

EIN BEITRAG ZUR DARSTELLUNG VON NITRIT DURCH ELEKTROLYTISCHE REDUKTION WÄSSERIGER NITRATLÖSUNGEN¹⁾.

Von *Erich Müller* und *Julius Weber*.

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Einleitung.

 bgleich die Elektrolyse wässriger Lösungen der Salpetersäure, der Nitrate und Nitrite schon Gegenstand einer stattlichen Reihe von Untersuchungen gewesen ist, so bietet doch dieses Kapitel der wissenschaftlichen Forschung noch ein weites und aussichtsvolles Feld. Besonders bei der elektrolytischen Reduktion, die hier ins Auge gefasst werden soll, sind eine grosse Zahl von Entstehungsprodukten möglich und die Bedingungen, unter denen das eine oder andere auftritt, sind noch keineswegs allgemein festgestellt.

Während die ersten, welche sich mit der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure beschäftigten, Schönbein²⁾ und Brewster³⁾, sich lediglich damit begnügten, die Bildung von salpetriger Säure und Ammoniak nachgewiesen zu haben, ohne auf die Faktoren zu achten, welche wir heute für den Verlauf kathodischer Erscheinungen als maassgebend erachten, waren die späteren Versuche von Gladstone und Tribe⁴⁾, von van der Plaats⁵⁾, Zorn⁶⁾ und Tanatar⁷⁾ mit der bestimmten Absicht ange stellt, Hyponitrit herzustellen.

Wir sehen in folgedessen schon eine Variation der Versuchsbedingungen bei Zorn eintreten, indem er statt des Platins, mit dem Gladstone und Tribe, sowie van der Plaats negative Erfolge aufzuweisen hatten, Quecksilber als Kathode verwendete. An diesem erhielt er befriedigende Mengen von Hyponitrit neben Hydroxylamin und Ammoniak.

Hier zeigt sich zum ersten Male der Einfluss des Elektrodenmaterials auf den Gang der Elektrolyse, welcher in zahlreichen Abhandlungen späteren Datums Gegenstand umfangreicher Untersuchungen bildet.

Auch in den der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure durch elektrolytische Ueber-

führung in Ammoniak gewidmeten Arbeiten von Luckow¹⁾, Vortmann²⁾ und Ulsch³⁾ spielt er insofern eine Rolle, als besagte Bestimmung nur an Kupferkathoden glatt von statten geht. Diese Kupferkathoden bedürfen wieder einer gewissen Präparation, und es wird hierdurch in diesen Arbeiten zuerst erkannt, dass ausser seiner spezifischen Natur auch die Vorgeschichte des Metalles für den Verlauf der Reduktion etwas zu sagen hat.

Mit dem systematischen Studium des Einflusses der Stromdichte, der Konzentration der zu reduzierenden Verbindung (resp. der Temperatur) beschäftigen sich Ihle⁴⁾ für die Salpetersäure und Ber Sulzer⁵⁾ für die Nitrite, und über den spezifischen Einfluss gewisser als Kathode verwendeter Metalle haben Zechlin⁶⁾ für Nitrit und Tafel⁷⁾ für die Salpetersäure umfangreiche Untersuchungen angestellt.

Die Arbeit des letztgenannten war noch insofern von Wichtigkeit, als sie die Technik mit einem guten Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin beschenkte⁸⁾.

Dem Wesen der spezifischen Metallwirkung an der Kathode suchte schliesslich E. Müller⁹⁾ nachzugehen, indem er die Aufmerksamkeit auf den Wert des zur Reduktion benötigten Kathodenpotentials lenkte.

Zu Beginn unserer hier mitzuteilenden Untersuchungen lag die Absicht vor, der nicht nur theoretisch, sondern auch technisch wichtigen Frage näher zu treten, ob es unter Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen möglich sei, Nitrate in wässriger Lösung elektrolytisch in Nitrite überzuführen, ohne dass dabei wesentliche Mengen anderer Reduktionsprodukte erständen.

Es waren uns derzeit zwei Angaben bekannt, welche sich auf diesen Gegenstand bezogen, ein französisches Patent¹⁰⁾ und eine Patentanmeldung¹¹⁾ der chemischen Fabrik Griesheim-

1) Zum Teil nach der Dissertation von J. Weber: „Ein Beitrag zur elektrolytischen Darstellung von Nitrit.“ Zürich 1903. Druck bei Steinkopff und Springer, Verlagsbuchhandlung, Dresden.

2) Ann. d. Phys. u. Chemie **47**, 563, 1839.

3) Archive de Genève N. S. **26**, 60.

4) Berl. Ber. **11**, 400 u. 717, 1878.

5) Dissertation 1877, S. 11.

6) Berl. Ber. **12**, 1509, 1879.

7) Ebenda **29**, I, 1039, 1896.

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie **19**, II 1880.

2) Berl. Ber. **23**, 2798, 1880.

3) Diese Zeitschrift **3**, 546.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 572.

5) Diese Zeitschrift **7**, 1901, Heft 59 u. 60.

6) Dissertation, Berlin 1899.

7) Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 289, 1902.

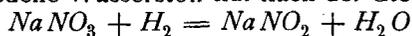
8) D. R.-P. Nr. 137697.

9) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, I, 1900.

10) Nr. 264711 (6. März 1897) [Moniteur Scientifique, choix des brevets 1898, pag. 39].

11) Pat.-Anm. C. 10269 (21. April 1902).

Elektron. Nach beiden wird bei der Elektrolyse der Nitrate eine in Salpetersäure lösliche Anode verwendet, und der Unterschied besteht nur in dem verschiedenen Kathodenmaterial. Das hierfür in dem französischen Patent empfohlene Eisen wird in der genannten Patentanmeldung als völlig ungeeignet bezeichnet, da an ihm das gebildete Nitrit zum grössten Teil weiter zu Ammoniak reduziert werden soll. Wesentlich anders sollen dagegen die Dinge am Kupfer liegen, indem der an diesem Metall abgeschiedene Wasserstoff nur nach der Gleichung:



reagieren und eine weitere Reduktion ausgeschlossen sein soll.

Dass die letzte Behauptung nicht zutreffend sei, lehrte uns ein roher Versuch. Eine länger andauernde Elektrolyse einer neutralen Nitratlösung an Kupferkathoden lieferte nicht unbeträchtliche Mengen von Ammoniak.

Experimentelles.

Die Frage, welche wir uns gestellt hatten, ob sich die elektrolytische Nitratreduktion beim Nitrit aufhalten liesse, schien also zur Zeit noch ungelöst. Zu ihrer Beantwortung wurden von uns zunächst Elektrolysen bei 15° gesättigter Natriumnitratlösungen an einer beschränkten Anzahl von Metallkathoden, Platin, Eisen, Blei und Kupfer durchgeführt. Es wurde dabei mit

Diaphragma gearbeitet, weil ohne ein solches auch an löslichen Anoden Oxydation des gebildeten Nitrits eintrat und es nicht ausgeschlossen war, dass Nitrit sich an der löslichen Anode bildete. Eine Ausbeutebestimmung unter solchen Umständen wäre aber kaum durchführbar gewesen.

Es sollte dann dasjenige Metall, welches sich bei diesen Vorversuchen für die Nitritbildung am günstigsten gezeigt hatte, zur näheren Untersuchung herausgegriffen, mit einem anderen sich verschieden von ihm verhaltenden verglichen und das Wesen dieses Unterschiedes ergründet werden. War dieses gelungen, so bestand Aussicht, über die Durchführbarkeit der elektrolytischen Nitritdarstellung ein bestimmtes Urteil abzugeben, und gegebenenfalls über die dabei innezuhaltenden Bedingungen zu bestimmen. In Tabelle I finden sich die Resultate dieser Vorversuche übersichtlich zusammengestellt. Es wurde durch sie gleichzeitig versucht, etwas über den Einfluss der Alkalität, Stromdichte und Temperatur zu erfahren. Bezüglich der analytischen Bestimmung der Reduktionsprodukte sei auf die Dissertation¹⁾ des einen von uns verwiesen.

Aus diesen Versuchen kann man nicht eben viel über den Einfluss der genannten

1) J. Weber: „Ein Beitrag zur elektrolytischen Darstellung von Nitrit.“

Tabelle I.

Nr. des Vers.	Spannung in Volt	Stromdichte $D_K =$ Amp/qcm	Anodenmaterial	Kathodenmaterial	Titer der Kathodenflüssigkeit	Versuchsdauer in Std.	Amp.-Std. am Cu-Voltam.	Stromausbeuten in Prozenten an:			Verlust in Proz. 1)	Nitrit im Anodenraum	Temperatur in Grad
								Ammoniak	Nitrit	Hydroxylamin			
1	3,5	0,012	Pb	Pt	$\frac{n}{I}$ alkal.	5	3,26	32,72	51,31	—	15,97	—	14 — 15
2	5,8 — 8,3	0,1	Pb	Pt	desgl.	0,5	3,61	20,88	46,19	—	32,93	1,25	26 — 27
3	10 — 11	0,1	Pb	Pt	neutr. ³⁾	0,5	2,83	20,92	60,67	1,45	16,96	1,41	20
4	2,1 — 3,7	0,01	Pb	Pt	desgl.	5	2,54	16,28	68,67	1,59	13,46	1,85	12
5	4,1	0,01	Pt	Pt	desgl. ³⁾	5	2,57	14,47	39,74	—	45,79	—	12
6	3,75 — 4,0	0,01	Pt	Pt	$\frac{n}{I}$ alkal.	5	2,58	30,87	51,72	Spur	17,41	Spuren	12
7	3,95	0,01	Pt	Pt	desgl.	5	2,61	67,25	26,06	desgl.	6,69	desgl.	12
8	3,8	0,01	Pt	Cu	desgl.	5	2,52	60,11	36,97	—	2,92	desgl.	12
9	3,95	0,01	Pt	Pb	desgl.	5	2,51	78,54	18,39	—	3,07	desgl.	etwa 13
10	3,6	0,01	Pt	Fe	desgl.	5	2,52	60,18	36,83	—	2,99	desgl.	„ 13
11	3,75	0,01	Pt	Pt	neutr. ³⁾	5	2,50	60,87	35,63	—	3,50	desgl.	„ 13
12	3,7	0,01	Pt	Cu	desgl.	5	2,49	34,53	59,73	—	5,74	desgl.	„ 13
13	3,8	0,01	Pt	Pb	desgl.	5	2,06	54,44	21,35	—	24,21	desgl.	„ 13
14	3,6	0,01	Pt	Fe	desgl.	5	2,87	51,66	40,54	—	7,80	desgl.	„ 13
15	3,8 — 5	0,01	Pt	Pt	neutr. — $\frac{n}{2}$ a	5	2,49	52,39	32,04	2,71	12,86	0,4	— 12
16	3,9 — 4,4	0,01	Pt	Cu	desgl.	5	2,45	25,28	70,42	—	4,30	0,3	— 12
17	4,3 — 5	0,01	Pt	Fe	desgl.	5	2,50	47,60	48,12	—	4,28	0,2	— 12
18	2,7 — 3,1	0,002	Pt	Cu	desgl.	25	2,34	3,45	92,70	—	3,85	0,2	0
19	3,7 — 3,9	0,01	Pt	Cu	desgl.	5	2,48	33,05	64,31	—	2,64	0,05	0
20	7,2 — 8,9	0,10	Pt	Cu	desgl.	0,5	2,57	29,00	68,92	—	2,08	0,01	0 — 8

1) Der auf die Verluste fallende Anteil der kathodischen Stromausbeute ist in einigen Versuchen sehr bedeutend; es wird über ihn später einiges gesagt werden.

2) Neutral gehalten durch Einleiten von CO_2 .

3) Neutral gehalten durch Zusatz von HNO_3 .

Faktoren herauslesen. Denn es zeigt sich, dass zwei unter scheinbar ganz den gleichen Bedingungen angestellte Versuche, wie z. B. Nr. 5 und 6, total verschiedene Resultate ergaben. Aber gerade in dieser Beziehung sind diese Versuche interessant, weil sie zeigen, wie wenig man ohne Kenntnis des Kathodenpotentialwertes darüber sicher ist, dass man zwei analoge Versuche auch wirklich unter den nämlichen Bedingungen angestellt hat. Denn dass diese Unterschiede in Verschiedenheiten in den Werten des Kathodenpotentials ihren Grund haben, machen die später mitzuteilenden Potentialmessungen sehr wahrscheinlich.

Die in den letzten drei Versuchen sich zeigende beträchtliche Ausbeute an Nitrit am Kupfer gegenüber der am Platin in Versuch 15 gab Veranlassung, diese beiden Metalle gesondert auf ihr Verhalten bei kathodischer Polarisation in Nitrat- und Nitritlösungen zu untersuchen.

Es sollte festgestellt werden, welches der Wert des Kathodenpotentials (resp. dessen zeitliche Aenderung) dieser Metalle bei einer ein für allemal konstant gehaltenen, nicht zu geringen Stromdichte sei. Um einen Begriff über die Stärke der Depolarisation der einzelnen Verbindungen zu erhalten, wurden ganz die gleichen Messungen, also bei derselben Stromdichte, mit den beiden Metallen in einer indifferenten Natriumsulfatlösung gleicher Alkalität aufgenommen, wo der Elektrodenvorgang nur in der Wasserstoffentwicklung besteht.

Die hierbeigewählte Versuchsanordnung unterschied sich von der bisherigen im wesentlichen dadurch, dass sie gestattete, während des Stromdurchganges das Kathodenpotential zu messen.

Ein rechteckiger Trog (Fig. 165) diente als Elektrolysergefäß; er bildete den Kathodenraum und war 10 cm lang, 8 cm breit und 8,5 cm hoch. Für jeden Versuch wurde er mit 300 ccm des Elektrolyten beschickt.

Das Gefäß war durch einen Gummistopfen *A* luftdicht verschliessbar. Durch diesen führte eine grössere Bohrung für eine ebenfalls luftdicht eingepasste Thonzelle *B*, welche als Anodenraum diente. Sie hatte einen Durchmesser von 3,5 cm und eine Höhe von 8 cm.

Die Anode *C* bestand aus einem zu einem Cylinder aufgerollten Platinblech von 45 qcm

einseitiger Fläche. Die Kathode *D* hatte eine Fläche von 16,5 qcm. Nur bei den Versuchen an platinierterm Platin betrug diese 14 qcm. Sie war von der Form, wie sie von Foerster und Müller¹⁾ angegeben wird, d. h. sie bestand aus einem parallel zu einer Seitenwand des Gefässes angeordneten Platinblech, welches in der Mitte bei *i* durchlocht war und hier ein knieförmig gebogenes Glasrohr *F* aufgeschmolzen trug. In dieses als Rezipient dienende Glasrohr wurde der im unteren Teil schmal ausgezogene Heber *K* der Dezinormalelektrode *H* eingetaucht.

In dem Gummistopfen befinden sich ferner Bohrungen für die Führung des Rührers *R*, für ein Thermometer *T* und für ein Gasbindungsrohr (in der Fig. 165 nicht gezeichnet). Diese Anordnung gestattet gleich-

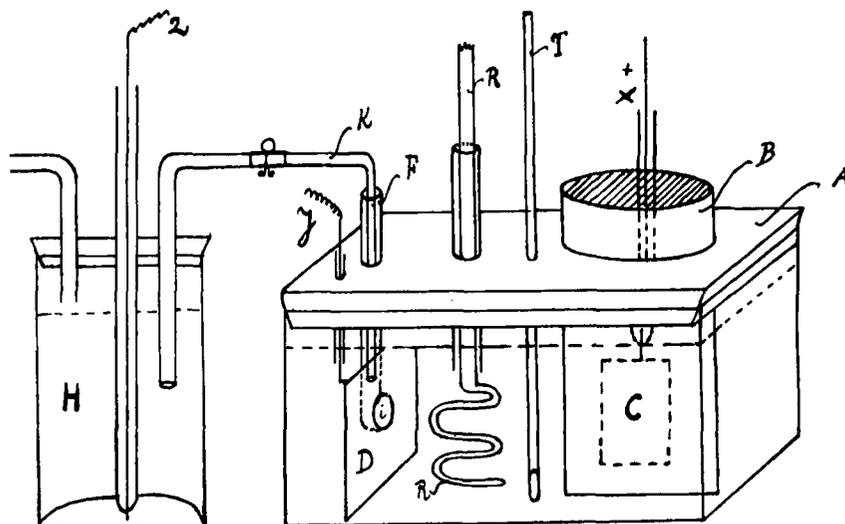


Fig. 165.

zeitig, neben der Potentialmessung, auch die Analyse der entweichenden Gase durchzuführen.

Die Ausführung eines Versuches geschah folgendermassen: Bei \bar{x} und \bar{y} wurde eine EMK angelegt und eine bestimmte, durch ein Ampèremeter gemessene Stromstärke eingestellt. Dann wurde von Zeit zu Zeit, während der Strom durch einen Regulierwiderstand konstant gehalten wurde, die Potentialdifferenz Kathode-Dezinormalelektrode durch Kompensation mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument gemessen.

Es ist möglich, dass bei der getroffenen Anordnung der Kathode deren Potential nicht mit absoluter Genauigkeit gemessen wird. Doch ist dies in unserem Falle ohne Belang, da es nur auf Vergleichswerte ankommt. Aus diesem Grunde wurde denn auch bei allen Messungen,

1) Diese Zeitschrift 9, 200.

mit Ausnahme der am platinieren Platin, wo es unumgänglich nötig war, eine andere Elektrode zu verwenden, stets die gleiche Kathode benutzt, die in den Fällen, wo Kupfer als Kathode zur

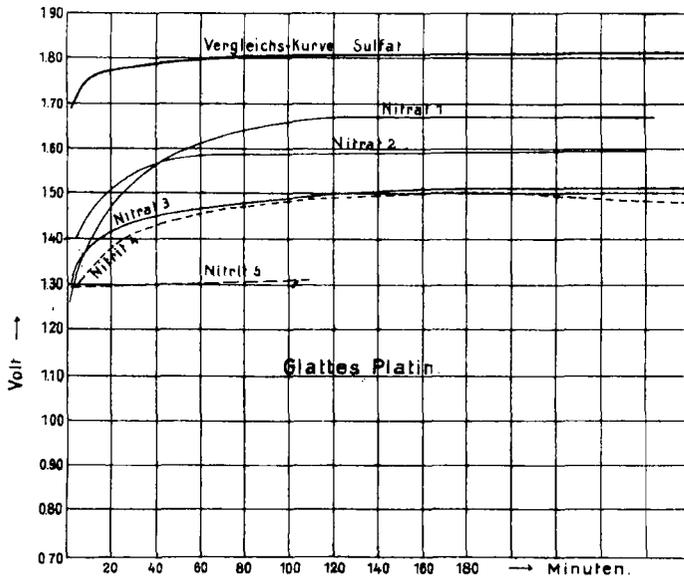


Fig. 166.

Verwendung kommen sollte, galvanisch mit diesem Metall überzogen wurde.

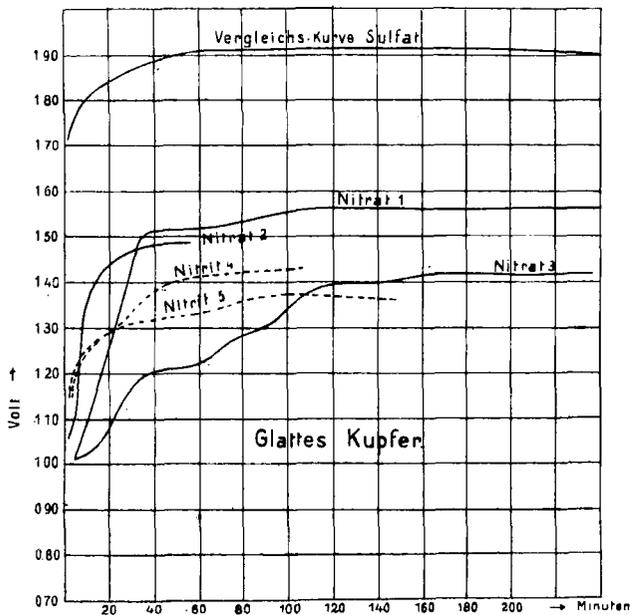


Fig. 167.

Ein jeder Versuch dauerte so lange, bis das Potential annähernd konstant geworden war. In einer Anzahl Versuche wurden die nach Beendigung der Elektrolyse entstandenen Reduktionsprodukte titrimetrisch bestimmt und, wo es nötig erschien, auch die entstehenden Gase aufgefangen und analysiert.

Zur Bestimmung der während des ganzen Versuches durch die Zelle geflossenen Strommenge diente ein Kupfervoltmeter. Die Stromstärke betrug immer $\frac{1}{10}$ Amp. Dies ergibt bei der Fläche von 16,5 qcm eine Stromdichte von 0,0061 Amp. pro Quadratcentimeter, also etwa $\frac{2}{3}$ derjenigen, welche in der Mehrzahl der in Tabelle 1 mitgeteilten Vorversuche angewandt worden war. Die Temperatur wurde bei sämtlichen Versuchen zwischen 1 bis 4⁰ gehalten.

Geht man von neutralen Nitratlösungen aus, so wird während der Elektrolyse die Kathodenflüssigkeit, da der Kathodenraum durch das Diaphragma vom Anodenraum getrennt ist, alkalisch. Weil das Kathodenpotential voraussichtlich durch die Konzentration der *OH*-Ionen mit bestimmt wird, wurde, um von der durch deren Aenderung eintretenden Verschiebung des Potentials, die sich besonders stark beim Uebergang von neutraler Lösung zu schwach alkalischer geltend machen musste, möglichst unabhängig zu sein, die Lösung von vornherein $\frac{1}{10}$ n. alkalisch gemacht. Da das Volumen der Kathodenflüssigkeit 300 ccm betrug, so war die Steigerung der Alkalität bei der Mehrzahl der Versuche im Verlauf der Elektrolyse nicht mehr bedeutend. Für eine gute Mischung war durch ein durch einen Elektromotor getriebenes Rührwerk gesorgt.

Die zur Untersuchung gelangenden Lösungen hatten folgende Zusammensetzungen:

1. Natriumnitratlösung 2,27 g Mol im Liter, $\frac{1}{10}$ n. alkalisch in Bezug auf Natronlauge;
2. Natriumnitritlösung 2,32 g Mol im Liter, $\frac{1}{10}$ n. alkalisch in Bezug auf Natronlauge.

Als Anodenlösung diente immer derselbe Elektrolyt wie im Kathodenraum.

Die Vergleichskurven wurden in einer gesättigten Natriumsulfatlösung aufgenommen, die gleich den Lösungen der Nitrats und Nitrite, $\frac{1}{10}$ n. alkalisch, war.

Von einer Wiedergabe des Zahlenmaterials sei hier abgesehen, da es ja in der nebenstehenden graphischen Darstellung der Resultate, welche eine bessere Uebersicht gewährt, mit enthalten ist. Bemerkte sei, dass bei dieser das Potential der Dezinormalelektrode als Nullordinate gewählt ist, und somit als Ordinaten direkt die Potentialdifferenzen Normalelektrode — polarisierte Kathode in Volt eingezeichnet sind (das Quecksilber der Normalelektrode + geladen). Durch Subtraktion von 0,616 Volt erhält man unter Vernachlässigung der Flüssigkeitskette: $\frac{1}{10}$ n. *KCl* | alkalische Nitratlösung die absoluten Potentiale der Kathode (Ostwaldsche Zählung) mit einer Genauigkeit, die $\frac{1}{100}$ Volt nicht übersteigen dürfte.

Auf der Abscisse sind die Zeiten nach Beginn der Polarisation in Minuten eingetragen. Fig. 166 bezieht sich auf blanke Platin-, Fig. 167 auf blanke Kupferkathoden. Die stark ausgezeichnete Kurve (Vergleichskurve) zeigt die zeitliche Aenderung des Kathodenpotentials in Sulfatlösung, die schwach ausgezogene die in Nitrat- und die punktierte die in Nitritlösung.

Man bemerkt zunächst, dass die drei Nitrat- und die beiden Nitritkurven, welche bei verschiedenen, unter ganz gleichen Bedingungen angestellten Versuchen erhalten wurden, sich durchaus nicht decken, sondern in ihrem Verlaufe erheblich voneinander abweichen. Dass diese Abweichungen ihren Grund in Aenderungen der Oberfläche haben, geht schon daraus hervor, dass die später mitzuteilenden Kurven (Fig. 168 u. 169) an den schwammigen Metallen eine total andere Lage haben. Aber auch andere Umstände, wie starke voraufgehende Beladung mit Wasserstoff durch kathodische Polarisation, sind von Einfluss.

Es sind ähnliche Erscheinungen neuerdings von Russ¹⁾ ausführlich beschrieben worden, so dass hier nicht weiter auf dieselben eingegangen werden soll. Die Verhältnisse liegen hier offenbar ganz ähnlich so, wie bei der anodischen Polarisation. So konnten Foerster und Friessner²⁾ bei der Elektrolyse von Sulfit bei gleicher Stromstärke unter sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen sehr differierende Werte des Anodenpotentials beobachten. Hand in Hand damit ging ein sehr verschiedenes Resultat in Bezug auf die Stromausbeute an Sulfat und Dithionat. Auch in unserem Falle liefert der verschiedene Verlauf der Nitratkurven den Schlüssel zur Erklärung der Thatsache, dass es bei den Vorversuchen nicht gelang, bei mehreren analogen Versuchen übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen.

Der Verlauf der Vergleichskurven, mit ihrem anfänglich starken, dann schwächer werdenden zeitlichen Ansteigen, ähnelt ebenfalls in jeder Beziehung den von Foerster und Müller³⁾ mitgeteilten anodischen Polarisationskurven des Platins in Schwefelsäure und Natronlauge.

Auch der zeitliche Anstieg der Polarisationskurve bei Gegenwart von Depolarisatoren, wie er hier beim Nitrat und Nitrit an der Kathode zu beobachten ist, findet sein Analogon an der Anode, wie Müller und Friedberger⁴⁾ bei der Elektrolyse der Jodate gezeigt haben. In letzterem Falle war es gleichzeitig möglich, die mit diesem Anstiege proportionale Aenderung in dem Verlauf der Oxydation zu erweisen,

was für den kathodischen Anstieg noch nicht gelungen ist.

Wenn man Fig. 166 und 167 vergleicht, so beobachtet man, dass im allgemeinen am glatten Platin die Nitratkurven sich nicht so weit von der Vergleichskurve entfernen, wie sie es am Kupfer thun. Wie zu erwarten, ist infolgedessen am Kupfer durchschnittlich die Wasserstoffentwicklung bei der Nitratedelektrolyse weit geringer als am glatten Platin.

Bei zwei Versuchen an glattem Platin, bei welchen das jederzeit herrschende Kathodenpotential durch die Kurven 2 und 3 in Fig. 166 gegeben ist, betrug die Wasserstoffentwicklung 23, resp. 17% der gesamten Stromarbeit¹⁾. Wir sehen hier, dass mit der Entfernung der Nitratkurve von der Vergleichskurve die prozentische Wasserstoffentwicklung sinkt.

Andererseits betrug am Kupfer bei einer Nitratedelektrolyse mit dem Potential der Kurve 3 in Fig. 167 die prozentische Wasserstoffentwicklung weniger als 2%.

Was die relative Lage der Nitrat- und Nitritkurven anlangt, so ist am Platin in Fig. 166 in allen Fällen die Herabdrückung der Nitritkurven grösser als die der Nitratkurven. Das bedeutet, dass in äquimolekularen Lösungen hier das Nitrit stärker depolarisiert, als das Nitrat. Wir haben deshalb am glatten Platin eine reichliche Ammoniakbildung zu erwarten. Dies bestätigen die Resultate der beiden Versuche, welche sich auf Kurve 2 und 3 in Fig. 166 beziehen.

Versuch 21.

Im Kupfervoltmeter niedergeschlagen 2,61 g Cu.

	gefunden	Theorie	Ausbeute
	g	g	%
Natriumnitrit	0,7841	2,8523	27,49
Ammoniak	0,0866	0,1764	49,11
Verlust	—	—	23,40
			Summe 100,00

Versuch 22.

Im Kupfervoltmeter niedergeschlagen 0,52 g Cu.

	gefunden	Theorie	Ausbeute
	g	g	%
Natriumnitrit	0,1678	0,5705	29,41
Ammoniak	0,0188	0,0353	53,26
Verlust	—	—	17,33
			Summe 100,00

Bemerkt sei noch, dass unter den hier obwaltenden Verhältnissen in allen Fällen bei der Reduktion des Nitrits kein anderes Reduktionsprodukt als Ammoniak auftrat.

Fig. 167 zeigt, dass am Kupfer nicht in allen Fällen die Nitritkurve stärker herabgedrückt

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 641 ff.

2) Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 2515, 1902.

3) Diese Zeitschrift **8**, 529, Fig. 171.

4) Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 2652, 1902.

1) Es sind hier direkt die beobachteten Verluste als auf Wasserstoffentwicklung entfallend angenommen, was nur angenähert zutrifft.

wird als die des Nitrats. In einem Versuche, bei dem die Kurve 3 in Fig. 167 aufgenommen wurde, die sich besonders zu Anfang sehr tief hält, findet sich infolgedessen gegenüber dem Platin eine wesentlich verminderte Ausbeute an Ammoniak.

Versuch 23.

Im Kupfervoltmeter niedergeschlagen 0,50 g Cu.

	gefunden g	Theorie g	Ausbeute %
Natriumnitrit	0,3667	0,5445	67,34
Ammoniak	0,0102	0,0337	30,26
Verlust	—	—	2,40
		Summe	100,00

Es wurden noch eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, um zu erfahren, welche von den beiden Verbindungen, Nitrat und Nitrit, stärker depolarisierte, wenn man ihre Lösungen an Elektroden elektrolysierte, die in Bezug auf ihre Oberfläche ganz gleich waren. Es ergaben

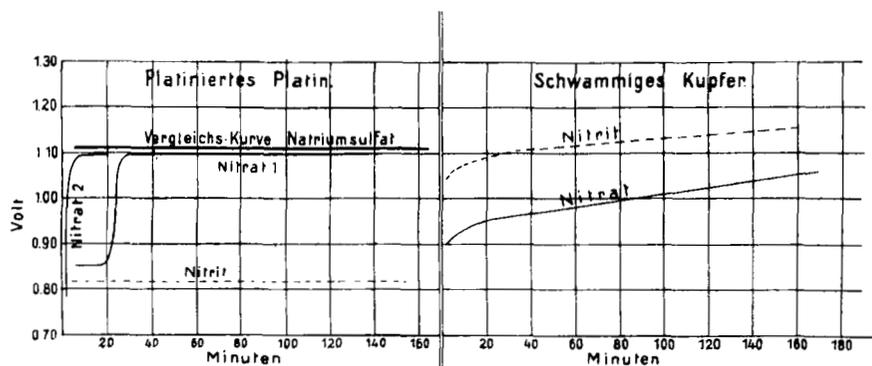


Fig. 168.

Fig. 169.

sich hierbei jedoch oft widersprechende Resultate. Eindeutig wurden dieselben erst, als wir die Metalle in Schwammform als Kathoden anwandten. Die dann erhaltenen Resultate sind in Fig. 168 u. 169 graphisch wiedergegeben. Fig. 168 bringt gleichzeitig die stärker gezeichnete Vergleichskurve an platinirtem Platin, die also in der indifferenten Natriumsulfatlösung aufgenommen wurde.

Sie zeigt kein allmähliches Ansteigen, sondern verläuft von allem Anfang an geradlinig, wie dies schon Foerster und Müller¹⁾ für Natronlauge fanden.

Einen merkwürdigen Verlauf hat die Nitratkurve 1 in Fig. 168; sie biegt plötzlich von niederen Werten auf einen höheren konstant bleibenden um. Auch andere am Nitrat aufgenommene Kurven zeigen ein gleiches Verhalten, indem sie sämtlich von tiefen Werten auf 1,1 Volt emporschnellen, nur ist unter Umständen der tiefe Wert von kürzerer Dauer (Kurve 2) als bei Kurve 1. Stets ist dieser

1) Diese Zeitschrift 8, 529. Versuch 29.

Sprung von einer plötzlich eintretenden Wasserstoffentwicklung begleitet, und es erinnert dieses Verhalten sehr an das einer Platinelektrode, welche in einer verdünnten Jodkaliumlösung anodisch polarisiert wird. Auch da findet, wie Foerster und Müller¹⁾ zeigten, nach einer gewissen Zeit ein sprunghafter Anstieg des Anodenpotentials statt, der dort mit einer plötzlich auftretenden Sauerstoffentwicklung Hand in Hand geht.

Fig. 168 u. 169 geben einen interessanten Unterschied zwischen dem platinirten Platin und dem schwammigen Kupfer. Gegenüber dem glatten Platin haben sich die Verhältnisse am platinirten lediglich so verschoben, dass Nitrat- und Nitritkurve weiter auseinandergerückt sind, aber ihre relative Lage beibehalten haben, insofern nämlich Nitrit, und zwar hier beträchtlich stärker, depolarisiert als Nitrat. Es muss hier nach am platinirten Platin die Reduktion des Nitrats vorzüglich zu Ammoniak führen. Bei dem während der Nitrat-elektrolyse herrschenden hohen Potential wird entstehendes Nitrit schon bei sehr geringer Konzentration der weiteren Reduktion unterliegen müssen. Die Lage der Nitratkurve deckt sich weiter beinahe mit der Vergleichskurve, woraus folgt, dass der wesentlichste Anteil der Stromarbeit auf die Wasserstoffentwicklung entfallen

muss. Diese Folgerungen werden durch die folgenden Angaben bestätigt.

Sie beziehen sich auf die elektrolytische Reduktion einer Natriumnitritlösung unter genau den Bedingungen, unter denen Kurve 1 in Fig. 168 aufgenommen wurde.

Versuch 24.

Im Kupfervoltmeter niedergeschlagen 2,27 g Cu.

	Gefunden g	Theorie g	Ausbeute %
Natriumnitrit	0,0495	2,4841	1,99
Ammoniak	0,0173	0,1536	11,26
Wasserstoff ²⁾	0,06205	0,0720	86,18
Verlust	—	—	0,57
			100,00

Man sieht, dass hier, obgleich nur ein geringer Prozentsatz der Stromarbeit auf die Reduktion verwandt wurde, also die Nitritkon-

1) Diese Zeitschrift 8, 535. Fig. 173.

2) Der während des ganzen Versuches entweichende Wasserstoff wurde aufgefangen; er enthielt keine anderen Gase beigemengt.

zentration im Elektrolyten nur eine sehr kleine war, trotzdem eine weitgehende weitere Reduktion zu Ammoniak stattgefunden hat.

Gerade umgekehrt wie am platinieren Platin liegen die Dinge am schwammigen Kupfer (Fig. 169). Hier verläuft die Nitratkurve tiefer als die des Nitrits, d. h. in äquimolekularen Lösungen depolarisiert Nitrat stärker als Nitrit. Bei einem länger andauernden Versuch, wie ihn Fig. 170 wiedergibt, überschneiden sich jedoch die beiden Kurven. Sie nehmen dann eine umgekehrte, relative Lage zu einander an, wie zu Anfang, so dass dann die Verhältnisse ähnlich denen am platinieren Platin liegen, wenn auch die Entfernung voneinander keine so grosse ist wie dort. Gegenüber den Ergebnissen am glatten Kupfer (Fig. 167) scheint die Nitritkurve lediglich ein wenig tiefer gelegt, während die auch am glatten Kupfer schon sichtbare Ausbauchung der Nitratkurve nach rechts unten sich hier am schwammigen Metall auf längere Zeit auszudehnen scheint.

Die Folgerungen, welche man aus dem Bilde der Fig. 170 für eine längere Zeit andauernde Nitrat-elektrolyse an schwammiger Kupferkathode zu ziehen hat, sind einfach. Zu Anfang wird sich lediglich Nitrit bilden, erst später Ammoniak in steigendem Maasse, da einmal die Konzentration des Nitrits mit der Versuchsdauer anwächst, andererseits das Potential ansteigt. Immerhin aber muss, da über eine grosse Spanne Zeit die Nitratreduktion als sehr gering angenommen werden muss, gegenüber einer Nitrat-elektrolyse am glatten Kupfer, die am schwammigen zu einer höheren Nitritausbeute führen, wie ein Vergleich der Resultate des folgenden, genau unter den Bedingungen der Kurve 1 in Fig. 170 angestellten Versuches mit Versuch 23 ergibt. Bei diesem Vergleich ist noch zu berücksichtigen, dass Versuch 23 nur den vierten Teil der Zeit andauerte, als Versuch 25, und dass in letzterem sich am Schluss über die sechsfache Menge Nitrit vorfand.

Versuch 25.

Aufgewandte Strommenge 2,35 Amp.-Stunden.

	Gefunden g	Theorie g	Ausbeute %
Natriumnitrit	2,4837	3,0468	81,52
Ammoniak	0,0344	0,1884	18,28
Verlust	—	—	0,20
			100,00

Aus Fig. 170 ist nun weiter zu schliessen, dass, wenn es gelingt, das anfänglich niedere Potential der schwammigen Kupferkathode in Nitratlösung zu erhalten, resp. den Aufstieg zu

verhindern, es dann möglich sein muss, die Ammoniakbildung nahezu zu unterbinden.

Wir haben nun gefunden, dass die Verhinderung der Polarisation des Kupfers bis zu einem gewissen Grade durchführbar ist. Wenn man nämlich die Kupferkathode, nachdem sie innerhalb einer gewissen Zeit ihren Potentialanstieg erfahren hat, nur für wenige Augenblicke anodisch polarisiert, so erhält sie bei erneuter kathodischer Polarisation ihren niedrigen Anfangswert und steigt nun wieder, aber allmählich an. Es wurde nun mit Hilfe dieses Kunstgriffes eine Nitratelektrolyse so durchgeführt, dass das Kathodenpotential zu keiner Zeit 1 Volt überstieg, einen Wert, der noch weit unter den sämtlichen der Nitritkurve in Fig. 170 liegt. Die Analyse ergab denn, wie wir erwartet hatten, dass sich kein Ammoniak gebildet hatte, wogegen sich die Ausbeute an Nitrit auf 96% belief.

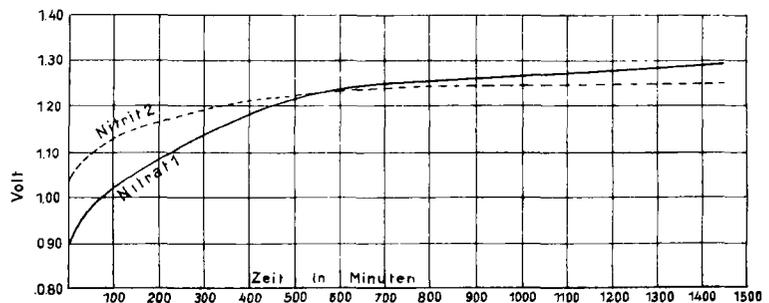


Fig. 170.

Folgende Tabelle 2 gibt Aufschluss über die Höhe des Potentials, welches während dieses Versuches die Kathode hatte.

Durch die voraufgehenden Versuche waren die Bedingungen ausfindig gemacht, welche eingehalten werden müssen, um die elektrolytische Reduktion des Nitrates beim Nitrit aufzuhalten, und wir wandten uns nun der Aufgabe zu, festzustellen, inwieweit dies bei der Elektrolyse in grösserem Maassstabe möglich sei, um, soweit es Laboratoriumsversuche überhaupt gestatten, ein Urteil darüber zu gewinnen, ob die Nitritdarstellung sich technisch bewerkstelligen liesse.

Zu diesem Zwecke wurden länger andauernde Elektrolysen von zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen von Natriumnitrat, 2,27 g Mol und 6,80 g Mol im Liter, in grösseren Dimensionen durchgeführt. Es galt festzustellen, wie weit man bei vorteilhafter Ausbeute mit der Umwandlung des Nitrats und mit der Höhe der Stromdichte gehen darf.

Um eine möglichst grosse Kathodenfläche zu haben und zugleich gut kühlen zu können, wurden diese Versuche in einer Kupferzelle von cylindrischer Form mit 6,5 cm Durchmesser und 9 cm Höhe ausgeführt. Sie diente direkt als

Tabelle 2.

Zeit nach Beginn der Polarisation in Minuten	Spannung in Volt
0	0,27
3	0,93
5	0,94
15	0,96
21	× ¹⁾
22	0,92
27	0,94
39	0,96
60	0,98
62	×
68	0,93
138	0,98
140	×
146	0,90
223	0,96
280	×
292	0,93
344	0,94
644	0,95
860	0,97

Schluss.

Kathode. Der Anodenraum bestand aus einer Tonzelle von 2,5 cm Durchmesser, welche, in einem Gummistopfen sitzend, mit diesem luftdicht auf die Kupferzelle aufgepasst war, so dass die dem Kathodenraum entweichenden Gase gemessen werden konnten. Zur Bestimmung der aus dem Anodenraum entweichenden Gase wurde dieser durch einen zur Zuführung des Stromes und zur Ableitung der Gase zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Als Anode diente ein cylindrisch aufgerolltes Platinblech von 29 qcm einseitiger Fläche. Die Kupferzelle wurde auf ihrer Innenseite in geeigneter Weise mit schwammigem Kupfer überzogen. Ausserdem war noch dafür gesorgt, dass das Ansteigen des Kathodenpotentials verfolgt werden konnte. War dieses beträchtlich geworden, so wurde der Strom für einen Augenblick gewendet. Es geschah dies etwa alle 6 bis 8 Stunden.

Ein in den Stromkreis geschaltetes Ampèremeter gestattete, mit Hilfe eines Regulierwiderstandes eine gewünschte Stromstärke zu beobachten, ein Kupfervoltmeter andererseits, die die Zelle passierende Gesamtstrommenge zu bestimmen.

Die Anodengase wurden durch $\frac{1}{1}$ n. Natronlauge geleitet, um entweichende salpetrige Säure zurückzuhalten, die Kathodengase durch $\frac{1}{1}$ n. Schwefelsäure, um Ammoniak zu absorbieren. Die Gase wurden in einer Messröhre aufgefangen, damit ihr Volumen und ihre Zusammensetzung bestimmt werden konnte.

1) Zu den mit einem Kreuz bezeichneten Zeiten fand die vorübergehende Stromumkehr statt.

Versuch Nr.	Zusammensetzung der Lösung an der	Kathode	Anode	Benetzte Kathodenfläche qcm	Stromstärke Amp.	DK Amp/qcm	Dauer der Elektrolyse Stunden	In der Kathodenlösung vorhanden Gramm Nitrat	Diese geben, vollständig reduziert Gramm Nitrit	Dazu sind nötig Amp.-Stunden	Tatsächlich aufgewandte Strommenge in Amp.-Stunden	Wieviel der Theorie?	Im Kupfervoltmeter niedergeschlagen Gramm Cu	gefunden Gramm Nitrit	berechnet für 100% Ausbeute Gramm	gefunden Gramm Ammoniak	berechnet für 100% Ausbeute Gramm	$NaNO_2$	NH_3	Stromausbeute in Prozenten an	Verlust	Vom vorhandenen Nitrat wurden in Nitrit verwandelt Prozent
26	$2,27 \frac{g}{Mol} NaNO_3$ im Liter $\frac{1}{10}$ n. alkalisch 190 ccm		$2,27 \frac{g}{Mol} NaNO_3$ im Liter $\frac{1}{10}$ n. alkalisch 75 ccm	163	0,4	0,0005	24	36,337	29,497	22,75	11,0	$\frac{1}{2}$	12,98	13,225	14,1967	0,0023	0,8780	93,16	2,54	4,3	44,84	
27	Desgl.		Desgl.	163	0,4	0,0005	41	36,337	29,467	22,75	16,6	$\frac{2}{3}$	19,68	19,533	21,5089	0,0375	1,3392	90,82	2,82	6,96	66,30	
28	Desgl.		Desgl.	163	1,2	0,0073	13 $\frac{1}{2}$	36,337	29,497	22,75	17,7	$\frac{2}{3}$	20,95	17,7065	22,9092	0,1284	1,4168	77,29	9,06	13,65	60,03	
29	$6,80 \frac{g}{Mol} NaNO_3$ im Liter neutral 190 ccm		$6,80 \frac{g}{Mol} NaNO_3$ im Liter neutral 75 ccm	163	0,6	0,0037	44	109,82	89,15	68,76	26,5	$\frac{1}{3}$	31,57	31,9746	34,3961	0,0145	2,1272	92,96	0,68	6,96	35,86	
30	Desgl.		Gesättigte Sodaauslösung	163	0,7	0,0043	66	109,82	89,15	68,76	46,03	$\frac{2}{3}$	—	48,5181	59,6779	0,0777	3,6997	81,30	2,11	16,99	54,42	
31	Desgl.		Desgl., während des Versuches noch Natronlauge zugesetzt	163	1,5	0,0092	32	109,82	89,15	68,76	47,0	$\frac{2}{3}$	55,72	41,1263	60,9098	0,6031	3,7669	67,52	16,01	16,47	46,13	

Tabelle 3.

Die Kathodenlösung hatte die gleiche schwache Alkalität, wie bei den vorausgehenden Polarisationsversuchen. Nur bei den konzentrierteren Nitratlösungen wurde von neutralen Lösungen ausgegangen, da diese bei den lange andauernden Elektrolysen an und für sich stark alkalisch wurden. Die Resultate finden sich in Tabelle 3 zusammengestellt.

Nach Tabelle 3 sind die für die Strom- und Materialausbeute günstigsten Verhältnisse durch den Versuch 27 gegeben. Man würde hier nur ein Drittel des verwendeten Nitrats verloren geben und aus einer etwa 20prozentigen Nitratlösung mit etwa 90% Stromausbeute eine zehnprozentige Nitritlösung erzeugen. Der Uebertragung in die Technik stehen jedoch Hindernisse entgegen. Es würde zunächst die Frage sein, ob derartig verdünnte Lösungen direkt verwendbar sind oder erst durch Eindampfen konzentriert werden müssen. Ausserdem ist zu beachten, dass die so beim Arbeiten mit Diaphragma gewonnenen Lösungen alkalisch sind. Dies ist natürlich in erhöhtem Masse der Fall, wenn man, ausgehend von konzentrierten Nitratlösungen, auf konzentrierte Nitritlösungen hinarbeitet, wenn sich auch in diesem Falle, wie Versuch 30 ergibt, mit der immerhin noch ansehnlichen Stromausbeute von 80% 25prozentige Nitritlösungen, freilich mit verminderter Materialausbeute, erzielen lassen.

Ein Ueberblick über die Tabelle lehrt, dass mit steigender Stromdichte stets auch die Ammoniakbildung wächst. Die sich hieraus für eine günstige Nitritausbeute ergebende Notwendigkeit, mit kleinen Stromdichten zu arbeiten, scheint ein weiterer Grund zu sein, der sich der Uebertragung der elektrolytischen Nitrit-erzeugung in die Technik entgegenstellt.

Je mehr sich die Kathodenlauge mit Nitrit anreichert und an Nitrat verarmt, um so mehr wachsen die durch andere Umstände als durch Ammoniakbildung oder Wasserstoffentwicklung bedingten Verluste. Hierdurch scheint es ausgeschlossen, die Umwandlung des Nitrats bis zu einer weitgehenden Materialausnutzung zu betreiben.

Diese Verluste kommen, wie uns Versuche zeigten, folgendermaassen zu stande.

In dem Maasse, als das Verhältnis des Nitrats zum Nitrat wächst, steigt der Verlust, welcher durch die Teilnahme der Nitritionen an der Wanderung bedingt ist. In dieser Beziehung liegen die Dinge noch besonders insofern ungünstig, als die Wanderungsgeschwindigkeit der Nitritionen diejenige der Nitrationen übertrifft¹⁾. Es gelang infolgedessen, Nitrit, manchmal in nicht geringer Menge, in der Anodenlauge nach-

zuweisen, trotzdem es an der Anode sehr leicht oxydiert wird. Ueber die Quantität des so verlorenen Nitrats lassen sich aus diesem Grunde keine Angaben machen.

Ein weiterer Verlust an Nitrit entsteht unter solchen Umständen, unter denen die Anodenlauge sauer werden kann, was bei Verwendung neutraler und schwach alkalischer Nitratlösungen als Füllung des Anodenraumes stets der Fall ist. Die Säure diffundiert durch die Thonzelle und trifft bei der Berührung mit der Kathodenlösung auf Nitrit und Alkali. Zum Teil — und das hängt von den Dimensionen des Anodenraumes ab — wird sie neutralisiert, zum Teil macht sie salpetrige Säure frei, welche unter Stickoxydbildung zerfällt. Solange noch in dem über der Kathodenlösung befindlichen, nach aussen abgeschlossenen Raum Luft zugegen ist, wird deren Sauerstoff unter NO_2 -Bildung von NO absorbiert. Stickstoffdioxid wird dann von der Kathodenlauge aufgenommen. Ist sämtlicher Luftsauerstoff aufgebraucht, dann entweicht aus der Zelle ein Gemisch von Stickoxyd und Stickstoff. Letzteren erachten wir also, im Gegensatz zu anderen Forschern, nicht als ein Produkt der direkten elektrolytischen Reduktion.

Alle die genannten Uebelstände sind im wesentlichen durch die Leichtlöslichkeit der Nitrite bedingt, und es erscheint deshalb, solange man mit dieser Thatsache zu rechnen hat, soweit unsere Versuche ergeben, die elektrolytische Nitritgewinnung mit anderen bekannten Verfahren nicht konkurrieren zu können.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass versucht wurde, aus den erzeugten Nitritlauge durch Eindampfen festes Nitrit herzustellen. Da nach dem ersten Eindampfen Kohlensäure eingeleitet wurde, fiel zuerst Bikarbonat aus, und danach verblieb beim Eindampfen zur Trockne ein Produkt mit 50 bis 60% Nitrit. Günstigere Verhältnisse würde man jedenfalls in dieser Beziehung erhalten, wenn man von dem schwerer löslichen Kaliumnitrat ausgeht.

Theoretisches¹⁾.

Nach Mitteilung der Versuchsergebnisse scheint es noch geboten, auf das für die Theorie wichtige, verschiedene Verhalten der beiden Metalle Platin und Kupfer einzugehen. Es ist schon seit geraumer Zeit die Frage auf der Tagesordnung und noch jüngst lebhaft diskutiert worden²⁾, ob für den in so zahlreichen

1) Im Hinblick auf die vor kurzem erschienene Arbeit von Russ (Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 641 ff.) können wir uns kurz fassen und nur so viel erwähnen, als zur Interpretation unserer Versuchsergebnisse nötig erscheint. Genannte Arbeit bringt auch eine vollständige Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur.

2) Diese Zeitschrift **9**, 642. X. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen Gesellschaft.

1) Vogel, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **35**, 385 bis 413.

Fällen beobachteten, oft so bedeutend differierenden Verlauf elektrolytischer Reduktionen bei Verwendung verschiedenen Elektrodenmaterials, mit anderen Worten: die spezifische Metallwirkung an der Kathode, darauf zurückzuführen sei, dass es an gewissen Metallen zufolge ihrer „Ueberspannung“ gelingt, ein positiveres Kathodenpotential zu erreichen, oder ob bei angreifbaren Metallen es sich lediglich um eine rein chemische Einwirkung auf die reduzierbare Verbindung oder ob es sich schliesslich um einen in seinem Wesen noch nicht erkannten katalytischen Einfluss handelt. Nach unserer Ansicht lassen sich diese Dinge verhältnismässig einfach darstellen, wenn man von der von Nernst¹⁾ für chemische Vorgänge gegebenen Beziehung:

Reaktionsgeschwindigkeit = $\frac{\text{chemische Kraft}}{\text{chemischen Widerstand}}$ ausgeht.

Für einen bestimmten, an der Kathode sich eindeutig abspielenden Reduktionsvorgang ist die Stromstärke J — wenn nichts anderes, als der gedachte Vorgang sich abspielt — das Maass der Reaktionsgeschwindigkeit.

Andererseits ist der chemischen Kraft das Kathodenpotential K_p proportional zu setzen, weil diesem proportional die Konzentration von H wächst. Bezeichnen wir noch den chemischen Widerstand mit R_w (Reaktionswiderstand), so gilt für die elektrolytische Reduktion:

$$J = \frac{K_p}{R_w} \times \text{konst.}$$

Findet bei einem bestimmten Potential die Reduktion mit sehr kleiner Geschwindigkeit statt, so hat man nach der Formel zwei Möglichkeiten, die Reaktion in ihrem Umfang zu vergrössern. Einmal die Steigerung von K_p und dann die Verminderung von R_w . Während nun für die letztere sich keine Grenzen angeben lassen, wird das Gebiet der lediglich zu Gunsten der Reduktion möglichen Potentialsteigerung nach der positiven Seite durch das Potential der Wasserstoffentwicklung eingeschränkt. Es wächst mithin bei den verschiedenen Metallen proportional der Ueberspannung.

Hieraus folgt nun keineswegs, dass man jede beliebige elektrolytische Reduktion unter allen Umständen, ohne Wasserstoff zu entwickeln, mit grösserer Stromstärke durchführen kann, wenn man als Kathode ein Metall mit hoher Ueberspannung an Stelle eines mit geringerer benutzt. Ebenso gut ist das Gegenteil möglich, denn dies hängt ganz von R_w ab, da nach der Formel die reaktionsbeschleunigende Wirkung einer Erhöhung von K_p durch die verlangsamende einer Vergrösserung von R_w und umgekehrt aufgehoben werden kann. Es scheinen

zudem die Dinge so zu liegen, dass derjenige Widerstand, welcher sich der Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs entgegenstellt, und dem die Erscheinung der Ueberspannung zuzuschreiben ist, auch bei den Vorgängen der elektrolytischen Reduktion wirksam ist¹⁾.

Es kann nun einmal der Fall eintreten, dass die elektrolytische Reduktion einer chemischen Verbindung am platinirten Platin, an dem die Wasserstoffentwicklung reversibel erfolgt, nicht oder unvollkommen, d. h. unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung, gelingt, wohl aber an Metallen mit Ueberspannung, und zwar nur bei positiverem Potential als P_H ²⁾.

In solchem Falle wird man der Ueberspannung eine gewisse Rolle nicht absprechen können. Jedenfalls aber ist dabei nicht ausser acht zu lassen, dass an den verschiedenen Metallen mit Ueberspannung sich im allgemeinen noch Verschiedenheiten zeigen werden, da anzunehmen ist, dass bei ihnen R_w nicht gleich ist.

Andererseits ist es auch möglich, dass an platinirtem Platin die Reduktion nicht oder nur unvollkommen verläuft, wohl aber an anderen Metallen, jedoch bei Potentialen, die negativer sind als P_H . Dann wird man, selbst wenn an diesen Metallen die Wasserstoffentwicklung erschwert ist, der Ueberspannung keine maassgebliche Rolle beimessen dürfen.

Bei unserer Nitratreduktion scheint nun, was den Unterschied in dem Verlauf am glatten und platinirten Platin anlangt, der erste Fall vorzuliegen.

Für die Reduktion des Nitrats ist am Platin R_w ziemlich bedeutend, denn bei den Versuchen, den von uns benutzten Strom durch den Elektrolyten zu treiben, steigt das Kathodenpotential stark nach der positiven Seite an, es überschreitet P_H . Infolgedessen teilt sich nun der Strom in die beiden Vorgänge der Reduktion und der Wasserstoffentwicklung. Hierbei zeigt sich nun der jedenfalls in der Ueberspannung des glatten Platins begründete Unterschied zwischen platinirtem und glattem Platin.

Ein Vergleich der in Fig. 166 u. 168 gezeichneten Vergleichskurven ergibt, dass die Potentiale des glatten und platinirten Platins in dem Stadium, wo an ihnen gleiche Mengen Wasserstoff entwickelt werden, um etwa 0,7 Volt auseinanderliegen. Das Gebiet der möglichen Potentialsteigerung, also auch der möglichen Steigerung der Reduktionsenergie, ist mithin am glatten Platin weitaus am grössten. Der Effekt hiervon ist der, dass auch das Verhältnis, in dem sich die Stromarbeit in die Wasserstoff-

1) E. Müller, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 26, 66.

2) Unter P_H wollen wir hier und im folgenden das Potential der reversiblen Wasserstoffentwicklung verstehen.

entwicklung und Reduktion bei Gegenwart von Nitrat teilt, am platinieren Platin wesentlich grösser ist. Bei gleicher Stromstärke entfielen bei der Nitraterktolyse nach obigen Versuchen auf die Wasserstoffentwicklung am platinieren Platin 86%, am glatten 17 bis 23%.

Was den Unterschied in dem Verhalten des platinieren Platins und schwammigen Kupfers anlangt, so lässt sich die Thatsache, dass bei der Nitraterktolyse am platinieren Platin 86% auf die Wasserstoffentwicklung entfallen, während am Kupfer nahezu 100% Reduktion beobachtet werden, nicht der von Caspari¹⁾ für das Kupfer festgestellten Ueberspannung zuschreiben, auch nicht, wenn, wie Coehn²⁾ vermutet, diese am schwammigen Kupfer grösser befunden würde, als am glatten. Denn gerade am schwammigen Kupfer erfolgt die Reduktion mit der gleichen Geschwindigkeit bei einem weit negativeren, unter P_H liegenden Potential, als am platinieren Platin; ein über diesem liegendes Potential wird für den Vorgang gar nicht in Anspruch genommen.

Vielmehr ergibt sich aus der Gleichung:

$$J = k \frac{K_p}{R_w},$$

die bei konstantem J in:

$$K_p = k_1 R_w$$

übergeht, dass, wenn ein und derselbe Vorgang mit ein und derselben Geschwindigkeit an einem Metall bei negativerem Potential erfolgt, als an dem anderen, der Reaktionswiderstand an dem ersteren herabgedrückt worden sein muss. Eine solche Verminderung des Reaktionswiderstandes muss also z. B. auch die Ursache dafür sein, dass in Fig. 169 die Nitratkurve um ein so Beträchtliches tiefer liegt als in Fig. 168.

Freilich kann man diese Verminderung von R_w am Kupfer hier nicht ohne weiteres solchen katalytischen Einflüssen zuschreiben, die am platinieren Platin nicht oder nicht in gleichem Maasse vorhanden sind. Dieser Schluss wäre erst dann bindend, wenn die wahre Oberfläche der beiden Metalle gleich oder die des Kupfers kleiner wäre, weil eine Vergrösserung der Oberfläche auf das Potential ebenfalls herabdrückend wirken kann.

Es ist jedoch in unserem Falle ausgeschlossen, dass das schwammige Kupfer eine grössere Oberfläche hat, als das platinieren Platin, und dass dadurch die Verminderung von R_w bedingt ist. Die Schwammform des Kupfers ist für die Verminderung von R_w nicht Bedingung, sondern letztere ist in der Natur des Metalles begründet. Denn auch eine glatte Kupferkathode, die nur einen Moment anodisch polarisiert wurde, zeigte eine gleiche Potentialerniedrigung bei der katho-

dischen Polarisation in Nitratlösung. Man sieht auch in Fig. 167 selbst an glatten, frisch verkupferten Platinkathoden, dass die Nitratkurve zu Anfang unter dem konstanten Potential der Kurve 1 in Fig. 168 am platinieren Platin liegt. Hier also scheint es festgestellt, dass im Kupfer ein katalytischer Stoff wirksam ist, der am Platin fehlt oder wesentlich geringer ist.

Der Unterschied zwischen glatttem und schwammigem Kupfer giebt sich nur darin zu erkennen, dass am schwammigen Metall die Verminderung von R_w eine länger andauernde ist. Umgekehrt liegen die Verhältnisse für das Nitrit. Die wesentlich tiefere Lage der Nitritkurve am platinieren Platin gegenüber der am schwammigen Kupfer (Fig. 168 und 169) lässt schliessen, dass an letzterem die die Reduktion beschleunigenden Einflüsse stark zurücktreten. Bei der Untersuchung der Frage, worin die Verminderung von R_w am Kupfer bei der Reduktion des Nitrats begründet sei, liessen wir uns von der Beobachtung leiten, dass bei der Nitraterktolyse die Kupferkathode sich stark schwärzte, was bei der des Nitrits nicht in gleichem Maasse der Fall war¹⁾. Dies führte uns zu der Vermutung, dass das Kupfer rein chemisch unter den hier obwaltenden Verhältnissen das Nitrat zu reduzieren vermöchte, und zwar in grösserem Umfange als das Nitrit, und dass darin, wie schon vielfach vermutet, eine Beschleunigung der elektrolytischen Reduktion des Nitrats zu Nitrit zu suchen sei.

Um diese Vermutung zu prüfen, wurden also schwach alkalische Lösungen von Nitrat und Nitrit, je 100 ccm von der bei den einzelnen Versuchen angegebenen Konzentration und Alkalität mit elektrolytisch hergestelltem Schwammkupfer (etwa 5 bis 10 g) in gut verschlossenen Flaschen zusammengebracht, ab und zu geschüttelt und nach bestimmten Zeiten daraufhin untersucht, ob sich Nitrit oder Ammoniak gebildet hatte. Die Resultate finden sich in Tabelle 4.

Aus diesen Versuchen geht in der That hervor, dass Kupfer rein chemisch praktisch nur das Nitrat reduziert. Es würde also ganz den eben mitgeteilten Versuchsergebnissen entsprechen, wenn man die Beschleunigung der elektrolytischen Reduktion in der Möglichkeit des Kupfers, rein chemisch, ohne äussere Stromzufuhr, das Nitrat zu Nitrit zu reduzieren, begründet sieht.

Diese Ansicht scheint nun auf den ersten Blick nichts anderes zu sein, als die besonders von Binz²⁾ vertretene, dass es sich an der

1) Eine Schwärzung des Kupfers tritt auch bei kathodischer Polarisation in indifferenten Elektrolyten auf. Siehe E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, S. 61 (1901).

2) Diese Zeitschrift **5**, 5, 103; **6**, 261. Zeitschr. f. angew. Chemie **1899**, 409.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **30**, 89.

2) Diese Zeitschrift **9**, 645.

Tabelle 4.

Versuch	Gehalt der Lösung	Temperatur	Versuchsdauer	Gehalt an $NaNO_3$	Gehalt an NH_3
32	50 % $NaNO_3$ $\frac{n}{100}$ a	etwa 18°	16 Tage	0,017 g	—
33	50 % $NaNO_3$ $\frac{n}{100}$ a	„ 18°	32 „	0,017 „	—
34	50 % $NaNO_3$ $\frac{n}{100}$ a	„ 18°	24 Stunden	0,006 „	—
35	50 % $NaNO_3$ $\frac{n}{100}$ a	„ 18°	120 „	0,005 „	—
36	50 % $NaNO_3$ ne	„ 18°	24 „	0,010 „	—
37	50 % $NaNO_3$ 2) ne	„ 90° 1)	67 „	0,079 „	Spuren desgl.
38	50 % $NaNO_2$ ne	„ 18°	10 Tage	—	—
39	50 % $NaNO_2$ ne	„ 90° 1)	1 Stunde zeigt reichlich NO und NH_3 -Bildung.	—	—

a = alkalisch, ne = neutral.

- 1) Die Versuche wurden in einem Erlenmeyerkolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade ausgeführt.
2) Es wurde der in Versuch 32 benutzte Kupferschwamm mit neuer Nitratlösung zusammengebracht.

Kathode angreifbarer Metalle um keine rein elektrochemische Reduktion handle, sondern dass das Metall die Reduktion vollführt, dabei als Ion in Lösung geht und dass der Strom nichts anderes thut, als diese Ionen zu entladen.

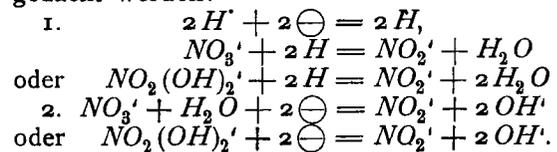
Eine solche Anschauung hat lebhaften Widerspruch erfahren, und es ist nicht zu verkennen, dass besonders in solchen Fällen, wie dem unsrigen, wo die rein chemische Einwirkung eine minimale¹⁾ genannt werden muss, diese Auffassung auf Schwierigkeiten stösst.

Wir sind nun der Ansicht, dass in den Fällen, wo ein Zusammenhang besteht zwischen der Möglichkeit des chemischen Eingriffes auf eine reduzierbare Verbindung durch ein Metall und einer beobachteten Reduktionsbeschleunigung bei der elektrolytischen Reduktion bei Verwendung dieses Metalles als Kathode, es trotzdem nicht nötig ist, in einem tatsächlich stattfindenden fortwährenden Lösen und Fällen das Wesen des gesamten Kathodenvorganges aufzufassen, wenn es auch nicht völlig auszuschliessen ist. Dazu führt folgende Betrachtung.

Der Widerstand, welcher sich der elektrolytischen Reduktion entgegensetzt, kann in der Elektrode selbst und in dem Verhalten der reduzierbaren chemischen Verbindung begründet sein. Er ist in letzterer Beziehung von der Geschwindigkeit abhängig, mit welcher die reduzierbare Verbindung der Elektrode ihr Potential mitteilt, und diese kann wieder proportional der Geschwindigkeit gesetzt werden, mit der die Verbindung Hydroxyle abspaltet. Die elektrolytische Reduktion kann nun hier bei der Nitrat-

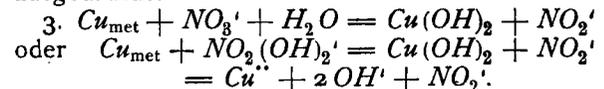
1) Versuche, welche nach Fertigstellung dieser Arbeit angestellt wurden, haben gelehrt, dass die Einwirkung fester Stoffe auf gelöste, wie zu erwarten, wesentlich vom Schütteln abhängig sind. Es ist deshalb möglich, dass die Einwirkung des Kupfers auf Nitrat bei rationellem Schütteln eine beträchtlichere wird, als wie sie gefunden.

elektrolyse folgendermassen sich abspielend gedacht werden:



Der zweite Vorgang erscheint als der rein formell einfachere, weil er lediglich in einem Uebertritt negativer Ladungen auf die von dem Nitrat abgespaltenen Hydroxyle besteht.

Die rein chemische Einwirkung des Kupfers auf den Salpeter wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Sie besteht also darin, dass das Kupfer dem Komplex $NO_2(OH)_2'$ Hydroxyle entreisst. Man kann sich den durch Gleichung 3 wiedergegebenen rein chemischen Vorgang zeitlich so zerlegt denken, dass zunächst auf dem Kupfer eine Verteilung der neutralen Elektrizität eintritt, während Hydroxyl von dem Ion $NO_2(OH)_2'$ gelockert wird, bis schliesslich der Uebertritt negativer Ladung auf OH erfolgt und gleichzeitig Kupfer als Ion zurückbleibt. Noch bevor dieses eingetreten ist, wird OH einen Zustand selbständiger Existenz durchschreiten¹⁾, und in diesem Stadium kann es sich der Aufnahme negativer Ladungen von der Elektrode her darbieten. Nach dieser Auffassung würde sich das

1) Die Annahme der Existenz freien Hydroxyls über eine endliche Zeit steht nicht ohne Analoge da. Wird doch auch meist angenommen, dass die an der Kathode entladenen Wasserstoffionen als Wasserstoffatome, wenn auch für kurze Dauer, existenzfähig sind, bevor sie sich zu Molekülen vereinigen. Es macht übrigens keinen Unterschied, wenn man die Gleichung so formuliert:



metallische Kupfer an der Kathode nicht notwendig bis zum Ion ändern, sondern in einem Zustand verteilter Ladungen verbleiben. Seine, die elektrolytische Reduktion beschleunigende Wirkung aber bestände darin, die nach Aufnahme negativer Ladungen zum Ion gewordenen Hydroxyle wieder aus $NO_2(OH)_2$ zu ersetzen, mit anderen Worten, die Hydroxylabspaltung aus diesem Ion und damit die elektrolytische Reduktion zu beschleunigen.

Nicht in der thatsächlichen, sondern in der möglichen chemischen Einwirkung wäre dann das Wesen der Beschleunigung elektrolytischer Reduktionen durch das Kathodenmetall zu suchen. Man mag nun diese Hypothese acceptieren oder nicht — unbeeinflusst bleiben dadurch die Ergebnisse unserer Versuche, die besagen, dass die für die elektrolytische Ueberführung des Nitrats zu Nitrit günstigen Eigenschaften von Kupferkathoden mit der Ueberspannung nichts zu thun haben, dass sie vielmehr katalytischer Natur sind und dass in diesem einen Fall die Fähigkeit eines Metalles, einen Reduktionsvorgang an der Kathode zu beschleunigen, Hand in Hand geht mit der Fähigkeit eben dieses Metalles, den gleichen Vorgang rein chemisch, ohne äussere Stromzufuhr, zu bewerkstelligen.

Ob es eine allgemeine Regel ist, dass durch ein Metall dann eine Beschleunigung der Reduktion an der Kathode bewirkt wird, wenn es die zu reduzierende Verbindung auch rein chemisch reduziert, bedarf noch eingehender Untersuchung. Das merkwürdig verschiedene Verhalten von Kupferkathoden bei der Elektrolyse schwach alkalischer und saurer Nitratlösungen — in ersteren lässt sich die Reduktion beim Nitrit aufhalten, in letzteren führt sie

direkt zu Ammoniak — würde dann so seine Erklärung finden müssen, dass die rein chemische Reduktion des Nitrits zu Ammoniak, welche in schwach alkalischer Lösung ausbleibt, in saurer an Umfang zunimmt. Dies ist schon aus den Ergebnissen unserer Tabelle zu vermuten, wo bei erhöhter Temperatur in Versuch 39 die Ammoniakbildung bei der Berührung von Kupfer und Nitrit stark in Erscheinung tritt, jedenfalls weil die Hydrolyse des Nitrits dabei beträchtlich wird.

Auf eine weitreichende Gültigkeit dieser auf chemischer Reaktionsmöglichkeit beruhenden Katalyse deutet einerseits ein grosses Thatsachenmaterial, andererseits scheinen die neueren Versuche von Russ¹⁾ damit nicht in Einklang zu bringen zu sein. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Passivität gewisser Metalle und die Bildung schwerlöslicher, der Kathode aufliegender Niederschläge²⁾ die Deutung mancher Erscheinungen in diesem Sinne erschweren wird.

Sollten in anderen Fällen die Dinge so liegen, wie wir sie für das Kupfer in Nitratlösungen gefunden haben, so bietet sich ein wichtiges Mittel dar, eine Verbindung, die in mehreren Stufen reduzierbar ist, nur bis zu einer bestimmten Stufe zu reduzieren. Man hat nur als Kathode ein Metall zu verwenden, welches rein chemisch auf die Ausgangsverbindung und die zwischen ihr und einer erwünschten liegenden Zwischenprodukte nicht weiter reduzierend einwirkt als bis zu eben der erstrebten Stufe.

Dresden, den 13. November 1903.

1) l. c.

2) E. Müller, diese Zeitschrift 5, 469; 7, 398; 8, 51.

(Eingegangen: 14. November.)

LITTERATURÜBERSICHT.

Wissenschaftliche Elektrochemie.

- The Electrician 55 (23. 10. 03), 7—10. Fred. Soddy. Radio-Activity. Anfang eines längeren Artikels, der aus Vorlesungen über dieses Thema hervorgegangen ist.
- ib. 52 (30. 10. 03), 43—45. Derselbe. Dasselbe. Fortsetzung angekündigt.
- Journ. Am. Chem. Soc. 25 (Mai 1903), 469—474. D. M. Lichty. Löslichkeit von Bleichlorid, -Bromid und -Jodid in Wasser bei verschiedenen Temperaturen von 0° ab. Tabellenmaterial über dieses Thema.
- Am. Journ. Science 16 (August 1903), 161—168. George F. Barker. Radioactivity of Thorium Minerals. Ein zusammenfassender Artikel, der zu dem Schluss kommt, dass es unwahrscheinlich ist, dass die Radioaktivität des Thoriums eine sekundäre oder inducierte Radioaktivität ist. H. D.
- ib. 16 (September 1903), 214. W. G. Mixer. On the Heat of Combustion of Hydrogen. Verf. hat neue Bestimmungen der Verbrennungswärme des Wasserstoffs in dem Explosionskalorimeter gemacht, die mit den Bestimmungen von Thomson (34031), Schüller und Wartha (34009), Than (34061) übereinstimmen, nicht so gut mit den Werten früherer Autoren. Er erhielt 33993 Kal. Das Mittel aus den Werten ist
- | | | |
|--------------|---|---------------|
| bei 0° 68580 | } | 20°-Kalorien, |
| „ 18° 68440 | | |
- bei der Bildung von Wasser von 0°, das Atomgewicht des Wasserstoffs zu 1,008 gerechnet. H. D.
- Chemische Industrie 26 (15. 11. 03), 562—571. H. Borns. Die Elektrochemie im Jahre 1902. (Schluss.)
- Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 5 (30. 10. 03), 353—362. W. Jaeger und H. von Steinwehr. Erhöhung