

457. S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch: Ueber die Elektrolyse der Salze und Basen neben Ammoniak.

[Auszug aus der Mittheilung der königl. serb. Akademie der Wissenschaft.]

(Eingegangen am 22. October.)

Bei der Elektrolyse des Ammoniaks im Hofmann'schen Dreischlenkelrohre erhält man bekanntlich stets eine zu geringe Menge Stickstoff. Wir haben die hierbei sich abspielenden secundären chemischen Vorgänge untersucht und die Ursache dieses Fehlers sowie die Bedingungen zur Beseitigung desselben gefunden.

Die Elektrolyse der Lösung eines Gemisches von Kochsalz und Ammoniak wird bisher so aufgefasst, dass von den in Freiheit gesetzten Ionen Natrium auf das Wasser und Chlor auf das Ammoniak wirken, so dass im ersten Falle Wasserstoff und im zweiten Stickstoff ausgeschieden werden. Es finden aber noch andere Processe am positiven Pole statt, welche den Mangel an freiem Stickstoff verursachen.

Wir haben uns eines Hofmann'schen Apparats bedient¹⁾. Um die Bildung des Carbamids und anderer Verbindungen zu vermeiden, welche nach Millot'schen²⁾ Angaben bei Verwendung von Kohlenelektroden am positiven Pole entstehen, haben wir die Kohlenelektroden durch Graphitelektroden ersetzt, indem wir am positiven Pol weiche ausgeglühte Bleistifte von 2 und 5 mm Dicke, am negativen Pol Platindrähte als Elektroden benutzten. Die Elektroden wurden bis zur Höhe, wo die Schenkel der Röhre mit einander verbunden sind, in Glasröhrchen eingeschmolzen. Auf diese Weise wurden alle fremden Einflüsse auf die entwickelten Ionen beseitigt.

Wir unterwarfen eine Kochsalzlösung mit grösserem oder kleinerem Zusatz von Ammoniak der Elektrolyse und konnten niemals auf 3 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Stickstoff bekommen, sondern höchstens 0.9 Vol. Nach der Elektrolyse enthält die im positiven Schenkel befindliche Flüssigkeit Hypochlorit und die Elektrode selbst Chlorstickstoff, da sie beim Glühen stark kullte. Das Chlor wird also nicht nur zur Befreiung des Stickstoffs aus dem Ammoniak, sondern auch zur Bildung von Hypochlorit und von Chlorstickstoff verbraucht. Nitrite, Nitrate und Chlorate konnten nicht nachgewiesen werden.

Alle diese Salze kann man durch Zinkjodidstärkelösung erkennen. Hypochlorite erzeugen auch in neutraler oder schwach alkalischer Lösung eine intensive tiefblaue Färbung; die Nitrite zeigen diese Färbung nur in angesäuerter Lösung, die Chlorate nur in Gegenwart von Salzsäure und die Nitrate erst dann, wenn sie mit Zink reducirt sind.

¹⁾ Diese Berichte 2, 241; 15, 2665.

²⁾ Diese Berichte 18, Ref. 539; 19, Ref. 814.

Die secundären Processe der Elektrolyse, welche am positiven Pole stattfinden, können auf zweierlei Weise gedeutet werden. Da Chlor mit Ammoniak bekanntlich entweder Stickstoff oder Chlorstickstoff erzeugt, je nachdem Ammoniak oder Chlor im Ueberschusse vorhanden ist, so könnte der gebildete Chlorstickstoff mit Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff, mit Wasser nach Seliwanow¹⁾, unter Bildung von unterchloriger Säure zerlegt werden. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass das Hypochlorit ein directes Product der Einwirkung des Chlors auf Ammoniumhydrat ist; es entsteht in ähnlicher Weise wie Alkalihypochlorite durch die Wirkung des Chlors auf Alkalihydrate. Die letztere Auffassung gründen wir auf den Umstand, dass Chlorwasser mit Ammoniak zusammengemischt thatsächlich Ammoniumhypochlorit liefert. Wenn das Hypochlorit bei dieser Reaction eine gewisse Grenze erreicht hat, setzt es sich mit Ammoniak unter Bildung von Chlorstickstoff um, wie Balard²⁾ gezeigt hat, und dieser zersetzt sich mit Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff.

Wieviel von dem gebildeten Hypochlorit unzersetzt bleibt, hängt von der Temperatur und der Concentration der Lösung ab. Die Menge des unzersetzten Hypochlorits ist grösser, wenn die Temperatur niedriger und die Lösung an Ammoniak ärmer ist. Wenn das Hypochlorit nicht mehr bestehen kann, wird die ganze Menge des elektrolysirten Chlors zur Bildung von Stickstoff verbraucht. In diesem Falle werden Wasserstoff und Stickstoff in richtigem Verhältnisse 3:1 gewonnen. Die Versuche haben diese Voraussetzung bestätigt. Die Lösung wurde im Hofmann'schen Apparate erhitzt, indem wir denselben von unten bis zur Hälfte mit Kautschukschlauch umwickelten, durch welchen Wasserdampf geleitet wurde. Auf diese Weise kann man nur schwache ammoniakalische Kochsalzlösungen (1:9) elektrolysiren, weil sonst zu viel Ammoniakgas in die elektrolytischen Gase hineinkommt. Diese Gase wurden in graduirte, mit angesäuertem Wasser gefüllte Röhren übergeführt und gemessen und zeigten das Verhältnisse 3:1. Das Hypochlorit konnten wir in diesem Falle nicht nachweisen.

Die Elektrolyse des Kaliumbromids, Jodids und Fluorids in Gegenwart von Ammoniak wurde ebenfalls ausgeführt. Hierbei constatirten wir Hypobromit und Hypojodit, wie auch bedeutende Mengen von Jodstickstoff. Bromstickstoff, Fluorstickstoff und Hypofluorit dagegen waren nicht zu finden. Da bei der Elektrolyse des Kaliumfluorids keines der erwähnten secundären Producte gefunden wurde, trotzdem aber nicht genügend Stickstoff sich bildete, so muss das entwickelte Fluor sich mit der Elektrodensubstanz verbinden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1016.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 15, 83.

Wir führten auch einige Elektrolysen des Kaliumhydrats und Kaliumsulfats neben Ammoniak aus und fanden am positiven Pole Stickstoff mit einer kleinen Beimengung von Sauerstoff. Ein Mangel an Stickstoff, und sogar ein bedeutender, ist auch hier vorhanden; aber im Schenkel dieses Poles wurden die Nitrite nachgewiesen. Der bei der Elektrolyse entstandene Sauerstoff wurde also zur Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff und Nitrit verbraucht.

Es war von Interesse, das Ammoniumhydrat direct zu elektrolysiren. Da sich die gesättigte Ammoniaklösung schwer elektrolysiert, haben wir mit Wasser verdünnte Lösungen verwendet. Auch in diesem Falle fanden wir weniger Stickstoff, als die Theorie verlangt, aber im positiven Schenkel haben wir Nitrit nachgewiesen. Hier wird also der entstehende Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff und Nitrit verbraucht.

Als Beispiel von solchen Wirkungen des nascenten Sauerstoffs können wir noch die Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure neben Salzsäure anführen. Bei dieser Elektrolyse wird am positiven Pole nur Chlor in Freiheit gesetzt, was der oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffs auf Salzsäure zuzuschreiben ist.

Diese Studien der Wirkung der Ionen auf andere Verbindungen werden wir weiter verfolgen.

Chemisches Laboratorium an der Hochschule zu Belgrad.

458. Carl Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff.

(Eingegangen am 27. October.)

Mit dem Studium der Reactionsproducte des Formaldehyds auf salzsaure Amine beschäftigt, habe ich auch die Einwirkung von Formaldehyd auf salzsauren Harnstoff in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Harnstoff wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und überschüssiger Formaldehyd zugegeben; nach einer Stunde scheidet sich ein dicker, weisser, körniger Niederschlag aus, für den ich kein Lösungsmittel fand; der Körper wurde mit Aether, Alkohol und Wasser öfters gewaschen und getrocknet.

Die Resultate der Analysen waren folgende:

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_4O_3$.

Procente: C 34.49.

Gef. » » 34.72, 34.93, 34.11, 34.56.

Procente: H 5.8. N 32.19.

Gef. » » 5.96, 6.21, 6.32, 5.82, » 32.88, 32.57, 32.28.