

# Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,

herausgegeben von

**Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen**

und

**Dr. W. Borchers-Duisburg**

als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil

als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 3.

5. August 1897.

IV. Jahrgang.

Die „Zeitschrift für Elektrochemie“ erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Dr. W. Borchers, Duisburg, Fürstenstrasse 8, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freie Exemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäußert werden.

## ÜBER DIE BEZIEHUNGEN DER ELEKTROCHEMIE ZUR ORGANISCHEN CHEMIE.

Von Prof. K. Elbs.



Für die organische Chemie hat einstweilen die Elektrochemie eine weit geringere Wichtigkeit als für die anorganische Chemie; dies gilt gleichmässig für den theoretischen wie für den technischen Teil des Faches. Von anorganischen Substanzen sind die Mehrzahl in Lösung oder in geschmolzenem Zustande Elektrolyte: dahin gehören die Klassen der Säuren, der Basen und der Salze. Die meisten Klassen der Kohlenstoffverbindungen sind gelöst oder geschmolzen Nichtleiter und auch die meisten organischen Säuren so schlechte Leiter, dass sie für elektrolytische Zwecke unbrauchbar sind; das gleiche gilt für die organischen Basen; es bleiben also nur die Salze übrig, deren Bedeutung in der organischen Chemie viel geringer ist, als in der anorganischen. Dazu kommt noch, dass das Wasser eine ganz besondere Fähigkeit hat, elektrolytische Dissociation zu veranlassen und dass gerade dieses Lösungsmittel für anorganische Substanzen überwiegend verwendet wird, während es für organische Substanzen an Brauchbarkeit hinter Alkohol, Äther, Benzol u. s. w. zurücksteht. Diese organischen Lösungsmittel bedingen aber gewöhnlich keine erhebliche elektrolytische Dissociation, also auch keine gute elektrische

Leitfähigkeit selbst bei solchen Substanzen, die in wässriger Lösung gut leiten. Die Mehrzahl der Umsetzungen von Kohlenstoffverbindungen verlaufen also zwischen Nichtelektrolyten und die Auffassung ihres Verlaufes wird nur mittelbar berührt durch die Lehre von der elektrolytischen Dissociation, eine Lehre, welche für das Verständnis der Umsetzungen anorganischer Körper von grundlegender Bedeutung ist. Der soeben dargelegte Sachverhalt ermöglicht es, in der kurzen Zeit einer Stunde einen Überblick über das Gebiet der organischen Elektrochemie zu geben, der alle wesentlichen Punkte wenigstens kurz berührt, während dies für die anorganische Elektrochemie im Rahmen eines Vortrages eine undurchführbare Aufgabe wäre.

Die Verwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie ist kein Verdienst der neuesten Zeit; die grundlegenden klassischen Arbeiten Kolbes liegen schon fast ein halbes Jahrhundert zurück. Im Jahre 1849 erhielt dieser Chemiker bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von essigsaurem Kalium an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Kohlensäure und Äthan (in damaliger Ausdrucksweise Methyl) neben geringen Mengen anderer Produkte; bald darauf wurden die Versuche auf das

isovaleriansaure Kalium ausgedehnt und dabei die entsprechenden Substanzen Isooktan und Kohlensäure gewonnen. Trotz dieser interessanten Ergebnisse unterblieb die Verallgemeinerung dieser Untersuchungen, bis im Jahre 1864 Kekulé in einer gleichfalls nicht weitergeführten Arbeit durch Elektrolyse von bernsteinsäurem Kalium Äthylen und Kohlensäure, von fumarsäurem Kalium Acetylen und Kohlensäure erhielt. Die Untersuchungen Bourgoin, sowie Braziers und Gossleths kamen nicht wesentlich über die Ergebnisse Kolbes und Kekulé hinaus. Dies geschah erst durch die Elektrosynthesen von Crum Brown und J. Walker im Jahre 1891, die aus dem Kaliumsalze des sauren Bernsteinsäureäthylesters Adipinsäureester, aus dem Kaliumsalze des sauren Adipinsäureesters Sebacinsäureester synthetisch darstellten. Als Fortschritt in einer anderen Richtung sind die Versuche von v. Miller und seinen Schülern aus dem Jahre 1895 zu betrachten, die durch Elektrolyse von Lösungen, welche zwei verschiedene Elektrolyten enthalten, die Vereinigung zweier verschiedener Anionen bewirkten. Die ersten Elektrosynthesen mittels metallorganischer Verbindungen rühren von Mulliken und Weems aus dem Jahre 1894 her; sie gewannen beispielsweise aus Natriummalonsäurediäthylester Äthantetracarbonsäureester, aus Natriumacetessigester Diacetbernsteinsäureester.

Bei all diesen Versuchen handelte es sich darum, organische Säureionen unmittelbar miteinander in Reaktion zu bringen. Von ganz anderem Gesichtspunkte geht eine Reihe anderer Untersuchungen aus, welche durch den elektrischen Strom die üblichen Reduktions- und Oxydationsmittel zu ersetzen streben; die an der Kathode auftretenden positiven Ionen, die Kationen dienen als Reduktionsmittel, die an der Anode auftretenden negativen Ionen, die Anionen, als Oxydationsmittel. In dieser Richtung liegen die farbenelektrochemischen Versuche von Goppelsroeder (1875—1886), die Reduktionsversuche anomatischer Nitrokörper von Häussermann, Gattermann, Elbs und anderen, sowie eine Anzahl bis jetzt ohne inneren Zusammenhang durchgeführter Oxydationsversuche aus den letzten Jahren.

Nicht zu vergessen sind die im Jahre 1880 veröffentlichten interessanten, aber bisher noch auf einen kleinen Umfang beschränkten Versuche Drechsels mit Wechselströmen.

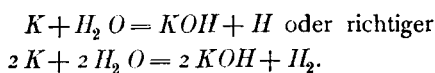
Wenden wir uns von diesem geschichtlichen Überblick zurück zu der ältesten zielbewussten

Elektrolyse organischer Substanzen, zu der Arbeit Kolbes über die Elektrolyse des essigsäuren Kaliums, welche dieser Forscher unternahm, um einen Beleg für die Richtigkeit seiner theoretischen Anschauungen über die Konstitution der Fettsäuren zu gewinnen.

Wir können uns den Gedankengang Kolbe's leicht klar machen, wenn wir seine Formelsprache in unsere heutige übertragen; er ging davon aus, dass alle organischen Säuren gepaarte Oxalsäure seien, also beständen aus einer Zusammenlagerung von Oxalsäure und einem Kohlenwasserstoffradikal; die Oxalsäure wurde damals aufgefasst als  $COOH$ ; die Essigsäure sollte als einen Paarling Oxalsäure  $COOH$ , als anderen Methyl  $CH_3$  enthalten, folglich die Konstitution  $(CH_3)(COOH)$  besitzen. Man sieht, dass dieser Anschauung gemäss die Oxalsäure nichts anderes vorstellt als unsere heutige Carboxylgruppe und die Formel der Essigsäure der heutigen entspricht, sowie dass überhaupt die Kolbe'sche Ansicht über den inneren Bau der organischen Säuren sich mit der heute gültigen ungefähr deckt. Vertraut mit dem kräftigen Oxydationsvermögen des galvanisch ausgeschiedenen Sauerstoffs erwartete Kolbe, die Elektrolyse des essigsäuren Kaliums würde eine Spaltung in der Weise hervorbringen, dass infolge elektrolytischer Wasserzersetzung am positiven Pole als Oxydationsprodukt des einen Paarlings, der Oxalsäure, Kohlensäure aufträte, während der andre Paarling, das Methyl, am negativen Pole mit Wasserstoff sich verbände zu Methylwasserstoff, dem wohlbekannten Grubengas. Diese Vermutung erwies sich zwar als nicht ganz zutreffend, das thatsächliche Ergebnis war jedoch für Kolbe nicht minder erwünscht; am positiven Pole fand sich die erwartete Kohlensäure und zugleich das Radikal Methyl, während der Wasserstoff am negativen Pole unverbraucht entwich. Der Befund stimmte somit befriedigend mit den theoretischen Anschauungen des Forschers überein und konnte unmittelbar als experimenteller Beleg für deren Richtigkeit verwendet werden. Jetzt freilich wissen wir, dass das ausser Kohlensäure erhaltene Gas nicht den Paarling, das Radikal Methyl  $CH_3$  darstellt, sondern den Kohlenwasserstoff Dimethyl oder Äthan  $CH_3-CH_3$ , und dass die frühere elektrochemische Auffassung des Vorganges durchaus irrtümlich ist. Das Gleiche gilt für die Elektrolyse des baldriansäuren Kaliums und die daraus gezogenen Schlüsse. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse verlaufen die

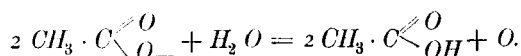
Umsetzungen bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums folgendermassen:

In wässriger Lösung ist das Salz  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix} \text{K}$  der Hauptsache nach gespalten in die Ionen  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix})^-$  und  $(\text{K})^+$ . Sobald durch die Elektroden Strom zugeführt wird, wandern die negativen Ionen, die Säurereste zur positiven, die positiven Metallionen zur negativen Elektrode; sowie die Ionen an die Elektroden kommen und dort ihre elektrischen Ladungen abgeben, verlieren sie die Fähigkeit, als fertige Moleküle aufzutreten, sie werden Bruchstücke von Molekülen mit freien Valenzen, Reste, welche irgendwelchen chemischen Änderungen unterliegen. Aus dem Kaliumion wird nach Verlust seiner elektrischen Ladung an der Kathode ein Kaliumatom, das mit dem Wasser der Lösung sich umsetzt zu Wasserstoff und Ätzkali:



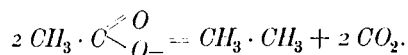
Je zwei Atome Wasserstoff lagern sich zusammen zu einem Molekül  $\text{H}_2$  gewöhnlichen gasförmigen Wasserstoffs. An der Anode wird aus dem Säureion der Essigsäurerest  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ , der sich je nach Umständen vorwiegend in zwei Richtungen umsetzt:

I. Umsetzung des Säurerestes mit dem Lösungswasser:



Zum Teil entweicht der neben der regenerierten Säure auftretende Sauerstoff gasförmig, zum Teil bewirkt er Nebenreaktionen, deren Art und Betrag von Konzentration, Temperatur und ähnlichen Umständen abhängt.

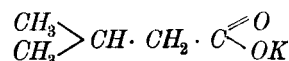
II. Gegenseitige Einwirkung der Säurereste — der entladenen Säureionen:



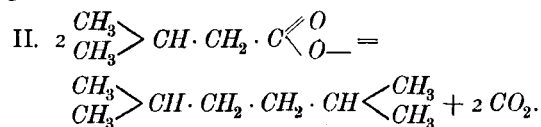
Wenn die Salzlösung verdünnt und die Stromdichte niedrig ist, so sind die Verhältnisse für das Zustandekommen von Fall I günstig, da die Reste vorwiegend nicht auf ihresgleichen, sondern auf Wassermoleküle treffen; ist dagegen die Lösung konzentriert und die Stromdichte hoch, so sind die entladenen Ionen auf einen kleinen Raum zusammengedrängt und die Wahrscheinlichkeit gross, dass sie nicht auf Wassermoleküle, sondern auf ihresgleichen treffen und unter sich nach Gleichung II reagieren.

Man sieht, unsere heutige Auffassung erklärt die elektrolytische Zersetzung des essigsauren Kaliums durchaus befriedigend und giebt auch Rechenschaft darüber, weshalb der Wasserstoff an der Kathode, das Äthan und die Kohlensäure an der Anode auftreten.

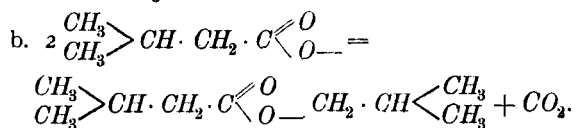
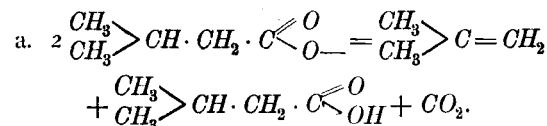
Unsere nächste Frage wird sein: Wie weit lässt sich diese Reaktion verallgemeinern? Schon die erste Arbeit Kolbes giebt darüber einigen Aufschluss; er elektrolysierte baldriansaures — nach jetziger Bezeichnung isovaleriansaures — Kalium



und erhielt thatsächlich im Sinne der obigen Gleichung II an der Anode Isooktan und Kohlensäure:



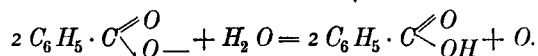
Ausserdem erschienen aber an der Anode noch reichlich andere Produkte, wie Isobutylen (a) und Isovaleriansäureisobutylester (b), deren Entstehung sich leicht durch in anderem Sinne verlaufende Reaktion der Säurereste untereinander erklärt:



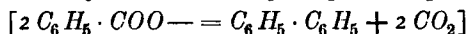
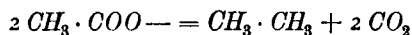
Auf die sonstigen Nebenprodukte einzugehen würde uns hier zu weit führen; es genüge die Bemerkung, dass bei keiner der höheren Fettsäuren die Elektrolyse so typisch verläuft, wie bei der Essigsäure, und dass die hiernach als typisch zu betrachtenden Produkte oft der Menge nach ganz zurückstehen, d. h. dass die normale Reaktion überwuchert wird von Nebenreaktionen. Die von Kolbe angebahnte Elektrolyse fettsaurer Salze ist zu betrachten als ein schöner wissenschaftlicher Fund, allein die Ergebnisse gestatten weder weitgehende theoretische Schlüsse noch die Ausbildung einer einigermaßen allgemeinen synthetischen Darstellungsmethode von Kohlenwasserstoffen.

Auffälligerweise lässt das Verfahren ganz im Stiche, sobald es auf Säuren der aromatischen Reihe angewendet wird; alle dahingehenden Versuche haben gezeigt, dass sich bei aromatischen Säuren im wesentlichen nur die Gleichung I verwirklicht. Beispiels-

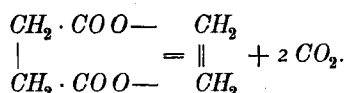
weise bildet sich bei der Elektrolyse von benzoesaurem Kalium unter Entwicklung von Sauerstoff an der Anode fast ausschliesslich Benzoesäure zurück:



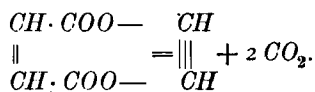
Diphenyl, welches analog dem Dimethyl aus Essigsäure zu erwarten wäre,



entsteht nicht. Die geringe unmittelbare Verallgemeinerungsfähigkeit der bei der Essigsäure aufgefundenen Reaktion mag wohl der Grund gewesen sein, weshalb Kolbe die Untersuchung nicht weiterführte, und weshalb auch andere Chemiker lange Zeit durch seine interessanten Beobachtungen wenig zu weiteren Forschungen auf dem Gebiete angeregt wurden. Erst im Jahre 1864 dehnte Kekulé die Elektrolyse auf die Kaliumsalze einiger zweibasischer Säuren, hauptsächlich der Bernsteinsäure und der Fumarsäure aus. Bernsteinsäuresalz lieferte ihm an der Anode Äthylen und Kohlensäure:

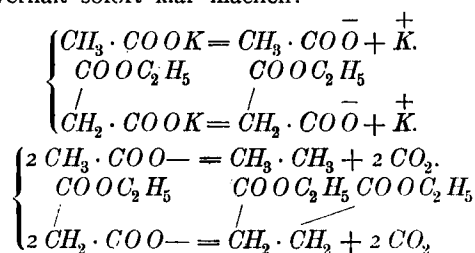


Das Ergebnis lässt sich theoretisch leicht verstehen: der Säurerest der Bernsteinsäure spaltet ebenso wie der der Essigsäure seinen Carboxylteil als Kohlensäure ab; der übrig bleibende Kohlenwasserstoffrest  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ist nicht genötigt, mit einem zweiten seinesgleichen zusammenzutreten, um ein existenzfähiges Molekül zu bilden, sondern er kann einfach durch Verwendung der beiden freien Valenzen zu einer weiteren Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, also durch eine doppelte Bindung derselben, den bekannten ungesättigten Kohlenwasserstoff Äthylen erzeugen. Ganz analog bildet sich aus fumarsaurem Kalium Acetylen und Kohlensäure:



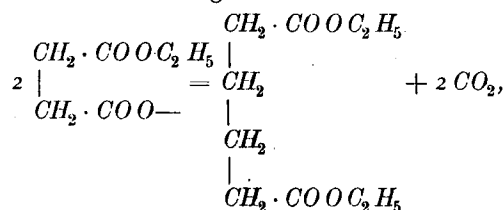
Auch diese interessanten Umsetzungen erwiesen sich als keiner erheblichen unmittelbaren Verallgemeinerung fähig und auch diese Untersuchung erlebte zunächst keine Fortsetzung. Diese erfolgte erst im Jahre 1891 durch Crum Brown und Walker, welchen es gelang, auf Grund eines neuen Gedankens eine elektrosynthetische Methode von grossem wissenschaftlichem Interesse und ziemlicher Allgemeinheit auszuarbeiten.

Die Ester der Fettsäuren sind keine Elektrolyte, also nicht in Ionen gespalten; bei zweibasischen Säuren sind zwei Arten von Estern bekannt: neutrale Ester, bei welchen beide Carboxylgruppen verestert sind und saure Ester, bei welchen nur eine Carboxylgruppe verestert, die andere frei und zur Salzbildung befähigt ist. Solche Salze saurer Ester verhalten sich chemisch wie die Salze einbasischer Säuren und das Gleiche trifft, wie zu erwarten, auch bei der Elektrolyse zu. Eine Nebeneinanderstellung des Verlaufes der Elektrolyse bei essigsaurem Kalium, was uns ja bekannt ist, und beim Estersalze der entsprechenden zweibasischen Säure, der Carboxylessigsäure oder Malonsäure, wird den Sachverhalt sofort klar machen:

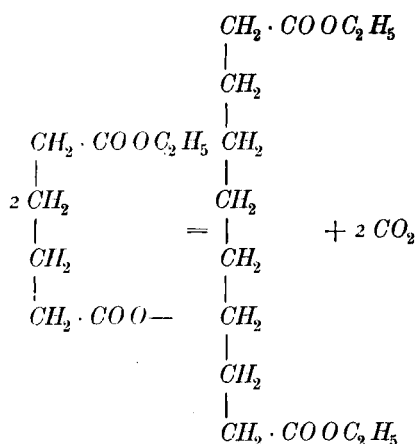


Der Essigsäurerest liefert also Dimethyl = Äthan, der carboxylierte Essigsäurerest dicarboxyliertes Dimethyl = dicarboxyliertes Äthan = Bernsteinsäure in Form des neutralen Esters. Da neutrale Ester keine Elektrolyte sind, also der weiteren Einwirkung des Stromes nicht unterliegen, so ist trotz einiger Nebenreaktionen, auf die wir hier nicht weiter eingehen können, die Ausbeute an synthetischem Bernsteinsäureester aus Maloesäureestersalz befriedigend. Das Verfahren ist einer Verallgemeinerung nach verschiedenen Richtungen fähig, und wir wollen uns die einfachste vorführen, die synthetische Darstellung komplizierter Säuren der Bernsteinsäurereihe.

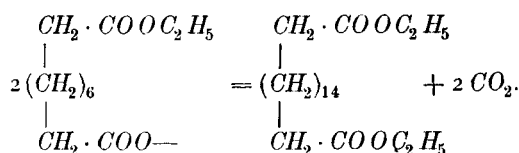
Elektrolysieren wir eine Lösung des Estersalzes der Bernsteinsäure, so erhalten wir an der Anode die Umsetzung:



wir gelangen von der Bernsteinsäure zur Adipinsäure in Gestalt ihres neutralen Esters. Stellen wir uns nunmehr das Estersalz der Adipinsäure dar und elektrolysieren es, so tritt an der Anode der neutrale Ester der Sebacinsäure auf:



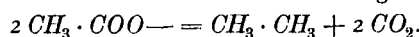
und schliesslich durch Elektrolyse des Estersalzes der Sebacinsäure die *n*-Dekahexandikarbooesäure als neutraler Ester:



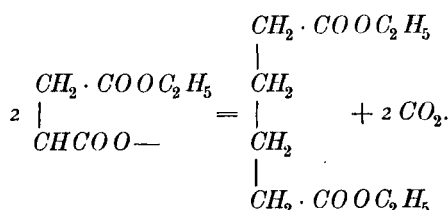
Man gelangt also durch elektrolytische Synthese in diesem Falle sehr rasch von einfachen zu sehr komplizierten Kohlenstoffverbindungen, man baut aus einer der einfachsten zweibasischen Säuren, der Malonsäure eine Reihe von hochmolekularen Vertretern dieser Körperklasse auf, indem man schrittweise von der Malonsäure zur Bernsteinsäure, zur Adipinsäure, zur Sebacinsäure, endlich zur Dekahexandikarbooesäure aufsteigt auf einem Wege, der einen Einblick in den Bau der Moleküle gestattet, so dass diese hochmolekularen Säuren in ihrer Struktur als bekannt gelten können. Solche Verfahren sind theoretisch wertvoll; denn unsere Anschauungen über den Bau der Moleküle chemischer Verbindungen sind keineswegs streng bewiesen, sondern hypothetisch; sie gründen sich auf Wahrscheinlichkeitsbeweise und müssen als Annäherungen an die Wahrheit betrachtet werden, gerade wie der symbolische Ausdruck des Aufbaues der Moleküle, die Strukturformeln. Eine auf Wahrscheinlichkeitsbeweise beruhende Anschauung wird aber um so sicherer, je grösser die Anzahl der Wahrscheinlichkeitsbeweise, der dafür sprechenden Thatsachen wird, und je verschiedenartiger die chemischen Umsetzungen sind, aus denen die Schlüsse gezogen werden, desto bindender sind sie, desto besser gestützt erscheint die Hypothese. Ist das benutzte synthetische Verfahren solcher Verallgemeinerung fähig, dass man nicht nur bereits bekannte Verbindungen darstellen kann, sondern auch noch dar-

über hinaus zu bisher unbekannten gelangt, so wird selbstverständlich dadurch sein Wert beträchtlich erhöht; denn jede derartige, durch Synthese gewonnene und nunmehr wohlbekannte Verbindung ist zu vergleichen mit einer weiter aufgestellten Laterne an einer ins Dunkle hinausführenden Strasse, mit einer in fremdem, unkultiviertem Lande neu gegründeten Station, welche für die weitere Erforschung des umliegenden Gebietes als fester Stützpunkt dient.

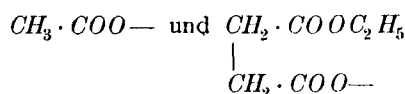
v. Miller und seine Schüler haben 1895 mit Erfolg die Methode von Kolbe und von Crum Brown und Walker kombiniert, indem sie ein Gemisch eines Fettsäuresalzes und eines Estersalzes einer zweibasischen Säure der Elektrolyse unterwarfen. Beispielsweise liefert essigsäures Kalium an der Anode den Essigsäurerest, welcher früheren Darlegungen zufolge sich umsetzt nach der Gleichung:



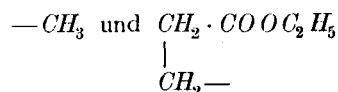
Entsprechend reagieren die aus dem Estersalze der Bernsteinsäure entstehenden Reste:



Fliesst nun der Strom durch ein Gemisch der beiden Salze, kommen also gleichzeitig an der Anode die Reste

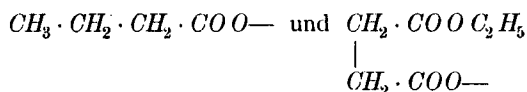


zur Abscheidung, so ist offenbar Gelegenheit gegeben, dass die Bruchstücke dieser Reste

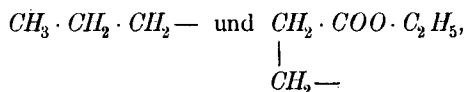


nicht nur unter ihresgleichen reagieren und sich zu Äthan bzw. Adipinsäureester zusammenlagern, sondern es kann auch der eine mit dem andern zusammentreten und man erhält  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , den Ester der gewöhnlichen Bittersäure. Rein mathematisch aufgefasst werden alle 3 Fälle gleich oft eintreten, d. h. man wird äquivalente Mengen von Äthan, Adipinsäureester und Buttersäureester erhalten. Thatsächlich ist aber meist die Entstehung eines Produktes vorzugsweise begünstigt und so bildet sich beispielsweise aus dem Gemische von Buttersäuresalz und Bernsteinsäureestersalz

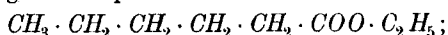
hauptsächlich das aus zwei ungleichen Bruchstücken sich aufbauende Produkt, der Capronsäureester, während die übrigen Substanzen zurücktreten; aus den Resten



entstehen die Bruchstücke

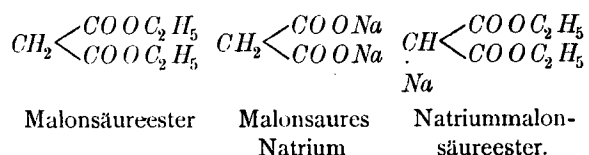


welche vorwiegend nicht mit ihresgleichen sich verknüpfen, sondern das eine mit dem andern unter Bildung von Capronsäureester

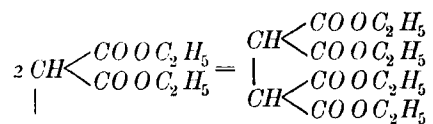


die Elektrosynthese eignet sich also in diesem Falle als Darstellungsmethode.

Einer anderen elektrolitischen Synthese sei noch mit wenig Worten gedacht. Manche Ester von Säuren bilden mit Natrium salzartige, in Wasser lösliche Verbindungen, welche das Natriummetall nicht an Sauerstoff gebunden enthalten, wie das bei den gewöhnlichen Salzen zutrifft, sondern an Kohlenstoff, welche also zur Klasse der metallorganischen Verbindungen gehören:



Derartige metallorganische Verbindungen sind Elektrolyte mit den Ionen Natrium und Esterrest und es leuchtet ein, dass bei ihrer Elektrolyse synthetische Vorgänge zu erwarten sind. Die Versuche, welche Mulliken 1894 und Weems 1895 veröffentlicht haben, bestätigen dies; so entsteht bei der Elektrolyse von Natriummalonsäureester Äthantetracarbonsäureester:



Von ganz anderer Seite her ist die organische Chemie durch die Elektrochemie um ein wichtiges Hilfsmittel bereichert worden, nämlich durch die systematischen Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Säure und ähnlicher Körper. Es sind dabei vornehmlich durch die Untersuchungen von Ostwald und seinen Schülern Gesetzmässigkeiten aufgefunden worden, welche Schlüsse auf die Struktur der betreffenden Substanzen gestatten und auch

ermöglichen, die Basicität von Säuren zu erkennen. Für solche Zwecke reichen ja in vielen Fällen die bekannten chemischen Verfahren für sich allein oder in Verbindung mit schon lange geübten physikalischen Methoden aus; recht oft aber trifft dies nicht zu und der Chemiker ist sehr froh um jedes neue Hilfsmittel, welches ihm als Leuchte dienen kann. Hier haben nun die Gesetzmässigkeiten, welchem die elektrolitische Leitfähigkeit gehorcht, schon sehr schätzenswerte Dienste geleistet und werden es weiterhin thun. Leider eignet sich eine nähere Darlegung dieses Gegenstandes nicht für den engen Rahmen dieses Vortrages.

Jedenfalls geht aus dem Bisherigen hervor, dass schon heute die Elektrochemie organischer Verbindungen für die wissenschaftliche organische Chemie eine solche Bedeutung hat, dass sie nicht mehr als etwas Nebensächliches betrachtet werden kann, was der reine Chemiker getrost einigen Spezialisten überlässt und nicht weiter beachtet. Anders liegt bis jetzt die Sache für die technische Chemie der Kohlenstoffverbindungen; keine elektrolitische Darstellungsmethode hat bis jetzt technische Bedeutung erlangt und es ist vorläufig auch keine Aussicht dazu vorhanden. Soweit es sich also um die Elektrolyse organischer Substanzen handelt, hat der technische Chemiker nur dasjenige Interesse daran, welches er für jeden beliebigen Fortschritt der wissenschaftlichen Chemie hat und haben muss, da Wissenschaft und Technik wohl bei keinem anderen Fache so nahe Beziehung haben wie bei der Chemie.

Dem gegenüber hat eine Art sekundärer Verwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie für die Technik nicht minderes Interesse wie für die Wissenschaft; ich meine die elektrolitischen Reduktions- und Oxydationsprozesse.

Die an der Kathode entladenen Kationen können nämlich als Reduktionsmittel, die an der Anode entladenen Anionen als Oxydationsmittel dienen. Dies ist sofort zu ersehen, wenn man sich eine Reihe von Kationen bzw. Anionen anschreibt:

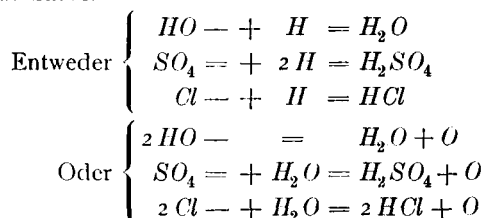
Kationen:  $\text{H}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Al}$  u. s. w., also Wasserstoff und sämtliche Metalle.

Anionen:  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  u. s. w., also Hydroxyl und sämtliche Säurereste.

An der Kathode treten Wasserstoff, Alkalimetall, Zink, Eisen u. s. w. im Entstehungszustande, folglich in einer Form auf, in welcher sie zu Reduktionswirkungen besonders befähigt sind, und wenn reduzierbare Substanzen in der die Kathode um-

spülenden Flüssigkeit gelöst sind, so unterliegen sie der Reduktion, einerlei, ob sie Elektrolyte sind oder nicht; denn die Reduktion ist ja eine rein chemische Wirkung der entladenen Kationen, keine primäre Wirkung des Stromes.

An der Anode treten Hydroxyl- und Säurereste auf, welche oxydierend wirken, entweder in der Weise, dass sie oxydierbaren Körpern direkt Wasserstoff entziehen unter Übergang in Wasser oder Säure, oder so, dass sie mit dem als Lösungsmittel vorhandenen Wasser reagieren unter Abspaltung von verfügbarem Sauerstoff und Umwandlung in Wasser bzw. Säure.



Handelt es sich um die Säurereste der Halogenwasserstoffsäuren, also einfaches Chlor, Brom, Jod, so kann natürlich Oxydation und Halogenisierung gleichzeitig eintreten.

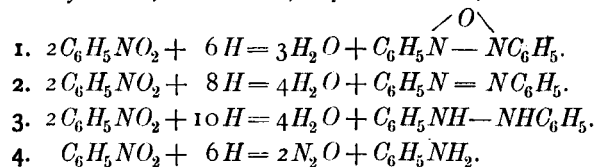
Allgemein gilt: Eintauchen einer Kathode wirkt wie Zusatz eines Reduktionsmittels, Eintauchen einer Anode wie Zusatz eines Oxydationsmittels; an Stelle einer abgewogenen Menge eines derartigen Reagens tritt eine gemessene Menge Strom. Verwendet man beispielsweise als Elektrolyten Natronlauge, so reduziert man mit Natrium in stark alkalischer Lösung; nimmt man eine Sodalösung, so hat man eine schwach alkalische, nimmt man essigsaures Natrium je nach Belieben eine schwach saure, schwach alkalische oder neutrale, nimmt man Schwefelsäure, eine stark saure Reduktionsflüssigkeit. Bedient man sich in einer Natriumionen enthaltenden Kathodenflüssigkeit einer Quecksilberkathode, so reduziert man mit Natriumamalgam und zwar je nach Bedarf in alkalischer, saurer oder neutraler Lösung.

In ganz der nämlichen Weise lassen sich die verschiedensten Versuchsbedingungen nach Wunsch herstellen bei der elektrolytischen Oxydation.

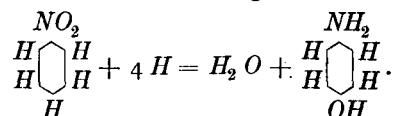
Obgleich die Versuche in den eben erläuterten Richtungen noch nicht besonders zahlreich sind und grossenteils erst aus den letzten Jahren stammen, so liegen doch schon viele interessante und zum Teil auch technisch wichtige Ergebnisse vor. Die frühesten Untersuchungen rühren von F. Goppelsroeder aus den Jahren 1874—1886 her und behandeln die Erzeugung und Bleichung von Farb-

stoffen auf elektrochemischem Wege; durch Oxydation von Anilinsulfat erhielt Goppelsroeder Anilinschwarz, von Rhodankalium Kanarin; wird ein Gewebe mit solchen Lösungen getränkt, über eine als Kathode dienende Bleiplatte gespannt und mit einem Blei- oder Platinstift als Anode darüber weggefahren, so zeichnen sich die Bahnen des Stiftes ab als im Stoff fixierte, nicht auswaschbare schwarze oder gelbe Linien. Man kann so leicht Schriftzüge oder Muster waschecht auf Geweben anbringen. Auch der umgekehrte Prozess ist ohne Schwierigkeit durchführbar; trinkt man etwa ein Stück türkischrot gefärbten Zeuges mit Kochsalzlösung, so lässt sich durch einen als Anode stromleitenden Platinstift an den Berührungsstellen das Rot weiss ätzen, man erhält weisse Muster auf rotem Grunde. Praktischer Gebrauch in grösserem Massstabe ist einstweilen von diesen Beobachtungen noch nicht gemacht worden.

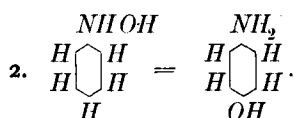
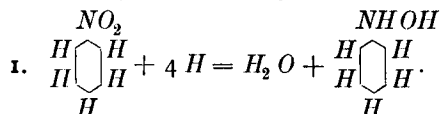
Wenden wir uns nun zur elektrochemischen Reduktion von Nitrokörpern. Die Reduktion verläuft je nach Art des Reduktionsmittels verschieden und so hat man durch Reduktion auf dem gewöhnlichen chemischen Wege aus dem Nitrobenzol folgende hauptsächlichsten Reduktionsprodukte gewonnen: Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Anilin.



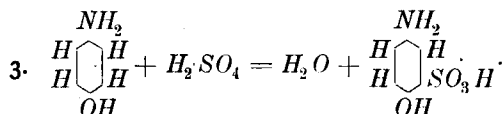
Alle diese Produkte sind auch auf elektrochemischem Wege, zum Teil in sehr guter Ausbeute erhalten worden. Nitrobenzol ist gar kein Elektrolyt, beteiligt sich also gar nicht an der Elektrolyse und wird rein sekundär durch die entladenen Kationen reduziert, wenn es in dem die Kathode umspülenden Elektrolyten gelöst zugegen ist. An theoretischem und praktischem Interesse werden diese Umsetzungen aber überboten durch Ergebnisse, welche fast gleichzeitig von Gattermann und von Clement und Noyes im Jahre 1893 aufgefunden wurden. Diese Chemiker erhielten bei der elektrolytischen Reduktion von in Schwefelsäure gelöstem Nitrobenzol p-Amidophenol bzw. Amidophenolsulfonsäure; ein unerwartetes und sehr wichtiges Resultat, eine Umsetzung, die bis dahin auf keinem anderen, rein chemischen Wege zu erzielen war.



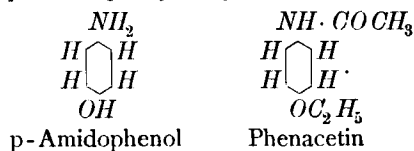
Gattermann gab auch gleich die richtige Erklärung für die merkwürdige Reaktion; zuerst entsteht als Reduktionsprodukt Phenylhydroxylamin, welches dann unter dem Einflusse der Schwefelsäure sich umlagert in Amidophenol:



Die Beobachtung von Noyes und Clement unterscheidet sich von der Gattermann's nur dadurch, dass infolge etwas anderer Versuchsbedingungen die Reaktion nicht bei der Phase 2 stehen bleibt, sondern durch die Schwefelsäure noch Sulfonierung erfolgt:



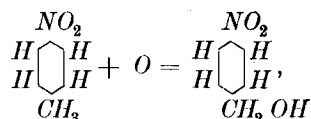
Die Ausdehnung dieser Untersuchungen auf eine lange Reihe anderer Nitrokörper hat den Erfolg gebracht, dass wir schon jetzt, 3 Jahre nach der Entdeckung, gut unterrichtet sind über die Gesetzmässigkeiten, denen diese Art elektrochemischer Reduktion unterliegt. Eine grosse Anzahl der so zu gewinnenden Substanzen besitzt grosses technisches Interesse. Es sei hier nur erinnert an das p-Amidophenol, welches in der Photographie unter dem Namen Rodinal als Entwickler dient gleichwie sein Methylderivat, das Monomethyl-p-Amidophenol unter der Bezeichnung Metol. Zugleich ist das p-Amidophenol die Muttersubstanz eines vielgebrauchten Arzneimittels, des Phenacetins, welches Acetyl-p-Amidophenyläthyläther ist:



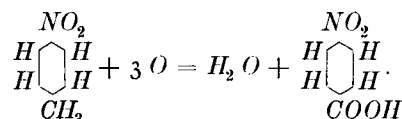
Auch zur direkten Gewinnung von Farbstoffen hat die elektrochemische Reduktion Anwendung gefunden, so zur Erzeugung des als schwarzer Beizenfarbstoff wichtigen Naphtazarins, eines Dioxynaphtochinons, welches aus schwefelsaurer Lösung von  $\alpha_1\alpha_4$ - und  $\alpha_1\alpha_3$ -Dinitronaphtalin an der Kathode entsteht.

Weniger untersucht als elektrische Reduktionsprozesse sind elektrolytische Oxydationsvorgänge,

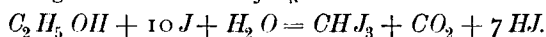
obgleich auch sie eine reiche Ausbeute an wissenschaftlich und technisch wichtigen Funden zu liefern versprechen. Natürlich erhält man hierbei zum Teil die nämlichen Produkte, welche auch mittels der üblichen chemischen Oxydationsmittel entstehen; zum Teil treten aber auch Substanzen auf, die man bisher durch Oxydation nicht erhalten konnte, beispielsweise durch elektrolytische Oxydation des p-Nitrotoluols der p-Nitrobenzylalkohol



während alle rein chemischen Oxydationsmittel zur p-Nitrobenzoesäure führen.



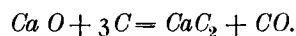
Früher ist schon erwähnt worden, dass Oxydation und Halogenisierung an der Anode gleichzeitig eintreten können, wenn Chlor, Brom und Jod die Anionen sind. Dieser Art von Umsetzung gehört die Bildung von Jodoform an, welches sehr rein und ausgiebig entsteht in einer mit Alkohol versetzten Lösung von Soda und Jodkalium:



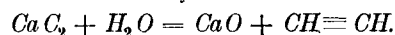
Auf diesem elektrochemischen Wege wird seit mehreren Jahren Jodoform fabrikmässig hergestellt, und dieses elektrochemische Produkt wird wegen seiner Reinheit besonders geschätzt.

Zum Schlusse mögen noch zwei nur auf elektrochemischem Wege technisch herstellbare Produkte kurz besprochen sein, welche zwar nicht der organischen Chemie angehören, aber doch für sie eine nicht zu unterschätzende Bedeutung besitzen, die sich noch beträchtlich steigern wird: das Calciumcarbid und das überschwefelsaure Ammonium.

Calciumcarbid bildet sich im elektrischen Ofen aus Kalk und Kohle:



Es zeichnet sich dadurch aus, dass es sich mit Wasser umsetzt in Acetylen und Kalk:

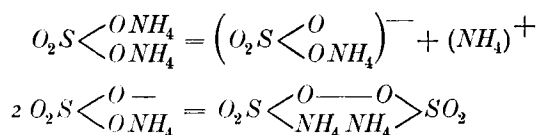


Die Frage nach der Wichtigkeit des Acetylens für die Beleuchtungstechnik, die damit verknüpften Vorteile und Gefahren berühren uns hier nicht; aber zweifellos wird die organische Chemie daraus Nutzen ziehen, dass ein so reaktionsfähiger Kohlenwasserstoff wie das Acetylen, dank der fabrikmässi-

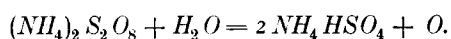


gen Gewinnung des Calciumcarbids, ihr weit bequemer und ausgiebiger zur Verfügung steht als früher.

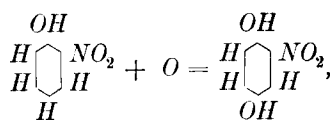
Das überschwefelsaure Ammonium, welches bei der Elektrolyse von schwefelsaurem Ammonium an der Anode entsteht:



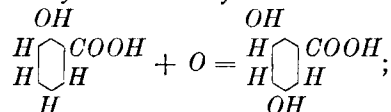
ist ein weiterer Vertreter der schon zahlreich vorhandenen Oxydationsmittel, da es in Gegenwart von Wasser sich leicht umsetzt in saures schwefelsaures Ammonium und Sauerstoff:



Man könnte nun glauben, es sei ziemlich gleichgültig, ob die grosse Zahl der bereits bekannten Oxydationsmittel noch um ein weiteres vermehrt werde oder nicht; das wäre jedoch unberechtigt. Jedes Oxydationsmittel hat besondere Eigentümlichkeiten, die es für gewisse Zwecke besonders geeignet machen und es befähigen, in bestimmten Fällen Wirkungen hervorzubringen, die mit keinem andern Oxydationsmittel zu erreichen sind; jedes neue Oxydationsmittel bedeutet also eine wertvolle Bereicherung unseres Reagentienschatzes. Für die Richtigkeit dieser Behauptung hat das überschwefelsaure Ammonium schon den Beweis geliefert. Man kann mit seiner Hilfe den Benzolkern unmittelbar hydroxylieren in Fällen, wo kein anderes Oxydationsmittel dies vermag; so gelangt man von *o*-Nitrophenol direkt zum Nitrohydrochinon



von der Salicylsäure zur Hydrochinoncarbonsäure



auch die Überführung von Anthrachinon zu Alizarin, von Alizarin zu Alizarinbordeaux und Alizarincyanin gelingt, Reaktionen, welche teilweise schon technische Verwendung gefunden haben.

Überblicken wir schliesslich den Anteil der Elektrochemie an dem Gesamtgebiete der organischen Chemie, so ist er weder vom rein wissenschaftlichen noch vom technischen Standpunkte aus imponierend gross; aber vielversprechende Anfänge sind allerwärts reichlich vorhanden. Man muss berücksichtigen, dass erst wenige Jahre vergangen sind, seit die Elektrochemie nach langer Ruhepause einen neuen Aufschwung genommen hat; die deutsche elektrochemische Gesellschaft und ihre Zeitschrift, der Mittelpunkt der wissenschaftlichen und technischen Arbeiter auf elektrochemischem Gebiete, steht erst in jugendlichem Alter von 3 Jahren. In kurzer Zeit ist Ansehnliches geleistet worden und wird weiterhin geleistet werden, wenn Wissenschaft und Technik sich gegenseitig unterstützen und ergänzen, wie dies glücklicherweise in unserem Vaterlande in hervorragendem Masse zutrifft. Der wissenschaftliche Arbeiter fragt bei seinen Forschungen nicht, ob sie unmittelbaren Nutzen gewähren, in der sicheren Überzeugung, dass früher oder später, mittelbar oder unmittelbar ihr Wert auch für das praktische Leben zur Geltung kommt; der Techniker unterstützt den Forscher durch Material, Methoden und Apparate, durch Fragen, Probleme und ähnliche Anregungen und bezweifelt nicht, dass die Wissenschaft ihrer Zeit diese Förderung reichlich vergilt. Möge dieser Zustand immer so bleiben!

## ÜBER ELEKTROCHEMISCHE EINFÜHRUNG VON HYDROXYL-GRUPPEN IN DAS AZOBENZOL.

Von Dr. Johann Heilpern.

**D**er Gedanke liegt nahe, durch den elektrischen Strom in das Azobenzol, wie dies in ähnlicher Weise z. B. beim Benzol geschehen ist, Hydroxylgruppen einzuführen. Wie die nachfolgenden Untersuchungen, die ich mit thätiger Mithilfe von Herrn Christian Deichler, stud. phil., unternommen habe, zeigen, ist dies, und zwar in genügender Ausbeute, gelungen.

Es gelang vor der Hand nur ein Tetraoxylazobenzol darzustellen; Verbindungen mit weniger Hydroxylgruppen konnten nicht erhalten werden, da ich bei geänderten Versuchsbedingungen, d. h. geringerer Stromstärke und kürzerer Dauer der Elektrolyse, Körper erhielt, die nach dem Analysenergebnis Gemische von Tri- und Tetraoxylazobenzolen zu sein scheinen.