PHYSIKALISCH-CHEMISCHE SEITEN DER ORGANISCHEN ELEKTROCHEMIE.

Von *Walther Löb*.

Jeder chemische Vorgang hat seine rein chemische Seite, d. h. er bietet präparative, analytische oder synthetische Aufgaben, und seine physikalisch-chemische Seite. Nur die Problemstellung und die zur Lösung des Problems verwandte Methodik lassen bald die eine, bald die andere mehr in den Vordergrund treten. Ob daher chemische Untersuchungen mehr Interesse für den reinen oder für den physikalischen Chemiker besitzen, hängt einerseits von Problemstellung und Methodik ab, andererseits auch von der chemischen Durchbildung des Chemikers, die häufig einer Teilung des Interesses an seiner Gesamtwissenschaft widerstrebt.

Es ist also gar nicht möglich, die Frage, gehört die organische Elektrochemie mehr zur reinen oder zur physikalischen Chemie, konkludent zu beantworten. Sie zerfällt in eine ganze Reihe von Fragen, teils subjektiver, teils objektiver Natur. Nur die der letzteren Art möchte in folgendem kurz erörtern.

1.

Zunächst wäre es nötig, genau zu bestimmen, was die physikalische Chemie im Gegensatz zur reinen Chemie ist. Das ist nicht leicht, weil im Wesen ein solcher Gegensatz nicht existiert, also nur eine zweckmässig gewählte Definition Grenzen zu ziehen gestattet. Im allgemeinen Sinne darf man wohl sagen, dass die physikalische Chemie ihre Probleme in den Beziehungen der physikalischen Energieen (Bewegung, Wärme, Elektrizität, Strahlen) zur chemischen Energie sucht. Dann gehört ohne weiteres die ganze organische Elektrochemie zur physikalischen Chemie. Denn sie hat die bestimmte Aufgabe, die gegenseitigen Beziehungen zwischen elektrischer Energie und Reaktionsverlauf, d. h. der Äusserung der chemischen Energie bei kohlenstoffhaltigen Verbindungen festzustellen. Aber weniger diese allgemeine Definition als die spezielle Problemstellung und Methodik sind geeignet, den heutigen Stand darzulegen.

Es ist kein Zweifel, dass bei ausschliesslicher Berücksichtigung der präparativen Seite der organischen Chemie kein wesentlicher Unterschied besteht, ob man eine Reaktion mit Hilfe von Wärme, Druck oder elektrischer Energie bewerkstelligt, und ob die Reaktionsgemische, die chemisch untersucht werden, sich vorher in einem Siedekolben, einem Einschlussrohr oder einer Pukallischen Tonzelle befanden, ob man ein Drahtnetz, das Wärme zuführt, unter das Becherglas, oder ein Drahtnetz, das Elektrizität zuführt, in das Becherglas gesetzt hat; es besteht auch kein wesentlicher Unterschied darin, ob man im

ersten Falle auf das Thermometer, im letzteren auf das Ampèremeter blickt. Beschränkt man die organische Elektrochemie nur auf die präparativen Zwecke, dann besitzt sie freilich für den physikalischen Chemiker nicht mehr Interesse, als die reine Chemie — also hoffentlich ein recht grosses.

Sobald man aber den Versuchsbedingungen Aufmerksamkeit schenkt, tritt die physikalisch-chemische Seite mit in den Vordergrund.

Da der rein chemische Effekt, d. h. die Stoffveränderung, lange Zeit das Hauptaugenmerk der Chemiker auf sich zog, so kam den Versuchsbedingungen vielfach keine eigene, wissenschaftliche Bedeutung zu; sie bilden in der Wiedergabe der Resultate die Rezeptvorschriften zur Erreichung eines bestimmten Zweckes. Empirisch gefunden wurden sie zunächst als ungeordnete Erfahrungen dem wissenschaftlichen Ergebnis beigelegt und von der reinen Chemie gleichsam absorbiert. So ging es mit den Katalysatoren, den bequemen Hilfsmitteln für bestimmte Reaktionen, so begann die Elektroanalyse, so auch die organische Elektrochemie. Es liegt mir nichts ferner, als derartigen Untersuchungen, die das Material für wissenschaftliche Angriffspunkte geben, den Wert abzusprechen; im Gegenteil, sie sind für den Anfang zweifellos notwendig — für den Anfang, heute aber befinden wir uns in der Fortsetzung.

2.

Die Affinität oder chemische Verwandtschaft musste so lange ein vieldeutiges, umstrittenes Wort bleiben, als es unmöglich blieb, sie zu messen. Die Unterordnung dieses Begriffes unter das Energieprinzip gestattete zunächst eine schärfere Wortdefinition, indem man den unklaren Ausdruck „Affinität“ durch den aus Analogie-betrachtungen gewonnenen und daher bestimmteren Ausdruck des chemischen Potentials ersetzte. Das chemische Potential soll eine Wechselbeziehung zwischen mindestens zwei Substanzen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, bezeichnen; es ist immer eine Potentialdifferenz. Der Ausgleich dieser Differenz bedingt eine Veränderung der energetischen und stofflichen Verhältnisse, die zur Zeit meist eine getrennte Betrachtung erfordern.

Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie kann man die dynamische oder energetische Seite eines chemischen Vorganges aus den bei den Umwandlungserscheinungen auftretenden, messbaren Energieformen bestimmen. Dieses Prinzip findet durch die Ermittlung der Wärmetönung in der Thermochemie, durch die Ermittlung der gewinnbaren und zu leistenden

elektrischen Energie in der Elektrochemie Anwendung.

In der Elektrolyse spielt sich die chemische Arbeit an der Elektrode ab. Diese Arbeit, zu der häufig ein Betrag von äusserer Arbeit (Volumvergrösserung, Drucküberwindung) und von Wärme hinzutritt, wird durch die zugeführte elektrische Energie, d. h. durch das Produkt von Potential und Elektrizitätsmenge bestritten. Die Reaktion besorgen die zur Entladung gelangenden Ionen. Die Elektrizitätsmenge besitzt für ein Grammäquivalent derselben stets denselben Betrag. Deshalb muss die von einem Grammäquivalent Ionen geleistete Gesamtarbeit proportional dem Elektrodenpotential sein. Besteht der Elektrodevorgang lediglich in chemischen Reaktionen, wie es bei organischen Elektrolysen häufig der Fall ist, so ist mithin das Potential dem Arbeitswert dieser Aenderung proportional. Welche chemischen Produkte im einzelnen Falle entstehen, ist natürlich eine ganz andere Frage. Hierbei tritt der chemisch-individuelle Charakter der reagierenden Stoffe in Erscheinung, die bekannte Tatsache, dass das Endprodukt einer Reaktion, unabhängig von dem Wert der bei ihr auftretenden Energieänderung, stets mit den Ausgangsmaterialien in einem stofflich bestimmten Zusammenhang steht.

Dieser Einblick in die dynamischen Verhältnisse, den die elektrischen Potentialmessungen gestatten, gibt aber gleichzeitig wichtige Beziehungen für den ganz individuellen, stofflichen Ablauf einer Reaktion, wenn ein in bestimmten Phasen sich abspielender Prozess an einer einzelnen Substanz elektrisch durchgeführt wird. Gerade in dieser Beziehung ist die organische Elektrochemie mit der physikalischen Chemie in eine fruchtbare Wechselwirkung getreten. Es handle sich z. B. um die Reduktion des Nitrobenzols, die über die Phasen Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin zum Anilin führt, mit der Möglichkeit mannigfacher Neben- und Zwischenreaktionen. Zur Erreichung jeder einzelnen Phase ist ein bestimmtes Kathodenpotential oder jedenfalls eine Begrenzung des Kathodenpotentials erforderlich, so dass man bei geeigneter Einstellung des letzteren die Phasen und Zwischenprodukte darstellen kann. In diesem Falle und in analogen Fällen umfasst also die dynamische Betrachtung gleichzeitig die individuelle stoffliche. Es ist bekannt, dass Haber physikalisch-chemisch und rein chemisch gleich wertvolle Resultate gewonnen hat.

Aber gerade die etappenreichen Reaktionen der organischen Elektrochemie erhellen von denselben Gesichtspunkten aus noch ein ganz anderes, äusserst wichtiges physikalisch-chemisches und rein chemisches Problem. Man findet, dass die einzelnen Phasen, etwa wieder der

Nitrobenzolreduktion, rein chemisch nach Belieben darstellbar sind, wenn man die Reduktion mit Hilfe bestimmter Metalle vollzieht, und dass ähnliches eintritt, wenn man diese Metalle als Elektroden verwendet. So entsteht in saurer Lösung mit Zinn oder an Zinnelektroden glatt Anilin, während der an Platin elektrolytisch entwickelte Wasserstoff ganz anders wirkt und einem weit schwächeren chemischen Reduktionsmittel entspricht; in alkalischen Elektrolyten bildet sich unter bestimmten Verhältnissen an Nickelkathoden Azoxybenzol, an Bleikathoden Azobenzol, bzw. Hydrazobenzol, an Kupferkathoden Anilin. Auch diese Ergebnisse sind, wie experimentell sichergestellt ist, Funktionen des den Metallen erteilten elektrischen Potentials. Man kann durch Herstellung gleicher Potentiale auf verschiedenen Metallen diesen die gleiche reduzierende Fähigkeit geben und in diesem beschränkten Sinne einem Metall eine Eigenschaft eines andern mitteilen, ähnlich wie bei den künstlichen Aktivierungs- und Passivierungsphänomenen. Es schwinden also gleichsam einige stofflich-qualitative Seiten, und an ihre Stelle treten energetisch-quantitative Beziehungen gleichartiger Agentien. Diese Gemeinsamkeit drücken wir schon längst durch die Bezeichnung „Reduktionsmittel“ für eine Reihe von Metallen, wenn sie Bestandteile eines entsprechenden chemischen Systems sind, aus; die allgemeine Fassung findet hier, und zwar besonders im Anschluss an die geeigneten organisch-elektrochemischen Reaktionen, eine präzise, experimentelle Prägung.

Das für die Reduktionsmittel Angedeutete gilt in gleicher Weise für Oxydationsmittel.

3.

Die organische Chemie ist der physikalischen Chemie besonders zu Dank verpflichtet für die wertvollen Hilfsmittel der Konstitutionserforschung, für die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, der Leitfähigkeit, die optischen Methoden u. s. w. Auch nach dieser Richtung hin scheint mir die physikalische Seite der organischen Elektrochemie grossen Nutzen für die organische Chemie zu bieten. Panchaud de Bottons¹⁾ hat die Potentialänderung bestimmt, die eine Wasserstoffelektrode in Schwefelsäure durch den Zusatz von Körpern der aromatischen Reihe erfährt. Diese „Depolarisationswerte“, unter gleichen Verhältnissen gemessen, sind eine Funktion der chemischen Natur der Depolarisatoren und stehen mit ihrer Zusammensetzung und Konstitution in nahem Zusammenhang. Es ist nach den wenigen bisher erhaltenen Resultaten durchaus wahrscheinlich, dass in dieser Bestimmung der Depolarisations-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 305, 332 (1902).

werte — zumal wenn man an Stelle der Wasserstoff- eine Sauerstoffelektrode, gegen die wohl die meisten organischen Verbindungen Depolarisationswerte aufweisen, wählt¹⁾ — eine neue physikalisch-chemische Methode der Konstitutionsbestimmung gegeben ist. Zweifellos liegt hier eine organisch-elektrochemische Erscheinungskategorie vor, die das grösste Interesse der physikalischen Chemie verdient.

4.

In wie enger Verbindung die präparative Seite der organischen Elektrochemie mit der physikalisch-chemischen steht, zeigen besonders scharf die bekannten Tafelschen Untersuchungen über die Reduktion schwer reduzierbarer Körper und die Ueberspannungsphänomene. Die Ueberspannung ist eine Potentialgrösse, für die, als für einen Faktor des dynamischen Effektes, die oben gegebenen Erläuterungen gelten; sie ist nur physikalisch-chemisch messbar. Die schönen präparativen Erfolge, die sicheren Ergebnisse der Arbeiten Tafels und seiner Schüler, wären ohne die sorgfältige Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Gesichtspunkte, der Werte der Ueberspannung, ihrer Beeinflussung durch geringe Mengen von Fremdkörpern u. s. w., nicht zu erreichen gewesen. Aber die physikalische Chemie ist hier nicht der nur gebende Teil geblieben. Dass der Nutzen ein gegenseitiger war und ist, zeigen die durch die organische Elektrolyse angeregten physikalisch-chemischen Untersuchungen Tafels, denen wir eine Reihe wertvoller Messungen und Betrachtungen verdanken.

5.

Wohl eine der für die physikalische Chemie wichtigsten Eigenschaften aller elektrolytischen Prozesse ist die Regulierbarkeit und Messbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Stromintensität.

Das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit bei organisch-elektrochemischen Prozessen ist in mancher Hinsicht besonders interessant. Bietet einerseits, wie die Untersuchungen von Goldschmidt²⁾ über die Reduktion von Nitrokörpern zeigen, die Stromstärke ein bequemes Maass der Reaktionsgeschwindigkeit, so tritt diese andererseits nicht als Selbstzweck, sondern als Hilfsmittel der organischen Elektrochemie in Funktion, wenn es sich wieder um stufenreiche Reaktionen handelt. Es ist leicht einzusehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei solchen Prozessen nicht nur den zeitlichen, sondern auch den qualitativen Ablauf der Reaktion be-

stimmt. Alle Bedingungen, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, wie Konzentration der entladenen Ionen (Stromstärke) an der Elektrode, Konzentration des Depolarisators, Natur des Elektrolyten u. s. w. umfasst das Elektrodenpotential, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Potential regulierbar wird. Es gilt hier alles über die Bedeutung des Potentials bereits Angeführte. Aber auch von rein chemischen Gesichtspunkten aus tritt die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit bei vielen organisch-elektrochemischen Reaktionen klar hervor. Handelt es sich, wie es meist der Fall ist, um mehrere Reaktionsmöglichkeiten, so entscheidet das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten den tatsächlichen Ablauf. Wenn wir die stets mögliche molekulare Abscheidung der entladenen Ionen neben ihrer Reaktion mit dem Depolarisator ausschliessen — was durch Wahl eines geeigneten Potentials praktisch meist erreichbar ist — so treten die am Depolarisator sich abspielenden Reaktionen miteinander in eine nur durch die Reaktionsgeschwindigkeit geregelte Konkurrenz. Das Nitrobenzol diene wieder als Beispiel. Es sei aus ihm elektrolytisch Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin entstanden. Nun kann eine ganze Reihe von Prozessen einsetzen. Die beiden Substanzen kondensieren sich zum Azoxykörper, diese Reaktion verläuft mit bestimmter Geschwindigkeit unter gegebenen Verhältnissen; die Reduktion, die das Phenylhydroxylamin in Anilin überzuführen sucht, schreitet mit einer durch die Stromverhältnisse geregelten und durch sie ausdrückbaren Geschwindigkeit weiter. Ob nun Azoxybenzol oder Anilin hauptsächlich entsteht, ist lediglich durch das Ueberwiegen der einen oder anderen Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. In saurer Lösung tritt die Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu Amidophenol gleichfalls mit bestimmter Geschwindigkeit ein; wenn, wie in konzentrierter Schwefelsäure bei den Gattermannschen Versuchen, diese Geschwindigkeit sehr erhöht wird, so treten die anderen Prozesse gegen die Amidophenolbildung zurück; wenn sie und die Reduktionsgeschwindigkeit des Hydroxylamins sehr erniedrigt werden, wie in alkalischen Elektrolyten an Platin- oder Nickelelektroden, so wird der Azoxykörper vorwiegend; wird die Reduktionsgeschwindigkeit des Hydroxylamins sehr erhöht, wie in saurer Lösung an Zinn- u. s. w. Kathoden, wie in alkalischer an Kupferkathoden, so resultiert hauptsächlich Anilin.

Kurz: der ganze qualitative Verlauf eines solchen organisch-elektrochemischen Prozesses, der eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten bietet, lässt sich durch Regulierung der Reaktionsgeschwindigkeiten beherrschen. Alle Faktoren aber, die die Reduktionsgeschwindigkeit beein-

1) Entsprechende Versuche habe ich bereits vor etwa zwei Jahren begonnen; sie sind aber wegen anderer Arbeiten zurückgestellt worden.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 263 (1900).

flussen, sind in dem Potential erhalten. Ob man den theoretisch so wichtigen Potentialwert auch stets als die praktisch in erster Linie zu berücksichtigende Grösse behandelt, ist eine andere Frage. Häufig wird man leicht unter Benutzung allgemeiner chemischer Erfahrungen durch Wahl des Elektrodenmaterials und des Elektrolyten zum Ziel kommen, oft lässt sich die geeignete Stromstärke durch Probieren ermitteln. Aber diese für einfache Fälle mögliche Arbeitsform lässt oft im Stich, und es ist keine Frage, dass der Fortschritt der organischen Elektrochemie, auch der präparativen, von der Einsicht in die physikalisch-chemischen Gesichtspunkte und von der Benutzung der physikalisch-chemischen Methodik massgebend abhängt. Praktisch bietet die Durchführung einer Elektrolyse bei begrenztem Potential keine Schwierigkeit. Die Grösse und zweckmässige Anordnung der Elektroden erlaubt stets die Verwendung brauchbarer Stromintensitäten. Die Elektrolyse bei konstantem Potential entspricht etwa den chemischen Reaktionen bei konstanter Temperatur oder konstanter Konzentration der Reagentien. Bei vielen Prozessen ist ihre genaue Beachtung überflüssig; andere, in grösstem Maassstabe durchgeführte Reaktionen (z. B. Diazotierungen) gelingen nur innerhalb eines begrenzten Temperaturintervalls. Auch die Temperaturregulierung ist eine Regulierung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

6.

Zum Schluss noch eine formale Seite. Offenbar drängt die physikalisch-chemische Betrachtungsweise dazu, den Reaktionsverlauf begrifflich in Abhängigkeit vom elektrischen Potential zu setzen. Die oft angewandte, eben angedeutete praktische Arbeitsweise, durch Berücksichtigung rein chemischer Momente ohne Potentialmessung und Kontrolle zum Ziel zu gelangen, kann die umgekehrte Beziehung: der chemisch bedingte Reaktionsverlauf schafft dieses oder jenes Potential, als zweckmässiger erscheinen lassen. Nach meiner Ansicht mit Unrecht. Es ist eine Aufgabe der Naturwissenschaft, die Vorgänge nach

unserem Willen zu lenken. Dazu ist es notwendig, die Faktoren, die als von uns nicht zu verändernde Grössen gegeben sind, von denjenigen, deren Veränderung wir in der Hand haben, zu trennen. Eine chemische Reaktion ist in ihrem Gesamtverlauf durch die Natur der Stoffe und die Versuchsbedingungen bestimmt. Nur die letzteren unterliegen unserer Willkür, und daher nur der Teil der Reaktion, der durch sie modifizierbar ist. Es ist deshalb formal zweckmässiger, den speziellen Gang der Reaktion als eine Funktion der Versuchsbedingungen aufzufassen, als umgekehrt zu verfahren. Die in der Elektrochemie massgebendste Versuchsbedingung ist das Potential, mag es elektrisch reguliert werden oder durch Elektrodenmaterial, die Zusammensetzung des Elektrolyten, die Temperatur u. s. w. Die Aussage: „der Reaktionsverlauf hängt ab vom Potential“ ist von experimentellem Wert, sie betont, durch welche Versuchsbedingungen wir den Gang des Prozesses beeinflussen können, und ermöglicht die Anwendung energetischer und reaktionskinetischer Prinzipien. Die entgegengesetzte Aussage sieht, wenn die chemische Reaktion das Problem bildet, von der experimentellen Verwertung einer massgebenden Versuchsbedingung ab und stempelt diese zu einer nebensächlichen Begleiterscheinung.

Diese kurzen und die einzelnen Fragen nur streifenden Betrachtungen haben den Zweck, meine an anderer Stelle¹⁾ ausführlicher vertretene Ansicht, dass die organische Elektrochemie nicht nur eine grosse Anzahl sehr wichtiger physikalisch-chemischer Probleme birgt, sondern dass ihr Fortschritt von der Nutzbarmachung physikalisch-chemischer Prinzipien und Methoden weitgehend bedingt ist, auch vor den der organischen Elektrochemie ferner stehenden Fachgenossen zu begründen.

Bonn, Dezember 1905.

(Eingegangen: 14. Dezember.)

¹⁾ Die Elektrochemie der organischen Verbindungen. III. Aufl. Halle, 1905.

ÜBER OXYDATIONS- UND REDUKTIONSVORGÄNGE BEI DER ELEKTROLYSE VON EISENSALZLÖSUNGEN.

Von Z. Karaoglanoff.

II. Teil. Diffusion und Konvektion.

1. Allgemeines und Theoretisches.

Die im vorliegenden zweiten Teil beschriebenen Versuche beanspruchen keineswegs die Genauigkeit von Präzisionsmessungen. Sie wurden zu dem rein praktischen Zweck angestellt, das von mir im ersten Teil beschriebene Eisentitrationscoulometer näher kennen zu lernen. Insbesondere sollten die

relativen Anteile von Diffusion, Konvektion und chemischer Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Wie im folgenden gezeigt werden soll, ist diese Aufgabe bei nicht zu grossen Ansprüchen an Genauigkeit mit einfachen Laboratoriumshilfsmitteln durchführbar.

Es ist in der letzten Zeit wiederholt hervorgehoben worden, dass der zeitliche Verlauf elektrolytischer Vorgänge durch zwei Faktoren