylalkohol nach der folgenden Gleichung:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + O = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Zweites Kapitel.

Die Wanderung der Ionen.

§ 1. Theoretische Einleitung.

Wenn man eine Kupfersulfatlösung zwischen Kupferelektroden mit schwachen Strömen elektrolysiert, so tritt zwar keine Gasentwickelung, wohl aber eine elektromotorische Gegenkraft, eine