

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.

Die Versuche, welche zur Beantwortung dieser Frage dienen sollten, wurden nicht mit reinen Nitratlösungen angestellt, wie das Müller und Weber thaten, weil dann die Elektrolyse zu lange Zeit hätte fortgesetzt werden müssen, was gewisse Uebelstände, auf die genannte Autoren bereits hingewiesen haben, mit sich bringt. Wir setzten vielmehr gleich zu Beginn dem Elektrolyten bekannte, mit den Versuchen wechselnde Mengen Nitrit zu, liessen den Strom eine Zeit lang durch denselben fliessen und bestimmten danach die Aenderung des Nitritgehaltes. Durch ein in den Stromkreis geschaltetes Kupfercoulometer liess sich die Strommenge und somit auch in bekannter Weise die Nitritausbeute bestimmen.

Es wurden diese Versuche mit Diaphragma in demselben Apparat ausgeführt, den wir später zur Untersuchung der anodischen Vorgänge verwendeten, nur waren Anoden- und Kathoden-Raum vertauscht<sup>1)</sup>. Die Kathode war aus einem Kupferblech geschnitten.

Die directe Bestimmung des gebildeten Ammoniak unterblieb in allen Fällen. Da keine Wasserstoffentwicklung stattfand und unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen keine anderen Reductionsproducte als Nitrit und Ammoniak entstehen<sup>2)</sup>, so war es erlaubt, den nicht auf die Nitritbildung entfallenden Theil der Stromarbeit auf Ammoniakbildung zu rechnen (abzüglich des Theils, der für die Abscheidung metallischen Kupfers verbraucht wird).

Die Tabelle auf S. 1192 enthält eine Reihe unserer Versuche. No. 1—9 lassen keine deutlich gesetzmässige Abhängigkeit der Stromausbeute von der Concentration des bereits vorhandenen Nitrits erkennen. Bei manchen, nicht sehr verschiedenen Versuchen sind doch die Resultate derart auseinandergehend, dass sofort die Vermuthung nahe gelegt wurde, dass geringe Mengen irgend einer chemischen Verbindung den Process wesentlich beeinflusst hätten.

Zur Aufündung derselben führte die Beobachtung, dass nach Beendigung der Elektrolyse das auf die Kathode gefallene Kupfer einmal hellroth, ein ander Mal dunkelroth bis schwarz aussah. Eine Untersuchung ergab, dass der schwarze Niederschlag bleihaltig war und eine weitere Untersuchung aller verwendeten Reagentien, dass das Blei aus dem Nitrit stamme. Wir hatten Nitrit von Kahlbaum, Berlin, und Gehe, Dresden, verwendet; Ersteres enthielt Blei, Letzteres nicht.

Nach diesen Feststellungen wurden die Versuche (No. 10—14) mit Gehe'schem Nitrit wiederholt, andererseits bei einem Versuch (No. 15) absichtlich etwas Bleinitrat hinzugefügt; No. 15 ist direct mit No. 14 vergleichbar.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 778 [1905].    <sup>2)</sup> Müller und Weber, l. c.

Reduction von Natrium-Nitrat zu -Nitrit.  
Lösung: 75 cem enthaltend im Liter 0.04 Mole Cu. Kupferkathode.

No.	Zu Beginn in 100 cem der Lösung vorhanden		Stromstärke Amp.	D <sub>K</sub> gem	Kupfer im Coulometer	Gebildet g Nitrit im Kathodenraum	g Nitrit im Anodenraum	Es entfallen Procent der Stromarbeit auf	
	g Nitrat	g Nitrit						Nitritbildung	Abscheidung von Cu
1	30.0	0	0.55	0.05	1.664	1.705	—	94.3	3.2
2	30.0	12.45	0.55	0.05	1.652	1.268	—	70.5	2.5
3	24.0	26.62	0.55	0.05	1.634	— 0.528	—	—	—
4	24.0	29.25	0.55	0.01	1.653	0.920	—	51.3	—
5	24.0	29.25	0.15	0.0026	2.762	1.440	—	48.0	—
6	20.0	26.30	0.55	0.01	1.700	1.272	—	69.0	—
7	9.5	22.15	0.55	0.01	1.645	0.360	—	20.1	—
8	24.0	29.33	0.55	0.01	1.724	— 0.320	—	—	alles Cu
9	24.0	29.33	0.55	0.01	1.548	— 0.188	—	—	aus d. Lösung verschwunden
Bleifreie Lösungen									
10	24.0	29.90	0.55	0.01	1.562	1.230	0.20	84.0	—
11	24.0	29.90	0.55	0.01	1.543	0.900	0.12	60.9	7.4
12	24.0	29.90	0.55	0.05	1.577	1.230	0.18	89.0	2.4
13	24.0	32.75	0.55	0.19	1.742	0.240	0.16	21.1	0.7?
14	24.0	27.70	0.55	0.01	1.570	0.940	0.222	68.1	5.6
mit Zusatz von 20 mg Pb									
15	24.0	27.70	0.55	0.01	1.590	0.228	0.155	21.2	nicht bestimmbar

t = 15<sup>o</sup>t = 40<sup>o</sup>

t = 40

t = 40

t = 50<sup>o</sup>t = 15<sup>o</sup>

Durch die zufällige Verwendung der verschiedenen Nitritpräparate hat sich also ergeben, dass bei der elektrolytischen Reduction von Nitrat zu Nitrit an Kupferkathoden kleine Mengen von Blei ausserordentlich schädlich sein können.

Aus den Versuchen 10—14 erkennt man, dass in Nitratlösungen, welche bereits 30 pCt. Nitrit enthalten, noch mit über 80 pCt. Stromausbeute Nitrit erzeugt werden kann, wenn nicht zu hohe Stromdichten und Temperaturen verwendet werden. Gegenüber der Elektrolyse mit schwammiger Kupferkathode unter zeitweiliger anodischer Polarisation derselben bietet die Elektrolyse mit Kupfersalzzusatz den wesentlichen Vortheil, dass man mit beträchtlich höheren Stromdichten noch annehmbare Stromausbeuten erzielt.

Müller und Weber<sup>1)</sup> hatten gefunden, dass beim Arbeiten mit Diaphragma dadurch Nitritverluste entstehen, dass die im Anodenraum frei werdende Salpetersäure Theile des im Kathodenraum entstehenden Nitrits in den Poren des Diaphragmas zerstört. Eine dauernde Neutralisation der Säure im Kathodenabtheil wäre aber aus ökonomischen Gründen nicht thunlich gewesen.

Es war daher erwünscht, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen ein Diaphragma unnöthig war. Zunächst schien das deshalb schon nicht angängig, weil die Ansicht bestand, dass Nitrit an der Anode oxydirt wird. Hr. Bültemann<sup>2)</sup> stellte aber im Dresdener Laboratorium fest, dass eine solche Oxydation in alkalischen Nitritlösungen sich zwar an Platinanoden vollzieht, aber an Eisenanoden nahezu völlig ausbleibt, eine Beobachtung, die inzwischen von Traube und Biltz<sup>3)</sup> veröffentlicht wurde.

Es hätte nun der elektrolytischen Reduction von Nitrat zu Nitrit ohne Diaphragma in dem von uns gedachten Sinne nichts mehr im Wege gestanden, wenn nicht in der soeben citirten Arbeit von Traube und Biltz sich die Bemerkung befunden hätte, dass Nitrit auch an Eisenanoden oxydirt wird, wenn Kupfersalz zugegen ist, was ja bei unseren Versuchen der Fall war.

Wir bemerkten sofort, dass diese Ansicht irrig sei und haben das eingehend durch Versuche erwiesen<sup>4)</sup>. Damit die Oxydation von Nitrit zu Nitrat möglichst ausbleibt — auch bei Gegenwart von Kupfersalz — ist es nur nöthig, dass die Hydroxylionenconcentration einen bestimmten Werth hat und behält. Das aber lässt sich gerade bei der Elektrolyse ohne Diaphragma sehr leicht erreichen.

So führte uns denn diese Erkenntniss dazu, die elektrolytische Reduction des Nitrates zu Nitrit so weit zu vervollkommen, dass

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Inaugural-Dissertation 1904, S. 62.

<sup>3)</sup> Dies. Berichte 37, 3134 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 38, 778 [1905].

wir in Dauerversuchen ohne Diaphragma an Eisenanoden und Kupferkathoden bei Gegenwart von Kupfersalz aus Nitratlösungen 36-procentige Lösungen von Nitrit mit einer durchschnittlichen Stromausbeute von ca. 84 pCt. herstellen konnten, wenn der Elektrolyt dauernd mit Nitrat gesättigt gehalten und das auf die Kathode fallende Kupfer im Elektrolyten ergänzt wurde. Natürlich arbeitet hierbei auch die Anode auf Nitrit, da Ammoniak gegenwärtig ist.

So günstig diese Resultate auch aussehen, so stellen sich doch der Erzeugung von festem Nitrit auf diesem Wege noch erhebliche Schwierigkeiten entgegen, auf die wir hier nicht eingehen wollen.

Dresden, März 1905.

**210. H. Landolt: Nachtrag zum »Sechsten Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte«<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 11. März 1905.)

In dem sechsten Bericht sind auf S. 20 bei der Aufstellung des Abstimmungs-Ergebnisses zwei Stimmen »für die alleinige Tabelle  $H = 1$ « aufgeführt. Hr. H. Erdmann<sup>2)</sup> hat nun im letzten Heft dieser »Berichte« erklärt, dass die Registrirung seiner Stimme in dieser Klasse unrichtig war. Hiernach hat sich also nur ein Mitglied der Grossen Atomgewichts-Commission für die alleinige Ausgabe der Tabelle  $H = 1$  ausgesprochen.

Hr. Erdmann war bisdahin bekanntlich einer der eifrigsten Verfechter der Wasserstoff-Atomgewichte; daher ist der Irrthum entstanden.

Das wesentliche Ergebniss der Abstimmung wird dadurch jedoch nicht berührt; denn die Majorität für die Sauerstoff-Tabelle bleibt ganz die gleiche wie früher.

Der Vorsitzende der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 13—22 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 978—979 [1905].