

nuirlichem Spectrum. Während der Lebensdauer dieser Präparate, die sich auf Monate erstreckt, kann die Thermoluminescenz in Pausen beliebig oft hervorgerufen werden.

Aus concentrirten EX-Lösungen fällt mitunter schon Ammoniak den grössten Theil aus. Ebenso enthält das nach stärkerem Erhitzen des Salmiakrückstandes in Wasser Unlösliche sehr viel EX.

Die aus EX resp. dem Strontiumsals früher¹⁾ erhaltene minimale Schwefelwasserstoff-Fällung hat jetzt (nach ca. 2 Monaten) die intensive β -Strahlung ganz verloren und giebt nur noch α -Strahlen. Der Körper verhält sich hierin also genau wie mein »Polonium«.

125. Erich Müller und Fritz Spitzer:

Elektrolytische Oxydation von Ammoniak zu Nitrit.

(Eingegangen am 6. Februar 1905; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. A. Stock.)

Vor nicht langer Zeit theilten W. Traube und Biltz in diesen Blättern²⁾ die interessante Beobachtung mit, dass Ammoniak in einer, freies Alkali enthaltenden Lösung zu Nitrit und Nitrat elektrolytisch zu oxydiren sei, wenn der Elektrolyt gleichzeitig Kupfersalz gelöst enthält.

Wir beschäftigten uns zu derselben Zeit mit der elektrolytischen Reduction von Nitraten zu Nitriten unter denselben Bedingungen — freies Alkali und Kupfer in Gestalt seiner complexen Ammoniakverbindung in Lösung. Da wir dabei ohne Diaphragma mit Eisenanoden arbeiteten, waren wir gezwungen, auf die anodischen Vorgänge bei Gegenwart von Ammoniak einzugehen und gelangten dabei zu einigen wesentlich anderen Resultaten, die im Folgenden mitgetheilt seien.

Traube und Biltz finden, dass in den ersten Stadien der Elektrolyse hauptsächlich der Vorgang $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2'$ stattfindet; dann aber kommt plötzlich ein Punkt, bei dem der Vorgang $\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3'$ einsetzt und schliesslich derart die Oberhand gewinnt, dass die ganze zu Anfang entstandene Nitritmenge unter Nitratbildung wieder vollständig verschwindet, trotzdem von Beginn bis zum Schluss reichlich Ammoniak gegenwärtig ist.

Es gelingt ihnen in Folge dessen nur, Lösungen von 9 g Natriumnitrit in 100 cem darzustellen.

Wenn unter den gegebenen Bedingungen die beiden Vorgänge $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2'$ und $\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3'$ an der Anode verlaufen können,

¹⁾ Diese Berichte 37, 3966 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 3130 [1904].

so muss man erwarten, wenn auch der erste zunächst ausschliesslich stattfindet, dass der zweite continuirlich in dem Maasse an Umfang gewinnt, als die Concentration des Nitrits wächst. Es kann dabei ein Punkt kommen, wo eben so viel Nitrit gebildet wird, als durch Oxydation zu Nitrat verschwindet, was zu einem constanten Maximum des Nitrits führen würde; es kann aber nicht das Nitrit in seiner Concentration von Null auf einen bestimmten Betrag wachsen und dann wieder verschwinden, ohne dass merkliche Aenderungen im Anodenpotential oder in der Zusammensetzung der Lösung eintreten.

Wenn Traube und Biltz diesen Erwartungen entgegenlaufende Resultate erhalten haben, so liegt das daran, dass ihre Anodenlange während der Dauer der Elektrolyse an freiem Alkali verarmte. Denn dieses verschwindet bei dem von ihnen studirten Process nicht nur, zufolge der Neutralisation gebildeter, salpetriger Säure, sondern auch durch Wanderung.

Da nun, wie Tabelle 1 lehrt, Nitrit an Eisenanoden schon in schwach alkalischen Lösungen auch ohne Gegenwart von Kupfersalzen oxydirt wird, so kann es auch nur so lange intact bleiben, als eine bestimmte Alkalität nicht unterschritten wird.

Tabelle 1.

Anodisches Verhalten einer 40-proc. Nitritlösung an Eisenanoden.
t = 15°.

| No. | J Amp. | D _A qcm | Alkalititer | pCt. der zur Oxy- dation des Nitrits verwendeten Strommenge |
|-----|-----------|-----------------------|-------------|--|
| 1. | 0.55 | 0.05 | 2.76 n | 0.5—2.5 |
| 2. | 1.1 | 0.10 | 2.76 » | 0.5—2.5 |
| 3. | 0.1 | 0.01 | 2.76 » | 2 |
| 4. | 0.55 | 0.05 | 1.50 » | 2.0—3.3 |
| 5. | 0.55 | 0.05 | 1.00 » | 4.0—9.0 |
| 6. | 0.55 | 0.05 | 0.37 » | 12—19.5 |

Wir haben denn auch gefunden, dass bei Gegenwart genügender Mengen freien Alkalis der durch Kupfersalze bewirkte Vorgang $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2'$ nicht plötzlich aufhört, wenn die Nitritconcentration eine bestimmte Höhe erreicht hat, sondern dass er vielmehr nahezu unabhängig von dem Nitritgehalt fast in constantem Umfang sich dauernd abspielt.

Die Versuche, welche zu diesem Resultat führten, wurden in folgender Weise angestellt. Aetzalkalische Lösungen von Ammoniak, denen von allem Anfang an eine mit den Versuchen wechselnde Menge Natriumnitrit zugesetzt wurde, wurden der anodischen Oxydation

unterzogen, und die Zunahme des Nitrits bestimmt. Wir liessen den Strom nur eine kurze Zeit wirken, weil dadurch die Sicherheit gegeben war, dass die Alkalität der Lösung sich während der Elektrolyse praktisch nicht änderte.

Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit.

Lösung: 75 ccm enthaltend im Liter 1.86 Mol. NaOH, 1.60 Mol. NH_3 , 0.04 Mol. Cu.
 $J = 0.55$ Amp. Spannung 2.9 Volt. $D_A = 0.05$ Amp./qcm. Dauer $2\frac{1}{2}$ Stdn.
 $t = 150$. Eisenanode.

| No. | Amp.-Std. | Cu im Coulometer | Zu Beginn in 100 ccm Lösung vorhanden Nitrit g | Gebildet Nitrit g | Stromausbeute an Nitrit pCt. | Durchschnittliche Stromausbeute an N_2 pCt. |
|-----|-----------|------------------|--|-------------------|------------------------------|--|
| 7. | 1.65 | — | 6.67 | 0.525 | 67.0 | — |
| 8. | 1.37 | — | 8.17 | 0.447 | 75.0 | 7.9 |
| 9. | 1.37 | — | 11.20 | 0.518 | 86.0 | 9.0 |
| 10. | 1.37 | — | 18.67 | 0.447 | 75.0 | 11.0 |
| 11. | 1.37 | — | 27.26 | 0.450 | 75.0 | 10.3 |
| 12. | 1.37 | — | 5.71 | 0.577 | 96.0 | 5.9 |
| 13. | 1.20 | — | 13.61 | 0.443 | 85.0 | 7.0 |
| 14. | — | 1.560 | 5.54 | 0.510 | 90.2 | 4.6 |
| 15. | — | 1.664 | 43.36 | 0.302 | 50.0 | 5.1 |
| 16. | — | 1.667 | 27.06 | 0.590 | 97.6 | 5.1 |
| 17. | — | 1.658 | 27.51 | 0.522 | 86.4 | 6.5 |
| 18. | — | 1.671 | 31.90 | 0.518 | 85.0 | 14.0 |
| 19. | — | 1.660 | 39.27 | 0.460 | 76.0 | 11.2 |

$J = 1.1$ Amp. $D_A = 0.05$ Amp./qcm. Dauer: 5 Stunden. Eisenanode.

| | | | | | | |
|-----|---|-------|-------|-------|-------|--|
| 20. | — | 6.220 | 22.64 | 1.878 | 83.36 | { 28 pCt. zu Beginn 10 » n $2\frac{1}{2}$ St. |
| 21. | — | 6.593 | 22.64 | 2.060 | 86.3 | durchschn. 5 pCt. ¹⁾ |

$J = 0.55$ Amp. $D_A = 0.05$ Amp./qcm. Platinanode.

| | | | | | | |
|-----|---|-------|-------|-------|------|--|
| 22. | — | 3.301 | 22.64 | 0.760 | 63.5 | { 44 pCt. zu Beginn 6 » z. Schluss. |
|-----|---|-------|-------|-------|------|--|

Als elektrolytischer Trog diente ein cylindrisches Glasgefäß, $6\frac{1}{2}$ cm im Durchmesser, 4 cm hoch. Dasselbe war durch einen Gummistopfen gasdicht verschlossen. Durch dessen centrale weitere Bohrung wurde eine fingerförmige Thonzelle gesteckt, und weiter durch drei andere Bohrungen die Zuleitung zur Eisenanode, Gasentbindungsrohr und Thermometer — sämtlich gasdicht. Der Innenraum der Thonzelle diente als Kathodenabtheil — 20-procentige Natronlauge und Eisenkathode.

¹⁾ Anode von Vers. 20, ohne sie zuvor abgeschmirgelt zu haben, benutzt.

Ein Knallgasoulometer wurde bei einigen Versuchen in den Stromkreis geschaltet, um die jederzeit auf die Gasentwicklung entfallende Strommenge zu ermitteln, und weiter in einer Reihe von Versuchen ein Kupferoulometer, um die gesammte, den Elektrolyten passirende Strommenge genau zu bestimmen. Zu Anfang geschah dies nur auf Grund der Angaben des Ampèremeters unter Berücksichtigung der Dauer der Elektrolyse.

Die Menge der bei der Elektrolyse entwickelten Gase war bei scheinbar ganz analogen Versuchen im allgemeinen nicht gleich. Der Grund liegt in einer während der Elektrolyse auftretenden Aenderung der Anode, als welche wir erst bei länger andauernden Versuchen (No. 20 u. 21) die Abscheidung einer Kupferverbindung auf der Elektrode erkannten, mit welcher ein Rückgang in der Gasentwicklung (also Steigerung der Nitritausbeute) verknüpft war. Am deutlichsten ist dies wahrzunehmen, wenn Platin als Anode dient (Vers. 22).

Die Gase bestehen zum allergrössten Theil aus Stickstoff, dem bei steigendem Nitritgehalt wenig Sauerstoff beigemischt ist. Stickoxyde konnten nicht nachgewiesen werden. Wenn man die auf Nitritbildung und Stickstoffentwicklung verwendeten procentischen Antheile der Strommenge addirt, so stellt sich meist ein Deficit heraus, welches möglicher Weise der Bildung von Nitrat zuzuschreiben ist. Doch haben wir wegen der kleinen Mengen, die hier entstanden sein konnten, keine Nitratbestimmung ausgeführt. Ein Theil des Deficits dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Nitrit in den Kathodenraum gelangte und dort der Reduction unterlag.

Tabelle 3.

Einfluss der Alkalität auf die Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit.

Lösung: 75 ccm enthaltend im Liter 1.6 Mol. NH_3 , 0.04 Mol. Cu.

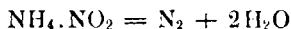
| No. | Cu im Coulometer | Mol. NaOH i. L | Zu Beginn in 100 ccm Nitrit g | Gebildet Nitrit g | pCt. Stromausbeute | | |
|------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | | an Nitrit | an N_2 | an O_2 |
| 23. | 1.663 | 2.96 | 5.60 | 0.560 | 93.3 | 3. | — |
| 14. | 1.560 | 1.86 | 5.54 | 0.510 | 90.2 | 4.6 | — |
| 24. | 1.623 | 1.17 | 5.21 | 0.538 | 90.8 | 4.4 | — |
| 25. | 1.660 | 0.37 | 5.68 | 0.322 | 53.0 | 14.0 | — |
| 26. | 1.637 | 0.0 | 5.54 | -1.551 | — | 80.0 | 13.0 |
| 27 ^{b)} | 1.660 | 0.0 | 5.75 | -1.620 | — | 77.5 | 19.2 |

Die Versuche der Tabelle 3 lehren, dass mit sinkender Alkalität der Vorgang $\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3'$ immer mehr in den Vordergrund tritt, und schliesslich bei Lösungen, welche kein freies Alkali enthalten,

^{b)} mit Nitrit pro analysi von Merk angestellt.

derart vorherrscht, dass in gleichen Zeiten mehr Nitrit in Nitrat übergeführt, als durch den Vorgang $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2'$ gebildet wird.

Laut Analyse waren in Vers. 27 0.80 g Natriumnitrit zu Nitrat oxydirt, während der Verlust von 0.82 g unaufgeklärt blieb. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass eine secundäre Reaction nach



stattgefunden hat. Ein solcher Zerfall wird ja bekanntlich in sauren Lösungen begünstigt. Damit stimmt überein, dass, wenn man Nitrat, Stickstoff und Sauerstoff als elektrolytische Oxydationsproducte rechnet, man eine Stromausbeute von weit über 100 pCt. erhält.

Durch die mitgetheilten Resultate ist erwiesen, dass die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit weit günstiger verläuft als Traube und Biltz vermutheten, wenn man nur darauf Acht hat, dass im Anodenraum stets die genügende Menge freien Alkalis gegenwärtig ist.

Bei einer im grösseren Maass durchzuführenden Darstellung von Nitrit auf diesem Wege, müsste man das nach dem Kathodenraum wandernde Alkali nach Eindampfen sammt einer zur Neutralisation der gebildeten salpetrigen Säure verbrauchten Menge der Anodenlauge wieder einverleiben.

Eine technische Bedeutung kann dem Verfahren trotz der günstigen Ausbeuten zur Zeit nicht zuerkannt werden, da das so erhaltene Nitrit im Preise zu hoch zu stehen kommt, selbst wenn es gelänge, den Verlust, der durch Entweichen gasförmigen Stickstoffs entsteht, zu vermeiden.

Der Eine¹⁾ von uns ist schon seit mehreren Jahren mit dem Studium des Einflusses scheinbar indifferenten Ionen auf elektrolytische Oxydationsvorgänge beschäftigt. Bei einer demnächst an anderem Orte erfolgenden Mittheilung der neuesten Ergebnisse wird sich auch die Gelegenheit bieten, auf die Theorie der von Traube und Biltz beobachteten Wirkung von Kupfersalzen auf die Oxydation des Ammoniaks näher einzugehen.

Dresden, 4. Februar 1905.

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochem. 7, 509; 10, 49, 753, 776.