

ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON PHENYL- β -HYDROXYLAMIN.

Von Dr. F. Haber.

(Aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Ergänze die Mitteilungen, welche ich kürzlich in dieser Zeitschrift¹⁾ über elektrolytische Bildung von Phenyl- β -Hydroxylamin gemacht habe, heute durch die Angabe einer bequemerer Arbeitsweise und eines Weges, auf welchem das Phenyl- β -Hydroxylamin aus dem Elektrolyten in Substanz isolierbar ist.

Den benutzten Apparat zeigt Fig. 38. Die Kathode *BB* ist ein wasserdurchflossenes Spiralarohr aus dünnem Platin (Rohrumfang 10 mm), dessen vom Elektrolyten bespülte Fläche 50 qcm betrug²⁾. Sie umschloss eine Thonzelle, in welcher das wasserdurchströmte Glasrohr *A* als Kühler angeordnet war. Als Anode diente ein Platinblech in der Thonzelle. (Die Zeichnung zeigt nur den Platindraht, durch welchen dem Blech Strom zugeführt wird.) Die Platinspirale erhielt ihre Stromzufuhr durch die an die Schlauchansatzstücke gelöteten Kupferdrähte *CC*. Das die Spirale *BB* und den Glaskühler *A*, welche durch einen Kautschukschlauch verbunden waren, in der Pfeilrichtung durchströmende Wasser wurde zuvor fast auf 0 Grad vorgekühlt. Der ganze Apparat wurde in Kochsalz-Eis-mischung eingebettet. Die Anodenlösung war verdünnte Schwefelsäure, die Kathodenlösung, wie früher angegeben, eine mit Wasser auf 850 ccm verdünnte Lösung von 20 g Nitrobenzol in 430 ccm Eisessig. Für jeden Versuch wurden 300 ccm dieser Mischung verwendet. Die Thonzelle blieb vor dem Versuch, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, eine Zeit lang stehen. Die erforderliche Badspannung ist dann von Haus aus nicht übermäßig hoch und hält sich konstant. Wenn hingegen die Poren der Thon-

zelle mit der schlecht leitenden Kathodenlösung gefüllt sind, bedarf man anfänglich sehr hoher Spannung am Bade. Diese geht dann während des Versuches durch Eindiffundieren der Schwefelsäure in die Porenkanäle der Zelle langsam herab. Zur Erhaltung gleichmäßig niedriger Temperatur im Kathodenraum wurde die Lösung während der Versuche dort durch einen kräftigen Wasserstoffstrom durchgerührt. Ich benutzte 4 Ampère Stromstärke. Die Badspannung

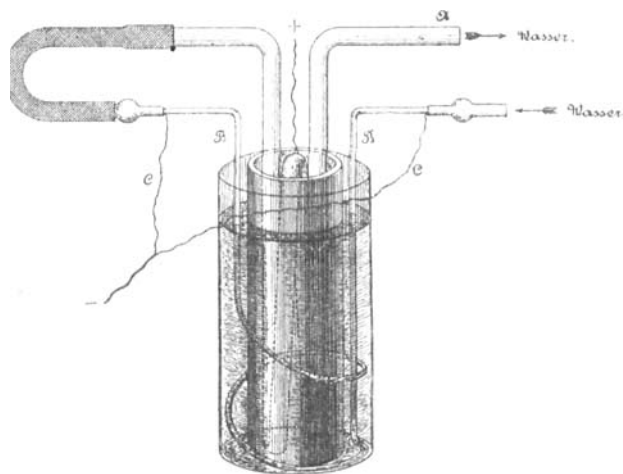


Fig. 38.

hängt von der Temperatur und vom Widerstand der Thonzelle ab, sie betrug meist nahe an 20 Volt. Aufgewandt wurden bei mehreren Versuchen je rund 10 Ampèrestunden. Die Temperatur im Kathodenraum stieg nie über 20 Grad, war meist 14 bis 19 Grad. Die gelb gefärbte Kathodenlösung wurde nach Stromunterbrechung im Scheidetrichter mit Wasser und Aether versetzt, die ätherische Schicht abgehoben, nochmals mit Wasser gewaschen und von den letzten gelösten Anteilen Säure durch Schütteln mit einer Aufschwemmung von gebrannter Magnesia in Eiswasser befreit. Der so entsäuerte, dann mit Chlorcalcium getrocknete Aether hinterliess beim Abdunsten ein Oel, welches mit niedrig siedendem Petroläther versetzt wurde. Der Petroläther nimmt Nitro-

1) Diese Zeitschr. 1898, S. 513.

2) Da eine solche kühlbare Elektrode gelegentlich auch anderen Fachgenossen erwünscht sein mag, so merke ich an, dass sie in einer Länge von 60 cm mit angelöteten Schlauchansatzstücken, nahtlos, mit einem Platingewicht von 11 1/2 g für 33 Mark von W. C. Heraeus in Hanau gefertigt wurde.

benzol und Azooxybenzol auf, während sich Phenyl- β -Hydroxylamin sofort in den charakteristischen feinen Nadeln abscheidet. Durch Lösen in Benzol und erneute Fällung mit Petroläther wird es von kleinen Mengen noch anhaftender Verunreinigungen in üblicher Weise befreit. Die Ausbeute betrug bei der geschilderten, jedenfalls noch verbesserungsfähigen Aufarbeitung des Elektrolyten bei den einzelnen Versuchen je 0,5 bis 0,9 g.

Um zu erweisen, dass die geschilderte Reduktionsweise auch bei analogen Nitrokörpern zu dem Hydroxylaminderivat führte, habe ich

das Nitrobenzol in der Kathodenlösung durch o-Nitrotoluol ersetzt. Da das von Bamberger¹⁾ dargestellte o-Tolylhydroxylamin ölig und deshalb in kleinen Mengen schlechter rein zu isolieren ist, versetzte ich die gesamte Kathodenlösung nach Unterbrechung des Stromes (Elektrolyse genau nach den vorstehend gemachten Angaben) mit Bichromat und Schwefelsäure und blies Wasserdampf ein. Es gingen reichliche Mengen grüner Tropfen von o-Nitrosotoluol über. Der Elektrolyt enthielt also o-Tolylhydroxylamin in erheblicher Menge.

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 28, S. 248.



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber osmotischen Druck und elektroytische Dissociation. Isid. Traube, Berl. Ber. 31, 154—159 (1898). Eine kurze Zusammenfassung der diese Zeitschrift, S. 414, referierten Arbeit des Verf. Daran schließt sich eine **Erwiderung an Herrn Jahn**, ib. S. 160—162. Verf. hält an seiner Associationstheorie fest und erklärt sämtliche von Jahn (s. diese Zeitschr., S. 414) erhobenen thermodynamischen Einwände für unzutreffend; er führt als Beweis für die Richtigkeit seiner und Poyntings Anschauungen den Umstand an, dass sie mit der von Van der Waals aufgestellten Beziehung, „dass der Attraktionsradius dem Abstände der Centra der Moleküle beim Stoss gleichzusetzen ist, und dass die Anziehung sich besonders bei der Berührung geltend macht“, nicht im Widerspruch stehen. Jahn hat Verf. gebeten, die von ihm angekündigte Entwicklung der Rudolphischen Formel auf Grund seiner Associationstheorie doch nicht mehr der wissenschaftlichen Welt vorzuenthalten, worauf Verf. nur mit der Redewendung zu antworten weiss: „Den Beweis für die Formel von Rudolphi-van't Hoff werde ich dann erbringen, wenn Herr Jahn mir den Beweis für die Anwendbarkeit der (analogen) Formel von Ostwald auf Lösungen starker Elektrolyte erbracht haben wird“ (sic!!).

H. D.

Ueber die Zersetzung einiger Stoffe unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen. A. v. Hemptinne. Zeitschr. phys. Chem. 25, 284—299 (1898). Verf. setzte gasförmige organische Substanzen (Alkohole u. s. w.)

dem Einfluss der Schwingungen aus und bestimmte maassanalytisch die Produkte. Dieselben waren z. B. nach zweistündiger Einwirkung schwacher elektrischer Oscillationen bei Methylalkohol unter 15 mm Druck: Unzerlegter Alkohol 2%, CO_2 4,2%, CO 30,4%, H 30,5%, CH_4 und einige andere Kohlenwasserstoffe 32,9%. Ähnliches Resultat ergaben 10 Minuten lang einwirkende stärkere Schwingungen. Aethylalkohol ergab dasselbe, jedoch C_2H_6 und CH_4 statt nur Methan, und verliefen die Reaktionen bei den anderen Alkoholen analog. Verf. meint, dass die Moleküle zunächst in Kohlenwasserstoff und Sauerstoff zerfallen nach der Formel $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{O}$, und der frei gewordene Sauerstoff auf das Methan wirkt. Je höher molekular die Alkohole werden, desto weniger CO_2 wird gebildet. Ferner wurden untersucht Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acetaldehyd, Paraldehyd, Methylacetat und Aethylformiat. Letztere beiden Isomere zerfielen in gleicher Weise. Verf. schliesst aus den Versuchen, dass die chemische Konstitutionsformel keinen unzweideutigen Aufschluss über die Art giebt, wo sich die stärksten — im mechanischen Sinn — Anziehungskräfte in der Molekel betheiligen. — Auch flüssige und feste Körper zersetzten sich unter dem Einfluss der elektrischen Schwingungen.

H. D.

Ueber das Leitungsvermögen der Mineralien für Elektrizität. F. Beijerinck, Jahrb. d. Mineralogie 1897/98, XI. Beilage-Band. S. 403—474. Die Wichtigkeit der physikalischen Methoden für die Mineraldiagnose hat auf manchen Gebieten sehr eingehende Untersuchungen veranlasst, während andere ganz