

**LXXIV. Quantitative Untersuchung von Reductionsprozessen;<sup>1)</sup>**

von

**Karl Elbs.**

Bisher sind nur eine geringe Anzahl von chemischen Umsetzungen zum Gegenstande quantitativer Versuche über die Leichtigkeit und die Grenzen der Reaction gemacht worden; es gehören dahin die Bildung und Verseifung von Estern, die Zersetzung von Halogenalkylen durch Wasser und Alkalien, die Aetherbildung, die hydrolytische Spaltung von Salzen und die Inversion von Zuckerarten. Die werthvollen Ergebnisse dieser Forschungen lassen jede Erweiterung unserer Kenntnisse nach dieser Richtung hin erwünscht erscheinen. Im Folgenden finden sich einige Beispiele für die Anwendung einer Methode, welche eine messende Beobachtung des ganzen Verlaufes von Reductionsvorgängen gestattet.

Ein elektrischer Strom durchfließt ein Galvanometer und einen Zersetzungsapparat, welcher mit einer sauren oder alkalischen Lösung der zu reducirenden Substanz gefüllt ist; die Anode ist durch eine Thonzelle von der Kathode geschieden und diese mit einer einfachen Vorrichtung umgeben zum Auffangen und Messen des entwickelten Wasserstoffs. Das Galvanometer misst die Stromstärke, woraus sich die Menge des in der Zeiteinheit gelieferten Wasserstoffes berechnen lässt; zugleich wird der entwickelte Wasserstoff gemessen; der Unterschied zwischen diesen beiden Werthen giebt die Menge des in dem betreffenden Zeitabschnitt zum Zwecke der Reduction verbrauchten Wasserstoffes. Menge und Gehalt der Lösung, Temperatur, Stromstärke und Stromdichte an den Elektroden

---

<sup>1)</sup> Anmerkung. Vorstehende Veröffentlichung lag vom 14. August bis zum 5. November in Berlin, bis sie endlich als der Aufnahme in die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft nicht würdig wieder an mich zurückgesandt wurde. Die Beurtheilung, auf was für einer „wissenschaftlichen“ Stufe eine Publikationscommission steht, welche diese kurze, nur thatsächliches Material enthaltende Abhandlung als ungeeignet zur Veröffentlichung in einer wissenschaftlichen Zeitschrift erklärt, überlasse ich denjenigen Fachgenossen, welche nicht Mitglieder des Berliner Ausschusses der deutschen chemischen Gesellschaft sind. Elbs.

## 40 Elbs: Quantitative Unters. von Reductionsprocessen.

sind leicht festzustellende und zu verändernde Grössen, sodass man mit ganz einfachen Apparaten befriedigende Resultate erzielt.

Bei den nachstehend beschriebenen Reductionsversuchen mit Nitrophenolen kamen als Elektroden blanke Platinbleche von 15,6 Quadratcentim einseitiger Oberfläche zur Anwendung. Als Stromquelle dienten 2—4 Bunsenelemente. Die Beobachtungen wurden fast durchweg 3 Stunden lang durchgeführt, die Ablesungen von 5 zu 5 Minuten gemacht, bei der Berechnung je eine Stunde zusammengefasst. Angegeben finden sich nur die Resultate der ersten Stunde, da zunächst nur diese von Interesse sind; es bedeutet:  $J$  = mittlere Stromstärke in Ampère,  $t$  = mittlere Versuchstemperatur.

I. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. = 1,39 Grm. o-Nitrophenol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , 2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

$$J = 0,380 \text{ Amp. } t = 21,5^\circ.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 160,1 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} & = 90,1 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} & = 70,0 \text{ Ccm.} = 43,7 \text{ \%}. \end{cases}$$

II. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. o-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,500 \text{ Amp. } t = 60,5^\circ.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 210,9 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} & = 122,3 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} & = 88,6 \text{ Ccm.} = 42,0 \text{ \%}. \end{cases}$$

III. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. o-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 1,348 \text{ Amp. } t = 60,1^\circ.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 568,6 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} & = 444,1 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} & = 124,5 \text{ Ccm.} = 21,9 \text{ \%}. \end{cases}$$

IV. Lösungsmittel: 50 procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{10}$  Grm.-Mol. = 13,9 Grm. o-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,196 \text{ Amp. } t = 21^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 82,9 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 0,0 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 82,9 \text{ Ccm.} = 100 \% \end{array} \right.$

V. Lösungsmittel: 50procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{10}$  Grm.-Mol. o-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,731 \text{ Amp. } t = 22^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 308,2 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 100,2 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 208,0 \text{ Ccm.} = 67,5 \% \end{array} \right.$

In allen Fällen entsteht ausser o-Amidophenol eine tief braunroth gefärbte Substanz, umsomehr, je schwächer der Strom, also auch die Wasserstoffzufuhr ist; dieser Körper löst sich in der sauren Flüssigkeit ziemlich schwer und langsam auf; die negative Elektrode überzieht sich nach Schluss des Stromes augenblicklich mit einem blutrothen Schleim, welcher bei verdünnten Lösungen ( $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol.) fortlaufend in Lösung geht und darum keine wirkliche Erhöhung des Widerstandes bewirkt, bei concentrirteren Lösungen dagegen und schwachem Strom (Versuch IV) als schwarzrother Schlamm die Elektrode einhüllt und den Durchgang des Stromes sehr erschwert.

Aehnliche Erscheinungen, nur weniger stark, zeigen sich auch bei der Reduction von o-p-Dinitrophenol  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{OH}$  und Pikrinsäure  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{OH}$ , nicht aber von p-Nitrophenol  $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$  und Pikraminsäure  $(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2.\text{OH}$ . Vielleicht handelt es sich hier um ähnliche intermediäre Reductionsprodukte, wie sie Willgerodt<sup>1)</sup> bei Nitroazokörpern erhalten hat.

VI. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. = 1,39 Grm. p-Nitrophenol  $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ , 2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

$$J = 0,421 \text{ Amp. } t = 19,7^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 177,6 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 117,5 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 60,1 \text{ Ccm.} = 33,8 \% \end{array} \right.$

<sup>1)</sup> Dies. Jour. [2] 42, 49.

VII. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. p-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,472 \text{ Amp. } t = 60,5^{\circ}.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 198,7 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} & = 97,7 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} & = 101,0 \text{ Ccm.} = 50,8 \text{ }_{\circ}^{\circ}. \end{cases}$$

VIII. Lösungsmittel: 5 procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{10}$  Grm.-Mol. = 13,9 Grm. p-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,218 \text{ Amp. } t = 18,2^{\circ}.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 91,8 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} & = 10,4 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} & = 81,4 \text{ Ccm.} = 88,7 \text{ }_{\circ}^{\circ}. \end{cases}$$

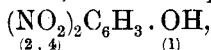
IX. Lösungsmittel: 5procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{10}$  Grm.-Mol. p-Nitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,727 \text{ Amp. } t = 19^{\circ}.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 306,7 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} & = 72,0 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} & = 234,7 \text{ Ccm.} = 76,5 \text{ }_{\circ}^{\circ}. \end{cases}$$

p-Nitrophenol wird glatt zu p-Amidophenol umgewandelt. Die scheinbare Abnormität, dass in concentrirter Lösung das sonst leichter reducirbare o-Nitrophenol langsamer Wasserstoff aufnimmt als p-Nitrophenol unter den gleichen Umständen (Versuch V und IX) erklärt sich leicht dadurch, dass bei Versuch V die Elektrode von einem Ueberzuge eingehüllt wird, welcher den Zutritt frischer Lösung hemmt, während bei Versuch IX die Elektrode blank bleibt.

X. Lösungsmittel: 40 procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. = 1,84 Grm. o-p-Dinitrophenol



2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

$$J = 0,407 \text{ Amp. } t = 23,5^{\circ}.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 171,6 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} & = 123,1 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} & = 48,5 \text{ Ccm.} = 28,3 \text{ }_{\circ}^{\circ}. \end{cases}$$

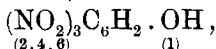
XI. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. o-p-Dinitrophenol, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,452 \text{ Amp. } t = 60,1^{\circ}.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 190,4 \text{ Cem.} \\ \text{entwickelt} & = 101,7 \text{ Cem.} \\ \text{verbraucht} & = 88,7 \text{ Cem.} = 46,6 \% \end{cases}$$

o-p-Dinitrophenol liefert ein Gemenge von Amidonitrophenol, Diamidophenol und einem intermediären Reductionsprodukte, welches mit karminrother Farbe in Lösung geht.

XII. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. = 2,29 Grm. Pikrinsäure



2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

$$J = 0,319 \text{ Amp. } t = 17,3^{\circ}.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 134,3 \text{ Cem.} \\ \text{entwickelt} & = 105,2 \text{ Cem.} \\ \text{verbraucht} & = 29,1 \text{ Cem.} = 21,7 \% \end{cases}$$

XIII. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 1,089 \text{ Amp. } t = 20^{\circ}.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 459,3 \text{ Cem.} \\ \text{entwickelt} & = 401,7 \text{ Cem.} \\ \text{verbraucht} & = 57,6 \text{ Cem.} = 12,5 \% \end{cases}$$

XIV. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,416 \text{ Amp. } t = 49,9^{\circ}.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 175,3 \text{ Cem.} \\ \text{entwickelt} & = 99,8 \text{ Cem.} \\ \text{verbraucht} & = 75,5 \text{ Cem.} = 43,1 \% \end{cases}$$

XV. Lösungsmittel: 40procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,407 \text{ Amp. } t = 60^{\circ}.$$

$$\text{In 1 Stunde wurde Wasserstoff} \begin{cases} \text{geliefert} & = 168,6 \text{ Cem.} \\ \text{entwickelt} & = 43,6 \text{ Cem.} \\ \text{verbraucht} & = 125,0 \text{ Cem.} = 74,1 \% \end{cases}$$

#### 44 Elbs: Quantitative Unters. von Reductionsprocessen.

XVI. Lösungsmittel: 50procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{2}{100}$  Grm.-Mol. = 4,58 Grm. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

$$J = 0,419 \text{ Amp. } t = 49,9^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 176,8 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 85,6 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 91,2 \text{ Ccm.} = 51,6 \text{ \%}. \end{array} \right.$

XVII. Lösungsmittel: 25procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. = 2,29 Grm. Pikrinsäure und 4 Grm.-Mol. = 392 Grm. Schwefelsäure.

$$J = 0,454 \text{ Amp. } t = 21,7^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 191,2 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 148,7 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 42,5 \text{ Ccm.} = 22,2 \text{ \%}. \end{array} \right.$

XVIII. Lösungsmittel: 25procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. Pikrinsäure, 4 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 1,672 \text{ Amp. } t = 60,2^{\circ}.$$

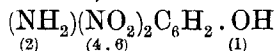
In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 705,2 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 602,6 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 102,6 \text{ Ccm.} = 14,5 \text{ \%}. \end{array} \right.$

XIX. Lösungsmittel: 25procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. Pikrinsäure, 4 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,720 \text{ Amp. } t = 60,5^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 303,6 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 217,2 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 86,4 \text{ Ccm.} = 25,2 \text{ \%}. \end{array} \right.$

XX. Lösungsmittel: 30procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. = 1,99 Grm. Pikraminsäure



und 2 Grm.-Mol. = 196 Grm. Schwefelsäure.

$$J = 0,423 \text{ Amp. } t = 24,7^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 182,0 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 138,6 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 43,4 \text{ Ccm.} = 23,8 \text{ \%}. \end{array} \right.$

XXI. Lösungsmittel: 30procent. Alkohol. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. Pikraminsäure, 2 Grm.-Mol. Schwefelsäure.

$$J = 0,473 \text{ Amp. } t = 59,9^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 199,5 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 147,2 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 52,3 \text{ Ccm.} = 26,2 \text{ \%}. \end{array} \right.$

Die Reduction der Pikrinsäure verläuft unregelmässig und neben Pikrinsäure war in der Lösung ausser Pikraminsäure meist auch Diamidonitrophenol, niemals aber Triamidophenol nachzuweisen; in den späteren Stadien der Versuche wurde manchmal ohne erkennbare Ursache die Wasserstoffaufnahme sehr gering zu einer Zeit, wo der verbrauchte Wasserstoff noch nicht einmal ausreichte, um alle Pikrinsäure in Pikraminsäure überzuführen. Dem gegenüber fällt es auf, dass die Pikraminsäure für sich keinerlei Unregelmässigkeiten bei der Reduction zeigt.

XXII. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{10}$  Grm.-Mol. = 13,9 Grm. o-Nitrophenol und 2 Grm.-Mol. = 80 Grm. Aetznatron.

$$J = 0,533 \text{ Amp. } t = 20,7^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 224,5 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 6,4 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 218,1 \text{ Ccm.} = 97,2 \text{ \%}. \end{array} \right.$

XXIII. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. = 2,29 Grm. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. = 80 Grm. Aetznatron.

$$J = 0,356 \text{ Amp. } t = 22,3^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 150,2 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 56,5 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 93,7 \text{ Ccm.} = 62,4 \text{ \%}. \end{array} \right.$

XXIV. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. Aetznatron.

$$J = 0,524 \text{ Amp. } t = 60,2^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff  $\left\{ \begin{array}{l} \text{geliefert} = 220,8 \text{ Ccm.} \\ \text{entwickelt} = 86,4 \text{ Ccm.} \\ \text{verbraucht} = 134,4 \text{ Ccm.} = 60,9 \text{ \%}. \end{array} \right.$

XXV. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. Aetznatron.

$$J = 1.516 \text{ Amp. } t = 60,1^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff	{	geliefert	= 639,1 Ccm.
		entwickelt	= 467,9 Ccm.
		verbraucht	= 171,2 Ccm. = 26,8 %.

XXVI. Lösungsmittel: Wasser. 1 Lit. Lösung enthält  $\frac{1}{100}$  Grm.-Mol. = 4,58 Grm. Pikrinsäure, 2 Grm.-Mol. = 80 Grm. Aetznatron.

$$J = 0,396 \text{ Amp. } t = 60,1^{\circ}.$$

In 1 Stunde wurde Wasserstoff	{	geliefert	= 166,9 Ccm.
		entwickelt	= 8,0 Ccm.
		verbraucht	= 158,9 Ccm. = 95,2 %.

Die Reductionsfähigkeit ist in alkalischer Lösung durchweg grösser als in saurer; doch sind die Ergebnisse nicht vergleichbar, da nur in der verdünnten Schwefelsäure an der Elektrode Wasserstoff im Entstehungszustande sich unmittelbar abscheidet, in der Natronlauge dagegen Natrium.

In Bezug auf Leichtigkeit der Reduction nimmt o-Nitrophenol die erste Stelle ein, dann kommt p-Nitrophenol, o-p-Dinitrophenol, schliesslich Pikrinsäure, deren oxydirende Wirkung auf nascirenden Wasserstoff etwa halb so gross ist wie die des o-Nitrophenols unter gleichen Umständen; wider Erwarten nimmt also die Reductionsfähigkeit mit der Anzahl der Nitrogruppen ab. Um allgemeinere Schlüsse ziehen zu können, bedarf es ausgedehnter Versuchsreihen.