

335. J. N. Frers: Beiträge zur Konstitution der festen Elektrolyte.

[1. (vorläufige) Mitteilung; aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 15. August 1924.)

Das Studium der Elektrizitätsleitung in festen Elektrolyten ist in letzter Zeit von C. Tubandt¹⁾ wesentlich durch Angabe einer neuen Untersuchungsmethode gefördert worden. Die Anwendung von sog. Schutz elektrolyten, die die Elektrolysenprodukte kompakt und nicht fadenförmig abscheiden, gestattet eine quantitative Erfassung der Elektrodenvorgänge. Es ist auf diese Weise nicht nur möglich, die Verteilung des gesamten Stromtransportes auf Ionen- und Elektronenleitung festzustellen, sondern die Methode ermöglicht auch einen Rückschluß auf die Überführungsverhältnisse.

Die Untersuchung der festen Elektrolyte ergab nun das wichtige Resultat, daß nur eine einseitige Ionenwanderung statthat, und zwar wandert in den Salzen vom Typus des Bleichlorids nur das Anion, in den Salzen vom Typus des Silberchlorids nur das Kation. Tubandt meint, daß diese Erscheinung nicht ohne Interesse für den Gitterbau der Salze sei. Bei dem einen Typus müßten die Anionen, bei dem anderen die Kationen ein zusammenhängendes Gerüst darstellen, in dessen Zwischenräumen die Ionen der anderen Art eingeordnet sind und sich darin mit dem elektrischen Strome frei bewegen können. Auch die außerordentlich hohen Werte der Ionenbeweglichkeit führt er auf diese Konstitution der festen Elektrolyte zurück.

Gegen diese Auffassung Tubandts wendet sich neuerdings eine Arbeit von M. Le Blanc und M. Kröger²⁾. Die Autoren meinen, Tubandts Ansicht, die den Ionen der einen Art eine gewissermaßen bevorzugte Stellung anweist, würde durch die Röntgenographie nicht gestützt. Abgesehen von den verschiedenen Ionenvolumina wären keine Anzeichen für eine unterschiedliche Rolle der einzelnen Ionen im Gitter vorhanden. Jedoch wäre die Rolle der Ionenvolumina durch die bisherigen Versuchsergebnisse noch nicht ganz klargestellt, da z. B. das Chlor-Ion, dessen Volumen größer ist als das Volumen des Silber-Ions und des Blei-Ions nur im Bleichlorid wandert. Vielleicht liege das Problem aber grundsätzlich anders, und jetzt entwickeln die Autoren folgende bemerkenswerte Vorstellung über die Ursache der einseitigen Wanderung. Sie meinen, an und für sich käme beiden Ionen die Fähigkeit zur Wanderung zu. Es wären jedoch erstens äußere, zweitens innere Faktoren vorhanden, die die Wanderung behinderten. Die Wirkungsweise der äußeren Faktoren der Behinderung läßt sich am besten an der Kombination klarmachen, an der Tubandt den Nachweis führte, daß im Jodsilber nur das Silber wandert. Die Kombination war folgende:

Ag-Anode/1. AgJ-Zylinder/2. AgJ-Zylinder/3. AgJ-Zylinder/Pt-Kathode.

Die Arbeit, die beim Stromdurchgang an dem System geleistet wird, besteht in dem Ablösen des Silbers von der Anode, dem Durchschub desselben durch das System und im kathodischen Wiederaustritt der Silber-Ionen. Würde das Jod gewandert sein, so wäre kathodisch das Jodsilber abgebaut worden, das Jod durch das System hindurchgeschoben und in die Anode hineingeschoben worden, um neues Jodsilber zu bilden. Der zweite Vorgang ist nun nach Ansicht der Autoren nicht so einfach wie der erste und mit einem größeren Arbeitsaufwande verbunden. Eine Entscheidung dieser Frage ließe

¹⁾ Z. a. Ch. **110**, 196 [1920], **115**, 105 [1921], **117**, 1 [1921]; Z. El. Ch. **26**, 358 [1920], **29**, 313 [1923].

²⁾ Z. El. Ch. **30**, 253 [1924].

sich nur mittels einer umkehrbaren Jodelektrode treffen. Vom Standpunkte der Autoren aus müßte dann das Jod allein wandern.

Es wurde nun in der vorliegenden Arbeit versucht, diese Frage experimentell zu entscheiden. Im Einverständnis mit Hrn. Prof. Tubandt habe ich zu diesem Zwecke seine Untersuchungsmethode in Anwendung gebracht. Die Kombination, in der die Versuche ausgeführt wurden, ist aus Tabelle I ersichtlich. Sie enthält in der ersten Spalte die Anordnung der zwischen die

Tabelle I. Versuch 1.

Temperatur	210°		
	I—11.5 Milliampere		
Stromstärke	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Pb-Anode	2.8891	2.9357	+ 0.0466
PbCl ₂ I	3.5762	3.5761	— 0.0001
PbCl ₂ II	2.8302	} 9.0107	— 0.1883
AgCl I	3.2054		
AgCl II	3.1634	} 2.3189	— 0.0002
AgCl III	2.3191		
AgCl IV	3.6774	} 7.5591	+ 0.1887
PbCl ₂ III	3.6930		
PbCl ₂ IV	4.1868	4.1865	— 0.0003
PbCl ₂ V	5.1892	5.1436	— 0.0456
Pt-Kathode	0.2506	0.2506	± 0
Ag im Coulombmeter		0.1424	
Stromäquivalent des Cl		0.0468	
Stromäquivalent des AgCl		0.1892	

Versuch 2.

Temperatur	210°		
	3—14 Milliampere		
Stromstärke	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Pb-Anode	2.4369	2.4858	+ 0.0489
PbCl ₂ I	4.0714	4.0709	— 0.0005
PbCl ₂ II	3.5760	} 6.3602	— 0.1982
AgCl I	2.9824		
AgCl II	3.2302	} 3.2296	— 0.0006
AgCl III	2.8294		
AgCl IV	2.7585	} 6.5756	+ 0.1990
PbCl ₂ III	3.6181		
PbCl ₂ IV	3.1752	3.1749	— 0.0003
PbCl ₂ V	6.5881	6.5402	— 0.0479
Pt-Kathode	0.2506	0.2506	± 0
Ag im Coulombmeter		0.1502	
Stromäquivalent des Cl		0.0494	
Stromäquivalent des AgCl		0.1996	

Elektroden eingeschalteten Zylinder. Wie ersichtlich ist, wurde nicht Jodsilber, sondern Chlorsilber untersucht, da das dem Jodsilber entsprechende Bleijodid sehr schlecht leitet. Das Silberchlorid wurde zwischen dem völlig elektrolytisch, und zwar aniontisch leitenden Bleichlorid eingeschaltet. Diese Kombination wirkt augenscheinlich ähnlich, wie wenn das Silberchlorid mit reversiblen Chlorelektroden untersucht worden wäre. Das Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft wird sowohl an der Anoden- wie an der Kathodenseite des Silberchlorids verhindert. In der oben angegebenen Kombination ist dem Chlor daher die Wanderung offenbar so leicht wie möglich gemacht. Auch würde der Elektrizitätstransport durch die Kombination offenbar dann am einfachsten sein, wenn das Chlor wandern würde, da dann die Silberchlorid-Zylinder sich nicht verändern würden, weil nur ein Durchschub der Chlor-Ionen statthätte, während im anderen Falle anodischer Abbau und kathodischer Anbau von Chlorsilber stattfinden müßte. Der Versuch lehrt jedoch, daß trotzdem letzterer Fall eintritt; es wandert nur das Silber. Wie aus Versuch 1 der Tabelle I ersichtlich ist, haben die Zylinder PbCl_2 II + AgCl I + AgCl II, die wegen Verklebung nicht getrennt werden konnten, um 0.1883 g abgenommen, eine Zahl, die innerhalb der Versuchsfehlergrenzen genau dem Chlorsilber-Äquivalent des Stromes entspricht. Der Zylinder AgCl III ist als Mittelschicht unverändert geblieben. Die Trennung der Chlorsilber-Zylinder ist nicht immer so einfach zu erzielen wegen starker Verklebung der einzelnen Zylinder. Die Zylinder AgCl IV + PbCl_2 III, die ebenfalls wegen Verklebung nicht getrennt werden konnten, nahmen um das Stromäquivalent des Chlorsilbers zu. Zwischen AgCl IV und PbCl_2 III war deutlich die neugebildete Schicht Chlorsilber sichtbar. Es ist also im Silberchlorid nur das Silber gewandert. Der Zylinder PbCl_2 IV, der lediglich als Sicherheitszylinder zwischengeschaltet war, um ein eventuelles Durchwachsen von Bleifäden feststellen zu können, blieb unverändert. Der Kathodenzyylinder nahm wie hier, so auch in allen übrigen Fällen um etwas weniger als das Chloräquivalent ab, da trotz Arbeitens in Kohlensäure-Atmosphäre das fein verteilte Blei sich stets etwas oxydiert. Der Anodenzyylinder blieb unverändert. Die Bleianode nahm um fast genau das Chloräquivalent zu, ein Beweis, daß im Bleichlorid nur das Chlor gewandert ist. Wir sehen also, daß beim Silberchlorid die Art der Elektrizitätsleitung nicht von äußeren Schaltungsfaktoren abhängig ist.

Ähnlich liegt der Fall beim Bleichlorid. Die Anordnung, in der Tuband t den Beweis erbrachte, daß im Bleichlorid nur das Chlor wandert, war folgende:

Ag-Anode/1. PbCl_2 -Zylinder/2. PbCl_2 -Zylinder/3. PbCl_2 -Zylinder/AgCl-Zylinder/AgJ-Zylinder/Pt-Kathode.

Nach Le Blanc und Kröger wandert nun in dieser Kombination das Chlor nur deshalb, weil sonst das Silber in das Bleichlorid-Gitter eintreten und das Blei in das Silberchlorid-Gitter eintreten müßte, Vorgänge, die nicht so ohne weiteres realisierbar wären. Könnte eine Anordnung für Bleijodid getroffen werden, die der ersten beim Jodsilber angegebenen analog wäre, so müßte das Blei-Ion wandern. Ich habe, und zwar wieder aus den oben angeführten Gründen, die entsprechende Kombination für Bleichlorid untersucht. Das Ergebnis zweier Versuche ist in Tabelle II angeführt. Die Kathodenzyylinder haben wegen der nicht gänzlich auszuschließenden Oxydation um etwas weniger als das Chloräquivalent abgenommen. Der kathodische Vorgang ist für die Beweisführung jedoch auch nicht so wichtig, da die

Tabelle II. Versuch 1.

Temperatur	210°		
	5—10 Milliampere		
Stromstärke	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Pb-Anode	2.7315	2.7714	+ 0.0399
PbCl ₂ I	3.8347	3.8344	— 0.0003
PbCl ₂ II	2.9903	2.9901	— 0.0002
PbCl ₂ III	3.2878	3.2876	— 0.0002
PbCl ₂ IV	6.6710	6.6318	— 0.0392
Pt-Kathode	0.2506	0.2506	± 0
Ag im Coulombmeter		0.1219	
Stromäquivalent des Cl		0.0401	

Versuch 2.

Temperatur	210°		
	4—8.5 Milliampere		
Stromstärke	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Pb-Anode	2.5526	2.5990	+ 0.0464
PbCl ₂ I	4.1874	4.1873	— 0.0001
PbCl ₂ II	3.6935	3.6933	— 0.0002
PbCl ₂ III	5.1897	5.1895	— 0.0002
PbCl ₂ IV	5.3179	5.2722	— 0.0457
Pt-Kathode	0.2505	0.2507	+ 0.0002
Ag im Coulombmeter		0.1422	
Stromäquivalent des Cl		0.0467	

Anodenvorgänge außerordentlich exakt verlaufen. Die übrigen Zylinder blieben unverändert. Die Anode nahm dagegen quantitativ um das Chloräquivalent zu. Eigentümlich war, daß die neugebildete Bleichlorid-Schicht quantitativ an der Anode haftete. Auch die Form der Abscheidung war sonderbar. Es waren drusenförmige Krystallaggregate, deren feinste Fädchen bis tief in die Bleianode gedrungen waren. Es wandert also im Bleichlorid auch bei Anwendung einer Bleianode das Chlor. Nach Le Blanc und Kröger könnte nun dieser Befund event. auch noch auf andere Ursachen zurückgeführt werden, nämlich auf die inneren Ursachen der Wanderungsbehinderung, die doppelte Ladung der Blei-Ionen und das Ionenvolumen. Es ist jedoch sehr schwer, einzusehen, wie eine Behinderung dazu führen soll, daß das eine Ion gänzlich unbeweglich bleibt. Es müßte wenigstens eine Wanderung in geringem Grade festzustellen sein. Dann würden aber wohl Schmelzkanäle in der Substanz auftreten müssen, da eine Wanderung beider Ionen im Gitter mit dem Bestande eines festen Körpers unvereinbar wäre, weil sie der Lindemannschen Schmelztheorie widerspräche, worauf ich bereits in meiner Dissertation³⁾ hingewiesen habe.

³⁾ J. N. Frers, Über die Koexistenz von Ionen- und Elektronenleitung in den festen Cuprohaloiden, Halle (Saale) 1923.

Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials komme ich daher zu der Anschauung, daß eine konstitutionelle Verschiedenheit zwischen den verschiedenen Ionenarten in den festen Elektrolyten besteht, die sich darin äußert, daß die eine Ionenart mit außerordentlicher Kraft im Gitter festgehalten wird, während die andere Ionenart bedeutend leichter von den Gitterpunkten zu bewegen ist.

336. Richard Anschütz und Alfred Hilbert: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf α, α -Diphenyl-äthylen und α, α -Di-*p*-tolyl-äthylen (II).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. August 1924.)

Vor einiger Zeit klärten wir die Einwirkung der Salpetersäure auf α, α -Diphenyl-äthylen und α, α -Diphenyl-äthan durch schrittweise Verfolgung dieser Reaktion auf¹⁾. Mittlerweile fanden wir eine uns früher entgangene Abhandlung von M. Konowalow und G. Jatzewitsch²⁾, in der die beiden Forscher zeigten, daß sich mit Zink und Eisessig sowohl α, α -Diphenyl-nitro-äthylen als auch α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduzieren lassen. Ferner zeigten Konowalow und Jatzewitsch, daß das α, α -Diphenyl-nitro-äthylen unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Bindung Natriumäthylat anlagert. Aus der so erhaltenen Natriumverbindung scheidet Kohlensäure das α, α -Diphenyl-nitro-äthoxy-äthan, $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5).CH_2.NO_2$, ab. Das α, α -Diphenyl-nitro-äthylen verhält sich also in dieser Hinsicht wie nach J. Meisenheimer und F. Heim³⁾ das Phenyl-nitro-äthylen und das mit dem α, α -Diphenyl-nitro-äthylen isomere α, β -Diphenyl-nitro-äthylen oder 7-Nitro-stilben.

Wir haben die Reduktion von α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol nach Konowalow und Jatzewitsch wiederholt sowie an das α, α -Diphenyl-nitro-äthylen Natriumäthylat und Natriummethylat angelagert. Ferner untersuchten wir die Einwirkung von Salpetersäure auf das α, α -Di-*p*-tolyl-äthan und das α, α -Di-*p*-tolyl-äthen. Aus den Nitrierungsprodukten konnten wir nur α, α -Di-*p*-tolyl-nitro-äthylen herausarbeiten, das sich ebenfalls leicht mit Natriumäthylat verbindet. Die in *para*-Stellung befindlichen Methylene scheinen die Reaktion der Salpetersäure insofern zu beeinflussen, als das erste Produkt der Reaktion, der erwartete α, α -Di-*p*-tolyl- β -nitro-äthylalkohol viel leichter als der α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol Wasser abspaltet und in das α, α -Di-*p*-tolyl-nitro-äthylen übergeht.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion von α, α -Diphenyl- β -nitro-äthylalkohol.

Man löst den Nitro-alkohol (10 g) in Eisessig (100 ccm) und läßt diese Lösung unter Rühren zu fein gekörntem Zink (50 g) tropfen, das vorher mit Eisessig (100 ccm) über-gossen ist. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man stark mit Wasser, fällt das

¹⁾ B. 54, 1854 [1921]; Inaug.-Dissertat. „Über die Einwirkung der Salpetersäure auf 1.1-Diaryl-äthene und 1.1-Diaryl-äthane“ von Alfred Hilbert, Bonn 1922.

²⁾ „Über die nitrierende Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters“, C. 1905, II 825.

³⁾ B. 38, 466 [1905]; A. 355, 260 [1907].