

und zwar deshalb, weil die rothe Form die stärkere Säure ist, in der also wohl die saure N.OH-Gruppe zwischen zwei Carbonylen stehen wird. Durch Alkali würde dann die Keto-Form enolisirt werden, weil ja aus alkalischer Lösung beim Ansäuern die gelbe Form entsteht und das von Henrich beobachtete Dikaliumsalz der gelben Form zugehören, weil nur bei dieser noch ein zweites saures Wasserstoffatom disponibel ist.

Ebenso geeignet zur Darstellung dieser Verhältnisse sind aber auch Kehrman's Formeln¹⁾, wonach die eine Form (und zwar wohl die rothe) ein *o*-Chinonoxim, und die andere (gelbe) ein *p*-Chinonoxim wäre. Mit beiden Auffassungen ist auch die von uns bestätigte Thatsache in Uebereinstimmung, dass der Monoäthyläther des »Nitrosoorcins« nicht in zwei Formen erhalten werden kann.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

29. Wilhelm Traube und Arthur Biltz:

Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. December 1905.)

Bei unseren in diesen Berichten vor etwa 15 Monaten²⁾ veröffentlichten Versuchen über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks in natronalkalischer Lösung bei Gegenwart von Kupferhydroxyd hatten wir die Beobachtung gemacht, dass in einer Anzahl von Versuchen, die mit Flüssigkeiten gleicher Zusammensetzung angestellt wurden, die Menge des durch Oxydation von Ammoniak entstehenden Nitrits bis zur Erreichung eines bestimmten Maximums anstieg.

Darauf nahm der Procentgehalt der Lösungen an Natriumnitrit wieder ab, indem dieses zu salpetersaurem Salz oxydirt wurde.

Wir hatten uns damals durch qualitative Reactionen überzeugt, dass in dem Zeitpunkt der Elektrolyse, in dem die Abnahme des Nitritgehaltes begann, im Anodenraum noch freies Alkali vorhanden war³⁾. Ein Theil desselben war natürlich im Verlaufe der Versuche

¹⁾ Diese Berichte 32, 1417 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 37, 3130 [1904].

³⁾ Bei einer Wiederholung unserer Versuche fand Hr. A. Schönwald, dass der Gehalt der Anodenlösung an Natron in dem bezeichneten Zeitpunkte noch etwa 1—2 pCt. betrug.

zur Neutralisation der aus dem Ammoniak entstehenden Säure verbraucht worden, während ein anderer Theil durch Wanderung in den Kathodenraum gelangt war.

Nach Beendigung der Oxydation des Nitrits zu Nitrat war dagegen, wie aus der Beschreibung unserer Versuche hervorgeht, freies Natron im Anodenraum nicht mehr gegenwärtig. Wie wir angaben, war ein Theil des schliesslich entstandenen salpetersauren Salzes als Ammoniumnitrat neben Natriumnitrat vorhanden.

Wir hatten ausserdem gefunden, dass bei der Elektrolyse einer mit Natronlauge versetzten Natriumnitritlösung das Nitrit bei Verwendung einer Platinanode rasch oxydirt wird, an einer Eisenanode dagegen nur sehr langsam¹⁾.

Da wir nun für die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von freiem Alkali und Kupfer meist Eisenanoden verwendet hatten und hierbei die Oxydation des zunächst aus dem Ammoniak entstehenden Nitrits zu Nitrat ziemlich rasch erfolgt war, so hatten wir, ohne weitere Versuche anzustellen, geschlossen, dass, ebenso wie die Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit durch die Anwesenheit des Katalysators Kupferoxyd-Ammoniak bedingt ist, auch bei der Oxydation des Nitrits an Eisenanoden in unseren Versuchen eine Mitwirkung desselben Katalysators anzunehmen sei.

Wir glaubten diesen Schluss um so eher ziehen zu dürfen, als durch O. Loew²⁾ die Sauerstoff übertragende Kraft des Kupferoxyd-Ammoniaks für zahlreiche Oxydationsprocesse festgestellt ist.

Nach Versuchen von Kappel³⁾ entsteht ferner beim Schütteln von Kupfer mit Ammoniak und Luft neben Nitrit auch Nitrat, was nur so zu erklären ist, dass das zunächst entstehende, sonst gegen Luftsauerstoff indifferente Nitrit unter Mitwirkung des katalytisch wirkenden Kupferoxyd-Ammoniaks sich weiter mit Sauerstoff verbindet.

Der von uns gezogene Schluss, dass auch bei der anodischen Oxydation des Nitrits das anwesende Kupferoxyd-Ammoniak die Rolle eines Katalysators spiele, war nach dem eben Gesagten nahe liegend und erschien bis zu einem gewissen Grade durch die Versuche von O. Loew und Kappel gestützt.

Die HH. E. Müller und F. Spitzer stellen demgegenüber in ihrer etwa 5 Monate nach der unsrigen erschienenen Arbeit⁴⁾ jeden Einfluss des Kupfers auf den in Rede stehenden Process in Abrede.

¹⁾ Diese Beobachtung ist inzwischen von Hrn. Bültemann bestätigt worden. (Inaugural-Dissertation, Dresden 1905.)

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 18, 298. ³⁾ Arch. d. Pharm. [3] 20, 568.

⁴⁾ Diese Berichte 38, 778 [1905].

Nach ihren Versuchen ist unter sonst gleichen Bedingungen der schnellere oder langsamere Verlauf der Oxydation des Nitrits zu Nitrat an Eisenanoden nur abhängig von dem schwächeren oder stärkeren Gehalt der Lösung an fixem Alkali.

Wir haben versucht, die strittige Frage durch directe Versuche zu entscheiden, indem wir in denselben Stromkreis als Anodenflüssigkeiten zwei ammoniakalische, freies Natron enthaltende Nitritlösungen einschalteten, die sich in ihrer Zusammensetzung nur dadurch unterschieden, dass die eine derselben eine sehr geringe Menge Kupferhydroxyd gelöst enthielt. Nach dem Durchgange des Stromes wurde sodann in beiden Lösungen die durch Oxydation des Nitrits entstandene Salpetersäure bestimmt.

Die für die Versuche zur Aufnahme der Lösungen dienenden Glasgefäße und Thonzellen sowie die Elektroden waren möglichst gleich gewählt, auch wurden Controllversuche in der Weise angestellt, dass die Apparate, die in einem Versuche bei der Elektrolyse der kupferhaltigen Lösung gedient hatten, für einen folgenden gleichartigen Versuch für die von Kupfer freien Lösungen verwendet wurden.

Zur Bestimmung der Salpetersäure bedienten wir uns der neuerdings von M. Busch¹⁾ angegebenen gravimetrischen Methode, die uns ausgezeichnete Dienste leistete, und die wir als bequem und übereinstimmende Resultate liefernd sehr empfehlen können.

Das in der Lösung neben Nitrat anwesende Nitrit wurde nach dem Vorschlage von Busch durch Behandeln mit Hydrazinsulfat zerstört und sodann die Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung durch »Nitron« (Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol) ausgefällt. Die ersten Versuche wurden mit Flüssigkeiten ähnlicher Zusammensetzung angestellt, wie sie in unseren früheren Versuchen bei der Oxydation des Nitrits zu Nitrat zunächst in Frage kamen, d. h. mit schwach natronalkalischen, Ammoniak enthaltenden Nitritlösungen.

Versuch 1 und 2.

Die zu dem ersten Parallelversuch dienenden beiden Anodenlösungen bestanden aus je 250 ccm 7-procentiger Natriumnitritlösung, welche ausserdem 2 pCt. Natriumhydroxyd²⁾ enthielt, die Kathodenflüssigkeiten — in Thonzellen befindlich — aus je 50 ccm 2-procentiger Natronlauge. Zu der einen Anodenflüssigkeit wurden 11 ccm 20-procentiges Ammoniak gefügt, zu der anderen 11 ccm desselben Ammoniaks, nachdem es vorher mit Kupferhydroxyd gesättigt worden

¹⁾ Diese Berichte 38, 861 [1905].

²⁾ Das für diesen und alle folgenden Versuche verwendete Natriumhydroxyd war aus metallischem Natrium dargestellt.

war. Als Anoden wie Kathoden dienten Eisenbleche, die Ersteren von 130 qcm, die Letzteren von 60 qcm Oberfläche.

Die Zersetzungszellen wurden sodann in denselben Stromkreis geschaltet und die Lösungen während 3 Stunden elektrolysiert (Stromstärke 2 Amp.), indem für häufiges Durchrühren der Flüssigkeiten Sorge getragen wurde.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurden beiden Anodenflüssigkeiten für die Salpetersäurebestimmung je 5 ccm entnommen.

Die der kupferhaltigen Lösung entstammende Probe ergab einen Niederschlag von 0.2150 g Nitronnitrat, woraus sich der Gehalt der gesamten Anodenflüssigkeit an Natriumnitrat zu 2.542 g berechnet. Die der von Kupfer freien Lösung entnommene Probe ergab 0.1171 g Nitronnitrat, entsprechend einem Gehalt von 1.388 g Natriumnitrat in der gesamten Anodenflüssigkeit.

Es waren also in der kupferhaltigen Lösung 27 pCt. des Stromes zur Oxydation des Nitrits verwandt worden, in der anderen Lösung nur 14.8 pCt.

Bei dem folgenden Parallelversuch betrug der Gehalt der beiden Anodenflüssigkeiten (je 227 ccm) an Nitrit 10 pCt., an Natron 2 pCt., an Ammoniak 0.62 pCt. Die eine Lösung enthielt ausserdem 0.025 pCt. Kupferhydroxyd. ($D_A = 0.0165$ Amp./qcm). Nachdem die Lösungen unter Einhaltung einer durchschnittlichen Stromstärke von 2 Amp. 3 Stunden lang elektrolysiert worden waren, lieferten 5 ccm der Kupferoxyd enthaltenden Lösung einen Niederschlag von 0.3674 Nitronnitrat, 5 ccm der von Kupfer freien Lösung einen solchen von 0.1748 g, woraus sich ergibt, dass in der ersteren Lösung 40 pCt. des Stroms, in der Letzteren 19.1 pCt. zur Bildung von Nitrat gedient hatten.

Die Versuche wurden — auch unter Austauschung¹⁾ der dazu verwendeten Apparate — mehrfach mit demselben Erfolge wiederholt. Wie festgestellt wurde, war am Ende aller Versuche in den Anodenflüssigkeiten immer noch etwa 0.5 pCt. freies Alkali vorhanden.

In den folgenden Versuchen wurde der Einfluss des Kupfers auf die anodische Oxydation des Nitrits in solchen Lösungen geprüft, die neben einem hohen Nitritgehalt viel freies Natron und ausserdem eine gewisse Menge Ammoniak bezw. Kupferoxyd-Ammoniak enthielten. Es wurden auch hierfür wieder Parallelversuche angestellt und die entsprechenden kupferhaltigen und von Kupfer freien Lösungen in denselben Stromkreis geschaltet.

Die Resultate sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, in welcher die unter 3, 4, 5, 6; 7, 8, 9 und 10 angeführten Daten sich

¹⁾ In den kupferhaltigen Flüssigkeiten bekleiden sich, wie weiterhin noch erwähnt werden wird, die Eisenanoden während der Elektrolyse mit einem schwarzen, Kupfer enthaltenden Ueberzug. Vor der Verwendung in den von Kupfer freien Lösungen mussten die Elektroden natürlich sorgfältig von diesem Ueberzuge befreit werden.

auf die kupferhaltigen Lösungen beziehen, während die entsprechenden Zahlen der Parallelversuche unter 3a, 4a, 5a, 7a, 8a, 9a und 10a angeführt sind. Wie zu ersehen ist, wurde in den kupferhaltigen Lösungen die Concentration des Natrons von vornherein stärker genommen, als in den kein Kupfer enthaltenden Flüssigkeiten, sodass in dieser Beziehung in den Letzteren die Bedingungen für die elektrolytische Oxydation des Nitrits von vornherein günstiger gewählt erscheinen.

Anodenflüssigkeit 130 cem; Kathodenflüssigkeit 50 cem

5–10 proc. Natronlauge; Stromstärke 2 Amp.; $D_A = 0.025$ Amp. qcm:

Dauer der Versuche 6 Stunden.

No.	Bei Beginn des Versuches vorhandenes Natron pCt.	Am Schluss des Versuches vorhandenes Natron pCt.	Bei Beginn des Versuches vorhandenes Ammoniak pCt.	Bei Beginn des Versuches vorhandenes Natriumnitrit pCt.	Am Schluss des Versuches vorhandenes Natriumnitrit pCt.	Gehalt an Kupferhydroxyd pCt.	10 cem der Lösung gaben am Schluss des Versuches Nitronnitrat %	Zur Oxydation des Nitrits verbrauchte Strommenge pCt.
3	9.6	6.4	3.0	20.8	22.5	0.13	0.3928	6.1
3a	8.9	6.9	3.0	20.8	—	0.00	0.1698	2.6
4	11.9	7.2	3.0	32.7	34.1	0.13	0.4355	6.8
4a	9.9	5.6	3.0	32.7	—	0.00	0.1425	2.2
5	13.8	10.1	3.0	31.4	31.9	0.13	0.5168	8.0
5a	9.5	8.8	3.0	31.4	—	0.00	0.0758	1.2
6	10.0	—	3.0	41.3	42.3	0.13	0.6788	10.6
7	11.0	—	1.2	29.4	—	0.05	1.2248	19.1
7a	9.2	—	1.2	29.4	—	0.00	0.0668	1.0
8	11.0	—	1.2	28.6	—	0.05	0.9422	14.7
8a	9.2	—	1.2	28.6	—	0.00	0.0988	1.5
9	12.0	—	5.4	30.7	—	0.23	0.2408	3.8
9a	10.0	—	5.4	30.7	—	0.00	0.1128	1.8
10	11.9	—	3.0	32.0	—	0.13	0.2170	3.3
10a	9.9	—	3.0	32.0	—	0.00	0.0736	1.2

In den kupferhaltigen Lösungen hatte im Verlaufe der Elektrolyse natürlich auch Nitritbildung stattgefunden.

Um dieselbe quantitativ richtig zu bestimmen, musste man berücksichtigen, dass zu gleicher Zeit ein bestimmter, durch die Analyse ermittelter Theil des Nitrits in Nitrat übergegangen war.

Dem aus der directen Titration mit Permanganat sich ergebenden Nitritgehalt musste also noch die dem entstandenen Nitrat äquivalente Menge Nitrit zugerechnet werden.

Die für die Versuche 3, 4, 5 und 6 in dieser Weise ausgeführten Bestimmungen ergaben, dass in denselben während der Elektrolyse sich 3.15 g, bezw. 2.73 g, bezw. 1.92 g, bezw. 2.9 g Natriumnitrit aus

Ammoniak gebildet hatten, entsprechend einer Stromausbeute von 61.0 pCt., bezw. 52.9 pCt., bezw. 36.8 pCt., bezw. 56.3 pCt.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass beim Durchgange des Stromes durch zwei im übrigen völlig gleich zusammengesetzte, Natriumhydroxyd und Ammoniak enthaltende Nitritlösungen ohne Ausnahme in derjenigen eine reichlichere Oxydation des salpetrigsauren Salzes erfolgt, in der eine geringe Menge Kupfer gelöst ist.

Der zur Oxydation des Nitrits dienende Antheil des Stromes ist in den Versuchen 3, 4, 5, 9 und 10 ein nicht sehr grosser. Es liegt dies offenbar daran, dass in denselben in Folge des verhältnissmässig hohen Ammoniakgehaltes alle Bedingungen gegeben sind für reichliche elektrolytische Nitritbildung, die denn auch wirklich erfolgt. Immerhin ist die neben dieser Nitritbildung vor sich gehende Nitroxydation noch sehr erheblich grösser als sie in Lösungen mit gleicher Concentration der Hydroxylionen bei Abwesenheit von Kupfer überhaupt möglich ist.

Wird bei gleichbleibendem Gehalt an Natron und Nitrit der Gehalt der Lösungen an Ammoniak herabgesetzt, oder bei gleichem Ammoniakgehalt die Concentration des Nitrits höher gewählt, so wächst, wie die Versuche 6, 7 und 8 gegenüber den Versuchen 3, 4 und 5 zeigen, der auf die Nitratbildung entfallende Strombetrag in den Kupfer enthaltenden Flüssigkeiten sehr erheblich an. Die Oxydation ist dann ganz unvergleichlich lebhafter als in Flüssigkeiten gleicher procentischer Zusammensetzung, die frei von Kupfer sind (Versuch 7a und 8a).

Es muss nach allem geschlossen werden, dass gelöstes Kupfer auf die elektrolytische Oxydation des Nitrits beschleunigend wirkt in Lösungen, welche freies fixes Alkali und Ammoniak enthalten.

Eine andere Deutung können die Versuche wohl nicht erfahren. Die Ionenconcentration der zu den Parallelversuchen verwendeten Lösungen ist bei Versuch 1 und 2 als gleich anzusehen. Die sehr geringe Kupfermenge kann auf die Concentration der Hydroxylionen jedenfalls keinen Einfluss ausgeübt haben, der bei den Versuchen in Rechnung zu stellen wäre. Bei den Versuchen 3, 4, 5, 7, 8, 9 und 10 war zudem gegenüber den Parallelversuchen 3a, 4a, 5a, 7a, 8a, 9a und 10a die Concentration der Hydroxylionen von vornherein grösser.

Dass an und für sich die anodische Oxydation des Nitrits um so rascher verläuft, je weniger freies Alkali die Lösungen enthalten, ist, wie oben erwähnt, von Müller und Spitzer gezeigt worden.

Dass aber auch in schwach natronalkalischen Lösungen der betreffende Oxydationsprocess durch gelöstes Kupfer noch sehr erheblich beschleunigt wird, darf nach den in den Versuchen 1 und 2 erhaltenen Resultaten als festgestellt gelten.

In ammoniakalischen Natriumnitritlösungen, wie sie am Schluss unserer früheren Versuche in Frage kamen, geht die Oxydation des Natriumnitrits an einer Eisenanode auch bei Abwesenheit von Kupfer rasch von statten.

Versuch 11—14.

Eisenanoden; Stromstärke 2 Amp.; Kathodenflüssigkeit: 10-procentige Natriumnitritlösung.

No.	Volumen der Anodenflüssigkeit	Dauer der Versuche	D _A qcm	bei Beginn der	bei Beginn der	Gehalt an Kupferhydroxyd	10 ccm gaben am Schluss der Versuche	zur Oxydation des Nitrits verwendete Strommenge
				handenes Natriumnitrit	handenes Ammoniak			
11	230	2	0.014	10.0	0.85	0.036	0.4942	40.9
11 a	230	2	0.014	10.0	0.85	0.00	0.3200	26.5
12	120	6	0.029	16.6	3.33	0.137	1.9890	28.8
12 a	120	6	0.029	16.6	3.33	0.00	1.6112	23.1
13	230	3	0.014	18.3	1.52	0.071	0.8888	49.3
13 a	230	3	0.014	18.3	1.52	0.00	0.9060	50.1
14	140	3	0.024	8.5	2.8	0.038	0.9280	43.5
14 a	140	3	0.024	8.5	2.8	0.00	0.7688	36.1

Die in der vorstehenden Tabelle unter No. 11 a, 12 a, 13 a und 14 a angeführten Versuche zeigen, dass diese Oxydation bei der gewählten Stromdichte unter Erzielung von Stromausbeuten von 26—50 pCt. erfolgt.

Bei den diesen Versuchen entsprechenden Parallelversuchen mit Kupfer enthaltenden Lösungen (No. 11, 12, 13 und 14) war die Stromausbeute meist etwas höher, jedoch im Verhältniss nicht um so viel gesteigert als in den Versuchen 1—10; in einem Falle wurde sie zudem etwas geringer gefunden (Versuch 13 und 13 a). Der von uns früher gezogene Schluss, dass die anodische Oxydation des Nitrits durch Kupferoxyd-Ammoniak beschleunigt werde, ist hiernach in dieser allgemeinen Fassung wohl nicht aufrecht zu halten. Die beschleunigende Wirkung der Kupferverbindung ist nur für solche Lösungen zweifellos nachzuweisen, in denen die Concentration der Hydroxylionen noch nicht unter einen bestimmten Werth herabgegangen ist.

Aus unseren Versuchen ergibt sich gleichzeitig, dass auch in stark natronalkalischen Nitritlösungen ein nicht ganz unerheblicher Betrag des Stromes zur Ueberführung des salpetrigen sauren in salpetersaures Salz verwendet wird, sobald der Gehalt der Lösung an Nitrit ein grosser geworden ist. Soweit die Versuche einen Schluss gestatten, ist der auf die Oxydation des Nitrits entfallende Antheil der Strom-

arbeit in diesen Lösungen um so grösser, je mehr der Gehalt an Ammoniak gegenüber dem Nitritgehalt in der Lösung zurücktritt.

Es dürfte jedenfalls, selbst wenn die Lösung dauernd stark alkalisch gehalten wird, kaum möglich sein, hoch concentrirte Nitritlösungen durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks darzustellen, die nicht auch gewisse Mengen salpetersaures Salz enthalten.

Findet im Verlaufe der Elektrolyse eine an und für sich selbst nur geringe Bildung von Nitrat statt, wie in den Versuchen 3, 4, 5, 6, 10 und 11, so wird trotz reichlich daneben erfolgender Nitritbildung der Gehalt der Lösung an Nitrit doch nur langsamer steigen können, da ein viel erheblicherer Betrag des Stromes dazu dienen muss, um das in Nitrat übergegangene Nitrit aus Ammoniak wieder neu zu bilden.

Im Versuch 6 z. B. sind für die Oxydation des Nitrits zu Nitrat 10.6 pCt. des Stromes verbraucht worden. Um die dadurch zum Verschwinden gebrachte Nitritmenge durch Oxydation des Ammoniaks wieder entstehen zu lassen, sind 30.7 pCt. desselben Stromes nöthig, sodass bei der Elektrolyse 41.3 pCt. der Stromarbeit von vornherein ohne Einfluss sind auf die absolute Vermehrung des Nitritgehaltes der Lösung.

Die rascheste Steigerung des Nitritgehaltes tritt immer dann ein, wenn in stark natronalkalischer, kupferhaltiger Lösung viel Ammoniak neben wenig Nitrit vorhanden ist. So entsprach in unseren früheren Versuchen bei der Elektrolyse einer 6-procentigen, ausserdem 15 pCt. Natron und etwas Kupfer enthaltenden Ammoniakflüssigkeit die Vermehrung des Nitritgehaltes einer Stromausbeute von 80—90 pCt. während der ersten Stunden. Daneben entsteht nur eine sehr geringe Menge Nitrat, wie der folgende Versuch darthut, für den Lösungen gleicher Zusammensetzung verwendet wurden, wie für die meisten in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Versuche.

Versuch 15.

Anodenflüssigkeit: 350 ccm zusammengesetzt aus 200 ccm 20-procentiger Natronlauge und 150 ccm 10-procentiger Ammoniakflüssigkeit, die ihrerseits 1.4 g Kupferhydroxyd enthielten; Kathodenflüssigkeit: 150 ccm 20-procentiger Natronlauge. Eisenelektroden. $D_A = 0.05$ Amp, qcm. Stromstärke 10 Amp.

Dauer des Versuches in Stdn.	Menge des entstandenen Nitrits auf Natriumnitrit berechnet in g	Stromausbeute für Natriumnitrit berechnet pCt.	Menge des entstandenen Nitrates auf Natriumnitrat berechnet in g
4	13.89	80.4	0.302
6	20.16	78.1	0.873
7½	24.67	76.6	2.060

In den ersten 6 Stdn. waren hiernach durchschnittlich nur 0.92 pCt. des Stromes zur Nitratbildung verwendet worden, im Verlauf der folgenden $1\frac{1}{2}$ Stdn. bereits 5 pCt.

Der Natrongehalt im Anodenraum war inzwischen auf etwa 2 pCt. herabgegangen, und auch der Ammoniakgehalt hatte sich theils in Folge der Oxydation, theils durch die kaum zu vermeidende Verdunstung stark vermindert.

In derartigen Lösungen erfolgt zumal bei Gegenwart von Kupfer eine ziemlich rasche Oxydation des Nitrits zu Nitrat.

Geht man nun bei der Elektrolyse von solchen Lösungen aus, die in Bezug auf Natron, Kupfer und Ammoniak eine ähnliche Zusammensetzung besitzen wie diejenige des eben angeführten Versuches 15, die aber ausserdem von Beginn an einen beträchtlichen Gehalt an Natriumnitrit — von etwa 16—21 pCt. — aufweisen, so entsteht sofort wieder reichlich Nitrit aus Ammoniak. Doch ist aus der folgenden Tabelle¹⁾ zu entnehmen, dass der Nitritgehalt der Lösungen langsamer ansteigt als in den zu Versuch 15 und unseren früheren Versuchen verwendeten Lösungen.

Versuch 16 und 17.

Anodenflüssigkeit: 300 ccm enthaltend 15 pCt. Natron, 6 pCt. Ammoniak und 0.4 g Kupferhydroxyd. Kathodenflüssigkeit: 15-procentige Natronlauge. Eisenelektroden. $D_A = 0.06$ Amp./qcm. Stromstärke 10 Amp. Dauer der Versuche 5 Stunden.

No.	Bei Beginn des Versuches vorhandenes Natriumnitrit in	Am Ende des Versuches vorhandenes Natriumnitrit in	Stromausbeute in
	g	g	pCt. .
16	48.3	62.5	66.6
17	67.7	76.6	64.6

Die Zunahme des Nitritgehaltes entspricht in den ersten 5 Stdn. etwa 65 pCt. des Stromes, während sie im Versuch 15 und in den früheren ähnlichen Versuchen 76—90 pCt. entsprochen hatte.

Da eine Bestimmung des sich bildenden Nitrates in den Versuchen 16 und 17 nicht stattgefunden hatte, ist nicht ersichtlich, ob die für die Nitritbildung sich ergebende, im Vergleich zu den früheren Versuchen geringere, Stromausbeute auf eine gleichzeitige reichlichere Bildung salpetersauren Salzes oder auf andere Ursachen zurückgeführt werden muss.

¹⁾ Die beiden Versuche sind der Inaugural-Dissertation A. Schönwald's entnommen (Berlin, December 1905).

Die HHrn. Müller und Spitzer meinen in ihrer oben citirten Arbeit, dass wir die Rolle des Alkalis bei der von uns gefundenen Methode zur elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks nicht richtig erkannt und es deshalb für unmöglich gehalten hätten, auf diesem Wege hoch concentrirte Nitritlösungen darzustellen.

Diese Auffassung der HHrn. Müller und Spitzer beruht auf einem Missverständniss. Bei der Mehrzahl der in unserer ersten Mittheilung beschriebenen Versuche gingen wir, wie oben schon erwähnt wurde, von Lösungen gleicher Zusammensetzung aus, und in diesen stieg bei der Elektrolyse der Nitritgehalt ziemlich gleichmässig bis auf etwa 7 pCt. an.

Dies stellt natürlich nur den bei der ein Mal gewählten Anfangsconcentration erreichbaren höchsten Nitritgehalt dar. Wurde wie in einen der dort angeführten Versuche (No. 4) nach Erreichung dieses Maximums an Nitrit die Zusammensetzung der Lösung durch Zufügung von Natronlauge und Kupferoxyd-Ammoniak verändert, so wurde, wie angegeben ist, von neuem Nitrit aus Ammoniak gebildet.

In einem folgenden Versuche gingen wir sodann direct von einer 7-proc. Natriumnitritlösung aus, die ausserdem Natriumhydroxyd und Kupferoxyd-Ammoniak enthielt, und in welcher bei der Elektrolyse der Nitritgehalt bis etwa 9 pCt. anstieg, bei einer Stromausbeute von etwa 75 pCt.

Auch hiermit war unserer Ansicht nach durchaus nicht ein nicht mehr überschreitbares Maximum erreicht. In demselben Hefte dieser Berichte¹⁾, in dem die erwähnte Mittheilung von Müller und Spitzer erschien, wurde vielmehr ein Versuch A. Schönwald's kurz mitgetheilt, in welchem eine 11-procentige Nitritlösung, die Kupfer, Natriumhydroxyd und Ammoniak enthielt, durch Elektrolyse in eine 17-procentige übergeführt wurde.

Wir hatten überhaupt keine Meinung darüber geäußert, wie hoch sich der Nitritgehalt einer Lösung bei der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks steigern lassen würde, sondern hatten im Gegentheil die Erwartung ausgesprochen, dass durch passend gewählte Anfangsconcentration oder durch geeigneten Zusatz von Ammoniak oder fixem Alkali während der Versuche es gelingen würde, Lösungen zu gewinnen, die einen höheren Nitritgehalt aufweisen, als es bei den bis dahin mitgetheilten Versuchen der Fall war.

Dass zur Erreichung dieses Zieles, sowie überhaupt für die elektrolytische Gewinnung von Nitrit aus Ammoniak unserer Meinung nach neben der Anwesenheit von Kupfer auch für die Gegenwart einer genügenden Menge eines fixen Alkalis im Anodenraum zu sorgen

¹⁾ Diese Berichte 38, 1828 [1905].

sei, geht allein schon aus der Anordnung unserer früheren Versuche deutlich hervor. Weshalb hätten wir sonst in allen Versuchen, bei denen es sich um Nitritbildung handelte, den Lösungen freies Alkali zugefügt? Doch gewiss nicht nur, um die ammoniakalische Lösung des Kupferhydroxyds für den Strom besser leitend zu machen. Dies war auch auf anderem Wege zu erreichen. Bei den vorstehend erwähnten drei Versuchen wäre es für diesen Zweck auch garnicht nöthig gewesen, da es sich bei denselben um ziemlich concentrirte Nitritlösungen handelte, die für sich den Strom schon genügend leiten.

Es war eben vorher festgestellt worden, dass in der den Strom selbst ungenügend leitenden ammoniakalischen Kupferoxydlösung bei der Elektrolyse nur dann Nitrit entsteht, wenn sie gleichzeitig freies Alkali enthält; nicht aber bei Gegenwart irgend eines an und für sich die Leitfähigkeit der Lösung ebenfalls steigernden Salzes.

Wie gefunden wurde, kann das fixe Alkali bei den Versuchen nicht einmal durch Alkalicarbonat ersetzt werden.

Für die Beurtheilung des Verlaufes der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks in unseren Versuchen ergeben sich nach allem die folgenden Anhaltspunkte.

Um Ammoniak anodisch zu oxydiren, ist neben der Anwesenheit von Kupfer auch die Gegenwart eines freien, fixen Alkalis oder auch genügend löslichen Erdalkalis nothwendig.

Verschwundet das freie Alkali an der Anode, so hört auch die Nitritbildung auf. Sorgt man dagegen stets für die Anwesenheit einer erheblichen Menge Alkali im Anodenraum, so erfolgt fortlaufend Bildung von Nitrit bis zur Erreichung hoch concentrirter Lösungen. Neben der Ueberführung von Ammoniak in Nitrit erfolgt dabei eine zuerst nur sehr geringe Bildung von Nitrat aus Nitrit. Steigt der Nitritgehalt der Lösung im Verhältniss zu deren Gehalt an Ammoniak, so wird jedoch, auch bei Anwesenheit reichlicher Mengen fixen Alkalis, ein nicht unerheblicher und wahrscheinlich wachsender Betrag des Stromes zur Oxydation des Nitrils verwandt.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass schliesslich, wenn ein bestimmtes Verhältniss zwischen dem Ammoniak- und Nitrit-Gehalt der Lösung sich eingestellt hat, ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in welchem nur so viel Nitrit aus Ammoniak entsteht, als in der gleichen Zeit in Nitrat übergeführt wird.

Bei dem Uebergange des Nitrils in salpetersaures Salz in diesen stark alkalischen Lösungen wirkt das anwesende Kupfer als Katalysator beschleunigend mit, insofern in Flüssigkeiten sonst gleicher Zusammensetzung, die kein Kupfer enthalten, eine gleich rasche Oxydation von Nitrit nicht erfolgt.

Lässt man den Gehalt an fixem Alkali im Anodenraum schwächer werden und schliesslich ganz verschwinden, sodass am Ende nurmehr eine ammoniakalische Lösung vorliegt, so erfolgt eine ziemlich rasche Oxydation des salpetrigsäuren zu salpetersaurem Salz, welche durch das anwesende Kupfer noch eine Beschleunigung erfährt, so lange in den Lösungen nennenswerthe Mengen freies Alkali zugegen sind.

Die Menge des in unseren Versuchen die Oxydation des Ammoniaks vermittelnden Kupfers ist immer nur eine sehr kleine, sie beträgt höchstens 0.38 g in 100 ccm Lösung und kann ohne Gefahr noch weiter herabgesetzt werden.

Wurde der Gehalt der Flüssigkeit bis auf etwa 0.083 g Kupfer in 100 ccm vermindert, so war allerdings die Stromausbeute für das sich elektrolytisch bildende Nitrit bei sonst gleicher Zusammensetzung der Lösungen geringer als in den früheren Versuchen. Selbst bei einem Gehalt von nur 0.003 pCt. Kupfer wird aber in einer freies Natron enthaltenden Ammoniaklösung bei der Elektrolyse immer noch Nitrit in erheblicher Menge gebildet¹⁾.

Elektrolysiert man eine Kupferhydroxyd und Ammoniak enthaltende Alkalilauge unter Verwendung von Eisen- oder Platin-Anoden, so kann man im Verlaufe des Versuches auf denselben die Abscheidung eines dünnen, schwarzen Niederschlages beobachten²⁾.

Wir sind noch nicht im Klaren darüber, ob in demselben nur Kupferoxyd oder etwa ein höheres Oxyd des Kupfers vorliegt.

¹⁾ Vergl. A. Schönwald, Inaugural-Dissertation.

²⁾ Diese auffällige, auch von Müller und Spitzer in ihrer mehrfach citirten Arbeit beschriebene Erscheinung war uns natürlich von Beginn unserer Versuche an nicht entgangen, wenngleich wir von einer Erwähnung in unserer »vorläufigen Mittheilung« abgesehen haben.

In einer kürzlich in der Zeitschrift für Electrochemie (1905, No. 50) erschienenen neuen Arbeit beschreiben die HHrn. Müller und Spitzer einen Versuch, nach welchem bei der Elektrolyse einer kupferfreien, ammoniakalischen Natronlauge sich Nitrit bildet, sobald ein mit dem erwähnten schwarzen Ueberzug bekleidetes Platin- oder Eisen-Blech als Anode verwendet wird.

Wir haben schon vor längerer Zeit denselben Versuch ebenfalls angestellt und haben dabei beobachtet, dass die schwarze Verbindung nicht intact bleibt, sondern sich mehr oder weniger vollständig mit blauer Farbe in der umgebenden ammoniakalischen Lauge auflöst. Es entsteht so eine kupferhaltige Flüssigkeit, in der natürlich gemäss unseren früheren Versuchen bei der Elektrolyse sich Nitrit bilden muss.

Auch als eine mit metallischem Kupfer überzogene Platinanode verwendet wurde, erfolgte alsbald Auflösung des Kupfers im Ammoniak und gleichzeitig Nitritbildung.

Befreit man die Elektrode durch vorsichtiges Abschaben mittels eines Hornmessers von dem Niederschlage, so erhält man ein schwarzes Pulver, welches von Säuren leicht zu einer die Farbe von Kupferlösungen zeigenden Flüssigkeit gelöst wird.

Bei Verwendung von Salzsäure tritt dabei unverkennbar Geruch nach Chlor auf, und ein mit Jodstärkelösung getränkter Papierstreifen wird in der über der Flüssigkeit stehenden Atmosphäre sofort blau.

Dies Verhalten scheint zunächst auf das Vorliegen einer superoxydartigen Verbindung des Kupfers zu weisen; doch ist es auch nicht unmöglich, dass das Auftreten des Chlors auf die Anwesenheit einer Spur Bleisuperoxyd zurückzuführen ist, das einem geringen Bleigehalt der zu den Versuchen verwendeten Materialien entstammen kann.

Hrn. Dr. W. Nithack, der uns bei der Ausführung der oben beschriebenen Versuche eifrigst unterstützte, sagen wir besten Dank.

**30. Wilhelm Traube und Albert Schönwald:
Ueber die Einwirkung von Sauerstoff auf aliphatische Amine
bei Gegenwart von Kupfer.**

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. December 1905.)

Metallisches Kupfer wird bekanntlich von wässriger Ammoniakflüssigkeit allein nicht angegriffen; lässt man aber Sauerstoff oder Luft zutreten, so erfolgt sogleich eine sehr rasche Oxydation bezw. Auflösung des Metalles.

Der Chemismus dieser Reaction ist fast gleichzeitig von Schönbein¹⁾ und Tuttle²⁾ untersucht worden, die beide feststellten, dass es sich hierbei nicht allein um eine Oxydation des Kupfers handelt, sondern dass neben der Auflösung des Metalles eine Ueberführung reichlicher Mengen Ammoniak in salpetrige Säure einhergeht.

In Anknüpfung an diese älteren Versuche haben wir jetzt das Verhalten des Kupfers zu den Lösungen einiger organischer Basen geprüft³⁾.

¹⁾ Berichte der Akademie der Wissenschaften, Berlin 1856, S. 580. Chem. Centralbl. 1857, 61.

²⁾ Ann. d. Chem. 51, 283.

³⁾ Vergl. A. Schönwald, Inaugural-Dissertation, Berlin, December 1905.