

bekannte tiefblaue Färbung beim Schütteln thiophenhaltigen Benzols mit concentrirter Schwefelsäure gerade bei Verwendung von chemisch reiner Säure nicht in normaler Weise eintritt, sondern dass es dazu gewisser Zusätze oder Verunreinigungen der Säure bedarf.

Offenbach a. M. Betriebslaboratorium der Anilin- und Anilin-farben-Fabrik von K. Oehler.

477. Wilhelm Traube und Arthur Biltz:
Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektro-
lytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von
Kupferhydroxyd.

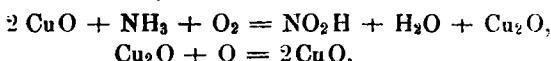
[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung am 25. Juli von Hrn. W. Traube.)

Nachdem durch die Beobachtungen Schönbein's¹⁾ festgestellt war, dass beim Behandeln von metallischem Kupfer mit Luft und Ammoniakflüssigkeit nicht nur eine Oxydation und Lösung des Kupfers, sondern gleichzeitig auch Oxydation des Ammoniaks zu Ammoniumnitrit erfolgt, wies O. Loew²⁾ später nach, dass eine Auflösung von gefälltem Kupferhydroxyd in Ammoniakflüssigkeit ebenfalls Sauerstoff aus der Luft aufnimmt unter Bildung von Nitrit.

O. Loew führte die Entstehung des salpetrigsauren Salzes auf eine intermediäre Bildung von Kupfersuperoxyd zurück, während nach Moritz Traube³⁾ die Ueberführung des Ammoniaks in Nitrit in der Weise vor sich geht, dass gleichzeitig molekularer Sauerstoff und der Sauerstoff des Kupferoxyds auf das Ammoniak übertragen werden, indem dabei Kupferoxydul entsteht. Das Letztere wird durch den Luftsauerstoff immer wieder in Kupferoxyd übergeführt. Die Bildung des Nitrits erfolgt nach dieser Erklärung entsprechend den Gleichungen:



Die Aufnahme von Sauerstoff durch eine Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak erfolgt nur langsam, während, wie Schön-

¹⁾ Schönbein, Berichte d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1856, 580.

²⁾ O. Loew, Journ. für prakt. Chem., N. F., 18, 298 [1878].

³⁾ M. Traube Gesammelte Abhandlungen, S. 393 [1881].

bein zeigte, Sauerstoff sehr rasch absorbirt wird durch das Gemisch von metallischem Kupfer und Ammoniakflüssigkeit.

Nach Berthelot¹⁾) bindet hierbei das Kupfer die doppelte Menge Sauerstoff wie das Ammoniak, sodass also auf ein Molekulargewicht entstehenden Nitrits sich sechs Atomgewichte Kupfer oxydiren müssen. Die Gewinnung beträchtlicher Mengen Nitrit würde nach diesem Verfahren mit der Bildung sehr grosser Mengen Kupferhydroxyd verbunden sein.

Wir haben nun neuerdings versucht, ob es nicht möglich sei, die Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart des als Sauerstoffüberträger wirkenden Kupferhydroxyds zu einem einfachen und ergiebigen Prozesse zu gestalten.

Bis zu einem gewissen Grade haben wir dieses Ziel erreicht, indem wir uns zur Oxydation des Ammoniaks nicht des gewöhnlichen, sondern des elektrolytisch an einer Anode von nicht zu geringer Grösse in feinster Vertheilung sich entwickelnden Sauerstoffs bedienten.

Bekanntlich entstehen bei der Elektrolyse alkalischer, Ammoniakenthaltender Flüssigkeiten an der Anode keine irgend wie erheblichen Mengen Nitrit.

Fügt man jedoch einer solchen Lösung, z. B. einer Ammoniakhaltigen Natronlauge, etwas Kupferhydroxyd zu, so wird, wie wir gefunden haben, fast der gesamte, an der Anode ausgeschiedene Sauerstoff zur Ueberführung des Ammoniaks in Nitrit verbraucht, sodass nur mehr eine geringe Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs wahrnehmbar ist.

So wurde eine 14-prozentige Natronlauge, die 3.5 pCt. Ammoniak enthielt, drei Stunden lang zwischen Platinelektroden von je 40 qcm einseitiger Oberfläche elektrolysiert (Stromstärke 6 Amp.). Nach Verlauf dieser Zeit ergab sich, dass 5 ccm der Anodenflüssigkeit, deren Gesammt-Menge 150 ccm betrug, nach dem Verdünnen und Ansäuern durch wenige Tropfen einer annähernd $1/10$ -normalen Kaliumpermanganatlösung dauernd gefärbt blieben.

Es wurde nunmehr zu der Anodenflüssigkeit — die Kathodenflüssigkeit war durch ein Diaphragma getrennt — 30 ccm einer 10-prozentigen Ammoniakflüssigkeit gefügt, die 0.3 g gefälltes Kupferhydroxyd aufgelöst enthielten.

Die vorher starke Sauerstoffentwicklung ging zurück, und bei der nach $1\frac{1}{3}$ Stunde vorgenommenen Prüfung entfärbten 5 ccm der Anodenflüssigkeit 13 ccm der obigen Permanganatlösung. Es waren hier nach im Ganzen 1.7 g Nitrit gebildet worden. Selbstverständlich

¹⁾ Berthelot, Compt. rend. 56, 1170 [1863].

gab die Flüssigkeit auch alle anderen Nitritreactionen in starkem Maasse. Das Kupferoxyd-Ammoniak erweist sich also auch unter diesen Versuchsbedingungen als ein ausgezeichneter, selbst in grosser Verdünnung wirksamer Sauerstoffüberträger.

In den gleich weiter mitgetheilten Versuchen, die während einer längeren Zeitdauer durchgeführt wurden, entsprach die Menge des durch Oxydation gebildeten Nitrits einer Stromausbeute von 75—90 pCt., häufig auch von mehr als 90 pCt.

Diese Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Zur Aufnahme der Anodenflüssigkeit, welche aus einem Gemisch von 20-prozentiger Natronlauge und 10-prozentiger, ca. 0.9 pCt. Kupferhydroxyd enthaltender Ammoniakflüssigkeit bestand, diente ein gewöhnliches Batterieglas von passender Grösse, welches während der Dauer der Elektrolyse in Eiswasser stand. Die Kathodenflüssigkeit, aus reiner, 20-prozentiger Natronlauge bestehend, befand sich in einer Thonzelle.

Als Elektroden dienten Platinbleche, meist aber blanke Eisenbleche, welche in den alkalischen Lösungen kaum angegriffen wurden.

Zur Feststellung der Mengen des durch Oxydation gebildeten Nitrits wurden der Anodenflüssigkeit von Zeit zu Zeit Proben entnommen und in diesen der Nitritgehalt, auf Natriumnitrit berechnet, in üblicher Weise durch Titration mit Permanganatlösung ermittelt.

Versuch 1.

Anodenflüssigkeit: 350 ccm zusammengesetzt aus 200 ccm 20-prozentiger Natronlauge und 150 ccm 10-prozentiger Ammoniakflüssigkeit, die ihrerseits 1.4 g Kupferhydroxyd enthielten; Kathodenflüssigkeit: 150 ccm 20-prozentiger Natronlauge. Anode: Eisenblech von 125 qcm einseitiger Oberfläche; Kathode: Eisenblech von 100 qcm einseitiger Oberfläche. Stromstärke während des ganzen Versuchs: 5 Amp.

Dauer des Versuchs in Stunden	Menge des ent- standenen Nitrits, auf Natriumnitrit berechnet, in g	Stromausbeute seit Beginn des Versuchs in pCt.
1	1.9	89.3
2	3.9	92.4
3	5.8	91.1
4	8.0	93.9
5	10.0	93.4
6	11.3	88.0
7	13.5	90.2
8	14.6	85.2
9	15.0	77.8

Versuch 2.

Anodenflüssigkeit: 350 ccm, zusammengesetzt aus 200 ccm 20-prozentiger Natronlauge und 150 ccm 10-prozentiger Ammoniakflüssigkeit, die ihrerseits 1.4 g Kupferhydroxyd enthielten. Kathodenflüssigkeit: 150 ccm 20-prozentiger Natronlauge. Anode: Eisenblech von 200 qcm einseitiger Oberfläche; Kathode: Eisenblech von 150 qcm einseitiger Oberfläche; Stromstärke: 10 Amp.

Dauer des Versuchs in Stunden	Menge des entstandenen Natriumnitrits in g	Stromausbeute seit Beginn des Versuchs in pCt.
1	3.7	87.2
2	7.4	85.7
3	11.7	90.5
4	15.0	87.2
5	18.5	86.1
6	22.0	85.2
7	21.0	

Versuch 3.

Zusammensetzung der Anoden- und Kathoden-Flüssigkeit sowie Oberfläche der Anode und Kathode die gleiche wie im Versuch 2. Stromstärke: 10 Amp.

Dauer des Versuchs in Stunden	Menge des entstandenen Natriumnitrits in g	Stromausbeute seit Beginn des Versuchs in pCt.
1	3.7	86.0
3 ¹ / ₆	12.7	93.1
4 ² / ₃	17.8	88.7
5 ² / ₃	21.9	89.8
6 ¹ / ₃	23.0	81.3
7 ¹ / ₃	25.4	80.6
8 ¹ / ₃	24.5	

Versuch 4.

Zusammensetzung der Anoden- und Kathoden-Flüssigkeit sowie Oberfläche der Anode und Kathode die gleiche wie in Versuch 2. Stromstärke: 10 Amp.

Dauer des Versuchs in Stunden	Menge des entstandenen Natriumnitrits in g	Stromausbeute seit Beginn des Versuchs in pCt.
1	4.0	93.0
2	8.2	95.2
3	12.3	95.7
4	15.7	91.2
5	19.6	91.1
6	22.7	88.0
7	24.9	88.0
8	19.7	

Versuch 5.

Anodenflüssigkeit: 600 ccm, zusammengesetzt aus 350 ccm 20-prozentiger Natronlauge und 250 ccm 10-prozentiger Ammoniakflüssigkeit, die ihrerseits 2,3 g Kupferhydroxyd enthielten; Kathodenflüssigkeit: 180 ccm 20-prozentiger Natronlauge. Anode: Eisenblech von 275 qcm einseitiger Oberfläche; Kathode: Eisenblech von 180 qcm einseitiger Oberfläche. Stromstärke: 15 Amp.

Dauer des Versuchs in Stunden	Menge des entstandenen Natriumnitrits in g	Stromausbeute seit Beginn des Versuchs in pCt.
2	12.0	93
4	21.6	83.8
5	25.2	78.6
6	30.6	78.5
7	33.8	73.8

Wie aus diesen und zahlreichen anderen, hier nicht mitgetheilten Versuchen hervorgeht, steigt die Menge des durch Oxydation des Ammoniaks sich bildenden Nitrits ziemlich gleichmässig an, bis dann wieder eine Abnahme des Nitritgehaltes der Lösung eintritt.

Diese letztere Erscheinung beruht auf der weiterhin erfolgenden Oxydation des Nitrits zu Nitrat¹⁾.

Es kann schliesslich, wie sich gezeigt hat, das Nitrit völlig zum Verschwinden gebracht werden und die elektrolysierte Flüssigkeit enthält dann, neben überschüssigem Ammoniak und Kupfer, nur noch Ammonium- bzw. Natrium-Nitrat.

Die Stromausbeuten, welche bei dieser elektrolytischen Oxydation des Nitrits zu salpetersaurem Salz erhalten wurden, sind nicht so hoch, wie die bei der Ueberführung des Ammoniaks in Nitrit sich ergebenden, doch dürften sie wohl noch zu steigern sein.

Um den Verlauf der Oxydation des Nitrits zu verfolgen, wurde bei den Versuchen 2, 3, 4, 5 die Elektrolyse bis zur völligen Oxydation der salpetrigsauren Salze fortgesetzt, indem von Zeit zu Zeit die Menge des noch in der Flüssigkeit vorhandenen Nitrits durch Titration kleiner Proben ermittelt wurde.

¹⁾ Wird eine freies Alkali enthaltende Nitritlösung zwischen Eisen-elektroden elektrolysiert, so tritt, wie wir fanden, an der Anode eine Oxydation des Nitrits zu Nitrat nur in sehr geringem Maasse ein.

Bei einem unter Verwendung einer Platinanode angestellten Versuche erfolgte indessen rasch Oxydation des salpetrigsauren Salzes.

Wenn nun in den obigen Versuchen auch bei Anwendung von Eisen-anoden eine ziemlich glatte Uebersführung von Nitriten in Nitrate erreicht wurde, so ist daraus zu schliessen, dass auch in diesem Falle das dort an-wesende Kupferoxyd-Ammoniak sich als Katalysator an der Reaction be-theiligt.

Enthielt schliesslich die Flüssigkeit kein Nitrit mehr, so wurde sie durch Eindampfen von überschüssigem Ammoniak und gelöstem Kupfer befreit; darauf wurde das in Lösung befindliche Ammoniumnitrat durch vorsichtiges, allmähliches Zugeben von Natronlauge in Natriumnitrat übergeführt, darauf die Flüssigkeit zur Trockne gebracht und die Menge des so erhaltenen Natriumnitrats bestimmt.

Fortsetzung des Versuches 2.

Stromstärke: 10 Amp.

Dauer des Versuches in Stunden	In Lösung vorhandenes Natriumnitrit in g
7	21.0
8	14.7
9	6.2
10 $\frac{1}{4}$	0.0

Durch Verarbeiten der Anodenflüssigkeit wurden 30.1 g krystallisiertes Natriumnitrat erhalten, entsprechend einer Stromausbeute, von Beginn des Versuches an gerechnet, von 73.8 pCt.

Fortsetzung des Versuches 3.

Die Anodenflüssigkeit erhielt vor der Fortsetzung des Versuches einen Zusatz von 40 ccm 10-prozentiger kupferoxydhaltiger Ammoniakflüssigkeit sowie von 15 g festem Natriumhydroxyd.

Dauer des Versuches in Stunden	Stromstärke in Amp.	In Lösung vorhandenes Natriumnitrit in g
8 $\frac{1}{3}$	10	24.5
9 $\frac{1}{2}$	10	18.0
11 $\frac{1}{12}$	3	16.2
16 $\frac{5}{6}$	3	0.0

Beim Verarbeiten der Anodenflüssigkeit wurden 38.5 g krystallisiertes Natriumnitrat erhalten, entsprechend einer Stromausbeute, von Beginn des Versuches an gerechnet, von 76.0 pCt.

Fortsetzung des Versuches 4.

Dauer des Versuches in Stunden	Stromstärke in Amp.	In Lösung vorhandenes Natriumnitrit in g
8	10	19.7
9	10	18.1
11	5	12.8
12	2	12.0
20 $\frac{2}{3}$	2	6.0
22 $\frac{2}{3}$	3	4.8
23 $\frac{2}{3}$	5	3.6
24 $\frac{1}{12}$	5	0.0

Durch Verarbeitung der Anodenflüssigkeit wurden 30.7 g krystallisiertes Natriumnitrat erhalten, entsprechend einer Stromausbeute von 48.8 pCt.

Fortsetzung des Versuches 5.

Stromstärke: 15 Amp.

Dauer des Versuches in Stunden	In Lösung vorhandenes Natriumnitrit in g
7	33.3
9 $\frac{1}{6}$	29.1
10 $\frac{1}{6}$	22.5
11 $\frac{1}{6}$	10.5
13 $\frac{1}{3}$	0.0

Durch Verarbeitung der Anodenflüssigkeit wurden 45 g krystallisiertes Natriumnitrat erhalten, entsprechend einer Stromausbeute, von Beginn des Versuches an gerechnet, von 56.9 pCt.

Vergleicht man die Mengen des bei den einzelnen Versuchen gewonnenen salpetersauren Natriums mit den Nitritmengen, welche die Flüssigkeiten vorher im Maximum enthielten, so ergiebt sich Folgendes:

Bei Versuch 2 wurde die maximale Menge Nitrit bei der am Ende der sechsten Stunde vorgenommenen Titration festgestellt. Die nach Verlauf einer weiteren Stunde ermittelte Nitritmenge betrug nur 1 g weniger, sodass man nicht fehl gehen wird mit der Annahme, dass die grösste Menge salpetrigsaures Salz gegen Ende der siebenten Stunde vorhanden gewesen sei und etwa 24 g betragen habe.

Diese Menge ergiebt bei der Oxydation 30 g Natriumnitrat, also fast genau die bei dem Versuche in Substanz gewonnene Menge Natronsalpeter.

Es hat also bei diesem Versuche während der Oxydation des Nitrits zu Nitrat eine weitere Bildung von Nitrit aus Ammoniak offenbar nicht stattgefunden.

Bei Versuch 3 waren im Maximum etwa 25.4 g Natriumnitrit entstanden, die bei der Oxydation 31.3 g Natriumnitrat hätten liefern können.

Es wurden am Schlusse des Versuches indessen 38.5 g erhalten. Bei diesem Versuche hat also zweifellos noch Neubildung von Nitrit aus Ammoniak stattgefunden, nachdem bereits die Oxydation des Nitrits begonnen hatte.

Dies erklärt sich wohl hier daraus, dass, wie oben bemerkt wurde, der Anodenflüssigkeit während der Dauer der Elektrolyse noch 40 ccm Kupferoxydammoniak zugesetzt worden waren, sodass also bei diesem Versuche die Menge des Ammoniaks im Verhältniss zum Nitrit grösser war als bei dem Versuche 2.

Dass während der ersten Stunden der Dauer der Elektrolyse neben der Nitritbildung nicht auch die Bildung salpetersaurer Salze eintritt, haben wir durch besondere Versuche festgestellt.

Bei keinem der hier mitgetheilten Versuche wurden durch die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks Lösungen gewonnen, die wesentlich mehr als 7 pCt. Natriumnitrit enthielten. Statt dass die Menge des Nitrits bei der Fortsetzung der Elektrolyse sich vermehrt hätte, trat Verminderung durch Oxydation zu Nitrat ein.

Dass unter Umständen aber auch höher concentrirte Natriumnitritlösungen entstehen können, zeigt folgender Versuch.

Einem Gemisch von 85 ccm 20-procentiger Natronlauge und 65 ccm 10-procentiger kupferhydroxydhaltiger Ammoniakflüssigkeit wurde soviel festes salpetrigsaures Natrium zugesezt, dass die Lösung 7.4 pCt. Nitrit enthielt. Diese Lösung diente als Anodenflüssigkeit, während als Kathodenflüssigkeit reine Natronlauge verwendet wurde. Als die Flüssigkeit nunmehr zwischen Platinalektroden bei einer Stromstärke von 2—3 Amp. elektrolysiert wurde, stieg der Nitritgehalt der Anodenflüssigkeit auf 9.5 pCt. innerhalb $3\frac{3}{4}$ Stunden. Erst dann erfolgte wieder Abnahme des Nitritgehaltes.

Es ist hiernach wohl als sicher anzunehmen, dass es durch eine passende Zusammensetzung der Anodenflüssigkeit bei Beginn der Versuche oder durch geeigneten Zusatz von Ammoniak oder fixem Alkali während des Versuches gelingen wird, auch direct Lösungen zu gewinnen, welche einen höheren Nitritgehalt aufweisen als dies bei den oben mitgetheilten Versuchen der Fall war.

Von ferneren Versuchen sei ausführlicher hier noch der folgende als der einzige erwähnt, der zur Gewinnung von Kaliumnitrit angestellt wurde.

Versuch 6.

Anodenflüssigkeit: 200 ccm 20-prozentiger Kalilauge und 150 ccm 10-prozentiges Ammoniak, welche 1.4 g Kupferhydroxyd enthielten. Kathodenflüssigkeit: 150 ccm 20-prozentiger Kalilauge. Anode: Eisenblech 190 qcm; Kathode: Eisenblech 120 qcm. Stromstärke: 10 Amp.

Dauer des Versuches in Stunden	Menge des entstandenen Nitrits als Kaliumnitrit berechnet in g	Stromausbeute seit Beginn des Versuches
$\frac{1}{3}$	1.04	59 pCt.
$1\frac{1}{3}$	4.33	61 "
$2\frac{1}{3}$	6.75	55 "

Die Stromausbeute ist hier erheblich geringer als bei den unter Verwendung von Natriumhydroxyd angestellten Versuchen; es sind offenbar nicht gleich die zur Erzielung hoher Ausbeuten günstigen Concentrationsverhältnisse getroffen worden.

Wir haben auch ammoniakalische Barytlösungen bei Gegenwart von Kupferhydroxyd elektrolysiert und so krystallisiertes Baryumnitrit und Baryumnitrat ohne Schwierigkeit gewinnen können.

Aus allen diesen Versuchen — insbesondere den unter Verwendung von Natriumhydroxyd angestellten —, mit deren Durcharbeitung und Ergänzung wir zur Zeit noch beschäftigt sind, geht ohne Zweifel hervor, dass es in den Grenzen eines Laboratoriumsversuches ohne Schwierigkeit und unter Erzielung hoher Stromausbeuten möglich ist, aus Ammoniak durch Einwirkung elektrolytischen Sauerstoffs bei Gegenwart des als Katalysator wirkenden Kupferhydroxyds salpetrigsäure und salpetersaure Salze zu gewinnen.

Durch Vergrösserung der Apparate, insbesondere durch die leicht ausführbare ausgiebige Vergrösserung der Eisenanode dürfte es auch möglich sein, selbst grosse Mengen Nitrite und Nitrate darzustellen.

Ob es aber gelingen wird, auf G. d dieser Versuche eine Methode zur lohnenden Fabrication von salpetersauren und salpetrigsäuren Salzen auszuarbeiten, muss dahingestellt bleiben.

478. Wilhelm Biltz: Ueber die Einwirkung arseniger Säure auf »frisch gefälltes Eisenhydroxyd«.

(Nach Versuchen von Paul Behre mitgetheilt von W. Biltz.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. Juli 1904.)

Die Entdeckung der Thatsache, dass frisch gefälltes Eisenhydroxyd arsenige Säure aus ihren Lösungen sehr weitgehend aufnimmt, und die Prüfung dieses Präparates als Antidot bei Arsenikvergiftungen bildet, wie bekannt, das wissenschaftliche Erstlingswerk Bunsen's¹). Bunsen erklärte sich die Wirkungsweise des Eisenhydroxyds durch die Bildung eines basischen Ferriarsenits; durch Mischen einer Lösung von einer gewissen Menge Eisenhydroxyd in Essigsäure mit arseniger Säure konnte er einen Niederschlag erhalten, der die Zusammensetzung $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ besass; es lag damals also in der That kein Grund vor, nach einer anderen Erklärung zu suchen. Auch die Folgezeit hat an dieser Auffassung zunächst nichts geändert. Guibourt²), welcher 1840 die Versuche Bunsen's aufnahm, bestimmte die Grenzen etwas genauer, innerhalb welcher arsenige Säure durch Eisenhydroxyd vollständig gebunden wird; durch Fällen von Natrinnarsenitlösung

¹) Bunsen und Berthold, Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure, Göttingen 1834.

²) Arch. d. Pharm. [2] 23, 69 [1840].