

## 204. Herstellung von Phenylhydrazin durch elektrolytische Reduktion von Diazoniumverbindungen

von P. Rüetschi und G. Trümpler.

(27. VIII. 53.)

### 1. Einleitung.

Die Reduktion der aromatischen Diazoverbindungen führt allgemein zu den Arylhydrazinen. Als Reduktionsmittel sind mit gutem Erfolg Zinnchlorür und Salzsäure<sup>1)</sup>, schweflige Säure<sup>2)</sup> und Kalium- oder Natriumsulfid<sup>3)</sup> verwendet worden. Zur Herstellung von Phenylhydrazin in grosstechnischem Maßstab kamen bis heute nur die beiden letzten Methoden in Betracht.

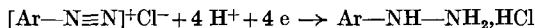
Die ersten Versuche zur elektrolytischen Reduktion von Diazoniumverbindungen stammen von *R. E. McClure & A. Lowy*<sup>4)</sup>, die eine salzsaure Lösung von Benzoldiazoniumchlorid an einer Quecksilberkathode reduzierten und bei der günstigsten Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup> eine Stoffausbeute von 31,6% erhielten. Die Reduktion von Toluoldiazoniumchlorid ergab nach *E. W. Cook & W. C. Frank*<sup>5)</sup> die besten Ausbeuten — 35,6% (meta), 58,5% (para) und 74,9% (ortho) — bei einer Stromdichte von 45 Am/cm<sup>2</sup> (meta), bzw. 27 mA/cm<sup>2</sup> (para) und 22 mA/cm<sup>2</sup> (ortho). Aus diesen Angaben geht hervor, dass die Reduzierbarkeit nicht in einfacher Beziehung zu den polaren Eigenschaften der Molekeln steht, denn das meta-Isomere, welches die schlechteste Ausbeute liefert, steht nach seinem elektrischen Moment zwischen der ortho- und der para-Verbindung.

Bei der elektrolytischen Reduktion von Diazotaten erhielt *Fr. Fichter*<sup>6)</sup> gute Ausbeuten mit den Isodiazotaten, während sich aus Normaldiazotat kein Phenylhydrazin gewinnen liess. In saurer Lösung erhielt er mit p-Diazobenzolsulfosäure maximal 22% Ausbeute<sup>7)</sup>.

Da die bis heute veröffentlichten Arbeiten über die elektrolytische Reduktion der Diazoniumverbindungen über den Rahmen einfacher präparativer Versuche kaum hinausgehen, soll die vorliegende systematische Untersuchung ein genaueres Bild des Reduktionsvorganges entwerfen.

### 2. Der Reduktionsmechanismus.

Die Reduktion der Diazoniumsalze verläuft nach der Bruttogleichung



Im einzelnen ist der Reduktionsvorgang ziemlich komplex und von vornherein schwierig zu übersehen. Einen gewissen Aufschluss bieten die polarographischen Untersuchungen, die in neuerer Zeit

1) *V. Meyer & M. T. Lecco*, B. **16**, 2976 (1883).

2) *H. Brintzinger, K. Pfannenstiel & J. Janecke*, Die Chemie **56**, 233 (1943).

3) *E. Fischer*, A. **190**, 78 (1878).

4) *R. E. McClure & A. Lowy*, Trans. electrochem. Soc. **56**, 445 (1929).

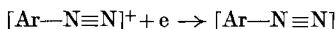
5) *E. W. Cook & W. C. Frank*, Am. Soc. **56**, 2225 (1934).

6) *Fr. Fichter & E. Willi*, Helv. **17**, 1417 (1934).

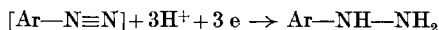
7) Eine Zusammenstellung der Literatur über die elektrolytische Reduktion der Diazoverbindungen findet sich in *Fr. Fichter*, Organische Elektrochemie, S. 223, Steinkopff, Dresden und Leipzig (1942).

durchgeführt wurden<sup>1)</sup>. Aus der Form der polarographischen Kurve ergibt sich, dass die Reduktion stark irreversibel und in zwei Stufen erfolgt. Die erste Stufe ist pH-unabhängig und entspricht nach ihrer Höhe der Aufnahme von einem Elektron. Die zweite Stufe verschiebt sich mit dem pH und ist dreimal so hoch wie die erste.

Das durch den ersten Schritt



entstandene Radikal wird jedenfalls durch Dimerisierung oder Amalgamierung stabilisiert. Dass die elektrolitische Reduktion auch bei ungeladenen Teilchen normalerweise durch Aufnahme eines Elektrons eingeleitet wird, ist in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern gezeigt worden<sup>2)</sup>. In der zweiten Stufe erfolgt die Reduktion des stabilisierten Radikals zum Phenylhydrazin:



Ein genau gleiches Polarogramm wie diazotiertes Anilin zeigt diazotiertes p-Toluidin. Der Unterschied in den Ausbeuten bei der Reduktion dieser Stoffe ist daher nicht auf eine Verschiedenheit im Reduktionsmechanismus zurückzuführen.

In sauren Lösungen (pH < 3) verändert sich der Charakter der hinteren Stufe. Der Anstieg wird flacher, und das Radikal scheint nicht mehr einheitlich stabilisiert zu werden<sup>3)</sup>.

Neben den Reduktionsvorgängen unmittelbar an der Kathode sind noch weitere Reaktionen zu beachten. Das produzierte Phenylhydrazin-hydrochlorid reagiert mit dem Diazoniumchlorid und geht auf diese Weise verloren (Nebenreaktion 1). Die grundlegende Bedeutung dieser Reaktion ist von keinem der zitierten Autoren erkannt worden. Vermischt man eine verdünnte wässrige Lösung von Phenylhydrazin-hydrochlorid mit Diazoniumsalz und lässt die Mischung in der Kälte stehen, so bildet sich bald eine Trübung, und es kommt zur

<sup>1)</sup> *E. R. Atkinson, H. H. Warren, P. J. Abell & R. E. Wing*, Am. Soc. **72**, 915 (1950); *R. MacLeod Elofson, R. L. Edsberg & P. A. Mecherly*, J. electrochem. Soc. **97**, 166 (1950).

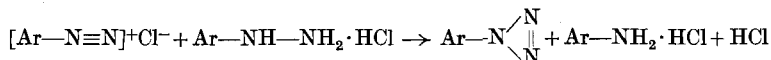
<sup>2)</sup> *M. v. Stackelberg*, Z. El. Ch. **56**, 806 (1952).

<sup>3)</sup> *E. R. Atkinson* und Mitarbeiter geben eine andere und offensichtlich unzutreffende Interpretation des Reduktionsverlaufes. Sie erklären die polarographischen Resultate mit Hilfe des Gleichgewichtes  $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]^+ \rightleftharpoons \text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ . Die erste Stufe soll dem Vorgang  $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]^+ + e \rightarrow [\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}] \rightarrow \text{Ar} + \text{N}_2$  entsprechen. Die zweite Stufe wird der Reduktion des Diazohydroxyds zugeschrieben und soll nur wegen der Langsamkeit der Entladung von  $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]^+$  sichtbar werden. Wenn die Entladungsgeschwindigkeit den Strom begrenzen soll, dann ist nach den bekannten Theorien<sup>4)</sup> der Strom exponentiell von der Spannung abhängig:  $i = k \cdot c \cdot \exp -\alpha EF/RT$ , und somit natürlich keine Stufenbildung im Polarogramm möglich. Der Strom muss beim Vorliegen eines Gleichgewichtes durch die Summe von Diffusions- und Umlagerungsanteil begrenzt sein<sup>5)</sup>. Die erste Stufe müsste daher höher sein als die zweite, wenn beides Ein-Elektronenprozesse wären. Die Überlegungen von *E. R. Atkinson* sind schon vom rein theoretischen Standpunkt aus abzulehnen, und sie werden auch durch die Experimente widerlegt.

<sup>4)</sup> *T. Erdey-Gruz & M. Volmer*, Z. phys. Ch. **150**, 203 (1930).

<sup>5)</sup> *J. Koutecky & R. Brdicka*, Coll. Czech. Chem. Commun. **12**, 354 (1947).

Ausscheidung von kleinen gelblichen Flocken. *E. Fischer*, welcher die Reaktion entdeckt und beschrieben hat, formuliert sie wie folgt<sup>1)</sup>:



Bei der Reduktion der Diazoniumsalze mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{HCl}$  beobachtet man die Wirkung der Sekundärreaktion ebenfalls, wenn Zinnchlorür und Salzsäure nicht im Überschuss vorhanden sind. Es entsteht dann als Hauptprodukt Azidobenzol<sup>2)</sup>. Dagegen lässt sich das Auftreten dieses Produkts vermeiden, wenn die Reduktion über die Diazosulfonate<sup>3)</sup> vorgenommen wird.

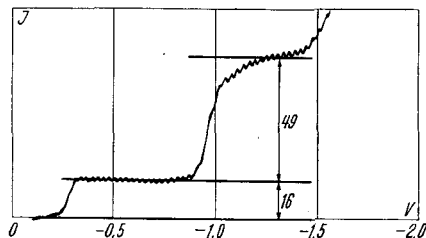
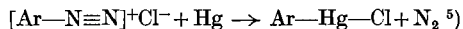


Fig. 1.

Polarogramm von Benzoldiazoniumchlorid, hergestellt nach *Knoevenagel*<sup>4)</sup>, 0,001-m. in 1-n.  $\text{KCl}$  und 0,1-n.  $\text{HCl}$ . Pro Liter 0,1 g Gelatine als Maximumunterdrücker. Temperatur  $0^\circ$ . Potential gegen 1-n. Kalomelektrode.

Wie sich in zahlreichen Versuchen gezeigt hat, ist neben der Auswahl des richtigen Kathodenmaterials die Unterdrückung der Nebenreaktion 1 für die Erzielung einer guten Ausbeute von entscheidender Bedeutung.

Bei der Verwendung von Quecksilberkathoden (Quecksilber hat sich am weitaus besten bewährt) kann noch eine weitere Nebenreaktion auftreten:



Diese Reaktion nimmt bei starker Rührung des Quecksilbers ein erhebliches Ausmass an (Nebenreaktion 2).

Weiterhin muss mit der langsamen thermischen Zersetzung des Diazoniumsalzes zu Phenol gerechnet werden. Bei guter Kühlung (Temperatur unter  $0^\circ$ ) ist jedoch diese Reaktion unbedeutend (Nebenreaktion 3).

<sup>1)</sup> *E. Fischer*, A. **190**, 94 (1878).

<sup>2)</sup> *C. Culmann & K. Gasirowsky*, J. pr. [2] **40**, 99, 104, 119 (1889).

<sup>3)</sup> *E. Fischer*, A. **190**, 94 (1878).

<sup>4)</sup> *Gattermann*, Praxis des org. Chemikers, S. 259, de Gruyter, Berlin (1948).

<sup>5)</sup> *R. E. McClure & A. Lowy*, Am. Soc. **53**, 319 (1931).

### Experimenteller Teil.

a) Apparatur. Die zuerst verwendete Apparatur ist in Fig. 2 dargestellt. Die Reduktionszelle fasst 180 cm<sup>3</sup> und ist gasdicht gebaut, um den entwickelten Wasserstoff messen zu können. Die Stromzuführung zur 30 cm<sup>2</sup> grossen, kreisrunden, unten mit Araldit abgedeckten Kathode erfolgt mittels eines Drahtes aus dem Kathodenmaterial, der mit der Kathode verschweisst und mit Aralditharz in ein Glasrohr eingekittet ist. Im Gummistopfen befinden sich Einführungen für: einen Rührer mit Quecksilberverschluss, ein Entweichungsrohr für den entstehenden Wasserstoff, die Stromzuleitung zur Kathode, eine Sonde mit Agar-Agar-Heber zur Potentialmessung, welche gasdicht mit einem Mikrometergewinde auf- und abwärts bewegt werden kann, und endlich zwei Anolytgefässe, zusammen 30 cm<sup>3</sup> fassend. Diese Apparatur gestattete die Durchführung weitgehend reproduzierbarer Versuche (auf 1% in der Ausbeute und in der Wasserstoffentwicklung).

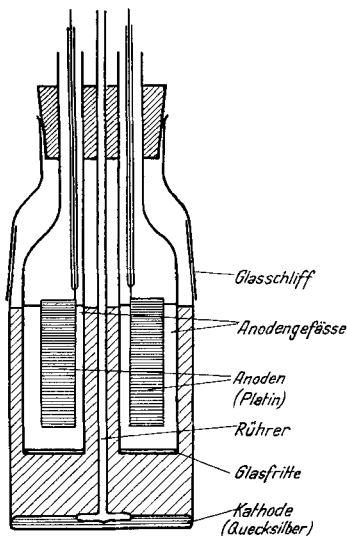
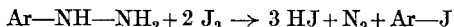


Fig. 2.

b) Ausbeutebestimmung. Der zur Reduktion verbrauchte Wasserstoff gibt ein genaues Mass für die Reduktionswirkung. Zwar enthält das Kathodengas wegen den Nebenreaktionen noch etwas Stickstoff. Gleichwohl gibt der Gasverbrauch den genauen Wert für das produzierte Phenylhydrazin (s. S. 1654). Ein Teil des gebildeten Phenylhydrazins geht nachträglich durch die Reaktion mit Diazoniumsalz wieder verloren, und deshalb weicht die aus der Gasmessung errechnete Ausbeute von der tatsächlich vorliegenden ziemlich stark ab. Letztere kann rasch und genau durch Titration mit Jod bestimmt werden<sup>1)</sup>. Diese Methode liefert gleiche Resultate wie die gravimetrische Bestimmung mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd<sup>2)</sup> oder die gasvolumetrische Bestimmung nach *Strache*<sup>3)</sup>. Jod reagiert mit Phenylhydrazin in stark verdünnter Lösung quantitativ unter Bildung von Jodbenzol:



c) Reduktion an Quecksilberkathoden. Mit einer grossen Anzahl von Versuchen wurde der Einfluss der folgenden Variablen auf die Ausbeute untersucht: Konzentration von Diazoniumchlorid, Säure und Zusatzelektrolyt; Temperatur, Stromdichte, Rührung, Konzentration des Anolyten.

<sup>1)</sup> *E. Meyer*, J. pr. [2] **36**, 115 (1887).

<sup>2)</sup> *F. Sachs & R. Kempf*, B. **35**, 1230 (1902).

<sup>3)</sup> *W. Smith*, Chem. News **93**, 83 (1906).

Die Diazoniumchloridlösungen wurden nach der üblichen Weise durch Diazotieren mit  $\text{NaNO}_2$  hergestellt. Es wurde jeweils so lange reduziert, bis ca. 95% der theoretischen Wasserstoffmenge pro Zeiteinheit entwickelt wurde. Im Katholyten liessen sich dann nur noch Spuren von Diazoniumsalz nachweisen. Zur Unterdrückung der Sekundärreaktion 1 hat sich ein hoher KCl-Zusatz zum Katholyten bewährt. Das gebildete Phenylhydrazinhydrochlorid wird dann schon während der Elektrolyse weitgehend ausgefällt und schwimmt in Form von rötlichen Blättchen als dicke Schicht an der Oberfläche. Bei der Herstellung in technischem Massstab könnte diese Schicht von Zeit zu Zeit abgeschöpft und dem Katholyten neu Diazoniumsalz zugesetzt werden. Es liesse sich so ein rationeller Reduktionsprozess erreichen. Die besten Ausbeuten ergeben sich mit einer gesättigten Lösung an KCl. Auch andere Chloride wie NaCl oder  $\text{CaCl}_2$  geben gute Resultate. Sulfate sind zur Unterdrückung der Sekundärreaktion ungeeignet.

Die Konzentration des Diazoniumchlorids darf nicht zu gross gewählt werden, damit die Sekundärreaktion nicht ein allzu starkes Mass annimmt. Die Abhängigkeit der Materialausbeute von der Diazoniumsalzkonzentration ist in Fig. 3 dargestellt.

Die beste Ausbeute ergibt sich mit einer Konzentration von 0,25-m., wenn die übrigen Versuchsvariablen wie folgt konstantgehalten werden: Stromdichte 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , Temperatur  $-5^\circ$ , Zusatzelektrolyt 2-n. KCl/0,5-n. HCl, schwache Rührung.

Der Einfluss der Stromdichte auf die Ausbeute ist weniger ausgeprägt. Mit den obigen Versuchsbedingungen und einer Diazoniumsalzkonzentration von 0,2-m. ergeben Stromdichten von 60 bis 70  $\text{mA}/\text{cm}^2$  die besten Resultate.

Die Temperatur beeinflusst die Ausbeute nicht, wenn sie in den Grenzen zwischen  $0^\circ$  und  $-10^\circ$  variiert wird. Über  $5^\circ$  wird die Ausbeute merklich schlechter, indem die Sekundärreaktionen nun stärker auftreten. Die Reduktion des Diazoniumsalzes aus p-Chloranilin ergibt bei den obigen Versuchsbedingungen gleiche Ausbeuten wie diazotiertes Anilin, obwohl jenes etwa hundertmal beständiger ist und sich beispielsweise in 17 Std. bei  $22^\circ$  nur um 1,8% zersetzt. Somit kann die thermische Zersetzung nur in beschränktem Mass die Ursache mangelhafter Ausbeuten sein<sup>1)</sup>.

Als Anolyt diente normalerweise 3-n. HCl. Schwefelsäure 3- bis 6-m. ergibt ebenso gute Resultate und hat zudem den Vorteil, dass sie sich nicht aufbraucht und nicht ersetzt werden muss.

Der Einfluss der Rührung auf die Ausbeute ist gering. Erst bei sehr energischem Rühren lässt sich eine Zunahme der Sekundärreaktion 1 beobachten. Taucht der Rührer zudem ins Quecksilber, so bilden sich merkliche Mengen von Phenylquecksilberchlorid (Nebenreaktion 2).

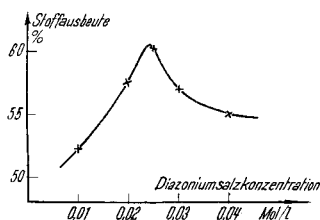


Fig. 3.

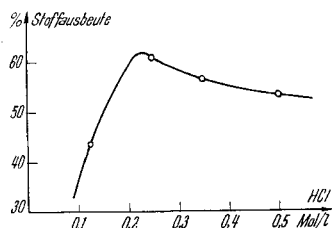


Fig. 4.

Die Säurekonzentration im Katholyten ist von höchster Bedeutung. Bei hohen Konzentrationen ist die Depolarisation gering, und es wird viel Wasserstoff produziert. Ausserdem erscheint die Stabilisierung des Radikals an der Kathodenoberfläche erschwert zu sein. Fig. 4 zeigt den Einfluss der Säurekonzentration auf die Ausbeute, wenn die Konzentration des Depolarisators 0,2-m., die Temperatur  $-5^\circ$ , die Stromdichte 75  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , die Schwefelsäurekonzentration im Anolyten 5-m. und die totale Chloridkonzentration im Katholyten (HCl + KCl) 2,5-m. ist. Das Maximum der Ausbeute liegt bei 0,2-m. HCl und 2,3-m. KCl.

<sup>1)</sup> K. Holzach, Die aromatischen Diazoverbindungen, S. 67, Enke, Stuttgart (1947).

Das Kathodenpotential liegt bei diesen Versuchsbedingungen zwischen  $-1,70$  und  $-1,80$  Volt gegen die 1-n. Kalomelelektrode. Die Stromausbeuten betragen im günstigsten Fall 50%, die auf das angewendete Anilin bezogene Stoffausbeute 70%. Dagegen beträgt die theoretische Stoffausbeute, welche aus dem totalen Wasserstoffverbrauch errechnet werden kann, bis gegen 90%. Tab. 1 gibt als Beispiel die Zahlenwerte für einen Reduktionsversuch.

Tabelle 1.

Katholyt: 160 cm <sup>3</sup> 0,156-m. Diazoniumchlorid (total 0,025 Mol) 2,0-m. Kaliumchlorid 0,5-m. Salzsäure		Kathode: 30 cm <sup>2</sup> Quecksilber Anode: 20 cm <sup>2</sup> Platin Stromstärke: 2,0 Amp Temperatur: $-5,0^{\circ}$		
Anolyt: 30 cm <sup>3</sup> 3,0-m. Salzsäure				
Zeit Min.	Wasserstoff- Entwicklung cm <sup>3</sup> in 10 Min.	Wasserstoff-Verbrauch cm <sup>3</sup> in 10 Min.	%	Kathoden- potential V gegen H-Elektrode
0				$-1,42$
10	37	123	77,0	$-1,42$
20	38	122	76,3	$-1,42$
30	45	115	71,9	$-1,43$
40	52	108	67,5	$-1,45$
50	61	99	62,0	$-1,45$
60	69	91	57,0	$-1,45$
70	71	89	55,6	$-1,45$
80	78	82	51,2	$-1,46$
90	83	77	48,1	$-1,46$
100	87	73	45,6	$-1,47$
110	90	70	43,8	$-1,48$
120	96	64	40,0	$-1,48$
130	123	37	23,1	$-1,49$
140	138	22	13,7	$-1,49$
150	144	16	10,0	$-1,51$
Stoffausbeute: 2,52 g Phenylhydrazin-hydrochlorid = 0,0175 Mol oder, auf den Ansatz an Anilin berechnet, <b>70,0%</b> .				
Wasserstoff-Verbrauch: 8650 Coulomb, d. h. 48% der Gesamtstrommenge von 18000 Coulomb. Es sind somit 0,0224 Mol Phenylhydrazin-hydrochlorid primär entstanden, das sind <b>89,5%</b> .				

Auch die Form der Reduktionszelle kann die Ausbeute beeinflussen. Im allgemeinen geben hohe und schmale Gefässe, also solche mit kleinen Stromkonzentrationen bei gleichen Stromdichten, bessere Ausbeuten.

Leider kann die Nebenreaktion 1 mit Hilfe von Chloridzusätzen nicht völlig unterdrückt werden. In einer 2-n. KCl/0,5-n. HCl-Lösung bei  $-5^{\circ}$  lösen sich immer noch ca. 7 g/l Phenylhydrazin-hydrochlorid. Das durch die Nebenreaktion 1 entstehende Produkt kann an der Quecksilberkathode leicht weiterreduziert werden zu Anilin, Wasser und Stickstoff<sup>1)</sup>.

Aus der Differenz der tatsächlich vorliegenden Ausbeute an Phenylhydrazin-hydrochlorid und der aus dem Wasserstoffverbrauch errechneten lässt sich die Menge des Phenylhydrazin-hydrochlorids, welches der Sekundärreaktion 1 zum Opfer fällt, berechnen. Da bei der Weiterreduktion des durch die Sekundärreaktion entstandenen Azidobenzols ein Mol Stickstoff frei wird, tritt bei diesem Vorgang kein Gasverbrauch ein. Der totale Gasverbrauch misst also genau das an der Kathode entstandene Phenylhydrazin.

<sup>1)</sup> E. Fischer, A. **190**, 90 (1878).

d) Der Einfluss des Kathodenmaterials. Kathoden mit grosser Wasserstoffüberspannung ergeben bessere Ausbeuten als solche mit geringer Wasserstoffüberspannung. Darüber hinaus muss Quecksilber noch eine spezifische Wirkung ausüben. In Fig. 5 ist als Abszisse das Potential verschiedener Kathoden in einer 2-n. KCl/0,5-n. HCl-Lösung bei  $-5^{\circ}$  und einer Stromdichte von  $84 \text{ mA/cm}^2$  aufgetragen. Als Ordinate ist die Stromausbeute (Wasserstoffverbrauch) von Reduktionsversuchen angegeben, welche an den entsprechenden Kathoden ausgeführt wurden. Bei diesen Reduktionsversuchen wurde mit 0,156-m. Diazoniumchloridlösung in 2-n. KCl/0,5-n. HCl und mit einer konstanten Stromdichte von  $84 \text{ mA/cm}^2$  bei  $-5^{\circ}$  gearbeitet. Nach 50 Min. wurden die Versuche abgebrochen, der totale Wasserstoffverbrauch bestimmt und die theoretische Ausbeute berechnet. Das Katholytvolumen betrug  $160 \text{ cm}^3$ . Als Anolyt dienten  $30 \text{ cm}^3$  3-n. HCl.

Aufschlussreich ist die Beobachtung, dass das Kathodenpotential während der Reduktion an den Metallen mit niedriger Überspannung (und schlechter Stromausbeute) viel negativer lag, als das Potential in der gleichen Lösung unter den gleichen Bedingungen ohne Diazoniumsalz. Diese Potentialverschiebung nach negativeren Werten wird durch eine Oberflächenvergiftung verursacht. Vergiftungen treten bekanntlich an Elektroden mit kleiner Überspannung viel stärker in Erscheinung<sup>1)</sup>. Elektroden mit grosser Oberflächenenergie beschleunigen nicht nur die Rekombinationsreaktion von atomarem Wasserstoff, sondern adsorbieren Inhibitoren auch bedeutend intensiver, wodurch Blockierungsvergiftung eintritt. Obwohl das Kathodenpotential dann sehr negative Werte annimmt, tritt doch nur eine sehr schwache Reduktionswirkung auf, was darauf hinweist, dass ein hohes Kathodenpotential nicht die einzige Bedingung ist, welche für die Erzwingung der Reduktion erfüllt sein muss. In Fig. 6 ist die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Potentialverschiebung (Vergiftungsgrad) dargestellt. Nur beim Quecksilber erreicht man während der Reduktion ein niedrigeres Potential als in der Lösung ohne Diazoniumsalz unter den gleichen Bedingungen, so dass man nur hier von einer eigentlichen Depolarisation sprechen kann. Katalytisch wirksame Metalle mit kleiner Wasserstoffüberspannung können wegen der starken Vergiftungsempfindlichkeit bei der Reduktion der Diazoniumsalze nicht als Kathoden verwendet werden. Die hohe Überspannung an Quecksilber und damit ein grosser Energieaufwand dürfte kaum zu umgehen sein.

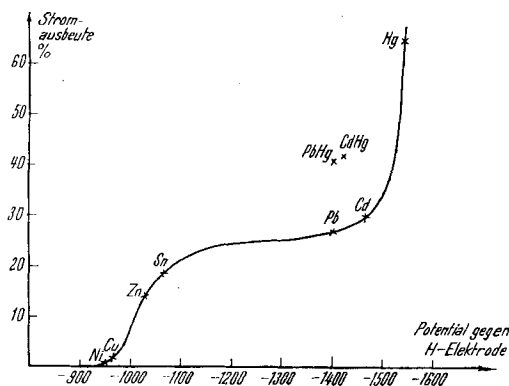


Fig. 5.

Der Zustand der Kathodenoberfläche ist für die Ausbeute von grosser Wichtigkeit. Oberflächenaktive Stoffe können die Ausbeute ganz beträchtlich herabsetzen, selbst wenn sie in sehr kleiner Konzentration im Katholyten anwesend sind. So wird zum Beispiel bei der Reduktion von  $100 \text{ cm}^3$  einer 0,25-m. Diazoniumchloridlösung in 2-n. KCl/0,5-n. HCl an einer Quecksilberkathode durch einen Zusatz von 50 mg Invadin IFC Ciba die Ausbeute von 60% auf 20% herabgesetzt.

<sup>1)</sup> H. Fischer, Z. El. Ch. 52, 111 (1948).

Bei der Reduktion an Quecksilberkathoden verschlechterten Zusätze von Schwermetallsalzen wie  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{NiCl}_2$  zum Katholyten in Konzentrationen von 0,5-m. die Ausbeute auf die Hälfte. Dagegen erzielte man mit  $\text{CdCl}_2$  oder  $\text{CdSO}_4$  eine leichte Ausbeute-steigerung.

Die spezifische Eignung von Quecksilber als Kathodenmaterial rührt jedenfalls daher, dass das als Zwischenprodukt auftretende Radikal durch Amalgamierung stabilisiert wird.

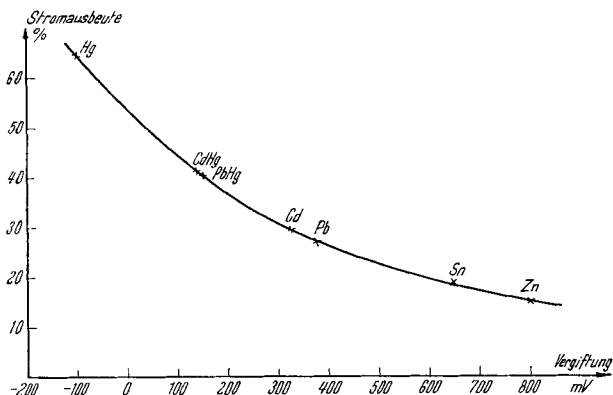


Fig. 6.

e) Apparatür für elektrolytische Reduktionsprozesse, bei denen zwischen Ausgangsstoff und Reduktionsprodukt eine unerwünschte Reaktion stattfindet. Die Sekundärreaktion zwischen dem als Ausgangsstoff vorliegenden Diazoniumsalz und dem bei der Reduktion gebildeten Phenylhydrazin kann durch geeignete Konstruktion der Reduktionszelle praktisch völlig ausgeschaltet werden. Die auf dem Durchstromprinzip aufgebaute Apparatür ist in Fig. 7 dargestellt. Der Katholyt strömt unter der Wirkung eines Überdruckes von unten durch ein Diaphragma und trifft unmittelbar darauf auf die Kathode, wo die Reduktion stattfindet. Der Raum, welcher der Nebenreaktion zur Verfügung steht, ist so auf eine ganz schmale Schicht an der Kathode begrenzt. Da zudem durch den Diffusionsprozess an der Kathodenoberfläche eine kleine Depolarisatorkonzentration verlangt wird, ist die Nebenreaktion auf ein Minimum beschränkt. Die Strömung durch die Fritte verhindert die Zurückdiffusion des Reduktionsproduktes, und der an Ausgangsstoff komplet verarmte Elektrolyt tritt in Blasen durch das Quecksilber hindurch.

Die Strömungselektrolyse ist durch die zusätzliche Variable der Strömungsgeschwindigkeit ein äusserst empfindlich einstellbarer Prozess, und die Variationsmöglichkeiten für die Versuchsbedingungen sind bei der beschriebenen Apparatür mannigfaltig.

Bei unseren Versuchen war die Kathodenfläche  $7 \text{ cm}^2$ , die Quecksilbermenge  $5 \text{ cm}^3$ . Brauchbare Resultate konnten mit einer Stromstärke von höchstens 1 Amp. erhalten werden (Stromdichte  $140 \text{ mA/cm}^2$ ). Die Konzentration des Katholyten an Diazoniumsalz wurde auf 0,166-m. festgesetzt. Der Strom von einem Amp. vermag in 10 Min.  $9,3 \text{ cm}^3$  einer solchen Lösung zu reduzieren. Die günstigste Durchflussmenge war bei diesen Bedingungen  $0,7 \text{ cm}^3$  pro Min., welche mit einem Überdruck von ca. 5 cm erreicht wurde. Die reduzierte Lösung kuppelte mit  $\beta$ -Naphthol nicht mehr. Der Anolyt bestand aus 15 cm<sup>3</sup> 6-n. Schwefelsäure. Der KCl-Zusatz zum Katholyten wurde völlig überflüssig, ja sogar schädlich, indem das ausfallende Phenylhydrazin-hydrochlorid sich dann zwischen Fritte und Quecksilber ablagerte und der Sekundärreaktion Angriff bot. Die hohe Stromdichte verlangte gute Kühlung. Die Apparatür befand sich in einer  $\text{CaCl}_2$ -Kühlsole von  $-15^\circ$ . Die Salzsäurekonzentration im Katholyten hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute. In Fig. 8 ist die Abhängigkeit der Ausbeute von der Salzsäurekonzentration dargestellt. Es zeigt sich ein äusserst scharfes Maximum zwischen 0,2- und 0,25-m. Da



die Reduktion 4 H pro Mol verbraucht, wären eigentlich wenigstens  $4 \cdot 0,166 = 0,664$  Mol/l Säure nötig. Die Diffusionskonstante des H-Ions ist aber um ein Vielfaches grösser als die des Diazoniumkations, so dass man mit der angegebenen Säurekonzentration auskommt, da die Stromausbeute je nach dem Durchfluss zwischen 60 und 80% liegt. Der Katholyt müsste auf diese Weise mit der Zeit an Säure verarmen, wenn nicht vom Anolyt her neue H-Ionen nachgeliefert würden. Dies letztere tritt bei den angegebenen Versuchsbedingungen sogar eher zu stark auf, so dass der Katholyt langsam saurer wird und die Ausbeute sinkt.

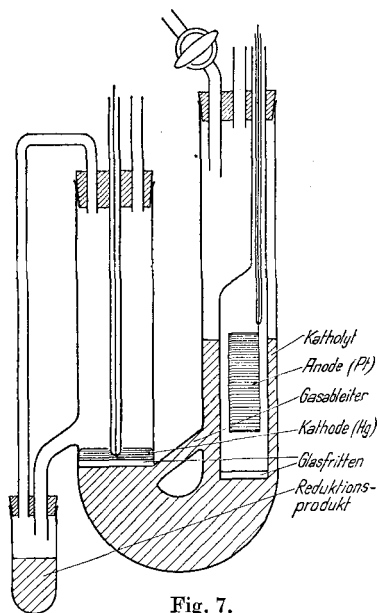


Fig. 7.

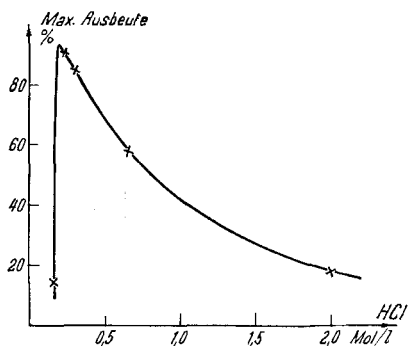


Fig. 8.

Durch thermische Zersetzung an der Fritte, welche den Anolyten abgrenzt, tritt ein Verlust an Diazoniumsalz auf. Man beobachtet an dieser Stelle während des ganzen Versuches eine geringe Gasentwicklung, ebenso unter der Kathodenfritte, weshalb ein Gasableiter eingesetzt werden musste. Durch die Wirkung von Diffusion und Migration ist eine geringe Verarmung des Katholyten an Diazoniumsalz und damit eine Verfälschung der Ausbeute nach zu hohen Werten denkbar. Die Konzentrationsabnahme wurde durch polarographische Analyse vor und nach dem Versuch bestimmt. Sie blieb in allen Fällen unter 7%.

Der reduzierte Katholyt wurde in 15-minütigen Fraktionen aufgefangen, deren Volumen und pH gemessen und deren Gehalt an Phenylhydrazin nach starkem Verdünnen jodometrisch bestimmt wurde. Während der Entnahme einer Fraktion hielt man den Überdruck konstant. Die reduzierten Lösungen waren am Anfang beinahe farblos. Beim Stehen schlägt der gelblichröte Farbton in einen bräunlich-roten um, der nach einigen Stunden recht intensiv wird. Tabelle 2 gibt als Beispiel die Zahlenwerte für einen Reduktionsversuch.

Die Diazoniumsalzkonzentration im Katholyten sank bei obigem Versuch während der 2 Std. um 5%. Dieser Verlust ist wohl hauptsächlich der thermischen Zersetzung zuzuschreiben. Wenn durch Migration ein wesentlicher Verlust eintreten würde, müssten Fraktionen mit langsamem Ausfluss grössere Ausbeuten aufweisen. Dies trifft aber nicht zu.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass mit der beschriebenen Strömungselektrolyse das Problem der elektrolytischen Reduktion von Diazoniumsalzen gelöst ist. Durch Feinregulierung der Versuchsbedingungen, Konstanzhaltung des pH im Katholyten, wirksame Kühlung und geeignete niederohmige Diaphragmen lassen sich beinahe quantitative Ausbeuten erzielen.

Tabelle 2.

Katholyt: 100 cm <sup>3</sup> 0,166-m. Diazonium- chlorid		Anode: 10 cm <sup>2</sup> Platin		
0,233-m. Salzsäure		Stromstärke: 1,0 Amp		
Anolyt: 15 cm <sup>3</sup> 6,0-n. Schwefelsäure		Temperatur: -15° (Kühlsole)		
Kathode: 7 cm <sup>2</sup> Quecksilber		Versuchsdauer: 120 Min.		
(8 Fraktionen, je 15 Min.)				
Fraktion	Überdruck cm	Ausfluss cm <sup>3</sup> /10 Min.	pH	Kupplung
1	6,50	7,54	2,7	Spur
2	6,25	7,47	2,6	Spur
3	6,00	7,40	2,3	nicht
4	6,00	7,34	2,1	nicht
5	6,25	7,47	1,8	Spur
6	6,50	7,67	1,8	Spur
7	6,00	7,20	1,6	Spur
8	5,75	7,07	1,5	nicht
Fraktion	Phenylhydrazin-hydrochlorid Mol/10 Min.      Mol/10 cm <sup>3</sup>		Strom- Ausbeute %	Stoff- Ausbeute %
1	1,14 · 10 <sup>-3</sup>	1,51 · 10 <sup>-3</sup>	74	91
2	1,12	1,50	73	90
3	1,06	1,43	69	86
4	1,01	1,38	65	83
5	0,98	1,31	63	79
6	0,99	1,28	64	78
7	0,94	1,30	61	79
8	0,93	1,31	60	79

## Zusammenfassung.

Eine eingehende Untersuchung über die elektrolytische Reduktion von Diazoniumverbindungen zu Arylhydrazinen ergibt, dass man bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen vorzügliche Ausbeuten erhalten kann. Die besten Resultate lassen sich durch Strömungselektrolyse in einer speziellen Apparatur erzielen, wobei eine nahezu vollkommene Trennung des Reduktionsproduktes vom Ausgangsstoff erreicht wird. Damit kann die unerwünschte Nebenreaktion zwischen Phenylhydrazin-hydrochlorid und Diazoniumsalz umgangen werden. Diese Nebenreaktion ist die Hauptursache für die Misserfolge früherer Versuche.

Zwischen der Vergiftungsempfindlichkeit des Kathodenmaterials und der erzielbaren Ausbeute besteht ein eindeutiger Zusammenhang. Die spezielle Eignung des Quecksilbers rührt daher, dass sich das als Zwischenprodukt auftretende Radikal  $[\text{Ar}-\overset{\cdot}{\text{N}}\equiv\text{N}]$  an dieser Kathode besonders gut stabilisieren kann.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.