

Behauptungen der HHrn. Hantzsch und Bauer, in normaler Weise leicht gelingt. Schon Weddige hat das Silbersalz, sowie das schön krystallisirte Kaliumsalz,  $(CN).COOK^1)$ , dargestellt und analysirt. Auch die freie Säure, welche in der Kälte beständig ist, hat derselbe Autor ausführlich beschrieben. Er hat sie aus dem Kaliumsalz durch verdünnte Salzsäure abgeschieden. Sie enthält dann noch einige Procente Chlorkalium, doch zweifle ich nicht daran, dass ihre völlige Reindarstellung keine besonderen Schwierigkeiten bieten wird. Ob aber diese Verbindungen wirklich Cyanurkörper sind, dürfte erst eine genaue Untersuchung lehren.

**208. Erich Müller und Fritz Spitzer:**  
**Zur Kenntniss der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks.**

(Eingegangen am 10. März 1905.)

Auf unsere, die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit betreffende Mittheilung<sup>2)</sup>, lässt Hr. Traube eine Bemerkung<sup>3)</sup> folgen, an deren Schlusse sich folgende Sätze finden:

1. »Diese (unsere) Mittheilung bringt im wesentlichen eine Wiederholung unserer nunmehr seit Monaten bekannten Versuche, wobei gegenüber letzteren lediglich die Concentrationsverhältnisse der zu elektrolysirenden Lösungen verändert wurden.«

2. »Als neu und ungewöhnlich muss ich es jedenfalls bezeichnen, dass die Hrn. Müller und Spitzer uns mit der Veröffentlichung von Versuchen zuvorzukommen suchen; sie haben sich damit über alle in der chemischen Publicistik üblichen Gebräuche hinweggesetzt.«

Der erste Satz enthält eine falsche Wiedergabe des Inhaltes unserer Arbeit, womit auch der im zweiten ausgesprochene Vorwurf seine Berechtigung verliert.

Wir haben die von Traube und Biltz gefundene Reaction  $NH_3-NO_2$  überhaupt nicht zu unserem speciellen Studium gemacht, sondern vielmehr die Reaction  $NO_2-NO_3$ , die nicht Hr. Traube gefunden hat<sup>4)</sup>. Wir stellten fest, dass letztgenannter Vorgang an Eisenanoden in stärker alkalischen Lösungen nahezu ausbleibt, dagegen um so mehr an Umfang zunimmt, je weniger alkalisch die Lösung ist, ganz gleichgültig, ob das complexe Kupferammoniakion zugegen

<sup>1)</sup> Nach der Formulirung von Weddige.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 778 [1905].

<sup>3)</sup> ebenda S. 828.

<sup>4)</sup> s. u. a. E. Müller, Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 38 [1901].

ist oder nicht. Dies gilt für Lösungen, die selbst bis zu 40 pCt. Nitrit enthalten.

Traube und Biltz<sup>1)</sup> dagegen sagen: »Wenn nun in den obigen Versuchen auch bei Anwendung von Eisenanoden eine ziemlich glatte Ueberführung von Nitriten in Nitraten erreicht wurde, so ist daraus zu schliessen, dass auch in diesem Falle das dort anwesende Kupferoxydammoniak sich als Katalysator an der Reaction betheiligt.«

Dieser Schluss ist eben falsch. Unsere Versuche haben gelehrt, dass bei den Traube'schen Versuchen die Ueberführung von  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}_3$  der mangelnden Hydroxylionenconcentration zuzuschreiben ist. Des bestimmenden Einflusses der letzteren auf die in Rede stehende Reaction sind sich Traube und Biltz durchaus nicht bewusst.

Diese von uns gefundene Thatsache war nun nicht nur für die von dem Einen von uns seit Jahren studirte elektrolytische Reduction von Nitrat zu Nitrit von wesentlicher Bedeutung — wir werden dies in der folgenden Mittheilung zeigen —, sondern dadurch, dass wir Bedingungen herzustellen wussten, unter denen die Reaction  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$  möglichst unterblieb, schufen wir auch gleichzeitig solche, welche für die Reaction  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2$  die günstigsten waren. Es ergab sich also sozusagen von selbst die Entdeckung, dass die anodische Bildung von Nitrit aus Ammoniak bis zu weit höheren Nitritconcentrationen betrieben werden kann, als man nach der Traube'schen Interpretation seiner eigenen Versuche hoffen konnte.

Zu gleicher Zeit konnten uns natürlich die die Reaction  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3$  begleitenden Erscheinungen nicht verborgen bleiben. Wir haben sie mitgetheilt, weil sie von Traube und Biltz z. Th. falsch angegeben, z. Th. übersehen wurden. Bei alledem wurden die HH. Biltz und Traube durchaus als die Entdecker der durch Kupfersalz beschleunigten Bildung von Nitrit aus Ammoniak an der Anode anerkannt.

Wir haben nicht mit der Veröffentlichung von Versuchen zuvorzukommen gesucht, sondern bereits vorliegende Versuche, die in unser Arbeitsgebiet fielen, und daraus gezogene Schlüsse berichtet. Das ist durchaus nicht »neu und ungewöhnlich« und im Interesse der Wissenschaft erwünscht. Was wäre das für ein Gebrauch in der chemischen Publicistik, der uns zwingt, die von anderer Seite, wenn auch vorläufig, mitgetheilten Beobachtungen und Ansichten als unumstößliche Wahrheiten anzuerkennen, der uns zwingt, unsere im Gange befindlichen wissenschaftlichen Untersuchungen abzubrechen, und so lange ruhen zu lassen, bis ein anderer zu besserer Einsicht gelangt?!

So viel sich aus den inzwischen von Traube und seinen Mitarbeitern gemachten und in Kürze mitgetheilten Beobachtungen er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3134 [1904] Anm.

kennen lässt, haben sie bis dato ihren principiellen Fehler immer noch nicht gefunden. Es wird ihnen deshalb unsere Mittheilung nur nützlich sein können bei der »ungestörten Bearbeitung einer von ihnen gefundenen neuen Thatsache«. Daran wollen wir sie nicht hindern, bemerken dagegen, dass das Studium des elektrochemischen Verhaltens der Stickstoffverbindungen diesseits schon längst auch auf das anodische Verhalten des Ammoniaks geführt hat, und dass wir unsere Resultate demnächst mittheilen werden. Das soll uns jedoch nicht hindern, uns über andere, in dieses Gebiet fallende Untersuchungen zu freuen.

### 209. Erich Müller und Fritz Spitzer:

#### Weitere Versuche über die elektrolytische Reduction der Nitrate zu Nitriten.

(Eingegangen am 10. März 1905.)

An anderem Orte<sup>1)</sup> wurde auseinandergesetzt, dass die elektrolytische Reduction der Nitrate bei der Nitritstufe aufzuhalten sei, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet und mit schwammigem Kupfer überzogene Kathoden verwendet. Derartige schwammige Elektroden scheinen sich aber mit der Dauer der Elektrolyse auszuglätten, womit eine Begünstigung der weiteren Reduction des gebildeten Nitrites zu Ammoniak Hand in Hand geht. Diesem Uebelstande liess sich nun damals bis zu einem gewissen Grade begegnen, wenn man die Kathode ab und zu ganz kurze Zeit anodisch polarisirte, und dadurch ihren schwammigen Zustand regenerirte.

Wir gingen, anschliessend an die genannten Versuche, von der Idee aus, dass auch ohne Umpolarisation der Kathode der gleiche Zweck erreicht würde, wenn man dem Elektrolyten ein Kupfersalz zusetzte, weil dadurch während des elektrolytischen Reduktionsprocesses beständig kleine Mengen von metallischem Kupfer in fein vertheiltem Zustande ausfielen, und wählten, da unsere Lösungen alkalisch waren, das complexe Kupferammoniaksalz.

Es handelte sich um die Frage, wie weit kann man in dieser Weise, ausgehend von einer Nitratlösung, diese in Nitrit umwandeln, resp. bei welcher Concentration von Nitrit nimmt die Reduction des Letzteren zu Ammoniak einen solchen Umfang an, dass die elektrolytische Erzeugung von Nitrit aus Nitrat nicht mehr lucrativ erscheint.

<sup>1)</sup> Erich Müller und Julius Weber, Zeitschr. für Elektrochemie 9, 955 [1903]. J. Weber, Inaug.-Diss. Zürich 1903.