

Eine solche komplexe Verbindung wurde gelegentlich erhalten von der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{I}_2, 2\text{HgI}_2, 6\text{CH}_3\cdot\text{CN}$. Die beiden Salze erhöhen gegenseitig ihre für sich geringe Löslichkeit sehr bedeutend bis zu gelber dickölgiger Flüssigkeit. Diese schied beim Abdunsten obige Krystalle aus (siehe 5c). — In einem andren Falle konnte ein Ausrystallisieren nicht erzielt werden, wiewohl Cuprojodid und Kaliumsulfocyanid ihre Löslichkeit in Acetonitril ebenfalls bis zu ölgiger Flüssigkeit gesteigert hatten (siehe 5d).

Selbstverständlich werden rein chemische Mittel nicht ausreichen zur Erforschung des Wesens von Lösungen beschriebener Art. Den Einzelfällen wird die physikalisch-chemische Forschung zu Leibe gehen müssen. Die Ermittlung optischer, elektrischer und thermischer Eigenschaften, von Dampfspannungen, Gefrierpunkten, Dichten, Oberflächenspannungen usw., wird dem Ziele näher bringen.

Gießen, 8. Januar 1914.

35. Franz Fischer und Oskar Prziza: Über die elektrolytische Reduktion von unter Druck gelöstem Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

(Eingegangen am 2. Januar 1914.)

Wir berichten hier nur über die Hauptergebnisse unserer Arbeit, welche sich in Idee und Apparatur an die über die elektrolytische Reduktion unter Druck gelösten Sauerstoffes¹⁾ aufs engste anlehnt. Über Einzelheiten gibt die eben erwähnte Arbeit und die Dissertation Prziza (Berlin 1913, Technische Hochschule) Auskunft.

A. Versuche mit Kohlendioxyd.

Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion von bei Atmosphärendruck hergestellten Lösungen von Kohlendioxyd sind bereits von A. Coehn und St. Jahn²⁾, ferner von R. Ehrenfeld³⁾ ausgeführt worden. Erstere erhielten beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine gesättigte Kaliumsulfat-Lösung an amalgamierten Kupferkathoden Formiat mit 50 % Stromausbeute, an amalgamiertem Zink mit fast 100 % — nach der Gleichung: $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{K}^+ + 2\text{e}^- = \text{KHCO}_2 + \text{KHCO}_3$.

¹⁾ Franz Fischer und Otto Prieß, B. 46, 698 [1913].

²⁾ Coehn und Jahn, B. 37, 2836 [1904].

³⁾ Ehrenfeld, B. 38, 4138 [1905].

Die unnütze Wasserstoff-Entwicklung begann im letzteren Falle erst bei einer Stromdichte von $D_{100} = 1$ Amp. Wurden Stromschwankungen vermieden, so erreichten die Zinkelektroden allmählich ein Optimum. Ohne greifbare Ursache wurden sie aber plötzlich ganz unwirksam, die Resultate waren daher nicht genügend reproduzierbar. Andre Metalle, auch Blei, erwiesen sich als unbrauchbar. Wir bemerken ausdrücklich, daß die Verfasser als Anode Platindraht innerhalb einer Tonzelle benutzt haben.

Wiederholung der Versuche bei Atmosphärendruck.

Es schien uns daher, bevor wir die Verhältnisse durch Anwendung erhöhten Druckes komplizierten, zweckmäßig, erst die Versuche bei Atmosphärendruck nachzumachen bezw. zu verbessern. Wir fanden bald, daß man eine Kathode von höchster Wirksamkeit sofort erhält, wenn man das amalgamierte Zink spiegelblank poliert. Derartige gut amalgamierte Zinkelektroden werden aber bald brüchig und zerfallen, besonders wenn man Bleche verwendet hat.

Für Dauerversuche eignen sich vorzüglich stark verzinkte und nachher amalgamierte Kupferbleche. Etwaiges im Quecksilber sich auflösendes Kupfer scheint Ergebnis und Überspannung nicht herabzusetzen.

Bleielektroden, die sorgfältig nach J. Tafel gereinigt sind, übertreffen im Gegensatz zu dem Befunde von Coehn und Jahn noch das Zink an Wirksamkeit. Aber man muß in der Tonzelle eine Bleianode, nicht aber eine Platinanode anwenden, da, wie man ja heute weiß, Platin doch spurenweise in Lösung geht, durch das Diaphragma wandert, auf der Kathode ausgefällt wird und sofort die Überspannung aufhebt. Unter Einhaltung obiger Bedingungen werden die Resultate leicht reproduzierbar, und wir konnten nunmehr zu den Versuchen unter Druck übergehen.

Versuche unter Druck.

Die zu den Versuchen verwendete Stahlbombe ist, wie erwähnt, schon beschrieben¹⁾. Die Kohlensäure wurde direkt einer Stahlflasche mit flüssiger Kohlensäure entnommen. Während der Elektrolyse wurde im Kathodenraum gerührt, die Kathode bestand aus einem kleinen Blechzylinder von 23.5 qcm einseitiger Fläche. Als Elektrolyt diente zunächst gesättigte Kaliumsulfat-Lösung.

Um die Resultate nicht durch die unvermeidliche Fortwanderung des Ameisensäure-Anions in den Anodenraum zu verwischen, wurde

¹⁾ Franz Fischer und Otto Prieß, B. 46, 698 [1913].

der Versuch jeweils nach 10 Minuten abgebrochen, wo der Verlust durch Fortwanderung noch vernachlässigt werden konnte. Die Bestimmung der Ameisensäure fand in der bekannten Weise titrimetrisch statt (Näheres vergl. Dissertation Prziza). Als Vorteil des Arbeitens unter Druck ergab sich, daß ohne Verzicht auf die nahezu 100-prozentige Stromausbeute, die Stromdichte, also die Leistungsfähigkeit der Zelle, dem Druck der Kohlensäure annähernd proportional erhöht werden kann.

Folgende Ausbeuten wurden z. B. unter Verwendung verzinkter und außerdem amalgamierter Kupferelektroden erhalten:

Stromdichte: Amp/qdm	0.85	4.25	10.6	14.9
Druck in Atmosphären .	1	5	10	20
Stromausbeute	96.4 %	98.6 %	94.7 %	96.9 %

Verwendet man statt der mit Zinkamalgam belegten Kupferelektroden solche aus reinem Kupfer, so erhält man bei gewöhnlichem Druck nur minimale Ausbeuten.

Verkupfert man die Elektrode vor jedem Versuch galvanisch, so bekommt man bei Anwendung von Druck bessere Resultate. So wurden bei einer Stromdichte $D_{100} = 4.25$ Amp. folgende Resultate erhalten:

Druck in Atmosphären .	10	20	30	50
Stromausbeute % . . .	61.4	69.5	74.0	86.4

Aus der vorhergehenden Tabelle sieht man, daß mit Zinkamalgam-Elektroden bei Stromdichte 4.25 viel bessere Resultate, nämlich schon bei 5 Atm. 98.6 % Stromausbeute, erhalten werden.

Dauerversuche. Die jeweils in 10 Minuten erreichten Formiatkonzentrationen sind naturgemäß noch klein. Die Maximalkonzentration, die bei Dauerversuchen erreicht werden kann, hat sich in dem Augenblick gebildet, wo ebensoviel Formiat in den Anodenraum wandert als an der Kathode gebildet wird. Als höchste Konzentration haben wir 17.6 g Kaliumformiat in 100 ccm erhalten. Die mittlere Stromausbeute betrug dabei 49 % bei einer Stromdichte von 6 Amp./qdm und einem Kohlendioxidruck von nahezu 50 Atm.

Andre Reduktionsprodukte als Ameisensäure wurden in Übereinstimmung mit Coehn und Jahn auch bei den Versuchen unter Druck nicht gefunden.

Andre Elektrolyte. Natrium- und Lithiumsulfat-Lösungen geben bei gleichen Kohlensäure-Konzentrationen analoge Ergebnisse wie Kaliumsulfat. Bei sehr starker Verdünnung der Sulfatlösungen nimmt die Ausbeute an Formiat ab. Noch schlechter wird sie, wenn

man reines, mit Kohlensäure unter Druck gesättigtes Wasser der Elektrolyse unterwirft.

Beim Ansäuern der Salzlösungen mit Schwefelsäure oder bei Verwendung von Säuren als Elektrolyt werden die Ausbeuten minimal und zwar um so kleiner, je saurer man den Elektrolyten macht.

B. Versuche mit Kohlenoxyd.

Versuche unter Druck.

Über die elektrolytische Reduktion von gelöstem Kohlenoxyd ist bisher nichts bekannt. Seine Löslichkeit ist bei Atmosphären-Druck ja auch meist sehr gering, von einigen besonderen Fällen abgesehen¹⁾. Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlichst geliefertes Kohlenoxyd (100 Atm. in Stahlflaschen)²⁾ wurde unter Druck in alkalischen, neutralen, sauren Elektrolyten gelöst und mit Kathoden aus Ni, Fe, Cu, Hg, Pt, Ir und Zn amalgamiert zu reduzieren versucht. An allen diesen Elektroden war keine Wirkung zu erzielen. In alkalischer Lösung bildete sich Formiat, aber nicht durch Reduktion, sondern in der bekannten Weise: $\text{KOH} + \text{CO} = \text{KCO}_2\text{H}$.

Dagegen bildeten sich an Bleielektroden nachweisbare Mengen von Methylalkohol. Am günstigsten sind geringe Stromdichte und Lösungen, die gleichzeitig Kalium- und Ammoniumsulfat enthalten. Die Stromausbeute war aber trotzdem minimal, so daß wir dachten, daß die Reduktion des CO vielleicht gleich zum Methan geht.

Versuche mit Zirkulation.

Da in der großen Menge Kohlenoxyd, das bei Abblasen vor dem Öffnen der Stahlbombe entweicht, der Nachweis von wenig Methan nicht durchführbar erschien, so machten wir Versuche bei Atmosphärendruck, bei denen eine kleine Menge Kohlenoxyd (ca. 40 ccm) im Kreislauf durch die Kathodenflüssigkeit strömte.

Bei vierzigstündigem ununterbrochenem Kreislauf des Kohlenoxydes wurde mit Bleikathoden elektrolysiert. Das Gasvolumen hatte sich durch die Wasserstoff-Entwicklung vermehrt. Das Gemisch wurde im Orsat-Apparat analysiert, aber Methan war nicht nachzuweisen.

C. Zusammenfassung.

1. Unter Druck gelöstes Kohlendioxyd läßt sich noch mit ganz hohen Stromdichten (10—15 Amp.qdm) quantitativ zu Ameisensäuren Salzen redu-

¹⁾ Lösungen von CO in Kupfersalz-Lösungen sind nicht brauchbar, da bei der Elektrolyse sich das Kupfer ausscheidet.

²⁾ Wir sprechen an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank dafür aus.

zieren. Hohe Konzentrationen lassen sich aber nicht erreichen, weil das Anion der Ameisensäure bald in den Anodenraum zu wandern beginnt.

2. Unter Druck gelöstes Kohlenoxyd läßt sich mit kleinen Stromdichten bei schlechter Ausbeute zu Methylalkohol reduzieren. Die Bildung von Methan wurde dagegen nicht beobachtet.

Die vorliegenden Versuche wurden im S.-S. 1912 und W.-S. 1913 im Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt.

Charlottenburg, im September 1913.

36. J. v. Braun und E. Aust: Reindarstellung des Dimethyl-*o*-toluidins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]
(Eingegangen am 3. Januar 1914.)

Während die völlige Reindarstellung des *p*-Nitrotoluols, *p*-Toluidins und seiner Methyl-derivate ohne Schwierigkeiten durchführbar ist, ist sie bekanntlich in der *ortho*-Reihe wegen der Nichtkrystallisierbarkeit der einzelnen Glieder viel weniger einfach¹⁾. Es bedarf eines umständlichen Reinigungsprozesses, um die letzten Spuren der isomeren *para*- und eventuell *meta*-Verbindungen zu entfernen, und wenn auch deren Gegenwart für die meisten Zwecke keine größeren Nachteile bietet und nur bei sehr genauen Untersuchungen stört, so muß natürlich jede Methode willkommen erscheinen, die in einfacher Weise die Herausarbeitung der ganz reinen Glieder der *ortho*-Reihe ermöglicht. Wir haben von diesem Gesichtspunkt ausgehend — und zwar im Anschluß an einige, im hiesigen Institut mit dem Dimethyl-*o*-toluidin begonnene, kinetische Messungen — uns die Frage vorgelegt, wie weit wenigstens für dieses Glied der *ortho*-Reihe das Problem gelöst werden kann und haben in der Einwirkung von Formaldehyd ein sehr einfaches Mittel dazu gefunden.

Dimethyl-anilin, -*m*- und -*p*-toluidin und endlich Monomethyl-*o*-toluidin, die alle als Verunreinigungen des Methylierungsproduktes von nicht völlig reinem *o*-Toluidin in Betracht gezogen werden können, werden, wie unsere Untersuchungen in den letzten zwei Jahren²⁾ gezeigt haben, von überschüssigem Formaldehyd sehr leicht angegriffen: Dimethyl-*p*-toluidin verwandelt sich bei längerer Einwirkung zu etwa 30% in den unter 10 mm bei 135° siedenden 2-Dimethylamino-5-methyl-benzylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, und zu 70% in die daraus durch Oxydation hervorgehende alkalilösliche

¹⁾ Vergl. Meyer-Jacobson II, 1, 224.

²⁾ B. 45, 2977 [1912]; 46, 3056, 3460 [1913].