

Thoriums in mehrere Componenten stattgefunden oder auch nur begonnen habe.

Ein ebenfalls negatives Resultat ergab die Untersuchung von Thorpräparaten aus verschiedenen Mineralien (Thorit, Fergussonit, Yttrialit, Uraninit von Elvestad in Norwegen, Uraninit von Glastonbury in Connecticut<sup>1)</sup>), sowie die eines nicht leuchtenden Thorinitrates.

Um schliesslich noch ein Urtheil über die Empfindlichkeit des spectralen Nachweises von Verunreinigungen im Thorium zu bekommen, habe ich die Spectra von Thoroxyd, welches mit 0.5 pCt. Oxyden der Yttererden, und Thoroxyd, welches mit 0.5 pCt. Oxyden der Ceriterden künstlich verunreinigt worden war, photographirt. Der Nachweis dieser Verunreinigungen in den Aufnahmen gelang noch so gut und sicher, dass man wohl ohne Zweifel noch viel kleinere Mengen von Verunreinigungen nachweisen kann.

Man kann aus diesen Versuchen auch noch schliessen, dass, wenn wirklich die oben aufgezählten Präparate Mischungen der angeblichen Componenten des Thoriums wären, die vom alten Thorium verschiedenen Elemente nur in ganz unbedeutender Menge in ihnen vorhanden sein könnten, da sie sonst in der spectrographischen Aufnahme hätten sichtbar werden müssen.

Indessen soll noch einmal hervorgehoben werden, dass wenigstens auf Grund der spectrokopischen Untersuchung nichts für die Annahme einer Zerlegung des Thoriums spricht.

Potsdam, Kgl. Astrophysikal. Observatorium, 11. Februar 1905.

### 136. Wilhelm Traube: Zur Kenntniss der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks.

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Februar 1905.)

Vor nahezu 5 Monaten<sup>2)</sup> habe ich in diesen »Berichten« in Gemeinschaft mit Hrn. A. Biltz über einige Versuche berichtet, welche die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd zum Gegenstand hatten.

Wir waren von den alten Versuchen Schönbein's und O. Loew's ausgegangen, nach welchen eine Kupferoxydammoniaklösung allmählich

<sup>1)</sup> Die drei letzteren Präparate verdanke ich der besonderen Freundlichkeit des Hrn. Prof. W. F. Hillebrand, Washington.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 3134 [1904].

Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, indem ein Theil des Ammoniaks sich freiwillig zu Nitrit oxydirt.

Während nun diese Oxydation nur sehr geringe Ausbeuten an Nitrit liefert, haben wir festgestellt, dass salpetrigsaure Salze rasch und sehr reichlich entstehen, wenn man statt des Luftsauerstoffs den elektrolytisch sich entwickelnden Sauerstoff auf Lösungen von Kupferoxyd-Ammoniak wirken lässt, die freies Alkali enthalten.

Wir hatten bei unseren damals veröffentlichten Versuchen fast immer Lösungen benutzt, die eine ungetähr gleiche Zusammensetzung besaßen, die nämlich in Bezug auf Natron ca. 11.4-procentig, auf Ammoniak 4.2-procentig und auf Kupferhydroxyd 0.4-procentig waren.

Es stellte sich heraus, dass bei der Elektrolyse dieser Lösungen in Folge der anodischen Oxydation des Ammoniaks der Gehalt der Flüssigkeiten an Nitrit, auf Natriumnitrit berechnet, bis zu etwa 7 pCt. stieg, worauf dann die Oxydation des Nitrits zu Nitrat erfolgte.

Um zu entscheiden, ob bei anderer Zusammensetzung der zu elektrolysirenden Flüssigkeiten Lösungen gewonnen werden können, die mehr als 7 pCt. Nitrit enthalten, haben wir sodann eine Lösung, die ausser freiem Alkali, Kupferhydroxyd und Ammoniak 7 pCt. Natriumnitrit enthielt, elektrolysirt, wobei sich ergab, dass durch Neubildung von Nitrit der Gehalt der Lösung an letzterem auf etwa 10 pCt. stieg.

Wir knüpften hieran folgende Bemerkung:

»Es ist hiernach wohl als sicher anzunehmen, dass es durch eine passende Zusammensetzung der Anodenflüssigkeit bei Beginn der Versuche oder durch geeigneten Zusatz von Ammoniak oder fixem Alkali während des Versuchs gelingen wird, auch direct Lösungen zu gewinnen, welche einen höheren Nitritgehalt aufweisen, als dies bei den oben mitgetheilten Versuchen der Fall war.«

Hr. A. Biltz und ich hatten unsere Mittheilung in der Ueberschrift als eine »vorläufige« bezeichnet und hatten auch im Text bemerkt, dass wir zur Zeit noch mit einer »Durcharbeitung und Ergänzung« unserer Versuche beschäftigt seien.

Nach dem Wortlaut des eben citirten Passus unserer Abhandlung war darunter natürlich auch zu verstehen, dass wir uns mit der Frage beschäftigen würden, welchen Einfluss eine grössere oder geringere Concentration des freien Alkalis oder Ammoniaks auf den Verlauf der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks haben würde. A priori war ja wohl nicht zu entscheiden, ob eine stärkere Concentration des Ammoniaks oder fixen Alkalis eine Erhöhung der Ausbeute an Nitrit herbeiführen würde.

Auf meine Veranlassung hat sich Hr. cand. phil. A. Schönwald im hiesigen Laboratorium mit derartigen Versuchen beschäftigt.

Er stellte zunächst fest, dass eine mit Natronlauge versetzte Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak sehr viel rascher den Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, als eine kein freies Alkali enthaltende Kupferoxyd-Ammoniaklösung, wodurch ohne weiteres der die Oxydation des Ammoniaks ungemein fördernde Einfluss des freien Alkalis nachgewiesen war.

Hr. Schönewald hat sodann den Verlauf der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit verfolgt erstens in Flüssigkeiten, die bei allemal gleichem Anfangs-Gehalt an Natron einen stets grösseren Gehalt an Ammoniak aufwiesen, und zweitens in Flüssigkeiten, bei denen der anfängliche Gehalt an Ammoniak gleich war, der Gehalt an Natriumhydroxyd aber bei jedem folgenden Versuch höher gewählt wurde.

Bei einem der zahlreichen Versuche dieser Art wurde festgestellt, dass bei der Elektrolyse einer Lösung, die in bezug auf Natron 20-procentig, auf Ammoniak 8-procentig, auf Kupferhydroxyd 0.4-procentig war, der Nitritgehalt der Flüssigkeit durch anodische Oxydation des Ammoniaks schliesslich bis etwa 11 pCt. stieg, ehe der Uebergang des Nitrits in Nitrat einsetzte.

In Anknüpfung an den früher von A. Biltz und mir beschriebenen, oben angeführten Versuch wurden auch ziemlich hoch concentrirte Nitritlösungen elektrolytirt, die vorher einen Zusatz von Ammoniak, Kupferhydroxyd und Natron erhalten hatten. Ich führe hier einen Versuch an, in welchem bei der Elektrolyse einer so vorbereiteten 11 procentigen Natriumnitritlösung eine Flüssigkeit gewonnen wurde, die schliesslich etwa 17 pCt. Nitrit, auf Natriumnitrit berechnet, enthielt.

Hr. Schönewald hat sich ferner damit beschäftigt, festzustellen, inwieweit bei diesen Versuchen das Natriumhydroxyd durch die Hydroxyde der anderen Alkalimetalle, sowie der Erdalkalimetalle zu ersetzen ist. Auch der Einfluss fremder Salze auf den Verlauf der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks wurde untersucht, so wie ferner, ob das freie Alkali bei den Versuchen durch Alkalicarbonate zu ersetzen ist und ob überhaupt ohne Gegenwart freien Alkalis eine ergiebige elektrolytische Oxydation des Ammoniaks zu erzielen ist.

Ueber alle diese Versuche sollte erst nach deren Abschluss berichtet werden. Zu meinem Bedauern sehe ich mich aber zu der vorliegenden vorzeitigen Mittheilung gezwungen durch eine Mittheilung der HHrn. E. Müller und F. Spitzer, über welche in der letzten Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft (13. Februar) referirt wurde.

Diese Mittheilung<sup>1)</sup> bringt im wesentlichen eine Wiederholung unserer nunmehr seit mehreren Monaten bekannten Versuche, wobei

<sup>1)</sup> Abgedruckt auf S. 778—782 dieses Heftes.

gegenüber letzteren lediglich die Concentrationsverhältnisse der zu elektrolysirenden Lösungen verändert wurden. Dass sich hierbei der Einfluss der Concentration des freien Natrons auf die Oxydation des Ammoniaks zeigen musste, ist ohne weiteres klar. Ein solches Resultat ergab sich aber mit grosser Wahrscheinlichkeit bereits aus den von Hrn. A. Biltz und mir veröffentlichten Versuchen und ist nunmehr inzwischen auch durch die oben skizzirten Versuche von Hrn. Schönwald sichergestellt worden.

Als neu und ungewöhnlich muss ich es jedenfalls bezeichnen, dass die HHrn. Müller und Spitzer uns mit der Veröffentlichung von Versuchen zuvorzukommen suchen, mit deren Ausarbeitung sie uns zur Zeit beschäftigt wissen mussten; sie haben sich damit über alle in der chemischen Publicistik üblichen Gebräuche hinweggesetzt.

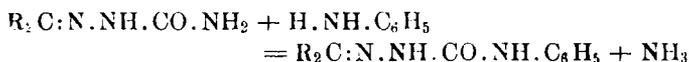
Demgegenüber ist es der Zweck dieser Zeilen, mir und meinen Mitarbeitern für die nächste Zeit das Recht auf ungestörte Bearbeitung einer von uns gefundenen neuen Thatsache zu wahren.

**137. W. Borsche: Eine neue Reaction der Semicarbazone. III: Ueber die Darstellung der Hydrazide aromatisch substituierter Carbaminsäuren aus Semicarbazid.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Februar 1905.)

In den beiden früheren Mittheilungen über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass Aldehyd- und Keton-Semicarbazone beim Erhitzen mit Anilin Ammoniak abspalten und folgender Gleichung gemäss:



in Phenylcarbaminsäurehydrazone übergehen. Da diese sich leicht wieder in die beiden Componenten zerlegen lassen, ist in der Einwirkung von Anilin und anderen hochsiedenden primären Basen auf Semicarbazone ein neues Verfahren zur Darstellung der Hydrazide substituierter Carbaminsäuren gegeben, die bisher nur mit Hilfe des theuren Hydrazinhydrates erhalten werden konnten<sup>2)</sup>. Die Brauchbar-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 4297 [1901]; 37, 3177 [1904].

<sup>2)</sup> cf. darüber Curtius und Burkhardt, Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 205 [1898]; Curtius und Lenhard, Journ. für prakt. Chem. [2] 70, 244 [1904].