

9961

I
9961

Versuche

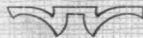
über die

Elektrolyse mit Wechselströmen und ihre Anwendung zur Herstellung chemischer Produkte.

Von der Technischen Hochschule zu Darmstadt
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Paul Burger.

Referent: Prof. Dr. Otto Dieffenbach.
Korreferent: Geh. Hofrat Prof. Dr. Wilhelm Staedel.



Saarbrücken.
Druck von Gebrüder Hofer.
1906.

I
9961

Versuche

über die

Elektrolyse mit Wechselströmen und ihre Anwendung zur Herstellung chemischer Produkte.

Von der Technischen Hochschule zu Darmstadt
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Paul Burger.

Referent: Prof. Dr. Otto Dieffenbach.
Korreferent: Geh. Hofrat Prof. Dr. Wilhelm Staedel.



Saarbrücken.
Druck von Gebrüder Hofer.
1906.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite.
I. Bisherige Arbeiten über die Elektrolyse mit Wechselströmen .	5
II. Versuche über das Verhalten von Platinelektroden bei der Elektrolyse mit Wechselströmen	8
1. Konstruktion des Stromerzeugers	8
2. Wärmemessungen an den Elektroden	12
3. Auflösung und Zerfall der Platinelektroden	13
4. Versuch einer Erklärung des Zerfalles der Elektroden . .	26
III. Versuche zur Darstellung chemischer Präparate mit Wechselströmen	28
1. Herstellung von Bleisulfat, Chorat usw.	28
2. Reduktion aromatischer Nitrokörper	29
a) Darstellung von Nitrosobenzol in alkalischer Suspension	32
b) Gewinnung anderer Nitrosokörper in alkalischer Suspension	36
c) Darstellung des Nitrosobenzols in alkalisch-alkoholischer Lösung	36
d) Darstellung des Nitrosobenzols in alkoholisch-saurer Lösung	39
e) Andere in alkoholischer Lösung dargestellte Nitrosokörper	39
3. Versuch einer Erklärung der Nitrosobildung	40
IV. Zusammenstellung der Literatur über die Elektrolyse mit Wechselströmen	42



I.

Bisherige Arbeiten über die Elektrolyse mit Wechselströmen.

Die Literatur über die Wechselstromelektrolyse ist ausserordentlich reichhaltig und geht bis in die dreissiger Jahre des vorigen Jahrhunderts zurück, wo der Genfer Physiker De la Rive¹⁾ zum ersten Male die Wechselströme einer magnetischen Maschine auf Leiter zweiter Klasse einwirken liess.

Er fand, dass sämtliche Elektroden, selbst solche aus Platin, Palladium oder Gold, auch in Elektrolyten, die bei Gleichstrom keinen zerstörenden Einfluss auf diese Metalle ausüben, in feines Pulver verwandelt werden, das sich auf den Elektroden festsetzt.

Ferner wies er darauf hin, dass nur dann sichtbare Elektrolyse (Gasentwicklung, Metallabscheidung usw.) eintritt, wenn man bei gegebener Wechselzahl eine Mindeststromdichte und bei gegebener Stromdichte eine Höchstwechselzahl einhält. Mindeststromdichte und Höchstwechselzahl ändern sich mit dem Elektrodenmaterial, dem Elektrolyten, der Konzentration und Temperatur.

Ein Streit mit Lenz²⁾ veranlasste ihn, gewöhnlichen Batteriestrom durch einen Kommutator in Wechselstrom zu verwandeln. Er wiederholte und erweiterte seine Versuche mit dieser Stromart und gelangte zu denselben Ergebnissen.

Damit hat also schon De la Rive gezeigt, dass es für die Erscheinungen bei der Wechselstromelektrolyse völlig gleichgültig ist, ob sich mit der Richtung des Stromes auch Stromstärke und Spannung ändern, ob man also mit sinoidal verlaufenden Strömen moderner Wechselstromgeneratoren arbeitet, oder ob man sich kommutierten Gleichstromes be-

¹⁾ Compt. rend. Nr. 4, Jahrg. 1837.

²⁾ Poggend. Annalen Nr. 48, Jahrg. 1839.

dient. Während De la Rive, soweit bekannt, nur anorganische Elektrolyte der Einwirkung alternierender Ströme aussetzte, untersuchte Drechsel,¹⁾ von physiologischen Erwägungen ausgehend, hauptsächlich organische Körper. So gewann er aus karbaminsaurem Ammonium Harnstoff, und es gelang ihm, eine Reihe organischer Verbindungen zu erzeugen, die mit Gleichstrom unter denselben Bedingungen nicht zu erhalten sind. Er ist auch der erste gewesen, der auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht hat, den Wechselstrom zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten zu verwenden.

Solche Messungen sind dann in neuester Zeit von Le Blanc und Schick²⁾ ausgeführt worden.

Ferner wären zu erwähnen die Untersuchungen Kohlrausch's über Polarisation,³⁾ die Anwendung assymetrischer Wechselströme zur Metallabscheidung durch Roesing⁴⁾ und die Arbeiten von Margules,⁵⁾ der zuerst darauf hinwies, dass der Wechselstrom die Elektroden nicht nur zerpulvere, sondern auch in Lösung bringe.

Der Italiener Mengarini⁶⁾ hat in einer sehr gründlichen Arbeit unter anderem nachgewiesen, dass es schon genügt, eine Elektrode in raschem Wechsel zu polarisieren und zu entpolarisieren, um dieselben Erscheinungen wie mit Wechselstrom hervorzurufen.

Zu diesem Zwecke verwandte er einen maschinell betriebenen Kommutator, der während einer halben Umdrehung das Zersetzungsgefäß an die Stromquelle anlegte, während der anderen die Zelle kurz schloss. Es ist dies die Schaltungsweise, die weiter unten mit Gleichstrom-Kurzschlusschaltung bezeichnet wurde.

Auf den hier ihrem Hauptinhalt nach angeführten Untersuchungen bauen eine grosse Reihe weiterer Arbeiten über die Wechselstromelektrolyse auf. Sie beschäftigen sich damit,

¹⁾ Kolbe's Journal f. prakt. Chem. Neue Folge. Jahrg. 1879—1886

²⁾ Zeitschrift f. Elektroch. 1903, S. 636—641.

³⁾ Poggend. Annalen Nr. 148 und 137.

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektroch. 2. Jahrg., S. 550—552.

⁵⁾ Wied. Annal. 65, S. 629 ff. und 66, S. 540 ff.

⁶⁾ Atti d. R. Accad. d. Lincei Roma. Vol. VI. 1889.

Erklärungen für die Erscheinungen zu geben, die der Wechselstrom beim Passieren von Leitern zweiter Klasse hervorruft, oder mit der Anwendung dieser Stromart zur Herstellung chemischer Produkte.

Es würde zu weit führen, alle diese Abhandlungen einzeln zu besprechen. Sie sind deshalb am Schluss dieser Arbeit in einem besonderen Literaturverzeichnis zusammengestellt.

Auch im hiesigen elektrochemischen Laboratorium wurden vor Jahren auf Anregung des Herrn Professor Dieffenbach durch Herrn Iwanow-Kwaternikow Versuche über das Verhalten des Wechselstromes gegenüber Leitern zweiter Klasse angestellt, die jedoch nicht veröffentlicht wurden. Der Strom wurde von einer gewöhnlichen Wechselstrommaschine geliefert und auf niedere Spannung transformiert.

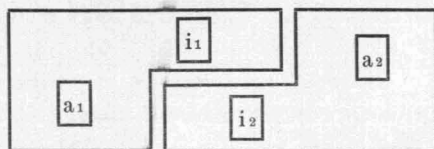
An diese Untersuchungen knüpft vorliegende Arbeit an. Ihr Zweck war, eine Erklärung für die Zerstörung der Elektroden zu finden und zu untersuchen, inwieweit sich Wechselstrom zur Herstellung chemischer Produkte eignet.

II. Versuche über das Verhalten von Platinelektroden bei der Elektrolyse mit Wechselströmen.

1. Konstruktion des Stromerzeugers.

Mit Rücksicht auf die bequemere Handhabung und die grössere Verwendungsfähigkeit benutzte ich statt einer Wechselstromdynamo einen maschinell betriebenen Gleichstrom-Wechselstrom-Kommutator folgender Konstruktion:

Auf einer Hartgummiwalze von 6 cm \varnothing war ein Zylinder aus dickem Kupferblech aufgelegt, der, abgewickelt gezeichnet, in unten skizzierter Weise in zwei durch einen Luftspalt von einander isolierte Segmente geteilt war. (Figur 1.)

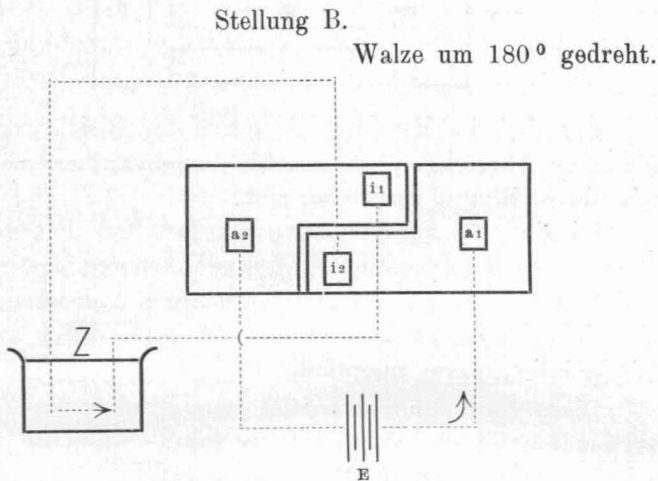
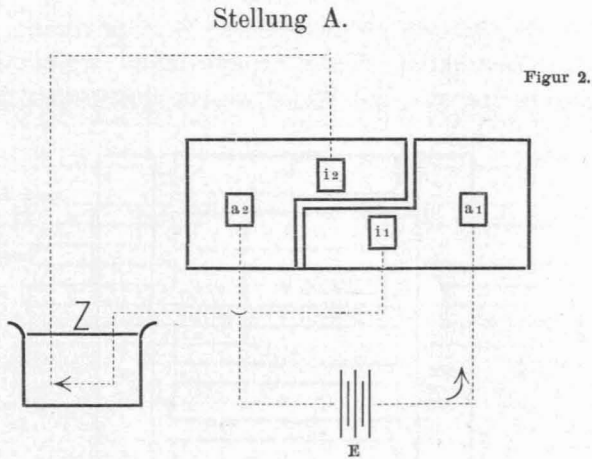


Figur 1.

Auf diesem Zylinder schleiften vier, an Stellringen um den Zylindermantel drehbare Kohlenbürsten, von denen die beiden äusseren a_1 und a_2 den Gleichstrom zuführten, während die beiden inneren i_1 und i_2 den Wechselstrom abnahmen. Durch die Längsachse des Zylinders ging eine Welle, die auf dem einen Ende eine Stufenscheibe, auf dem anderen einen Tourenzähler trug. Ein kleiner, an die Lichtleitung angeschlossener Motor setzte die auf zwei Lagerböcken ruhende Kommutatorwalze in Umdrehung.

Das Zustandekommen des Wechselstromes ergibt sich aus den folgenden beiden Skizzen. Diese Einrichtung gestattete

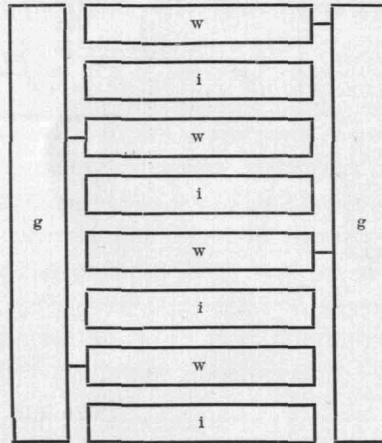
die Wechselzahl bis auf 3600 Wechsel in der Minute zu steigern. Selbstverständlich war die Wechselzahl nach unten hin unbegrenzt, da man die Walze auch mit der Hand bewegen konnte. (Figur 2.)



Für höhere Wechselzahlen kam eine Walze zur Verwendung, die bei jeder Umdrehung 11 Polwechsel ergab. Diese Walze lieferte im Maximum ca. 40 000 Wechsel in der Minute. Sie bestand aus einem Kollektor mit 44 Kupfer-

lamellen, die abwechselnd so mit zwei Messingschleifringen verbunden waren, dass zwischen zwei stromzuführenden Lamellen jedesmal eine Lamelle lag, die zur Verstärkung der Isolation diente, also mit keinem der Schleifringe verbunden war. Die Wechselstrombürsten bestanden zur Vermeidung von Kurzschlüssen aus Kupferdrahtgaze.

Die Konstruktion dieses Stromwenders ergibt sich aus folgender Skizze, die die Walze wieder abgewickelt darstellt. (Figur 3.)



Figur 3.

g, g sind die Messingringe, denen der Gleichstrom durch 2 Bürsten zugeführt wird, w, w die Lamellen, die wechselseitig mit diesen Ringen verbunden sind.

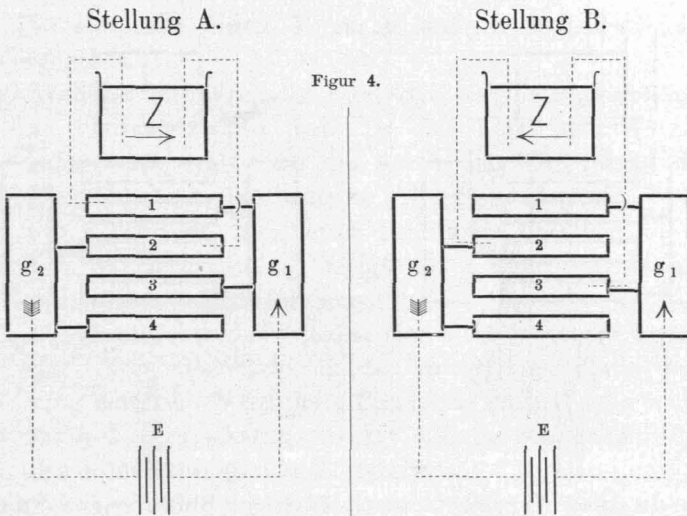
i, i sind die zur Erhöhung der Isolation dienenden Lamellen. Die frei gelassenen Stellen zwischen den Messingringen und Lamellen und zwischen den einzelnen Lamellen, die der Übersicht halber zu breit gezeichnet sind, denke man sich mit Isolationsmasse ausgefüllt.

Diese Einrichtung gestattet nun je nach der Zahl der verwandten Bürsten 3 Schaltungsweisen:

1. Mit 4 Bürsten: Wechselstromschaltung. Figur 4.
 2. „ 3 „ : Gleichstrom-Kurzschluss-Schaltung.
Figur 5.
 3. „ 2 „ : Schaltung für Gleichstromstösse. Fig. 6.
- Diese Schaltungen ergeben sich aus den Skizzen.

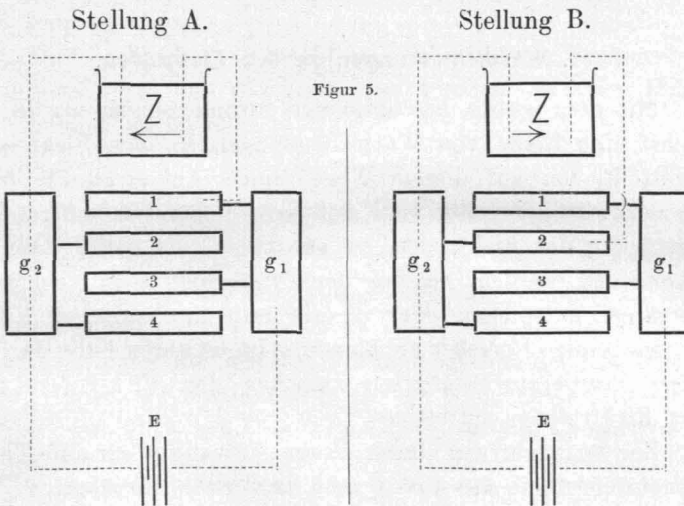
Schaltung I.

4 Bürsten. Abnahme von Wechselstrom an den mittleren Bürsten.



Schaltung II.

3 Bürsten. Gleichstrom-Kurzschluss.

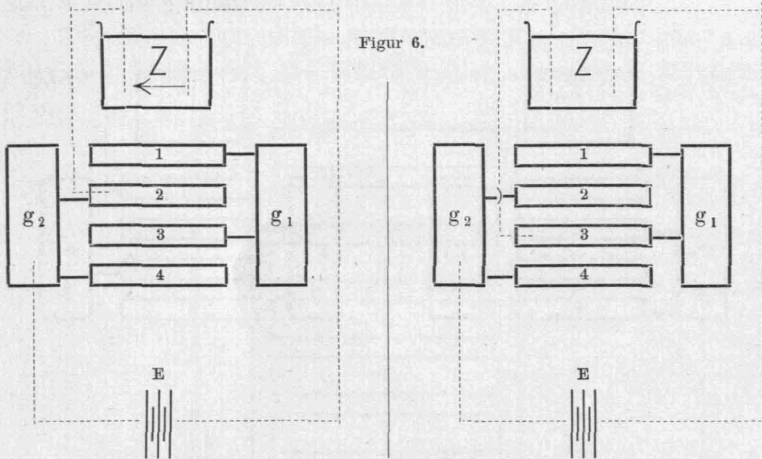


Schaltung III.

2 Bürsten. Abnahme von Gleichstromstößen.

Stellung A.

Stellung B.



In allen Versuchen waren zwischen Batterie und Stromwender eingeschaltet: Ein Gleichstromampèremeter und zwei Regulierungswiderstände. An die Zelle war ein Wechselstromvoltmeter angelegt. Als Ampèrestundenzähler diente ein Kupfervoltmeter.

2. Wärmemessungen an den Elektroden.

Mit dem soeben beschriebenen Stromerzeuger wurde zunächst eine Reihe von Wärmemessungen an den Elektroden angestellt, um auf diesem Wege einige Anhaltspunkte über die merkwürdige, selbst ohne sichtbare Elektrolyse auftretende Zerstörung der Elektroden zu gewinnen. Es sollte dadurch entschieden werden, ob bei der Zerstörung auch chemische Vorgänge mitspielen, oder ob sie rein mechanischer Natur sei, wie einige Forscher annehmen. Im letzteren Falle durften keine Temperaturdifferenzen zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten auftreten.

Zur Beantwortung dieser Frage verwandte ich eine Thermometerelektrode aus Platin und traf auch im übrigen die-

selben Versuchsbedingungen, wie sie Herr Moldenhauer¹⁾ in seiner im hiesigen Laboratorium ausgeführten Dissertation angeht. Als Elektrolyt diente Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

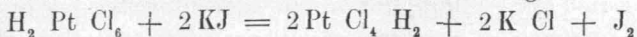
Die Resultate dieser Versuche sind in folgendem kurz wiedergegeben.

1. Auch bei der Wechselstromelektrolyse von Schwefelsäure an Platinelektroden findet an den Elektroden Wärmeentwicklung statt, die die durch den Widerstand des Elektrodenmaterials bedingte bei weitem übertrifft. Folglich müssen sich exotherme Reaktionen abspielen.
2. Die Wärmeentwicklung steigt mit der Stromdichte und der Konzentration der Säure.
3. Die Platinelektroden erleiden eine Auflockerung (Schwärzung ihrer Oberfläche durch feinverteiltes Platin) und zwar einerlei, ob sichtbare Elektolyse auftritt oder nicht.
4. Auch die Auflockerung wächst mit der Stromdichte und der Konzentration des Elektrolyten.
5. Bei einer bestimmten Wechselzahl zeigt sich erst oberhalb einer bestimmten Mindeststromdichte Gasentwicklung.
6. Die Auflockerung vergrößert die Elektrodenoberfläche und vermindert dadurch die Stromdichte. Infolgedessen werden Spannung, Temperaturerhöhung und Gasentwicklung geringer.
7. Diese Auflockerung macht es unmöglich, die Temperaturmessungen an Wechselstromelektroden exakten Rechnungen zu Grunde zu legen.

3. Auflösung und Zerfall der Platinelektroden.

In der nun folgenden Versuchsreihe wurde quantitativ festgestellt, unter welchen Bedingungen am wenigsten Platin in Lösung geht.

Es lag nahe, die gelösten Platinmengen an der Rotfärbung kolorimetrisch zu bestimmen nach der Gleichung.



¹⁾ Zeitschrift Elektrochemie 1905 S. 307—330.

Diese Reaktion weist in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure noch 0,0002 gr Platin in 165 ccm Flüssigkeit nach. Da sie aber in konzentrierter Schwefelsäure unbrauchbar wird, zog ich vor, das in Lösung gegangene Metall durch Wägung der Elektroden zu ermitteln.

Als Elektroden dienten Bleche aus reinem Platin, deren Oberfläche (auch die Kanten) so paraffiniert war, dass je 10 qcm freibleiben. Nach jedem Versuch wurde der Paraffinüberzug durch vorsichtiges Abschmelzen im Bunsenbrenner und Ausglühen im Gebläse entfernt, nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass sich das Gewicht der Elektroden durch diese Behandlung nicht änderte.

Die Genauigkeit des Verfahrens ergab sich aus der völligen Übereinstimmung mehrerer unter denselben Bedingungen angestellter Versuche.

Die folgende Versuchreihe wurde angestellt, um zu ermitteln, welchen Einfluss die Konzentration der Schwefelsäure bei verschiedener Wechselzahl, aber gleicher Stromdichte und Temperatur auf die Löslichkeit des Platins hat. Sie giebt also die Abhängigkeit von der Konzentration. Die Versuche begannen stets mit der höchsten Wechselzahl und endeten mit der niedrigsten. Auf diese Weise liess sich der Fehler, der durch die Auflockerung und die dadurch bedingte Vergrösserung der Elektrodenoberfläche hervorgerufen wird, möglichst verringern.

Aus den Versuchen geht zunächst hervor, dass die Menge des gelösten Platins bei gleichbleibender Stromdichte und abnehmender Wechselzahl so lange zunimmt, als keine Auflockerung der Elektroden stattfindet. Sobald aber die Elektroden sich mit Platinmohr überziehen, fällt die Menge des gelösten Platins rapid, ja es tritt der Fall ein, dass überhaupt keine Abnahme mehr erfolgt. Der Grund dafür ist die Verringerung der Stromdichte durch die vergrösserte Oberfläche, wie aus anderen Versuchen hervorgeht.

Aus den Versuchen erhellt ferner, dass sich in verdünnter Säure viel mehr Platin löst als in konzentrierter. Dies rührt daher, dass die konzentrierte Säure die Auflockerung begünstigt.

So hatte ein Versuch mit konz. Säure (1556 gr H_2SO_4 im Liter) schon bei 6000 Wechseln eine starke Schwärzung der Elektroden ergeben.

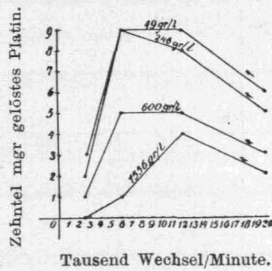
Nahm man unter denselben Bedingungen Säure von 600 gr/Liter, so trat keine Schwärzung ein und das Voltmeter zeigte während des ganzen Versuchs dieselbe Spannung. Dass nicht etwa die durch den vorigen Versuch vergrößerte Oberfläche die Ursache für das Ausbleiben der Auflockerung war, geht daraus hervor, dass dieselbe Erscheinung wieder eintrat, als ich die verdünntere Säure durch die konzentrierte ersetzte.

Versuche 1—4.

Auflösung von Platin in Schwefelsäure verschiedener Konzentration bei verschiedener Wechselzahl.

Die Temperatur betrug stets $16-18^\circ$, die Stromdichte 20 A/qdcm. Die Strommenge $\frac{1}{2}$ A St.

Figur 7.



H_2SO_4
Einfluss der Wechselzahl
und Konzentration.

Versuch 1.

H_2SO_4 von 49 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	0,6	Kein Gas.
12 000	0	0,9	Kein Gas.
6 000	1,2—1,15	0,9	Kein Gas.
2 500	2,45-2,15	0,3	Elektroden geschwärzt.
2 100	2,6—2,2	0,4	1' lang schwache Gasentwicklung Elektroden geschwärzt.

Versuch 2.

 $\text{H}_2 \text{S O}_4$ von 276 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	0,5	
12 000	0	0,8	
6 000	0,55	0,9	
2 500	1,55-1,20	0,2	Spannung sinkt bei gleichbl. Wechselzahl. Also Auflockerung. Kleine Gasblasen an den Rändern. Elektroden geschwärzt.
2 100	1,8--1,4	0,4	16' lang schwache Gasentwicklung. Sonst wie bei 2500 Wechseln.

Versuch 3.

 $\text{H}_2 \text{S O}_4$ von 600 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	0,3	
12 000	0	0,5	
6 000	0,50	0,5	
2 500	1,55—1,3	0,1	Elektroden schwarz gerändert.

Versuch 4.

 $\text{H}_2 \text{S O}_4$ von 1556 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0,1	0,2	
12 000	0,7	0,4	
6 000	2,1—1,4	0,1	Nach 2': 1,85 V, nach 3': 1,75 V. ; Elektroden schwarz gerändert. Kleine Gasblasen an den Rändern.
2 500	3,65—2,4	0,0	Gasen über die ganze Fläche 5' lang. Elektroden geschwärzt, besonders an den Rändern.

Versuch 5.

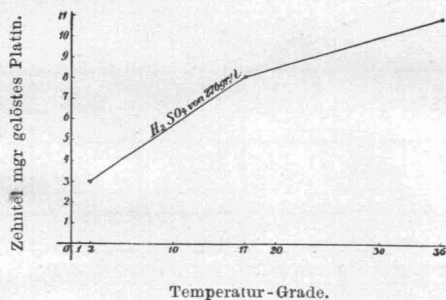
Einfluss der Stromdichte bei 12000 Wechseln in Schwefelsäure von 276 gr/Liter. $\frac{1}{2}$ A St.

Stromdichte pro qdem	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
10	0	0,5	
20	0	0,8	
40	0	0,7	Die Stromstärke steigt beständig, was auf Vergrößerung der Elektroden hindeutet.
80	0,25-0	0,2	2' lang schwache Gasentwicklung. Nach 15': V = 0. Elektroden geschwärzt.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, löst sich mit steigender Stromdichte immer mehr Platin. Wird freilich die Stromdichte so hoch, dass Auflockerung und damit Vergrößerung der Elektrodenoberfläche eintritt, so sinkt die Stromdichte und damit die in Lösung gehende Platinmenge, falls alle übrigen Versuchsbedingungen dieselben bleiben.

Fig. 8.

Einfluss der Temperatur bei 12000 Wechseln.



Versuch 6.

Dieselben Bedingungen wie in Versuch 5, jedoch bei verschiedenen Temperaturen. $D_A = 20/\text{qcm}$.

Aus diesem Versuche ergibt sich, dass die Löslichkeit des Platinsulfats mit steigender Temperatur bedeutend zunimmt.

Temperatur	Volt	Pt gelöst mgr.
36°	0	1,1
17°	0	0,8
2°	0	0,3

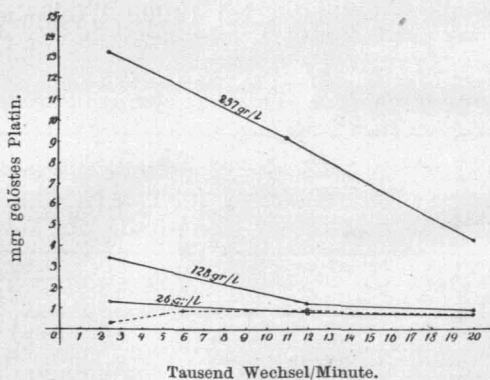
Versuche 7—18.

Ich ging jetzt dazu über, das Verhalten von Platin gegen andere Elektrolyten zu ermitteln. Man kann dieselben einteilen in: 1. Solche Elektrolyte, die bei Gleichstrom Platin nicht angreifen. Hierhin gehören u. a. die Säuren H_2SO_4 , HNO_3 , die Basen NaOH , KOH , NH_4OH . usw. und ihre Salze. 2. Solche Elektrolyte, deren Anionen Platin lösen, wie die Halogene. 3. In solche, die mit Platin komplexe Salze bilden, wie KCN .

Figur 9.

Einfluss der Wechselzahl und Konzentration.

(Zum Vergleich bestlösende H_2SO_4 in punktierter Linie aufgetragen.)



Versuch 7.

Auflösung von Platin in H Cl. von 257 gr/Liter. Die sonstigen Bedingungen wie bei $H_2 S O_4$.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	4,2	An den Rändern einige Gasbläschen. Gelbliche Schicht im Elektrolyten unterhalb der Elektroden.
12 000	0	9,1	Wie bei 20 000 Wechseln, nur stärker.
2 500	1,2	13,2	Dasselbe.

Versuch 8.

H Cl. mit 128 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	0,9	
12 000	0	1,2	
2 500	1,3	3,4	Beide Elektroden gasen während des ganzen Versuches. Elektrolyt gelblich.

Versuch 9.

H Cl. mit 26 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	0,6	
12 000	0,55	0,8	Gasbläschen an den Rändern.
2 500	2,0—1,6	1,3	Beide Elektroden gasen 5' lang; Spannung sinkt, also Auflockerung der Elektroden.

Salzsäure unterscheidet sich also dadurch von Schwefelsäure, dass sie um so mehr Platin löst, je konzentrierter sie ist. Eine Schwärzung der Elektroden tritt bei ihr nicht ein, ein Beweis dafür, dass die Schwärzung eine Folge des abwechselnden Auftretens von H und O an derselben Elektrode ist.

Eine Auflockerung der Elektroden scheint freilich bei niederer Wechselzahl (2500) in ganz schwacher Säure einzutreten.

Versuch 10.
H N O₃ mit 874 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	1,1	Beide Elektroden gasten während des ganzen Versuches. Der E. färbt sich gelblich und zwar von oben nach unten und riecht deutlich nach Stickoxyden.
12 000	0,25	1,7	Wie bei 20 000, nur stärker.
2 500	1,65	2,4	Dasselbe.

Die konzentrierte Salpetersäure zeigt also die merkwürdige Eigenschaft, dass in ihr selbst bei der hohen Zahl von 20 000 Wechseln/Minute, einer Wechselzahl, bei welcher nur noch K C N von allen untersuchten Elektrolyten Gas entwickelte, noch sichtbare Elektrolyse stattfindet.

Um den Grund für dieses Verhalten kennen zu lernen, arbeitete ich unter denselben Stromverhältnissen mit Gleichstrom. Bei Gleichstrom gast nur eine Elektrode, die positive, während die andere sich mit einer gelben Schicht überzieht. Es bildet sich also nur Sauerstoff, während der Wasserstoff von der Salpetersäure unter Reduktion der letzteren zu Stickoxyden sofort oxydiert wird.

Wendet man den Strom, so sieht man mehrere Sekunden an den beiden Elektroden kein Gas. Dann entwickelt die mit der gelben Schicht überzogene Gasblasen, wobei diese langsam, von unten anfangend, verschwindet, während die gelbe Schicht sich auf der anderen Elektrode ablagert.

Diese Oxydationswirkung der konzentrierten Salpetersäure scheint nun eine ausserordentlich rasche zu sein und zwar eine so rasche, dass selbst bei 20 000 Wechseln der Wasserstoff rascher seine positive Ladung abgegeben und mit der vorhandenen Salpetersäure reagiert hat, als infolge des nachfolgenden Stromstosses N O_3 Jonen an der gleichen Elektrode auftreten. In diesem Falle muss also freier Sauerstoff an der betreffenden Elektrode sich entwickeln.

Versuch 11.

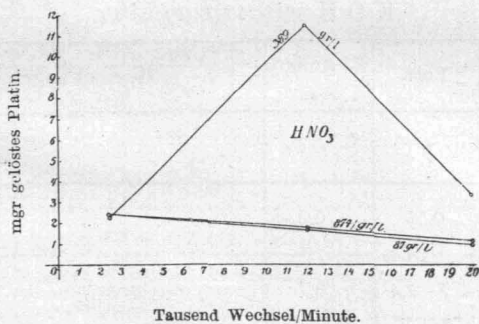
H N O_3 mit 389 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	3,3	Nach Beendigung d. Versuchs waren beide Elektroden geschwärzt, hauptsächlich an den Rändern.
12 000	0	11,5	Beide Elektroden über die ganze Fläche gleichmässig schwach geschwärzt. Nach dem Ausglühen war die Oberfläche bes. stark mattiert.
2 500	1,50	2,2	Keine Schwärzung.

Hier zeigt sich also die auffallende Erscheinung, dass zunächst bei niederer Wechselzahl im Gegensatz zu höherer keine Schwärzung auftritt und dass trotzdem die Menge des gelösten Platins stark abnimmt.

Figur 10.

Einfluss der Wechselzahl und Konzentration.



Versuch 12.
 HNO_3 mit 87 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	0,9	
12 000	0	1,6	
2 500	1,55—1,45	2,4	Beide Elektroden gasten schwach während des ganzen Versuches.

Diese Konzentration zeigte also kein auffallendes Verhalten.

Versuch 13.
 KOH mit 85 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	0,4	
12 000	0	0,3	
2 500	1,75—1,4	0,3	3' lang gasten beide Elektroden. Nach Beendigung des Versuches waren beide gebräunt.

Es findet also auch hier Abnahme der gelösten Platinsmenge infolge der bei niedriger Wechselzahl auftretenden Schwärzung statt.

Versuch 14.
 KOH mit 41,8 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	0,4	
12 000	0,55	0,5	
2 500	2,7—2,4	0,7	Beide Elektroden gasten 2' lang und waren nach Beendigung des Versuches gebräunt.

Es zeigt sich also auch hier Auflockerung, jedoch nicht in so hohem Masse, wie bei der Lauge von höherer Konzentration.

Kalilauge verhält sich also analog der Schwefelsäure, bei welcher die entwickelten Gase dieselben sind.

Es wurden jetzt noch die Salze $N a_2 S O_4$ sicc., $N a Cl$., $K N O_3$ und $K C N$ in je einer Konzentration untersucht.

Während die drei ersten nichts Neues ergaben, zeichnete sich $K C N$ vor allen anderen Elektrolyten durch sein kolossales Lösungsvermögen für Platin aus.

Versuch 15.

$N a_2 S O_4$ mit 90 gr/Liter.

Es verhält sich vollständig wie Schwefelsäure.

Wechselzahl	Volt	Ptgelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0,3—0,0	0,2	
12 000	0,65—0,3	0,1	Ränder schwarz.
2 500	3,7—2,6	0,1	Elektroden stark geschwärzt, besonders an den Rändern.

Versuch 16.

$N a Cl$ mit 250 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Ptgelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	0,7	
12 000	0,5—0,1	0,2	
2 500	2,7—2,0	1,4	Beide Elektroden gasten 2' lang und waren nach Beendigung des Versuches schwarz gerändert.

Bei $H Cl$ war eine Schwärzung nie beobachtet worden.

Versuch 17.

K N O₃ mit 220 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0	0,2	Elektroden schwarz gerändert.
12 000	0,55	0,4	Elektroden schwarz gerändert.
2 500	2,5	0,5	Elektroden stark geschwärzt.

Versuch 18.

K C N mit 65 gr/Liter.

Wechselzahl	Volt	Pt gelöst mgr.	Bemerkungen
20 000	0,55	14,5	Starkes Gasen an beiden Elektroden während des ganzen Versuches.
12 000	1,1	28,5	Stärkeres Gasen an beiden Elektroden während des ganzen Versuches.
2 500	2,85	91,9	Fehr starkes Gasen an beiden Elektroden während des ganzen Versuches.

Zusammenfassung der bisherigen Versuche.

1. Selbst bei 3000 Wechseln/Minute findet noch Wärmeentwicklung statt. Daraus folgt, dass nicht die Gesamtmenge der durch den einen Stromstoss abgeschiedenen Ionen sich mit den durch den anderen, entgegengesetzten Stromstoss abgeschiedenen kompensiert, sondern dass nebenher noch exotherme Reaktionen verlaufen.
2. Die Wechselstromspannung ist stets geringer, als die entsprechende bei Gleichstrom und nimmt mit steigender Wechselzahl ab.
3. Für die Löslichkeit des Platins in den verschiedenen Elektrolyten ergibt sich zunächst, dass Platin auch in Lösung geht, wenn keine sichtbare Elektrolyse stattfindet.

4. Für die in Lösung gehende Platinmenge ergeben sich folgende Resultate:
- a) Sie ist unter sonst gleichen Verhältnissen umso grösser, je grösser die Stromdichte, und umso kleiner, je höher die Wechselzahl ist.
 - b) Die Konzentration des Elektrolyten ist von bedeutendem Einfluss und zwar lösen die meisten umso mehr Platin, je konzentrierter sie sind. Bei einigen, wie Schwefelsäure, nimmt die Menge des gelösten Platins mit der Konzentration ab, da ihre konzentrierten Lösungen Auflockerung und Vergrösserung der Elektrodenoberfläche verursachen, die nach 4a eine Abnahme der gelösten Platinmenge herbeiführt.
 - c) Die Menge des gelösten Platins wächst mit steigender Temperatur.
5. Die Auflösung wird praktisch Null bei geringer Stromdichte und hoher Wechselzahl.

Es wurde nun noch eine Reihe von Versuchen mit Gleichstromstössen angestellt, von der Beschaffenheit, dass auf einen Stromstoss von der Zeitdauer 1 eine Unterbrechung von der Zeitdauer 3,5 folgte. Nach Ostwald¹⁾ soll man in stande sein, durch solche Stromstösse grosse Energiemengen zuzuführen, ohne dass die bekannten bei hoher Stromdichte und Spannung auftretenden Stromunterbrechungen stattfinden. Dadurch soll es sich ermöglichen lassen, Körper zu gewinnen, die zu ihrer Entstehung grosser Energiemengen bedürfen.

A. Coehn²⁾ will auf diese Weise sogar Spuren von metallischem Aluminium aus wässrigen Elektrolyten erhalten haben.

Meine Versuche in dieser Richtung ergaben nichts, was von den gewöhnlichen Erscheinungen bei kontinuierlichem Gleichstrom abwich, doch könnte dies daher rühren, dass ich nur mit einer Stromquelle von 10 Volt Spannung arbeitete.

¹⁾ Zeitschrift für Elektroch. 2, S. 137.

²⁾ ib. S. 215.

4. Versuch einer Erklärung des Zerfalles der Elektroden.

Was nun die Erklärung der beiden für die Wechselstromelektrolyse mit Platinelektroden charakteristischen Erscheinungen: Auflockerung und Auflösung der Elektroden anbelangt, so lässt sich erstere rein mechanisch als die Folge von den an den Elektroden auftretenden Wärmeerscheinungen auffassen.

Sie verdankt ihre Entstehung, abgesehen von der geringen Joulewärme, zwei Ursachen. Zunächst der bei jeder Absorption von Gasen durch feste Körper, in diesem Falle durch die Elektroden, erfolgenden Wärmeentbindung. Jede Absorptionserscheinung dieser Art ist auf Verdichtung der betreffenden Gase zurückzuführen. Die bei der Verdichtung frei werdende Wärmemenge ist um so grösser, je weiter die Verdichtung getrieben wird. Nun kann beispielsweise Platin das Vielfache seines Volumens an Sauerstoff absorbieren und sich durch die dabei gebildete Wärme bis zum Glühen erhitzen. Ähnliches tritt bei der Okklusion von ^{Wasser-}~~Sauerstoff~~ ein. Die Wärmeentwicklung wird noch bedeutend gesteigert, wenn man gegen das mit einem dieser Gase beladene Platin das andere Gas strömen lässt. (Döbereiners Feuerzeug.) Es wird dann noch die bei der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff gebildete Wärme frei.

Es ist nun leicht einzusehen, dass bei der Wechselstromelektrolyse mit Platinelektroden die eben geschilderten Bedingungen in allen den Fällen gegeben sind, bei welchen das Experiment Auflockerung ergab. Beim ersten Stromstoss entwickelt sich an der einen Elektrode Sauerstoff, an der anderen Wasserstoff, welche Gase je nach der Stromdichte ganz oder teilweise absorbiert werden. Durch die Absorption wird an den Elektroden Wärme erzeugt, die noch gesteigert wird durch den zweiten in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Stromstoss. Es strömt dann gegen die mit Sauerstoff beladene Elektrode Wasserstoff, gegen die mit Wasserstoff beladene Sauerstoff.

Beide Gase vereinigen sich in den Poren des Metalles unter Wärmeentwicklung und entsprechender Ausdehnung. Sie zersprengen dabei die Oberfläche des Metalls, aus dem sie sich

gewaltsam einen Ausgang suchen und führen sie dadurch in feinverteilten Zustand (Platinmohr) über. Diese Erklärung gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass nur in den Elektrolyten Schwärzung der Elektroden eintrat, in denen sich beide Gase entwickeln konnten, wie in $\text{H}_2\text{S O}_4$, $\text{Na}_2\text{S O}_4$, K O H und verdünnter H N O_3 , dagegen nicht in konzentrierter H N O_3 , da diese den Wasserstoff oxydiert.

Die zweite neben der Auflockerung verlaufende Erscheinung der Auflösung ist dagegen ein chemischer Vorgang.

Die Auflockerung wirkt teils befördernd auf die Auflösung ein, da sie den zu lösenden Körper in feinverteilte, also leicht lösliche Form überführt, teils hindernd, da sie die Stromdichte herabsetzt und dadurch entsprechend den vorher entwickelten Gesetzen der Wechselstromelektrolyse die Wirkung des Wechselstromes vermindert.

Die Auflösung ist nun nach den Untersuchungen Wöhlers¹⁾ dadurch zu erklären, dass Platin, besonders feinverteiltes, bei höherer Temperatur Oxyde bildet, die in den verschiedensten Elektrolyten löslich sind. Es erklärt sich damit auch das von einigen Autoren gefundene Fehlen von Sauerstoff in dem bei der Wechselstromelektrolyse zwischen Platinelektroden gebildeten Knallgasgemenge.

¹⁾ Zeitschrift für Elektrochemie. 1903 S. 746—751.

III.

Versuche zur Darstellung chemischer Präparate mit Wechselströmen.

1. Herstellung von Bleisulfat, Chorat usw.

Dieser Teil meiner Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung des Wechselstromes zu präparativen Zwecken.

Ich wiederholte zunächst eine von Brochet und Petit¹⁾ angegebene Darstellung von Bleisulfat und fand die Angaben dieser Forscher vollkommen bestätigt.

Versuch.

H_2SO_4 von spez. Gewicht $s=1,20$, $t=15-20^\circ$, Stromdichte 40 A/qdcm, Bleielektroden, 2400 Wechsel in der Minute.

Es lösten sich ununterbrochen dicke Wolken von Bleisulfat von den Elektroden ab.

Ein Versuch mit verdünnter Säure hatte kein Ergebnis.

Es geht daraus abermals die hohe Bedeutung der Konzentration des Elektrolyten hervor.

Ferner liefert dieses Experiment einen Beweis dafür, dass Wechselstrom unter denselben Bedingungen nicht nur andere Produkte zu liefern vermag wie der Gleichstrom, sondern dass er auch Produkte liefert, die mit Gleichstrom überhaupt nicht erhältlich sind. Denn es ist mit Gleichstrom unmöglich, $PbSO_4$ in erheblichen Mengen zu erhalten, da das $PbSO_4$ in verdünnter Schwefelsäure stets hydrolytisch gespalten wird, während sich in konzentrierter Säure ($s > 1,65$) Bleidisulfat bildet. (S. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolitische Darstellung chemischer Präparate. Ausg. 1902 S. 46.)

Versuch.

In folgendem versuchte ich unter denselben Konzentrationsverhältnissen, wie Luckow sie für die Gleichstromelektrolyse angewandt hat, Bleichromat zu erhalten, jedoch ohne Erfolg.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektroch. 1904 S. 909—922.

15 gr. Na Cl O_3 und 4 gr. $\text{Na}_2 \text{Cr O}_4$ in 1250 ccm H_2O gelöst, Bleielektroden, 1200 Wechsel, verschiedene Stromdichten.

Dass trotzdem auch andere schwerlösliche Bleisalze mit Wechselströmen erhältlich sind, hat J. W. Richards¹⁾ gezeigt, der Bleiweiss, wenn auch mit geringeren Ausbeuten als bei Gleichstrom, mit Wechselstrom dargestellt hat.

Von weiteren Versuchen auf anorganischem Gebiet, die aber wenig Bemerkenswertes boten, sei erwähnt, die Elektrolyse von Na Cl O_3 verschiedener Konzentration an Platinelektroden. Die Erscheinungen waren, von der geringeren Stromausbeute abgesehen, dieselben wie bei der Elektrolyse mit Gleichstrom.

Die schon aus früheren Kapiteln bekannte Zerstörung der Elektroden machte sich bei diesen Versuchen besonders unangenehm bemerkbar.

Um von der zerstörenden Wirkung des Wechselstroms einmal Gebrauch zu machen, unterwarf ich Ferromangan-elektroden mit ca. 25 % Eisen in Natronlauge von 50–200 gr/Liter seinem Einfluss. Es bildete sich bei Zimmertemperatur, besonders bei Rührung, Permanganat, das aber auffallend schnell zu Manganat reduziert wurde. Ich glaube diese Erscheinung dem gleichzeitigen Auftreten leicht zerfallender Ferrate zuschreiben zu müssen. Freilich ist auch zu bedenken, dass Kaliumpermanganat, wie Vaubel²⁾ gezeigt hat, von der gewöhnlichen Natronlauge des Handels sofort zu Manganat reduziert wird, wenn diese mehr als 16,4 % Na O H enthält.

2. Reduktion aromatischer Nitrokörper.

Weit interessantere Ergebnisse als auf anorganischem Gebiete lieferte die Anwendung des Wechselstromes bei der Reduktion aromatischer Nitrokörper.

Hier zeigte der Wechselstrom ganz auffallend die schon von Drechsel aufgefundene Eigentümlichkeit, unter denselben Reaktionsbedingungen andere Endprodukte zu liefern als der Gleichstrom.

¹⁾ Transact. of. Americ. Electroch. Soc. 1, 221–228.

²⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1903 S. 389 ff.

Als ich nämlich Nitrobenzol in einer alkalischen Emulsion wie sie zur elektrolytischen Darstellung von Azoxybenzol verwandt wird, an Nickelelektroden bei Siede- oder Zimmertemperatur der Einwirkung des Wechselstromes aussetzte und das Reaktionsgemisch zur Entfernung des überschüssigen Nitrobenzols der Wasserdampfdestillation unterwarf, ging zunächst eine grüne Flüssigkeit über, die stark nach Senfölorch und sich als Nitrosobenzol erwies.

Somit ist im Wechselstrom ein Mittel gegeben, die erste bei der Reduktion von Nitrobenzol auftretende Reduktionsstufe, die bei Gleichstrom-Elektrolyse infolge der bekannten Kondensationen niemals isoliert werden kann und deren primäre Entstehung Haber¹⁾ nur indirekt nachweisen konnte, in grösseren Mengen im Bade anzureichern.

Die Bildung des Nitrosokörpers geht unter allen Versuchsbedingungen stets nur bis zu einer gewissen Grenze. Es gelingt nie, ein völlig reines Nitrosobenzol im Bade herzustellen. Es stellt sich vielmehr ein derartiger Gleichgewichtszustand zwischen dem Nitro- und Nitrosokörper her, dass die Stromausbeute mit zunehmender Ampèrestundenzahl stark fällt, sodass es vorteilhaft ist, schon vor Zuführung der theoretischen Strommenge die Elektrolyse zu unterbrechen und das Nitrosobenzol abzudestillieren. In den meisten Fällen geht die Reduktion nur bis zur Nitrosoverbindung, in manchen Fällen, besonders in der Wärme, werden auch Azoverbindungen erhalten.

Die Bildung des Nitrosokörpers erfolgt sowohl in alkalischer als auch in saurer Emulsion.

Da die Zerstörung der Elektroden in letzterer naturgemäss ausserordentlich gross ist, während sie in alkalischer Lösung kaum angegriffen werden, wurden die quantitativen Bestimmungen der Nitrosobildung in alkalischer Suspension vorgenommen.

Als Elektrolyt dienten, soweit nicht anders bemerkt, 400 ccm 3% Natronlauge, die durch Filtrieren von Eisen usw. befreit war. In dieser Flüssigkeit wurden 10 gr Nitro-

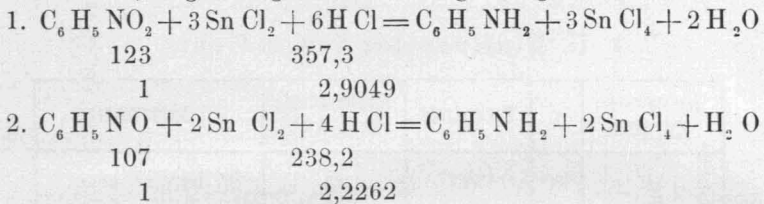
¹⁾ Zeitschr. für Elektroch. 1897/98, S. 506 ff.

benzol durch einen ca. 400 Touren machenden, elektrisch betriebenen Rührer aufgeschwemmt und gegen zwei beiderseitig wirkende Nickelelektroden geschleudert.

Die Zelle stand in einem Kühlgefäß, das die Temperatur auf 15—18° hielt. Das Reaktionsgemisch wurde, wenn nötig, der Wasserdampfdestillation unterworfen, abfiltriert und gewogen. Es bestand dann stets, auch wenn der Versuch in der Wärme stattgefunden hatte, ausschliesslich aus der Nitro- und Nitrosoverbindung, die nach einer von Limpricht¹⁾ angegebenen, nach Herrn Professor Dieffenbach etwas vereinfachten Methode analysiert werden konnte.

Sie besteht darin, dass 0,2—0,3 gr des Gemisches mit überschüssiger, stark salzsaurer Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalte in einem Kölbchen mit Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt werden. Die beiden Stickstoffverbindungen werden glatt zu salzsaurem Anilin reduziert und es entsteht eine völlig klare Lösung. Diese wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und eine Probe mit einer Sodalösung, der Seignettesalz zur Klarhaltung beigefügt ist, solange versetzt, bis die zunächst ausfallenden Zinnverbindungen wieder gelöst sind. Dann wird das überschüssige Zinnchlorür mit Jodlösung zurückgenommen.

Dem Verfahren, das auf 0,5% übereinstimmende Resultate liefert, liegen folgende Gleichungen zugrunde:



Würde es gelingen, das Nitrosobenzol so stark anzureichern, dass es im Kühler zu Krystallen erstarrt, so würde eine einfache Wägung zur Bestimmung der Ausbeute genügen.

Dies ist deshalb nicht möglich, weil das stets reichlich vorhandene, fast ebenso flüchtige Nitrobenzol mit überdestilliert

¹⁾ B. B. 11, Bd. 1878, S. 35 ff.

und das Nitrosobenzol auflöst. Erst durch häufige, fraktionierte Wasserdampfdestillationen, die naturgemäss mit grossem Substanzverlust verbunden sind, gelingt es, das Nitrosobenzol als weisse Krystallmasse zu erhalten.

a) Darstellung von Nitrosobenzol in alkalischer Suspension.

I. Einfluss der Wechselzahl.

Wechsel in der Minute	t.	Stromdichte pro qdem	Stromausbeute ¹⁾ i. Proz. d. Theorie für 6 A St.	Bemerkungen
100	15 °	20	22	Öl schwach grün
160	"	"	25	Öl smaragdgrün
320	"	"	13	Öl gelb
640	"	"	12	" "
1280	"	"	10	" "
1800	"	"	7	" "

Es ergibt sich also aus dieser Versuchsreihe, dass das Optimum der Wechselzahl für die angegebenen Bedingungen bei 160 Wechseln in der Minute liegt.

Die Erklärung für dieses Optimum ist offenbar in der Reaktionsgeschwindigkeit zu suchen.

II. Einfluss der Stromdichte.

Stromdichte pro qdem	t.	Wechselzahl	Stromausbeute für 6 A St.	Bemerkungen
5	15 °	350	34	Öl deutlich grün
10	"	"	25	" " "
15	"	"	22	Öl schwächer grün
20	"	"	14	Öl gelb
25	"	"	3	" "

¹⁾ Es ist angenommen, dass sämtliches Nitrosobenzol durch Reduktion des Nitrobenzols entstanden ist. Da natürlich auch entstandenes Phenylhydroxylamin zu Nitrosobenzol aufoxydiert wird, so ist die Stromausbeute in Wirklichkeit höher.

Figur 11.

Nitrosobenzolbildung in alkal. Emulsion.

Einfluss der

Wechselzahl.

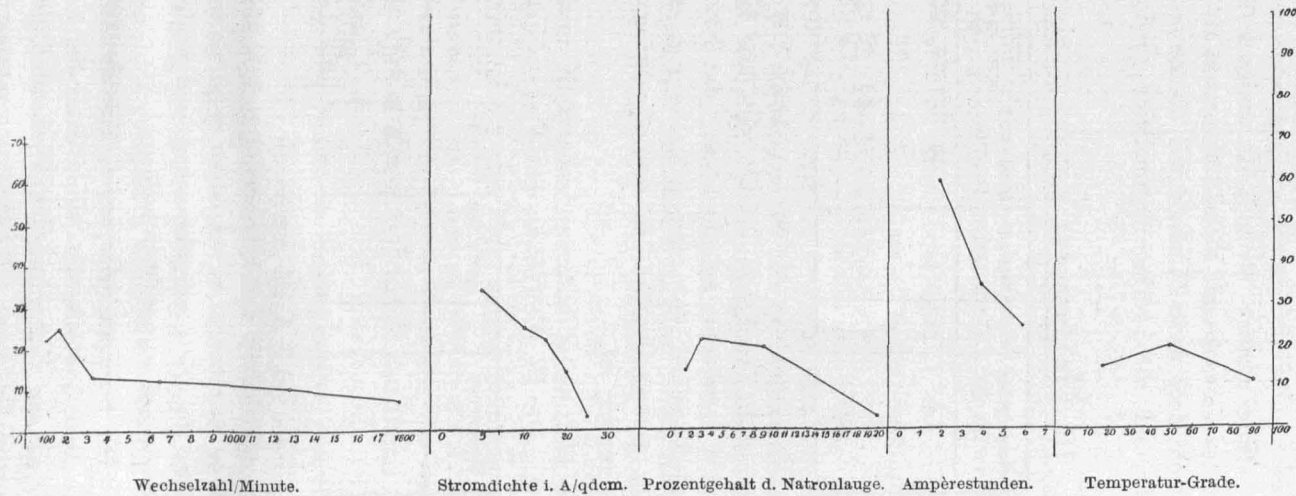
Stromdichte.

Konzentration der Na OH.

Ampèrestundenzahl.

Temperatur.

Auf die Stromausbeute in Prozenten der Theorie.



Eine geringe Stromdichte steigert also die Ausbeute. Andere Versuche mit Nickeldrahtnetzen als Elektroden ergaben jedoch, dass diese Zunahme nur bis zu einem gewissen Grade geht und allzu geringe Stromdichte wieder ungünstig wirkt.

III. Einfluss der Konzentration der Lauge.

Prozentgehalt der NaOH	t.	Wechselzahl	Stromdichte pro qdcm	Stromausbeute nach 6 A St.	Bemerkungen
1,5	15°	160	15	14	Öl gelb
3,0	"	"	"	22	Öl grünlich
9,0	"	"	"	20	" "
20,0	"	"	"	4	" gelb

Die Abnahme der Stromausbeute mit zunehmender Konzentration der Lauge erklärt sich aus zwei Ursachen. Zunächst vermindert sie die Lösung des Nitrobenzols und dann vergrößert sie, wie schon früher gezeigt, die Elektrodenfläche ganz ausserordentlich, so dass die Stromdichte weiter sinkt als günstig ist.

IV. Einfluss der Versuchsdauer.

Strommenge in A St.	t.	Stromdichte pro qdcm	Wechselzahl	Stromausbeute	Bemerkungen
2	15°	20	160	60	
4	"	"	"	35	Öl grünlich
6	"	"	"	25	" "

Nach je 2 A. St. wurde die Flüssigkeit filtriert und dem auf dem Filter verbleibenden Gemisch eine Probe von circa 0,2 gr Nitrobenzol zur Analyse entnommen. Dann wurde das Öl in die Zelle zurückgegeben und nach Zusatz von 0,2 gr Nitrobenzol weiterrelektrolysiert.

Die Stromausbeute erwies sich zu Anfang am höchsten. Der Grund dürfte der sein, dass die Nitrobenzolmenge zu Beginn des Versuches der Wasserstoffmenge gegenüber bedeutend überwiegt. Infolgedessen vermag der Wasserstoff nur bis zur Nitrosstufe zu reduzieren.

V. Einfluss der Temperatur.

t	Stromdichte pro qdem	Wechselzahl	Stromaus- beute nach 3 A St.	Bemerkungen
15°	15	160	15	Öl grünlich
55°	15	160	20	" "
90°	15	160	11	" gelb

Es ist also vorteilhaft, bei mittlerer Temperatur zu arbeiten, wie sie sich durch die Stromwärme von selbst einstellt.

Kühlung ist also überflüssig.

Das Elektrodenmaterial.

Frühere Versuche hatten ergeben, dass das Material, aus dem die Elektroden bestehen, auch bei der Nitrosobenzolbildung eine grosse Rolle spielt. Zur Klärung dieser Verhältnisse dient die folgende Versuchsreihe.

Es kamen Elektroden aus Eisen, Kupfer, Zink, Kohle, Zinn (in Form von Weissblech) und Aluminium zur Anwendung.

Die gleichgrossen Elektroden tauchten so in 200 ccm einer 3 % Natronlauge, in der 5 gr Nitrobenzol suspendiert waren, ein, dass jedesmal 20 qcm Elektrodenvorderfläche zur Wirkung gelangten.

Die Stromstärke betrug 3 A bei 160 Wechseln, die Dauer eine Stunde. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Inhalt der Zelle mit Wasserdampf destilliert, das übergehende Öl in Wasser aufgefangen, filtriert und in Bechergläschen von stets derselben Grösse gewogen.

Als Vergleichsflüssigkeit diente das mit Nickelelektroden unter denselben Bedingungen erhaltene Öl.

Die Proben wurden, soweit sie grün waren, also sichtbare Mengen von Nitrosobenzol enthielten, mit Nitrobenzol auf das Gewicht der Vergleichsflüssigkeit gebracht.

Es lieferten ein grünes Destillat: Kupfer und Zinn, und zwar war das Destillat des Kupfers etwas grüner als die Ver-

gleichsflüssigkeit, dann folgten Kohle, Eisen, Aluminium und Zink, die hell bis rötlich gelbe Destillationsprodukte ergaben.

Aus dieser Reihe geht hervor, dass die letzten vier Stoffe eine grössere Reduktionswirkung ausüben.

Wurde aber nur die halbe Strommenge, entweder durch Anwendung der halben Zeit oder der halben Stromdichte, zugeführt, so lieferte auch das Eisen reichliche Mengen von Nitrosobenzol.

b) Gewinnung anderer Nitrosokörper in alkalischer Suspension.

Es war anzunehmen, dass auch andere Nitrokohlenwasserstoffe, vor allem die nächsten Homologen des Nitrobenzols, Nitrotoluol und Nitroxylol, nach dieser Methode in Nitrosokörper zu verwandeln seien.

Die Versuche haben diese Annahme bestätigt.

Die Nitrosokörper wurden als grüne Öle aus dem Zelleninhalt abgelassen. Es wurden dargestellt o. Nitrosotoluol und p. Nitrosoxylol mit guter Ausbeute, Nitrosoanisol in Spuren.

Die Darstellung dieser Körper mit Wechselströmen bildet zur Zeit den Gegenstand eingehender Untersuchungen im hiesigen Laboratorium.

Es bleibt noch zu erwähnen, dass sich der Zusatz von gewissen Schwermetallsalzen zum Elektrolyten, insbesondere von Ferrosulfat in Mengen von $0,1 \text{ gr Fe S O}_4 \cdot 7 \text{ H}_2 \text{ O}$ auf 100 ccm Flüssigkeit, als ganz besonders günstig für eine Erhöhung der Stoffausbeute erwiesen hat.

Diese Entdeckung wurde dadurch gemacht, dass die Ausbeuten von dem Momente an stark zurückgingen, als filtrierte Natronlauge an Stelle der unfiltrierten, eisenhydroxydhaltigen zur Anwendung kam.

Auch über diese Erscheinungen sind Untersuchungen im Gange.

c) Darstellung des Nitrosobenzols in alkalisch-alkoholischer Lösung.

Um das bei der Gewinnung des Nitrosokörpers in alkalischer oder saurer Suspension nötige Rührwerk zu umgehen,

untersuchte ich das Verhalten des Nitrobenzols in alkoholischer Lösung. Bei allen Versuchen wurden Nickelelektroden verwendet, die mit je 15 qcm ihrer Fläche bei einem Abstand von 3--10 mm in der Mitte der Flüssigkeit eintauchten.

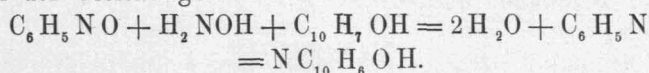
Als Gefäß diente ein schlanker Glaszylinder, der nur zu einem Viertel seiner Höhe vom Elektrolyten eingenommen war. Ein mit einigen feinen Löchern zum Durchlassen der Gase versehener, die Elektroden tragender Korkstopfen bildete den Verschluss.

Der obere Teil des Gefäßes wirkte ausreichend kühlend, zumal die Temperatur nicht über 35° stieg.

Die Wechselzahl war bei allen Versuchen 160.

Die Anreicherung des Nitrosokörpers im Elektrolyten wurde an der zunehmenden Intensität der Färbung erkannt, die entsteht, wenn man zu der alkoholisch-alkalischen Lösung eines Nitrosokörpers Hydroxylaminchlorhydrat und α Naphthol gibt.

Das Hydroxylamin verwandelt den Nitrosokörper nach Bamberger¹⁾ in die Isodiazoverbindung und diese kuppelt mit dem α Naphthol zu dem roten Azofarbstoff Benzol-azo- α Naphthol nach der Gleichung:



Nach gleichen Zeitabschnitten wurden dem Elektrolyten gleiche Mengen entnommen und mit gleichen Mengen des Kupplers, der die theoretische Zusammensetzung hatte, versetzt.

Die Intensität der sofort eintretenden Färbung ergab ein Mass für die Bildung des Nitrosokörpers.

In saurer Lösung wurde statt α Naphthol α Naphthylamin verwandt.

Versuch.

85 ccm 96% Alkohol, 10 gr Nitrobenzol, 35 ccm H₂O, 2,5 gr Natriumacetat als Leitsalz, 0,3 A.

Die Lösung reagierte schwach alkalisch und war schon nach 1/2 Stunde deutlich grün.

¹⁾ B. B. 28. I S. 1218 ff.

Die nach je 30 Minuten vorgenommenen Farbstoffreaktionen liessen die stetige Zunahme des Nitrosobenzols ebenso erkennen wie die immer stärker werdende Grünfärbung des Elektrolyten.

Nach 4 Stunden wurde die Stromstärke auf 0,8 erhöht. Nach weiteren 3 Stunden nahm der Nitrosokörper nicht mehr zu. Der Versuch wurde deshalb abgebrochen und die Flüssigkeit mit Wasserdampf abgetrieben. Hierbei ging zunächst grünes, in Alkohol gelöstes Nitrosobenzol über. Dann kam ölförmiges Nitrosobenzol, da der Alkohol zu seiner Lösung nicht mehr ausreichte, dann Nitro- und schliesslich etwas Azobenzol. Aus dem grünen alkoholischen Destillat konnte das Nitrosobenzol durch Wasserzusatz abgeschieden werden.

Mit diesem Versuch ist der Beweis geliefert, dass Nitrosobenzol auch in schwach alkoholisch-alkalischer Lösung in Substanz erhältlich ist. Damit ist die Möglichkeit gegeben, auch aus festen Nitroverbindungen, bei denen natürlich das Emulsionsverfahren nicht angewandt werden kann, Nitrosokörper herzustellen.

Die Methode kann somit auch auf alle löslichen Nitrokörper angewandt werden.

Versuch.

6 gr Nitrobenzol, 85 ccm 96 % Alkohol und 15 ccm H_2O mit Na O H gesättigt, 160 Wechsel. Die Stromstärke betrug während einer Stunde 0,3 A und wurde dann für eine weitere halbe Stunde auf 0,8 A erhöht.

Eine Farbstoffbildung war nicht wahrzunehmen. Der Elektrolyt war rotgelb, ein Zeichen dafür, dass die Reduktion weiter gegangen war. Nitrosobenzol ist nach Haber¹⁾ in stark alkoholisch-alkalischer Lösung ausserordentlich unbeständig, da es sich momentan mit dem Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol umsetzt. Diese Umsetzung verläuft also, wie dieser Versuch lehrt, so schnell, dass der Nitrosokörper selbst bei der Anwendung von Wechselströmen nicht isoliert werden kann.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektroch. 1897/98 S. 506 ff.

Nach dem Vorgehen Haber's wiederholte ich den Versuch in der Weise, dass ich dem Elektrolyten von vornherein den weiter oben erwähnten Kuppler zufügte. In diesem Falle war die Rotfärbung bei 0,3 A schon nach 5 Minuten deutlich zu erkennen.

Nach $\frac{1}{2}$ Stunde war der Elektrolyt tiefrot gefärbt.

Das vorübergehende Auftreten der Nitrosostufe ist damit bewiesen.

d) Darstellung des Nitrosobenzols in alkoholisch-saurer

Lösung.

Da die Kondensation des Nitrosobenzols mit Phenylhydroxylamin in saurer Lösung, wie bekannt, viel langsamer verläuft, als in alkalischer, so war anzunehmen, dass Nitrosobenzol auch in alkoholisch-saurer Lösung zu erhalten sei. Der Verlauf der Elektrolyse wurde wieder durch die Farbstoffbildung verfolgt. Entsprechend dem sauren Charakter des Elektrolyten wurde α Naphtylamin als Kuppler verwandt.

Versuch.

6 gr Nitrobenzol, 90 ccm 96 % Alkohol, 30 ccm Wasser, Kupferelektroden, 160 Wechsel, Stromdichte 2 A/qdcm. Es wurde nur soviel konz. Schwefelsäure zugegeben, dass 0,3 A durch das Bad gebracht werden konnten. Nach 2 Stunden wurden die Kupferelektroden gegen solche aus Nickel vertauscht, die 0,8 A durchzubringen erlaubten.

Die Farbstoffbildung war deutlich wahrnehmbar, trat aber immer erst nach einigen Minuten auf. Die Nitrosobildung verläuft also in saurer-alkoholischer Lösung weniger gut als in alkalisch-alkoholischer Lösung.

Da ausserdem die Elektroden in saurer Lösung stark angegriffen werden, so wäre es unvorteilhaft, in alkoholisch-saurer Lösung zu arbeiten.

e) Andere in alkoholischer Lösung dargestellte Nitrosokörper.

In folgendem sind die Nitrosokörper kurz zusammengestellt, die in alkalisch-alkoholischer Lösung gewonnen und durch die Farbstoffbildung erkannt wurden.

Die Farbstoffe wurden bisweilen nach Bamberger¹⁾ isoliert und wiederholt auf Wolle ausgefärbt. Die Färbungen waren völlig identisch mit den Färbungen, die von den auf rein chemischem Wege erzeugten Farbstoffen hervorgerufen werden.

Man sieht aus der Zusammenstellung, dass die Methode einer ausgedehnten Anwendung fähig ist.

Mit Wechselstrom erhaltene Nitrosokörper.

1. Nitrosobenzol,
2. Nitrosotoluol (o),
3. Nitrosoxyloil (aus p und auch aus techn. Nitroxylol),
4. Nitrosoanisol (o),
5. Nitrosobenzoësäure (o),
6. Nitrosochlorbenzol (o),
7. Nitrosochlorbenzol (p),
8. Nitrosonaphtalin,
9. Nitrosonitrobenzol aus Dinitrobenzol.

Auch diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

3. Versuch einer Erklärung der Nitrosobildung.

Im Hinblick auf die Versuchsergebnisse kann man sich die Entstehung von Nitrosobenzol bei der Wechselstrom-elektrolyse etwa folgendermassen vorstellen:

Das als kräftiger Depolarisator wirkende Nitrobenzol oxydiert den Wasserstoff und geht dabei selbst in Nitrosobenzol über. Dieses bleibt im Gegensatz zu den Erscheinungen bei der Anwendung von Gleichstrom zunächst vor weiterer Reduktion bewahrt, da im nächsten Moment an seinem Entstehungsorte Sauerstoff auftritt, der es von der Elektrode abdrängt. Es gelangt so, unterstützt durch die Diffusion und Rührung, aus dem Bereiche der Elektroden weg und reichert sich im Nitrobenzol an. Hat diese Anreicherung eine gewisse, von den Versuchsbedingungen abhängige Höhe erreicht, so nimmt auch der Nitrosokörper entsprechend seiner Konzentration am Stromtransport teil, indem alles neu gebildete

¹⁾ B. B. 28. I. S. 1218 ff.

Nitrosobenzol entweder zu Nitrobenzol aufoxydiert oder in bekannter Weise weiter reduziert wird.

Wie in allen solchen Fällen (z. B. Chloralkalienelektrolyse) kann man die Anreicherung erhöhen, wenn man eine möglichst konzentrierte Nitrobenzollösung wählt. Denn je mehr von diesem Körper vorhanden ist, desto grösser ist die Stoffmenge, auf die der Wasserstoff reduzierend einwirken muss, desto grösser ist also auch die Möglichkeit, dass die geringen Wasserstoffmengen die Reduktion nur bis zur Nitrosostufe treiben.

Da die vorhandene Nitrobenzolmenge im Verlauf der Elektrolyse immer kleiner wird, so erklärt sich damit auch die Erscheinung, dass die Stromausbeute mit der durchgeschickten Strommenge abnimmt.

Die Erhaltung des Nitrosobenzols ist somit an die Bedingung gebunden, dass an den Elektroden in kurzen Folgen Reduktionen und Oxydationen stattfinden. Diese Bedingung gestatten auch die Gleichstrom-Kurzschlussstösse einzuhalten. Der Stromwender muss dann so geschaltet sein, wie früher skizziert.¹⁾ Es gelang auch auf diese Weise, also unter Nutzbarmachung der energieverzehrenden Polarisierung, Nitrosobenzol zu erhalten.

Schon Mengarini²⁾ hat an anderen Elektrolyten gezeigt, dass diese Stromart dieselben Wirkungen hervorruft wie der Wechselstrom.

Darmstadt, im April 1905.

¹⁾ Seite 11.

²⁾ Atti. d. l. R. Accad. d. Lincei Roma VI. 1889.

IV.

Zusammenstellung der Literatur über die Elektrolyse mit Wechselströmen.

1. De la Rive: Compt. rend. No. 4 von 1837 und Poggend. Annalen von 1837—1838 No. 41, 45, 54.
2. E. Drechsel: Kolbe's Journal für prakt. Chemie, Neue Folge No. 20, 22, 29, 34, 38. Jahrg. 1879—1886.
3. Chappuis et Manoevrier: Compt. rend. 106, 107. Jahrg. 1886—1889.
4. W. E. Ayrton et J. Perry: La lumière électrique No. 29, 10 anné 1888.
5. G. Mengarini: Atti della R. Accademia dei Lincei Roma. Vol. VI 1889. Ein kurzer Auszug dieser Arbeit findet sich in Wiedemann's Beiblättern. Bd. 15 von 1891.
6. R. Malagoli: L'éclairage électrique Bd. XII von 1897 und Lumière électrique No. 45, 47 von 1893.
7. M. Peukert, Dolivo-Dorbrowsky, Eisler und Overbeck: Elektrotechnische Zeitschrift von 1895.
8. B. Rösing: Zeitschr. f. Elektroch. 2. Jahrg. S. 550—552.
9. H. Jahn: Grundriss d. Elektroch. von 1895.
10. Ostwald: Zeitschr. f. Elektroch. 2. Jahrg. S. 137.
11. A. Coehn: ib. S. 215.
12. Wiedemann: Elektrizitätslehre. 2. Bd. S. 518.
13. E. Wilson: Electrician 48, S. 1025—1026. Alternate-current electrolysis.
14. J. W. Richards: Transct. of Amer. Elektroch. Soc. 1, 221—228.
15. Sinding-Larsen: Engl. Patent No. 7198. Herstellung chemischer Verbindungen mit Hilfe von Wechselstrom.
16. Kohlrausch: Poggend. Annalen No. 148, S. 143 von 1873 und No. 138, S. 282 ff in Gemeinschaft mit Nippoldt.
17. Lenz: ib. No. 48, S. 385 ff von 1839.

18. Poggendorff: *ib.* No. 52, S. 535 ff von 1841.
19. Neyreneuf: *Journal de physique* 188 série 2^o vol. VII 250.
20. Le Blanc und Schick: *Zeitschr. f. Elektroch.* von 1903, S. 636—641. (Vortrag). *Zeitschr. f. phys. Chemie*, Bd. 46 (Jubil. Band) ausführlich. Über Elektrolyse mit Wechselströmen.
21. R. Ruer: *Zeitschrift f. Elektroch.* Jahrgang 1903, S. 235—239 (Auszug) *Zeitschr. f. phys. Chemie*, Bd. 44, ausführlich. Über die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen.
22. Margules: *Wied. Annalen* 65, S. 629 ff und 66, S. 540 ff. Auflösung von Platin und Gold in Elektrolyten.
23. Richards und Roepper: *D. R. P.* No. 105 007 vom 27. April 1898.
24. Danneel: *Zeitschr. f. Elektroch.* von 1899, S. 275.
25. J. W. Richards: *ib.* S. 340.
26. Schuller: *Wied. Beiblätter* von 1887, Bd. XI, S. 55.
27. A. Brochet und J. Petit: *Compt. rend.* 138, S. 359—361 und S. 419—421, Jahrg. 1904.
28. F. Pearce und Ch. Couchet: *ib.* S. 361—362. Von den unter 27 und 28 aufgeführten Arbeiten finden sich Referate in Heft 14 des vorj. Jahrg. der *Zeitschr. für Elektroch.*
29. Van Name und L. Gräfenberg: *Zeitschr. f. Elektroch.* Jahrg. 1904, S. 303—309. Knallgasbildung mit Wechselstrom.
30. E. Iwanow-Kwaternikow: Diplomarbeit, Darmstadt. Einige Versuche über Elektrolyse mittels Wechselstrom.
31. L. Woehler: *Zeitschr. f. Elektroch.* Jahrg. 1903. S. 746 bis 751. Über die Oxydierbarkeit des Platins. (Vortrag.)
32. A. Brochet und J. Petit: *Zeitschr. f. Elektroch.* Jahrg. 1904 S. 909—922: Beiträge zu unseren Kenntnissen über die Elektrolyse mit Wechselströmen.
33. L. Liebmann: *ib.* über die Elektrolyse von Hydrochinon Jahrg. 1895—1896 S. 499.
34. Berthelot: *Compt. rend.* 138 S. 1130—1133.

35. M. Le Blanc: Bemerkung zu den Abhandlungen der Herren Brochet und Petit (32). Zeitschr. f. Elektroch. Jahrg. 1905 S. 8—9.
36. R. Ruer: ib. S. 10—12. Über die elektrolytische Auflösung von Platin. Bemerkung zur Abhandlung der Herren Brochet und Petit (32).
37. C. Hambuechen: Electrolysis of sodium hydroxyd by alternating current. (Fourth general meeting of the American Electrochemical Society.)
38. A. Brochet und J. Petit: Compt. rend. 1905 S. 655—657. Sur la dissolution électrolytique du platine dans l'acide sulfurique
39. Dieselben ib. S. 442—444. Sur l'électrolyse d'acides organiques au moyen du courant alternatif.
40. Vortrag von Le Blanc. Über Elektrolyse mit Wechselströmen. Zeitschr. f. Elektroch. Bd. 1905.

