

Die Glühbestimmungen ergaben durchweg etwas höhere Werte, was davon herrührt, dass die zum Vergleich herangezogenen Titrationsen in schwefelsauren Lösungen ausgeführt worden waren, welche jene oben erwähnte Trübung durch wasserfreies Eisenoxydsulfat zeigten

Die Formel Fe_8O_{11} verlangt 71,79% Fe . Das untersuchte Präparat, welches in lufttrockenem Zustande zur Analyse gelangte, enthielt mithin nach der Bereitung 5,9% Wasser, ein Vierteljahr später noch 2,01%. Eine Bestimmung aus jüngster Zeit — etwa 1½ Jahre von der ersten getrennt — ergab noch 1,7% Wasser. Dieselbe wurde in der Weise vorgenommen, dass 0,7179 g metallisches Eisen einerseits, 1 g des schwarzen Eisenoxyduloxys andererseits in Salzsäure gelöst, und nach Oxydation durch Chlorkalk mittels ein und derselben $SnCl_2$ -Lösung von unbekanntem Gehalt titriert wurde. Da der theoretische Eisengehalt von Fe_8O_{11} 71,79% beträgt, so konnte aus der Differenz der $SnCl_2$ -Mengen der Wassergehalt der Verbindung leicht durch Rechnung entnommen werden.

Als Resultate dieser Untersuchung sind zu bezeichnen:

1. Die von Haber mitgeteilten Eigentümlich-

keiten im Verhalten einer Eisenkathode in Ammonitratlösung werden bestätigt.

2. Metallisches Eisen wird von gesättigter Lösung des Ammonitrates in Ammoniak zu Ferroammonitrat unter Gasentwicklung gelöst.

Andere Ammonsalze äussern diese Wirkung in geringerem Maasse.

Feine Verteilung des Eisens und Anwendung von Wärme begünstigen den Vorgang.

3. Der kathodische Angriff des Eisens in Ammonitratlösung erklärt sich aus der Tatsache, dass bei Stromdurchgang eine an Ammoniak und Ammonitrat reiche Lösung an der Kathode sich ausbildet.

4. Die Ferroammonitratlösung in Ammoniak enthält das Eisen wesentlich oder vollständig in Form eines komplexen Kations.

5. Beim Erhitzen fällt aus dieser Lösung ein magnetisches Eisenoxyduloxyd der Formel $2FeO, 3Fe_2O_3$, welches von dem geläufigen Oxyduloxyd Fe_3O_4 äusserlich besonders durch die Farbe verschieden ist. Es ist nicht wie letzteres braunschwarz, sondern tiefschwarz mit bläulichem Stich.

Karlsruhe, 15. Mai 1901.

(Eingegangen: 20. Mai.)

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION DES *o*-NITROANTHRACHINON ZU *o*-AMIDOANTHRACHINON.

Von Joh. Möller.



Über die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper sind eine ganze Reihe erfolgreicher und interessanter Versuche in den letzten Jahren durchgeführt worden. Die bekannten Arbeiten über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols und seiner Homologen in saurer und alkalischer Lösung von Elbs, Gattermann, Häussermann und Löb haben zum Teil gezeigt, wie sich unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen jede einzelne Phase der Reduktion bis zum Anilin, bezw. dessen Homologen herab fixieren lässt. In der Naphthalinreihe beschränkt sich die Zahl der Nitroderivate, welche bislang der elektrolytischen Reduktion unterworfen wurden, nur auf wenige. Zwischenphasen der Reduktion sind bisher nur für den α -Nitro- β -Naphthyläthyläther bekannt, aus demselben wurde in schwach alkalischer Lösung von

Rohde¹⁾ der α -Azoxy- β -Naphthyläthyläther erhalten. Von Nitroderivaten der Anthracengruppe ist ein Dinitroanthrachinon, in rauchender Schwefelsäure gelöst, durch elektrolytische Reduktion in blaue Beizenfarbstoffe²⁾ verwandelt, ferner sind aus Nitroanthrachinon bei Anwendung von Wechselströmen Alizarinamid, bei Gegenwart von Glycerin, Mannit u. s. w. blaue, resp. grüne Reduktionsprodukte erhalten worden³⁾. Die Reduktion dieser Körper zu den

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 341.

2) D. R.-P. Nr. 92800 und 92998 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

3) Weizmann, Franz. Pat.; vergl. Löb, „Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen“, 49, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1899; ferner Peters, „Angewandte Elektrochemie“ 3, 154, Verlag von A. Hartleben, Wien 1898.

betreffenden Amidoderivaten ist jedoch noch nicht durchgeführt worden, und ich stellte mir daher die Aufgabe, hierüber Versuche anzustellen.

Ich ging zunächst vom *o*-Nitroanthrachinon aus und reduzierte es in saurer Lösung zum *o*-Amidoanthrachinon.

Das für diesen Zweck nötige, reine *o*-Nitroanthrachinon stellte ich mir durch Nitrieren von Anthrachinon und Trennung des dabei ebenfalls entstehenden Dinitrokörpers vom Mononitrokörper durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol nach den Angaben von Römer¹⁾ her. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man es dann leicht in reinem Zustande. Das *o*-Nitroanthrachinon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, für die elektrolytische Reduktion empfahl sich am besten die alkoholische Lösung. Ich verfuhr daher so, dass ich je 1 g des Nitrokörpers in 270 g Alkohol unter Zusatz von 30 g konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme auflöste und als Kathodenflüssigkeit unter Anwendung einer Platinelektrode und eines Diaphragma mit $E = 3$ bis $3,5$ v und D qdm = 1 Amp. der Elektrolyse unterwarf. Als Anodenflüssigkeit im Diaphragma wurde verdünnte Schwefelsäure (1:10) und ebenfalls eine Platinelektrode verwandt. Die Temperatur betrug zu Anfang der Elektrolyse 50° , während des Fortganges derselben wurde nicht weiter erwärmt, was zur Folge hatte, dass sich etwas *o*-Nitroanthrachinon ausschied. Wenn man die Kathodenflüssigkeit jedoch bisweilen umrührt, geht dasselbe im Laufe der Reduktion von selbst wieder in Lösung.

Die anfangs gelbe Kathodenflüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit tiefrot, was wahrscheinlich durch Bildung des Amidoanthrachinons hervorgerufen wird. Die charakteristische grüne Färbung, welche bei der chemischen Reduktion des Nitroanthrachinon²⁾ durch Zinnoxidkalki intermediär auftritt und nach Schmidt und Gattermann³⁾ auf das Entstehen von *o*-Hydroxylaminanthrachinon zurückzuführen ist, konnte ich bei der elektrolytischen Reduktion unter den angegebenen Bedingungen nicht konstatieren. Falls ein Hydroxylaminderivat als Zwischen-

stufe der Reduktion auftritt, so würde wohl Umlagerung in das isomere *p*-Oxy-*o*-Amidoanthrachinon erfolgen, wie solches bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper in saurer Lösung (Gattermannsche Reaktion) vielfach beobachtet wurde.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der grösste Teil des Alkohols aus der Kathodenflüssigkeit abdestilliert, der Rest in die fünffache Menge Wasser gegossen und der reichlich entstandene dunkelrote, flockige Niederschlag abgesogen. Das alkoholisch-wässrige Filtrat ist hellrot gefärbt. Durch Auflösen des Niederschlages in konzentrierter Salzsäure und Fällen mit Wasser, darauffolgendes Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man schöne, rote Krystalle von *o*-Amidoanthrachinon. Beim vorsichtigen Sublimieren des getrockneten Niederschlages resultiert die Amidoverbindung in prachtvoll tiefroten, glänzenden Nadeln. Zur Identifizierung wurde dieses auf elektrolytischem Wege erhaltene *o*-Amidoanthrachinon mit dem nach Römer¹⁾ durch Reduktion mit Zinnoxidkalki aus *o*-Nitroanthrachinon erhältlichen Körper bezüglich seiner Eigenschaften verglichen. Es stimmte mit demselben vollkommen überein. Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahl:

0,1532 g Substanz gab 8,8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 750 mm = $6,5\frac{0}{10}\%$ N.

Die Formel $C_{14}H_9O_2N$ verlangt $6,3\frac{0}{10}\%$ N. Das *o*-Amidoanthrachinon erwies sich als unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig mit rotgelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit reingelber Farbe. Die Lösung in konzentrierter Salzsäure ist farblos, auf Wasserezusatz zerfällt das gebildete salzsaure Salz wieder in seine Komponenten, die freie Base fällt als feiner roter Niederschlag, der in der Flüssigkeit suspendiert ist, aus. Den Schmelzpunkt fand ich bei 241° ²⁾. Ferner stellte ich aus dem Amidokörper durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid das Acetylorthoamidoanthrachinon³⁾, und durch Einwirkung von salpetriger Säure das Erythrooxyanthra-

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1790.

2) Römer giebt denselben auf 241° (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1790) an, Graebe und Blumenfeld auf 242 bis 243° (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1117).

3) Graebe und Blumenfeld, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1117.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1788.

2) Römer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1790.

3) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 2934 und 2943.

chinon¹⁾ her, deren Eigenschaften mit den in der Litteratur angegebenen übereinstimmen. Die Ausbeute an *o*-Amidoanthrachinon betrug etwa 70% der Theorie.

Neben dem Amidokörper scheint bei der elektrolytischen Reduktion unter den angegebenen Bedingungen noch ein farbstoffartiger Körper zu entstehen, denn beim Auflösen des aus der Kathodenflüssigkeit durch Fällen mit Wasser erhaltenen Niederschlages in konzentrierter Salzsäure entsteht eine rote Lösung, auch Natronlauge löst denselben spurenweise zu einer violett gefärbten Flüssigkeit auf. Bei dem reinen *o*-Amidoanthrachinon ist dieses nicht der Fall. Vielleicht liegt hier eine Zwischenstufe der elektrolytischen

Reduktion, ein *p*-Oxy-*o*-Amidoanthrachinon, also Chinizarinabkömmling, vor. Seine Bildung könnte man sich, wie bereits vorher erwähnt, durch Umlagerung des intermediär wahrscheinlich auftretenden *o*-Hydroxylaminanthrachinon erklären. Die Isolierung eines solchen Körpers oder überhaupt einer Zwischenphase der Reduktion gelang mir jedoch bislang nicht.

Ich beabsichtige die vorstehenden Untersuchungen für das *o*-Nitroanthrachinon in alkalischer Lösung auszuführen und auf einige Dinitroderivate des Anthrachinon auszudehnen.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

1) Römer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 15, 1793

(Eingegangen: 19. Mai.)

REP E R T O R I U M.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Quantitative Vorlesungsversuche über Elektrochemie. W. L. Miller und F. B. Kenrick, Journ. of phys. Chemistry 4, 599 618 (1900). Verff. beschreiben zunächst ein Instrument, welches Leitfähigkeiten, Widerstände, Spannung, Stromstärke direkt abzulesen und dem Auditorium sichtbar zu machen gestattet. Wird das in der Wheastoneschen Brücke als Nullinstrument dienende Galvanometer nach irgend einer Seite abgelenkt, so wird ein Kontakt geschlossen, der die Drehung einer Scheibe, auf der der Vergleichswiderstand angeordnet ist, so lange veranlasst, bis das Galvanometer auf Null einsteht. An der Widerstandsscheibe ist ein Zeiger befestigt, der die Grösse des Widerstandes (resp. der Spannung, Stromstärke) auf einem Zifferblatt anzeigt. (Figur und genauere Beschreibung siehe Jahrb. f. Elektrochemie 7, 15.)

Die von Verff. beschriebenen Vorlesungsversuche sind folgende. 1. Elektrolyse, Strom, Widerstand. Zwei Elektrolysenzellen, eine mit $1 H_2SO_4$ zu $5 H_2O$, die andere mit einer Säure von 1:40 gefüllt, werden mit einer Glühlampe von 110 Volt in Serie geschaltet. Strom und Wasserstoffentwicklung sind in beiden gleich, Spannungen werden an dem oben beschriebenen Apparat wie 1:22 gefunden. 2. Elektrochemisches Äquivalent. Zwei U-Rohre, die unten einen Verschluss haben, der die beiden Schenkel voneinander trennt, mit Natriumchlorid-, resp. Salpeterlösung gefüllt, und ein Gasvoltameter werden in Serie an 220 Volt angeschlossen. Sind etwa 10 ccm Wasserstoff entwickelt, so schliesst man die Hähne in den U-Rohren und titriert das Alkali mit 0,02 n.

Säure, mit etwas Lackmus gefärbt und aus zwei aneinander befestigten Pipetten, so dass man an der Standhöhe direkt die Säuremengen vergleichen kann; dieselben werden dann rechnerisch mit dem Wasserstoff verglichen. -- Im ganzen sind 15 Versuche beschrieben, die nur zum Teil neues bieten. 7. Leitfähigkeit, Konzentration, Ostwalds Gesetz. Eine Zelle von den Dimensionen $1 \times 10 \times 50$ ccm enthält, auf Glasplatten geklebt, die Platinelektroden 1×50 . Die Wände 10×50 sind aus Glas, das Ganze wird durch einen Holzrahmen zusammengehalten. Wenn 25 ccm 0,004 n. Salzsäure eingegossen wird, so zeigt der eingangs dieses Referates beschriebene Apparat direkt die Leitfähigkeit an in Ω^{-1} . Hinzufügen von Wasser ändert die Leitfähigkeit nicht. Werden jedoch 25 ccm 1,0 n. Säure genommen und das Volumen durch Wasser auf 50, 100, 200, 400 ccm erhöht, so zeigt sich, dass die Leitfähigkeit proportional der Quadratwurzel des Volumens ist. 8. Isohydriche Lösungen. Man bereitet isohydriche Lösungen von Essig- und Salzsäure, indem man zu 25 ccm 1,0 n. Essigsäure in der Zelle, die in Versuch 7 beschrieben ist, Wasser fügt, bis sie ebensogut leitet, als 25 ccm 0,004 n. Salzsäure in demselben Apparat. Fügt man dann soviel Wasser zu der Salzsäure, bis ihr Volumen gleich dem der Essigsäure ist, und mischt die beiden Lösungen, so ist die Leitfähigkeit der Mischung gleich der Summe der Leitfähigkeiten der ungemischten Säuren. Werden konzentriertere Lösungen gemischt, ist die Summe geringer, bei verdünnteren Lösungen grösser. Die Differenzen stehen in Uebereinstimmung mit der Berechnung. H. D.