

**351. Julius Tafel: Ueber die elektrolytische Reduction schwer reducirbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

Die elektrolytische Reduction in schwefelsaurer Lösung bietet dem Chemiker als präparative Methode ganz besondere Vorzüge, weil bei ihr der Reactionsmasse, ausser Schwefelsäure, kein Reagens beigemischt werden muss und die Schwefelsäure zu den Substanzen gehört, welche wir am leichtesten und vollständigsten aus einer Lösung entfernen können.

Ich habe daher, nachdem mir die elektrolytische Methode zuerst am Strychnin einen vorher vergeblich gesuchten Reductionserfolg aufgewiesen hatte<sup>1)</sup>, eine eingehende Untersuchung über die besten Bedingungen, unter welchen das Verfahren Verwendung finden könne und dann über die Grenze seiner Anwendbarkeit unternommen<sup>2)</sup>.

Für diese Untersuchung war es mir werthvoll, ein Mittel zu besitzen, um das Eintreten oder Nichteintreten einer Reduction beim Stromdurchgang zu beobachten, ohne das jedesmalige Reductionsproduct isoliren zu müssen. Es kann dies dadurch geschehen, dass man die Wasserstoffmenge, welche aus dem Kathodenraum der Reductions-Versuchszelle entweicht, mit derjenigen vergleicht, welche in einem nur mit Schwefelsäure gefüllten Apparate entwickelt wird, durch welchen derselbe Strom fliesst<sup>3)</sup>.

Die Differenz zwischen diesen Wasserstoffvolumen bedeutet nämlich die Menge des in der betreffenden Zeit zur Reduction verbrauchten Wasserstoffs. Um die Vergleichung praktisch zu ermöglichen, handelt es sich darum, den Kathodenraum gasdicht abzuschliessen. Ich habe gefunden, dass dies in der einfachsten Weise geschehen kann, wenn man als solchen eine poröse Thon- oder Porzellan-Zelle gewöhnlicher Form verwendet, diese mit einem Gummistopfen verschliesst und nur

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 285.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Berichte 32, 68; 3194 und 3206.

<sup>3)</sup> Vor 9 Jahren hat Karl Elbs (Journ. f. pract. Chem. 43, 39) die Messung des bei der Reduction verschiedener aromatischer Nitrokörper an der Kathode innerhalb einer Stunde entwickelten Wasserstoffs zur Beurtheilung der »Reductionsfähigkeit« dieser Nitrokörper benutzt. Ueber die Versuchsanordnung macht Elbs nur die Angabe, dass er die als Kathodenraum dienende Thonzelle »mit einer einfachen Vorrichtung zum Auffangen und Messen des entwickelten Wasserstoffs« umgeben habe. Weiterhin ist aber dieses Verfahren weder von Elbs noch von Anderen zur Verfolgung des Reductionsverlaufs angewendet worden, sodass die Annahme nahe liegt, es sei dasselbe dem von mir ausgebildeten an Bequemlichkeit der Handhabung und Genauigkeit nicht ebenbürtig gewesen.

dafür sorgt, dass sie während des Versuches stets vollkommen von Schwefelsäure durchtränkt bleibt. Unter diesen Umständen lassen sich die Thonzellen bei den geringen, in Betracht kommenden Druckdifferenzen als vollkommen gasdichte Gefässe betrachten. Zum gleichzeitigen Auffangen und zum Vergleichen der aus mehreren solchen Apparaten entweichenden Gasmengen, habe ich eine besondere pneumatische Wanne construirt, welche sich bei längerem Gebrauch vorzüglich bewährt hat, sodass nunmehr die Ausführung des Verfahrens ausserordentlich bequem und sicher geworden ist. Die pneumatische Wanne, welche unten etwas näher beschrieben werden soll, wird sich vielleicht auch in anderen Fällen mit Vortheil verwenden lassen.

Die Anwendung der soeben skizzirten Methode liess alsbald erkennen, dass bei solchen Reductionen unter den bis dahin eingehaltenen Bedingungen ausserordentlich leicht Störungen eintreten, welche unter Umständen einen Erfolg vollkommen ausschliessen. Es kam vor, dass bei dem einen Versuche eine Reduction recht glatt verlief, beim nächsten, anscheinend in gleicher Weise inscenirten, aber ausblieb, und so war es zunächst nothwendig, den Ursachen dieser Störungen des Reactionsverlaufs nachzuspüren, um sie vermeiden zu lernen. Beides ist mir an Hand der geschilderten Beobachtungsmethode gelungen. Ein Bericht über diese Untersuchungen wird in nächster Zeit in der physikalisch-chemischen Zeitschrift erscheinen. Hier möchte ich mich darauf beschränken, die wichtigsten Ergebnisse derselben und die Consequenzen, welche sich für die praktische Anwendung der elektrolytischen Reduction aus ihnen ziehen lassen, zusammenzustellen und ausserdem die von mir bisher verwendeten Apparate und Vorsichtsmaassregeln etwas näher zu beschreiben, damit bei den nachfolgenden Einzelbeschreibungen der rein chemischen Resultate der Arbeit Wiederholungen vermieden werden können<sup>1)</sup>.

Meine Untersuchungen lassen unzweideutig erkennen, dass die Reduction des Caffeins und ähnlich schwer reducirbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung nur an solchen Kathoden möglich ist, welche eine besonders hohe »kathodische Ueberspannung<sup>2)</sup>« aufweisen, an welchen sich also bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure Wasserstoff erst bei einem wesentlich höheren Potentialsprung an der Kathode entwickelt, als er sich für ein reversibel arbeitendes Wasserstoff-Sauerstoff-Element berechnet oder, was praktisch gleichbedeutend ist, als an platinirtem Platin. Speciell das Caffein habe ich bisher nur an Blei- und Quecksilber-Kathoden reduciren können, eine Reduction an Platin-, Silber- oder

<sup>1)</sup> Vgl. die Arbeiten über Desoxytheobromin und Desoxycafein (diese Berichte 32, 3195 und 3209), in welchen auf die oben gegebene Zusammenstellung verwiesen wurde.

<sup>2)</sup> Vgl. Caspari, Zeitschr. f. phys. Chem 30, 89.

Kupfer-Elektroden dagegen ist unter den praktisch anwendbaren Stromverhältnissen vollkommen ausgeschlossen<sup>1)</sup>. Versuche mit Quecksilber-Elektroden sind sehr viel weniger bequem anzustellen, als solche mit Bleielektroden, und ich habe sie deshalb bisher nur im beschränkten Maasse ausgeführt. Ueber sie soll später besonders berichtet werden.

Bei Bleielektroden hat sich gezeigt, dass die »kathodische Ueberspannung« durch sehr geringe, in einzelnen Fällen sogar durch ganz minimale Mengen fremder Metalle, seien sie direct auf die Kathode niedergeschlagen oder auch nur als Metallsalze der Kathodenflüssigkeit zugesetzt, sehr stark herabgedrückt werden kann, unter Umständen so, dass eine Reduction nicht mehr eintritt.

Die bisher untersuchten Metalle lassen sich bezüglich des Grades ihrer störenden Wirkung in folgende Reihe ordnen, wobei das Platin als der schlimmste Feind solcher Reductionen auftritt: Platin, Silber, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Zink, Eisen. Die quantitativen Unterschiede in dieser Wirkung sind ungemein gross. Während kaum wägbare Spuren Platin auf der Kathode niedergeschlagen genügen, jede Reduction von Caffein auszuschliessen, scheinen von Kupfer dazu doch mindestens etwa 5 mg pro Quadratdecimeter Kathodenfläche nothwendig zu sein; ein Gehalt der Kathodenflüssigkeit von 200 mg Eisen pro Liter verlangsamt allerdings die Reduction sehr bedeutend und macht sie unvollständig, ist aber nicht im Stande, sie völlig zu unterdrücken.

Die erste Bedingung für den guten Verlauf solcher Reductionen ist die peinliche Vermeidung des Eindringens von fremden Metallen, insbesondere edleren Metallen, in den Kathodenraum, und diese Bedingung macht eine ganze Reihe von besonderen Vorsichtsmaassregeln nothwendig, welche sich aber unschwer erfüllen lassen, wie die Erfahrungen im hiesigen Institut beweisen.

<sup>1)</sup> Die aromatischen Nitrokörper, welche bisher mit besonderer Vorliebe elektrolytisch reducirt worden sind, gehören zu den leicht reducibaren Stoffen und werden an jeder Kathode reducirt. Aber auch bei ihnen sind schon seit längerer Zeit gewisse Unterschiede in der Wirkung verschiedener Kathodenmaterialien bekannt. So hat Elbs darauf aufmerksam gemacht, dass das Nitrobenzol unter sonst gleichen Bedingungen mit Bleikathoden rascher reducirt wird und mehr Anilin liefert, als mit Platinkathoden, an welchen mehr Amidophenol entsteht. (Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 474) Für die elektrolytische Gewinnung von Piperidin aus Pyridin hat die technische Ausarbeitung des Verfahrens (E. Merck, D. R. P. 104664, Ref. Centralbl. 1899, II, 982) zu Resultaten geführt, welche im Grossen und Ganzen mit meinen Befunden am Caffein und ähnlichen Substanzen im Einklang stehen. Näheres hierüber ist in der erwähnten Abhandlung in der physikalisch-chemischen Zeitschrift zu finden.

Speciell bei Bleielektroden hat sich gezeigt, dass die Geschwindigkeit des Reductionsvorganges dann die maximale ist, wenn die Kathode vor dem Gebrauch oberflächlich oxydirt (präparirt) worden ist, sodass also bei Beginn der Reductionsoperation auf ihr eine Schicht schwammigen Bleies entsteht.

Die Operationen, bei welchen der Reactionsverlauf nach dem oben erwähnten Verfahren beobachtet wurde, habe ich stets mit geringen Mengen Substanz — höchstens 10, meist aber nur 1 bis 2 g — in kleinen Apparaten durchgeführt. Der Kathodenraum hatte dabei die Form eines Hohlcyinders, dessen innere Fläche durch die Oberfläche der walzenförmigen Kathode und dessen äussere durch die Zellenwand gebildet wurde.

Für die Uebertragung der dabei gemachten Erfahrungen bezüglich Stromstärke, Stromdichte und Zeitbedarf der Reaction auf die Verarbeitung grösserer Mengen Substanz hat sich das wichtige Resultat ergeben, dass der Letztere bei verschieden grossen, aber analog gebauten Apparaten dann sehr annähernd der gleiche bleibt, wenn die Anfangsconcentration der Substanz, die Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit (wofür ich den Namen Stromconcentration vorschlage) und das Verhältniss zwischen Volum der Kathodenflüssigkeit und Oberfläche der Kathode gleich bleibt.

Der Zeitbedarf der Reduction spielt bei der präparativen Anwendung der elektrolytischen Reductionsmethode eine sehr wichtige Rolle; nicht nur aus Gründen der allgemeinen Zeitersparniss, sondern vielmehr desshalb, weil meist und gerade bei complicirten organischen Substanzen, bei denen die Vortheile der elektrolytischen Reduction hauptsächlich ins Gewicht fallen, neben dem Vorgange der Reduction andere Vorgänge verlaufen, welche die Ausbeute beeinträchtigen. So ist man darauf angewiesen, die Reduction so rasch als möglich durchzuführen. Von diesem Gesichtspunkte aus ist das Resultat meiner Versuche besonders wichtig, dass die Reduction bei gleicher Stromconcentration desto rascher verläuft, je grösser die Kathode im Vergleich zum Volum der Kathodenflüssigkeit ist, je kleiner also die Stromdichte gewählt wird.

Ausserdem steigt die Geschwindigkeit der Reduction, wenigstens beim Caffein und<sup>2</sup> einer Reihe ähnlicher Substanzen mit der Temperatur. Da jedoch von der Letzteren die Geschwindigkeit der Nebenreactionen unter Umständen in viel höherem Maasse beeinflusst wird, so ist man in vielen Fällen darauf angewiesen, trotzdem bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten. Und gerade dann ist wiederum die Verwendung grosser Kathodenflächen angezeigt, weil sich durch directe Kühlung derselben am wirksamsten einer Temperaturerhöhung entgegengetreten lässt. Ich habe daher bei den meisten Operationen in grösserem Maassstabe das Verhältniss zwischen Kathodenfläche (in

Quadratcentimeter) und Kathodenraum (in Cubikcentimeter) wie 1:1 oder aber 1:2 gewählt. Geringe Aenderungen dieses Verhältnisses machen sich übrigens an dem Reductionsverlauf kaum bemerkbar, so lange nur die Stromconcentration dieselbe bleibt. Bezüglich der Wahl der Letzteren, also der Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit, ist das Resultat meiner Untersuchungen am Caffein maassgebend, dass die Stromausbeute, das heisst also das Verhältniss von zur Reduction nutzbar gemachtem Strom zum aufgewendeten oder das Verhältniss des zur Reduction verbrauchten Wasserstoffes zu dem in gleicher Zeit im Voltmeter entwickelten Wasserstoff, in weiten Grenzen annähernd proportional der Stromstärke ist, sodass also für die Abkürzung der Reductionsdauer eine möglichst hohe Stromstärke unbedingt das Vortheilhafteste wäre. Auch hier wird die Grenze durch die mit der hohen Stromstärke nothwendig verbundene Temperaturerhöhung gesteckt, sodass ich bei empfindlichen Substanzen über eine Stromconcentration von 120 Ampère pro Liter Flüssigkeit nicht hinausgegangen bin. Bei ihr aber gelingt es durch angemessene Versuchsanordnung leicht, der mit der Reaction verbundenen, häufig recht starken Erwärmung so zu begegnen, dass die Reduction bei Temperaturen von 0—15° durchgeführt werden kann.

Einen in hohem Maasse auf den Verlauf der elektrolytischen Reduction einwirkenden Factor bildet, wie auch schon von anderer Seite hervorgehoben worden ist<sup>1)</sup>, die Concentration der verwendeten Schwefelsäure. Ich habe in einigen Fällen beobachtet, dass eine Aenderung der Concentration um wenige Procente für den Erfolg der Reduction maassgebend war. Im Allgemeinen kann man sagen, dass es für den Letzteren desto vortheilhafter ist, je niedriger die Concentration der verwendeten Schwefelsäure gewählt werden kann.

Aber man findet dabei für die meisten Substanzen bald eine Grenze<sup>2)</sup> in Folge der Schwerlöslichkeit derselben in verdünnter Schwefelsäure. Ausserdem kann man unter 30—40 pCt. Schwefelsäure nicht wohl heruntergehen, wenn nicht Verarmungserscheinungen an der Kathode und damit Störungen im Stromdurchgang eintreten sollen.

Einige besondere Versuche haben mir gezeigt, dass auch in sehr hoch concentrirter Schwefelsäure, bis zu 95 pCt., die Reductionen

<sup>1)</sup> Vergl. D. R.-P. 104664. Ref. Centralbl. 1899 II, 982.

<sup>2)</sup> Es ist mir bei vielen der bis jetzt untersuchten, schwach basischen Substanzen aufgefallen, dass sich die Löslichkeit derselben in verdünnter Schwefelsäure in einer gewissen Höhe der Concentration mit der letzteren äusserst stark ändert. Es lässt dies vielleicht darauf schliessen, dass mit der Lösung dieser Substanzen in der Schwefelsäure eine constitutive Aenderung verknüpft ist.

durchführbar sind. Dabei wird aber bei einigermaßen hoher Stromconcentration, die Schwefelsäure selbst reducirt, so dass sich Schwefel abscheidet.

Die Anode, als welche ich bei allen meinen bisherigen Versuchen eine mit einer Bleisuperoxydschicht überzogene Bleielektrode verwendet habe, darf keinesfalls in so hoch concentrirte Schwefelsäure gestellt werden, weil sonst sehr grosse anodische Uebergangswiderstände auftreten. Die höchste zulässige Concentration im Anodenraum ist etwa zu 70 pCt. anzunehmen.

In Anbetracht der mannigfachen Gefahren, welche nach dem Vorstehenden dem glatten Verlauf der elektrolytischen Reduction schwer reducirbarer Substanzen drohen, scheint es mir nicht überflüssig zu sein, im Folgenden das Verfahren, wie ich es zur Reduction einer grossen Zahl von Säureamiden, Säureimiden, Ureiden und anderen sauerstoffhaltigen Körpern mit Erfolg angewendet habe, etwas specieller zu beschreiben. Zunächst mögen die allgemein zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln hervorgehoben werden und daran sich Beschreibungen der Verfahren in geschlossenen und in offenen Apparaten schliessen.

Die Agentien. — Die Forderung, dass in den Kathodenraum auch nicht Spuren von Metallsalzen gelangen sollen, kann selbstverständlich nur durch ganz consequent sauberes Arbeiten erreicht werden, da bei dem Manipuliren mit stark sauren Flüssigkeiten die Gefahr des Eindringens von Metallen ständig vorhanden ist. Bei Bereitung der zu reducirenden Substanzen müssen Gefässe, Spatel und dergl. aus unedlem Metall vermieden werden. So ist uns in einem Falle, beim Succinimid<sup>1)</sup>, eine Reductionsoperation in grösserem Maassstabe durchaus misslungen, weil das Präparat aus einer Kupferretorte destillirt worden war und offenbar trotz nochmaligem Destilliren aus Glasgefässen etwas Kupfer enthalten hatte. Ein ausschliesslich aus Glasretorten destillirtes Succinimid liess sich dagegen unter denselben Bedingungen glatt reduciren<sup>2)</sup>.

Wenn sich die Menge des störenden Fremdmetalles nahe der Grenze bewegt, unterhalb welcher ein Einfluss auf den Reductionsverlauf nicht mehr constatirbar ist, kann in manchen Fällen (Silber, Kupfer, Eisen) dieser störende Einfluss durch die Zugabe von Bleiacetat zur Kathodenflüssigkeit aufgehoben werden. Es ist daher vortheilhaft, einen solchen Zusatz (0.5 ccm einer normalen Bleiacetatlösung pro Liter) bei jeder Operation nach etwa der ersten Viertelstunde zu machen und ihn bei langewährenden Operationen etwa alle zwei Stunden zu wiederholen.

<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Vergl. die nächste Anmerkung.

Sollte sich ein die Reduction störender Gehalt der zu reducirenden Substanz an fremden Metallen nicht vermeiden lassen, so kann man sich häufig dadurch helfen, dass man, nachdem die Reduction etwa eine Viertelstunde im Gange war, die Kathode wechselt, während der Strom geschlossen bleibt. Es hat sich dann das störende Metall (Kupfer, Silber) auf der ersten Kathode niedergeschlagen und wird mit ihr entfernt.

**Elektroden.** — Als Elektrodenmaterial verwendet man vortheilhaft ein möglichst reines Blei; ich habe meist raffinirtes Blei der Lautenthaler Hütte im Harz verwendet, welches, nach einer freundlichen Mittheilung des königl. Hüttenamtes Lautenthal nur 0.015 pCt. Fremdmetalle enthält. Uebrigens kann auch ohne Nachtheil ein beträchtlich weniger reines Blei Verwendung finden, weil mit der unten beschriebenen elektrolytischen Präparirung der Kathode eine oberflächliche Reinigung derselben von Fremdmetallen verbunden ist, nur muss man dann stets sehr stark oxydirte Anoden anwenden, sodass dieselben während einer Operation nur wenig angegriffen werden und eine Verunreinigung des Kathodenraumes, durch Diffusion oder Ionenwanderung von Fremdmetallen aus dem Anodenraum heraus, vermieden wird.

Die Elektroden werden entweder in Metallformen gegossen oder aus Walzblei autogen zusammengelöthet. Jedes Löthen mit fremdem Metall muss vermieden werden. Die Stromzuführung zu den Elektroden geschieht durch angegossene oder angelöthete Bleiansätze. Durch die Länge und Stellung derselben muss ausgeschlossen sein, dass von den auf sie aufgesetzten Stromzuführungsklemmen etwa verspritzte Säure in den Reductionsapparat zurückfliesst oder zurücktropft. Elektroden, welche durch irgend einen Zufall mit fremden Metallen verunreinigt worden sind, werden, wenigstens wenn es sich um edle Metalle, insbesondere Platin handelt, am besten sofort eliminirt.

**Präpariren der Kathoden.** Die Kathoden werden mit Sand und Wasser abgerieben und rauh gemacht, dann werden sie in einem Bade von 20-procentiger Schwefelsäure auf der ganzen Oberfläche, mit der sie später in den Kathodenraum ragen, mit einer Stromdichte von 2 Ampère pro 100 qcm eine halbe Stunde elektrolytisch oxydirt. Weiter werden sie zuerst mit kaltem Wasser oberflächlich abgospült und einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, wobei ein Gas in kleinen Bläschen entweicht und der chokoladebraune Ueberzug in einen lehmgelben übergeht. Schliesslich wird die Elektrode mit ebenfalls siedendem Alkohol abgospült und durch einen übergeblasenen Luftstrom rasch getrocknet. In diesem Zustande lässt sich die Elektrode beliebig lange ohne Veränderung aufbewahren, während sie ohne dies sorgfältige Auswaschen etwas Schwefelsäure zurückhält und sich daher allmählich mit Bleisulfat überzieht. Das Präpariren der

Elektroden wird vortheilhaft nach jeder Reductionsoperation wiederholt, doch ist jedesmaliges Abreiben mit Sand nicht nothwendig.

Die Anoden werden jedesmal nach dem Gebrauch mit warmem Wasser ausgelaugt und möglichst rasch getrocknet, um direct wieder verwendet werden zu können.

Poröse Zellen. Als solche habe ich sowohl von C. Desaga in Heidelberg bezogene Thonzellen, als auch Porzellanzellen der Berliner Porzellan-Manufactur benützt, ohne einen wesentlichen Unterschied in der Verwendbarkeit constatiren zu können. Die frischen Zellen werden zunächst längere Zeit in verdünnte Natronlauge gelegt, dann werden sie mit Wasser ausgesaugt, indem man sie mittels Gummistopfen und doppelt gebogenem Rohr mit einer Saugflasche verbindet, welche durch eine Wasserluftpumpe evacuirt wird. Die Zelle wird an dem doppelt gebogenen Rohr frei in ein vollständig mit Wasser gefülltes Becherglas eingehängt. Wenn etwa das zehnfache ihres Volumens an Wasser durchgesaugt ist, wird das Wasser im Becherglase durch 5-procentige Salzsäure ersetzt, wieder einige Zeit durchgesaugt und dann die Zelle mehrere Tage in solcher Salzsäure liegen gelassen. Schliesslich wird auf dieselbe Weise die Salzsäure wieder durch destillirtes Wasser verdrängt und die Zelle bei 100° scharf getrocknet. Nach dem Gebrauch werden die Zellen in Wasser gelegt, und vor der Verwendung, wenn nur wasserlösliche Substanzen in Betracht kommen, nur mit Wasser, sonst aber zuerst mit dem geeigneten Lösungsmittel (Alkohol, Alkali, concentrirte Salpetersäure) und dann mit Wasser ausgelaugt und ausgesaugt und wieder getrocknet.

Stromquelle und Stromregulirung. Als Stromquelle wird weitaus am vortheilhaftesten eine Accumulatoren-Batterie, oder, wenn es sich um starke Ströme handelt, auch direct die Dynamomaschine verwendet. Die Stromregulirung führe ich im Groben durch einen Widerstandsatz mit Kurbelverstellung, im Feinen durch einen Gleitcontact zwischen Nickelindrähten oder besser Platin-Iridium-Drähten durch. Zur Beobachtung derselben verwende ich ein technisches Ampèremeter, welches etwa 0.01 Ampère zu schätzen gestattet.

#### Ausführung der Versuche im geschlossenen Apparat.

Versuche im geschlossenen Apparat sollen dazu dienen, die Durchführbarkeit der Reduction einer Substanz überhaupt und den Zeitbedarf derselben unter wechselnden Bedingungen zu untersuchen<sup>1)</sup>. Bei der geschilderten Gefahr, dass der Reductionsverlauf durch die Ausserachtlassung irgend einer der beschriebenen Vorsichtsmaassregeln

<sup>1)</sup> Zweckmässig ist es, sich jedesmal durch einen Versuch im geschlossenen Apparat über genügende Reinheit eines Ausgangsmaterials Gewissheit zu verschaffen, ehe man dasselbe in grösserem Maassstabe zur Reduction bringt.

oder durch sonst einen Zufall abnorm sich gestaltet, lässt es vortheilhaft erscheinen, die Versuche stets nebeneinander doppelt auszuführen, und so habe ich meist 2 Versuchszellen und das Wasserstoff-Voltmeter in demselben Stromkreis hintereinander eingeschaltet und auch die erwähnte pneumatische Wanne für das gleichzeitige Messen dreier Gasströme eingerichtet.

Für weitaus die meisten solcher Versuche habe ich den folgenden Apparat verwendet: Als Kathodenraum dient eine poröse Thon- oder Porzellan-Zelle von 30 mm innerem Durchmesser und 70—75 mm Höhe. Sie ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, dessen unterer Durchmesser genau gleich dem Inneren der Zelle ist. Durch die mittlere Bohrung des Stopfens läuft der zur Stromzuführung dienende Stiel der walzenförmigen Bleikathode. Die letztere wird in erwärmten Metallformen mit dem Stiel in einem Stück gegossen. Der Durchmesser des Stiels wird vortheilhaft bei allen Grössen übereinstimmend 6 mm genommen, aber der Durchmesser des etwa 45 mm hohen Elektrodenkörpers muss je nach dem Verhältniss zwischen Kathodenfläche und Kathodenraum, welches angewendet werden soll, verschieden gewählt werden. Bei einem inneren Durchmesser der Zelle von 30 mm berechnet sich als Durchmesser des Elektrodenkörpers für die beigeschriebenen Werthe des genannten Verhältnisses:

1 : 5	4.5 mm	1 : 1	16 mm <sup>1)</sup>
1 : 3	7 »	2 : 1	22 »
1 : 2	10 » <sup>1)</sup>		

Sehr genau lässt sich übrigens das Verhältniss zwischen Kathodenfläche und Kathodenraum nicht einhalten, in Folge der Ungleichmässigkeit und Unregelmässigkeit der Dimensionen der porösen Gefässe. Aber der dadurch bedingte Fehler wird nur ganz unbedeutend, weil der Zeitbedarf in erster Linie von der Stromconcentration und nur in sehr viel geringerem Maasse von der Stromdichte oder also von jenem Verhältniss abhängig ist.

Man hat sorgfältig darauf zu achten, dass die Kathode bei dem Versuche mit ihrer unteren Fläche fest auf dem Boden der porösen Zelle aufsteht und dass sie genau axial in der Zelle sitzt. Wenn beim Eindrehen des Stopfens die Kathode sich verbiegt, so können dadurch ziemlich bedeutende Abweichungen vom normalen Reductionsverlauf hervorgerufen werden.

Durch eine zweite Bohrung des Gummistopfens führt das Gasableitungsrohr. Es ist direct unter dem Stopfen abgeschnitten und führt über ihm schräg nach aufwärts, im letzteren Theil ist eine kleine Kugel angeblasen, um verspritzte Kathodenflüssigkeit zurück-

<sup>1)</sup> Für präparative Zwecke von mir fast ausschliesslich angewendet.

zuhalten. Die dritte Bohrung trägt ein möglichst kleinkugeliges Thermometer.

Die poröse Zelle wird in möglichst gleichmässiger Entfernung (etwa 5 mm) mit einer 60 mm hohen hohlcyllindrischen Bleielektrode umgeben, welche sammt einem Stromzuführungsansatz aus 2—2½ mm starkem Bleiblech geschnitten und dann zum Hohlcyllinder aufgerollt wird. Diese Anode wiederum kommt in einen Glasbecher von 60 mm Weite und 90 mm Höhe zu stehen. Die gleichmässige Entfernung der Thonzelle von der hohlcyllindrischen Anode sowohl, als die feste Lage der letzteren im Glasbecher wird durch 3 über die Anode geschobene  $\Omega$ -förmige Glasstäbe gesichert. Das aus dem Glasbecher ragende Ende des Stromzuführungsansatzes der Anode wird etwas nach abwärts gebogen und trägt am Ende eine Messingklemme mit 2 Bohrungen, wovon die eine zur Stromzuführung, die andere zur Messung der Klemmenspannung dient.

Die Stromzuführung zur Kathode geschieht durch eine über das Ende des etwa 90 mm langen Stiels derselben geschobene Messingkappe mit ebenfalls 2 Bohrungen. Der solchermaassen zusammengestellte Apparat wird zunächst mit der Anodenflüssigkeit beschickt, indem dieselbe bis zum Rand der Thonzelle eingefüllt und, wenn das Niveau durch das Vollaugen der letzteren fällt, wieder nachgefüllt wird. Erst wenn die Zelle vollkommen mit der Anodenflüssigkeit durchtränkt ist, was nach 5—10 Minuten der Fall ist, wird, unter zeitweiliger Entfernung des Thermometers, ein abgemessenes Volum der Kathodenflüssigkeit eingetragen und alsbald mit der Reduction begonnen. Die Temperaturregulierung solch kleiner Apparate geschieht vortheilhaft durch Einstellen in ein nicht zu kleines Bad mit Wasser, Eis oder Kältemischung.

Das Wasserstoff-Voltameter wird genau in derselben Weise zusammengestellt und, nur unter Weglassung der Substanz, gefüllt.

Zum Zwecke des Auffangens der aus diesen Apparaten entweichenden Wasserstoffströme, werden die Gasableitungsrohre derselben je mit einem der 3 Gaszuleitungsrohre der pneumatischen Wanne durch Gummischläuche verbunden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Dichtigkeit der Gummiverbindungen muss häufig controllirt werden, weil Gummi von der ozonhaltigen Atmosphäre, welche um diese Apparate entsteht, stark angegriffen wird. Ich habe übrigens in dieser Beziehung eine ungemein grosse Verschiedenheit verschiedener Gummisorten beobachtet. Während manche fast bei jeder Operation zu Grunde gehen und brüchig werden, haben andere Gummisorten Dutzende von Operationen überstanden. Einigermassen kann man das Gummi vor der Einwirkung des Ozons schützen durch oberflächliches Einreiben mit Vaseline-, ohne dass aber dieses andererseits wieder Missstände mit sich führende Verfahren einen vollkommenen Schutz bieten würde.

**Pneumatische Wanne.** — Dieselbe soll das Abfangen der Gasströme für eine bestimmte Zeit in Glasbüretten, das Ablesen der Volumina und das Wiederfüllen der Büretten möglichst bequem gestalten, damit die Ablesungen so rasch als möglich hintereinander gemacht werden können. Die nebenstehende Abbildung zeigt den Apparat, wie ich ihn zu diesem Zwecke construirt habe und wie er in solider Messingausführung von der Firma Dr. R. Haase in Hannover hergestellt wird und bezogen werden kann<sup>1)</sup>. Der Apparat besteht in der Hauptsache aus drei Theilen: der Wanne *a, b* mit den Führungsleisten *c* für das Bürettengestell, aus dem Letzteren selbst *e, f, g, h*, mit den Büretten und aus der Brücke *d* mit den Gasleitungsrohren.

Die Wanne wird in der Abzugskapelle, in welcher solche Operationen vortheilhaft vorgenommen werden, befestigt, so dass der sackförmige vordere Theil derselben *b* unter die Tischplatte der Kapelle hinunterreicht. Durch Unterlegen eines Holzblockes geeigneter Höhe wird dafür gesorgt, dass sich das Niveau des die Wanne füllenden Wassers, welches etwa 3 cm über der Brücke stehen soll, in Augenhöhe befindet, wenn der Experimentator vor dem Apparate sitzt. Der

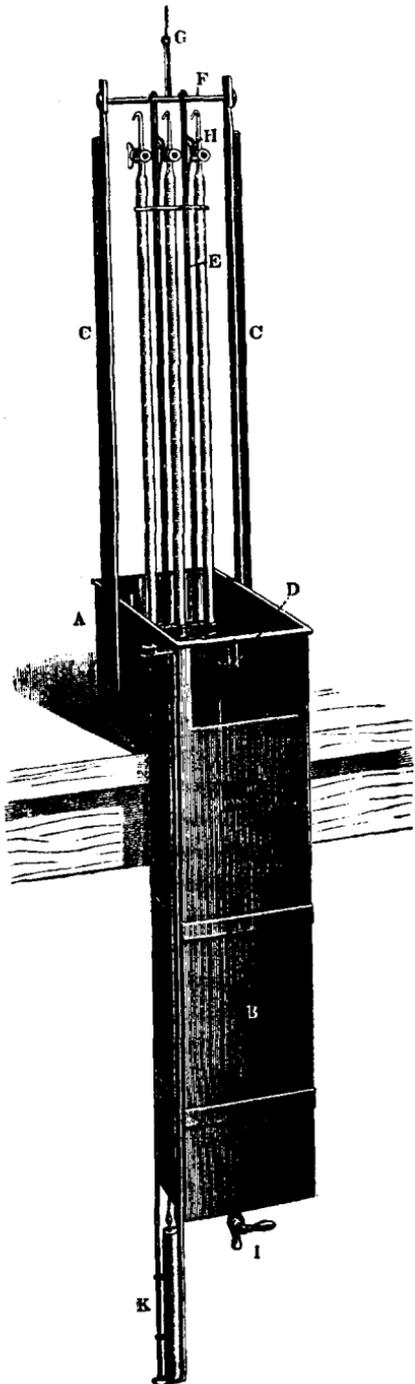


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Dieselbe Firma fertigt auch die oben beschriebenen geschlossenen elektrolytischen Apparate sowie eine zum Präpariren der Kathoden dienende Vorrichtung an.

sackförmige Ansatz der Wanne ist so lang, dass die Büretten in ihm vollständig untergetaucht und daher durch einfaches Oeffnen der Hähne mit Wasser gefüllt werden können. Die Büretten sind zu dreien in dem Bürettengestell festgeschraubt. Das Letztere trägt unten zwei Gleitschuhe, (auf der Zeichnung nicht zu erkennen), deren untere Fläche nur ganz wenig über die Mündung der Büretten hervorragen soll und oben eine aussen mit Tellern versehene Querleiste  $f$ , welche einerseits die Führung des Gestelles beim Aufwärtsheben übernimmt und andererseits gestattet, das ganze Gestell mit den Büretten durch Auflegen auf den Wannenrand in den sackförmigen Ansatz der Wanne vertical einzuhängen. Endlich trägt das Gestell noch 2 Bügel  $h$ , welche die Bürettenhähne vor dem Aufschlagen auf den vorderen Wannenrand schützen. Die oberen Ansatzröhren der Büretten sind hakenförmig nach rückwärts gebogen, weil sonst, bei jedem Oeffnen der Hähne bei eingesenkten Büretten, Wasser in die Höhe spritzt. Soll eine Gasentnahme erfolgen, so wird das Bürettengestell mit den gefüllten Büretten gehoben und indem die Querleiste  $f$  so an die Führungsstangen  $c$  angelegt wird, dass sich die Letzteren zwischen den Tellern von  $f$  befinden, nach aufwärts geschoben.

Die Form der Führungsstangen hindert, dass bei dieser Bewegung die Büretten höher gehoben werden, als nöthig ist, um die Gleitschuhe über eine im Vordertheile der Brücke  $d$  angebrachte Schwelle wegzuschieben, hinter welcher sie abgesetzt werden. Bei diesem Heraufheben und ebenso bei dem nachher wieder nöthigen Einsenken des ziemlich schweren Bürettengestells wird ein eventuelles Entgleiten desselben aus der Hand unschädlich gemacht dadurch, dass es bei  $g$  mit einer Schnur verbunden ist, welche über zwei an der Decke des Versuchsraumes oder etwa an der Verschalung der Abzugkapelle angebrachte Rollen läuft und mit dem an der linken Seite der Zeichnung sichtbaren Laufgewicht  $k$  verbunden ist. Die Rollen sollen so angebracht sein, dass die Schnur beiderseits genau vertical läuft, wenn das Bürettengestell zur Ablesung an die vordere Wand der Wanne angelegt ist. Das Gewicht ist variabel und wird so gewählt, dass es den offenen freihängenden Büretten samt Gestell das Gleichgewicht hält.

Die vorhin erwähnte Brücke trägt einige cm hinter der Schwelle drei kreisrunde Oeffnungen, an welche von unten her die Mündungen der kräftigen, aber ziemlich engen Gaszuleitungsröhren herantreten. Die Letzteren<sup>1)</sup> sind doppelt gebogen und an der Unterseite der Brücke fest geschraubt, sodass ihr anderes Ende hinter der Brücke etwa 1 cm über dem Wasserspiegel hervorragt. Die Oeffnungen in der Brücke entsprechen in Form und Lage den unteren Mündungen

<sup>1)</sup> Auf der Figur nicht zu sehen.

der drei Büretten und eine auf die Brücke aufgelöthete Messingführung gestattet, mit einem Fingerdruck gegen die mittlere Bürette das Bürettengestell sammt Büretten so nach rückwärts zu schieben, dass gleichzeitig sämtliche Büretten genau über die Mündung der entsprechenden Gaszuleitungsröhren zu stehen kommen. Ein Fingerdruck von rückwärts genügt dann, sie wieder in die alte Stellung zurück zu befördern.

Die Abmessung der Zeit wird vortheilhaft mit einer Uhr mit springendem Secundenzeiger ausgeführt, dadurch, dass man mit dem Moment, in welchem der Zeiger auf eine bestimmte Stelle, etwa Ziffer 12, springt, einrückt und mit dem Moment, wo er wieder dorthin zurückkehrt ausrückt. Der Fehler in der Zeitabmessung wird dann bei einiger Uebung nicht über eine Zehntelsecunde betragen. Ist die Gasentnahme beendet, so wird das Bürettengestell wieder über die Schwelle herüber gehoben und einige Secunden lang mit den Büretten vollständig unter Wasser getaucht. Zur Ablesung werden die Büretten an die vordere Wand der Wanne, deren oberer Theil aus Glas besteht, angelegt und soweit herauf gehoben, dass das Niveau innen und aussen gleichsteht. Nachdem sämtliche Ablesungen gemacht sind, werden die Büretten sogleich wieder gefüllt und wieder auf die Brücke direkt hinter die Schwelle gestellt. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, Ablesen und Wiederfüllen der drei Büretten in weniger als einer Minute zu bewerkstelligen, sodass bei einer Dauer der Gasentnahme von 60 Secunden, alle zwei Minuten eine Ablesung gemacht werden kann.

Als Zeitpunkt der Letzteren wird die mittlere Zeit derselben notirt. Behufs Reduction der gemessenen Volumina wird ausser dem Barometerstand die Temperatur der Wanne abgelesen, welch' letztere nur wenig von der Lufttemperatur abweichen soll. Der Beginn des Versuchs wird vom Stromschluss datirt.

Die Resultate der einzelnen Ablesungen werden vortheilhaft zu Curven des Reactionsverlaufes vereinigt und zwar benutze ich nebeneinander zweierlei Curven.

Curven der Stromausbeute. — Bei diesen werden der zur Reduction verbrauchte Theil des Stroms in Procenten, also der Quotient  $\frac{(v - z) 100}{v}$  ( $v$  = Volumen des Wasserstoffs aus dem Wasserstoffvoltmeter,  $z$  dasselbe aus der Versuchszelle) als Ordinaten, die Zeiten als Abscissen abgetragen. Diese Curven sind bequem zu erhalten und geben in vielen Fällen genügenden Aufschluss.

Curven der Reactionsgeschwindigkeit. — Für diese Curven müssen, wenn die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Resultate vergleichbar sein sollen, die beobachteten Differenzen der

Wasserstoffvolumen aus dem Voltmeter und der Versuchszelle auf Normaldruck und Temperatur, ferner auf 10 g ursprünglich vorhandener Substanz umgerechnet werden. Die so erhaltenen Cubikcentimeterzahlen trage ich als Ordinaten (1 mm = 0.5 ccm), die zugehörigen Zeiten als Abscissen (1 mm = 1') ab. Figur 2 zeigt eine solche Curve (im Druck auf die Hälfte verkleinert), wie sie bei der Reduction einer Caffeïnlösung in 50-procentiger Schwefelsäure bei einer anfänglichen Concentration von 100 g Caffeïn im Liter mit einer Stromconcentration von 60 Ampère (pro Liter Kathodenflüssigkeit) und einer Kathodenstromdichte von 12 Ampère pro qdm erhalten

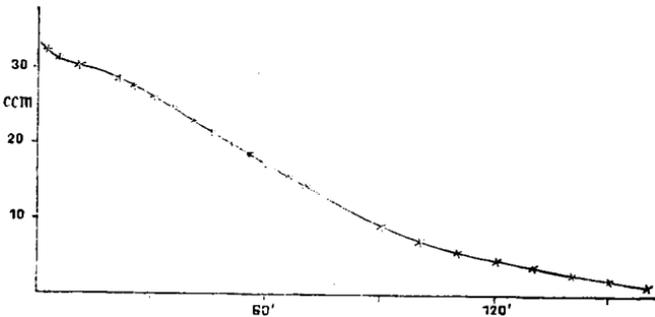
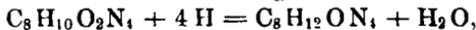


Fig. 2.

wird. Jedes der Kreuze bedeutet eine Geschwindigkeitsbestimmung. Solche Curven sind umständlicher herzustellen als Stromausbeutecurven, aber sie übertreffen die letzteren in einer Beziehung sehr wesentlich an Brauchbarkeit: die von der Curve und den Axen des Coordinatensystems eingeschlossene Fläche bietet nämlich in ihrem Inhalt ein Maass für den während der Reaction überhaupt zur Reduction verbrauchten Wasserstoff. (Bei den von mir eingehaltenen Curvendenimensionen entspricht 1 qmm Fläche 0.5 ccm Wasserstoff.) Die Bestimmung des Flächeninhalts kann durch Auszählen der auf Millimeterpapier aufgetragenen Kurven, bequemer durch Abnehmen mit dem Planimeter geschehen. So errechnen sich aus Fig. 2 2250 ccm verbrauchter Wasserstoff. Die Gleichung



verlangt für 10 g Caffeïn 2303 ccm. Die Curve giebt also gewisse, sehr werthvolle Aufschlüsse über den genaueren chemischen Verlauf der Reduction und damit auch über die zu erwartenden Producte.

Die Uebereinstimmung des gefundenen Wasserstoffvolumens mit dem berechneten ist bei Substanzen, deren Reduction eindeutig verläuft, stets eine recht gute. Die Abweichungen betragen bei sorgfältig angestellten Versuchen nur einige Procente und zeigen damit, dass die unvermeidlichen Fehler des Verfahrens (Diffusion von Substanz in den Anodenraum, Fehler in der Zeitabmessung, Schwankungen der

Stromstärke) die Brauchbarkeit desselben nur sehr wenig beeinträchtigen.

#### Verfahren in offenen Apparaten.

Grössere Mengen Substanz reducire ich in offenen Apparaten und zwar habe ich es vortheilhaft gefunden, hier die Kathode grösser zu machen als die Anode, weil so eine bessere Temperaturregulirung des Kathodenraumes möglich ist. Ich verwende also als Kathode einen cylindrischen Bleibecker, dessen Boden mit einer Glasplatte bedeckt ist. Auf dieser Glasplatte steht als Anodenraum die Thonzelle, welche wiederum einen unten geschlossenen, oben mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehenen Hohlcyylinder aus Blei als Anode enthält. Durch diese hohle Anode wird während der Operation ein stetiger Strom kalten Wassers oder abgekühlter Salzlösung geleitet. Die Kühlung der Kathode erfolgt durch Einstellen in Eis oder Kältegemisch oder aber, was eine genauere Temperaturregulirung ermöglicht, ebenfalls durch einen Flüssigkeitsstrom. Zu letzterem Zwecke wird der Becher mit einem, etwa zwei Centimeter weiteren Becher (Kühlmantel) aus Zinkblech umgeben, dessen Rand einige Centimeter unter dem Rande des Kathodenbeckers endet. Die Kathode steht frei auf einigen, am Boden des äusseren Beckers angebrachten Stützen, und in den letzteren wird durch ein Ansatzrohr von unten her die Kühlflüssigkeit eingeleitet. Sie umströmt also Boden und Wandung der Kathode, fliesst dann über den Rand des Kühlmantels ab und wird zweckmässig durch eine an dem letzteren kranzartig angelöthete Rinne gesammelt und abgeleitet.

Wenn zur Kühlung der Elektroden Salzlösungen angewendet werden, so müssen die für Kathode und Anode benutzten Kühlsysteme von einander elektrisch isolirt sein. Bei Verwendung von Wasserleitungswasser ist diese Vorsicht in Folge seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit unnöthig, wenn nur je ein längeres Stück der Zu- und Ableitung aus isolirendem Material (Gummischlauch, Glas hr) besteht.

Bei dem geschilderten Verfahren wird, in kleinen Apparaten, die Menge der Anodenflüssigkeit im Verhältniss zum angewendeten Strom recht gering. Unter 1.7 ccm pro Ampère Stromstärke darf man dabei nicht wohl gehen. Aber auch oberhalb dieser Grenze besteht die Gefahr, dass sich die Kathodenflüssigkeit durch Wasserverdunstung und Zuwanderung von Schwefelsäure rasch concentrirt, sodass leicht Störungen im Stromdurchgang und stärkere Wärmebildung eintreten. Man füllt daher zweckmässig von vornherein in den Anodenraum nur etwa eine 50-procentige Säure ein und erhält ihr Niveau durch häufiges Nachfüllen von Wasser gleich dem der Kathodenflüssigkeit.

Nach Beendigung der Reaction enthalten die porösen Zellen einen Theil der Substanzlösung aufgesaugt; sie werden nach dem

oben beschriebenen Verfahren mit Wasser durchspült und die zuerst durchfiltrirte Flüssigkeit zum Verdünnen der Hauptmenge der Reactionsflüssigkeit verwendet.

Die weitere Verarbeitung ist je nach Art des Productes verschieden. Meist wird man zunächst die Schwefelsäure ganz oder theilweise durch Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat ausfällen.

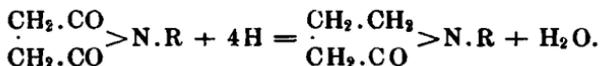
Bei der Ausbildung der in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren haben mich mehrere jüngere Fachgenossen, insbesondere aber (die HHrn. Dr. Albert Veit und Dr. Otto Schwab mit dankenswerthem Eifer unterstützt.

### 352. Julius Tafel und Max Stern: Reduction von Succinimiden zu Pyrrolidonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Juli)

Im vorigen Jahr hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit Thomas B. Baillie mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass sich das Succinanil in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch zu Phenylpyrrolidon reduciren lasse. Schon damals wurden Versuche gemacht, das Verfahren auch auf das Succinimid auszudehnen; sie sind aber mit so geringem Erfolg verlaufen, dass sie zunächst abgebrochen wurden. Die in der vorhergehenden Abhandlung geschilderte Ausbildung des Verfahrens hat die Wiederaufnahme jener Versuche aussichtsvoller erscheinen lassen, und in der That lässt sich nicht nur das Succinimid, sondern auch das Isopropylsuccinimid recht glatt elektrolytisch zu dem entsprechenden Pyrrolidon reduciren, wenn man mit Bleielektroden unter Einhaltung der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Vorsichtsmaassregeln operirt. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Nur in ganz untergeordneter Menge entstehen dabei die Pyrrolidine, und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Pyrrolidone weiter glatt zu den Pyrrolidinen zu reduciren. Dieser Misserfolg ist um so auffallender, als dem Uebergang von Strychnin in Strychnidin, bei welchem die Brauchbarkeit der elektrolytischen Reductionsmethode zu solchen Zwecken aufgefunden worden ist<sup>2)</sup>, der von Pyrrolidon in Pyrrolidin entsprechen würde. Der Befund steht aber im Einklang mit den negativen Resultaten der schon von Baillie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 74.

<sup>2)</sup> Tafel, Ann. d. Chem. 301, 289.