ZUR ELEKTROLYTISCHEN DARSTELLUNG VON NITRIT AUS NITRAT (BESONDERS AN SILBERKATHODEN).

Von *Erich Müller* und *Fritz Spitzer*.

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Herzogl. Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Die hier mitzuteilenden Versuche schliessen sich eng an frühere¹⁾ an, welche das Ziel verfolgten, durch Elektrolyse wässriger Nitratlösungen Nitrit zu erzeugen.

Bei jenen ersten Versuchen wurde festgestellt, dass Natriumnitrat in alkalischer Lösung ausschliesslich zu Nitrit und Ammoniak reduziert wird; ferner, dass das Mengenverhältnis, in dem diese beiden entstehen, bei gegebener Zusammensetzung der Lösung, der gegebenen Stromdichte und Temperatur abhängig ist sowohl von der Art des Metalls, aus dem die Kathode besteht, als auch von der Oberflächenbeschaffenheit desselben. Es konnte gezeigt werden, dass die Verschiedenheiten der Oberflächenbeschaffenheit eines Metalles und die damit verbundenen Unterschiede in der Kathodenwirkung mit Ungleichheiten im Kathodenpotential Hand in Hand gehen. Wir haben daher der Messung des Kathodenpotentials auch diesmal besonderes Augenmerk geschenkt.

Aus der Beobachtung desselben lässt sich entscheiden, ob sich ein Metall als Kathode zur Nitritdarstellung eignet oder nicht.

Misst man in bestimmten Zeitintervallen die Potentiale, welche Kathoden aus demselben Material bei gleicher Stromdichte und gleicher Temperatur in äquimolekularen Lösungen von Nitrat und Nitrit von der gleichen Alkalität zeigen, und trägt die Resultate derartig in ein Koordinatensystem ein, dass als Abscissen die Zeiten, als Ordinaten die Potentiale dienen, und dass die einzelnen Punkte um so höher liegen, je kathodischer das Potential ist, so erhält man Kurven, die man als „Isodensen“ bezeichnen kann, insofern sie sich auf eine gleiche Stromdichte beziehen. Es kann nun die Isodense für ein gegebenes Kathodenmaterial für die Lösung des Nitrats höher oder tiefer liegen, als die für die des Nitrit oder auch mit ihr zusammenfallen. Diese drei Fälle sind in den Fig. 143 bis 145 dargestellt.

Verhält sich ein Metall nach Fig. 143, so wird Nitrat leichter reduziert als Nitrit. Bei

der Elektrolyse einer Natriumnitratlösung an solchen Kathoden wird das Kathodenpotential unter demjenigen liegen, bei welchem eine äquimolekulare Nitritlösung im gleichen Umfange reduziert wird. Das Potential wird zwar im Laufe der Elektrolyse nach und nach ansteigen, weil Nitrat durch Reduktion verschwindet, wird aber, vorausgesetzt, dass die beiden Kurven weit genug voneinander liegen, zu Werten, bei welchen eine erhebliche Reduktion des Nitrats stattfindet, erst kommen, wenn schon der grösste Teil des Nitrats zu Nitrit reduziert ist. Es kommt hierbei gar nicht auf die absolute, sondern

Fig. 143.

Fig. 145.

Fig. 144.

lediglich auf die relative Lage der Isodensen an, und ein gegebenes Metall wird sich um so besser als Kathode für die elektrolytische Nitritdarstellung eignen, je höher die Nitritisodense über der Nitratisodense liegt.

Liegen die Isodensen wie in Fig. 144, so wird Nitrit leichter reduziert als Nitrat. Bei der Elektrolyse des letzteren liegt also das Kathodenpotential höher als das, bei welchem Nitrit in äquimolekularer Konzentration im gleichen Umfange reduziert wird. Je weiter die Isodensen auseinander liegen, um so weniger Nitrit wird hier bei der Reduktion auftreten können, da um so kleinere Mengen des letzteren schon der Reduktion zu Ammoniak anheimfallen.

Verhält sich ein Metall nach Fig. 145, so werden Nitrat und Nitrit gleich leicht reduziert, und eine solche Kathode nimmt bezüglich der Nitritdarstellung eine Mittelstellung zwischen den beiden eben besprochenen Fällen ein.

Die früheren Versuche hatten ergeben, dass sich das glatte Platin nach Fig. 144, das glatte Kupfer nach Fig. 145, das schwammige Kupfer nach Fig. 143 verhielt, und dementsprechend konnte am schwammigen Kupfer Nitrat zu Nitrit

¹⁾ E. Müller und J. Weber, Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 955 (1903); J. Weber, Inaug.-Diss., Zürich 1903 (Steinkopf und Springer, Dresden); E. Müller und F. Spitzer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 38, 1190 (1905).

im weitesten Umfange reduziert werden, ohne dass nennenswerte Mengen von Ammoniak auftraten, während dies am glatten Kupfer, bezw. Platin nur bis zu geringen Nitritmengen der Fall war.

Freilich gelang dies nur unter gewissen Bedingungen. Während nämlich a priori zu erwarten wäre, dass eine Isodense parallel zur Abscissenachse verläuft, solange die Konzentration des Depolarisators konstant bleibt, stellte es sich heraus, dass, besonders an schwammigen Metallen, mit der Zeit ein verschieden starkes Ansteigen der Nitrat- und Nitritisodensen eintrat, derart, dass ihre gegenseitige Lage aus der von Fig. 143 in die der Fig. 144 überging. Diese Änderung konnte nicht ausschliesslich durch die Konzentrationsverminderung des Depolarisators hervorgerufen sein, sondern beruhte vermutlich auf einer Ausglättung der Kathode oder einem Dichterwerden des Metallschwammes. In Übereinstimmung mit dieser Anschauung gingen die Isodensen sofort wieder in ihre ursprüngliche gegenseitige Lage zurück, sobald durch vorübergehende anodische Polarisation die Oberfläche aufgeraut worden war.

Wir haben neuerdings diesem Ausglätten der Oberfläche dadurch vorzubeugen gesucht, dass wir dem Elektrolyten ein Kupfersalz zusetzten, wobei sich dann das Metall während der Nitratreduktion im ganzen Verlaufe der Elektrolyse auf der Kathode niederschlug und so deren schwammige Oberfläche fortgesetzt regenerierte.

Die auf diese Weise erzielten günstigen Resultate sind an anderem Orte¹⁾ mitgeteilt, und es soll hier nur gezeigt werden, dass ein solcher Kupferzusatz die Isodensen in die gleiche Lage bringt, wie ein Ueberzug der Kathode mit Kupferschwamm. Unsere Versuche erstreckten sich weiterhin auf das Verhalten von Silber und Gold als Kathodenmaterial bei der Nitratreduktion. Während sich ergab, dass Gold, einerlei ob glatt oder schwammförmig, ein für die Nitrit-erzeugung ungünstiges Material ist, zeigte sich das schwammige Silber noch bei weitem vorteilhafter für die Nitritdarstellung als das schwammige Kupfer; es ist das geeignetste Kathodenmaterial, das wir gefunden haben.

Der nun folgenden Mitteilung unserer Resultate sei eine kurze Beschreibung der Apparatur vorausgeschickt. Als Elektrolysiergefäss diente ein parallelepipedischer Glastrog, an dessen Schmalseiten Kathode und Anode angelegt waren; beide Elektroden waren Platinbleche, die Kathode nach Bedarf mit anderen

Metallen elektrolytisch überzogen. Vor der Erzeugung des Metallschwammes wurde die Kathode zuerst mit dem betreffenden Metalle glatt überzogen und darauf erst der Metallschwamm niedergeschlagen. Zur Erzeugung des Kupfer-, bezw. Silberschwammes dienten alkalische Nitratlösungen, denen eine ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat, bezw. Silbernitrat zugesetzt worden war. Das Schwammgold wurde durch Elektrolyse einer 2 n. NaOH erzeugt, der auf 100 ccm 5 ccm einer einprozentigen Chlorgoldlösung zugefügt waren.

Bei einigen Versuchen wurde die Schwamm-erzeugung erst während der Messungen durchgeführt. Um durch den dabei nötigen Zusatz der Metallsalzlösungen die Konzentration des Elektrolyten in Bezug auf Alkali und Nitrat, bezw. Nitrit nicht zu ändern, enthielten die im Laufe der Elektrolyse zuzusetzenden Lösungen Alkali, sowie Nitrat, bezw. Nitrit, in der gleichen Konzentration wie die Hauptmasse des Elektrolyten und ausserdem die Metallsalze als Ammoniakkomplexe. Der Zusatz von Ammoniak allein änderte das Kathodenpotential in keinem Falle merklich. Die Beobachtungselektrode (d. i. die Kathode) war auf ihrer der Gefässwand zugekehrten Rückseite mit Zaponlack überzogen; sie wurde an die Gefässwand gepresst durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, dessen horizontales, zu einer Kapillare ausgezogenes Ende ihrer Vorderseite direkt anlag, während in den weiteren Teil des Röhrchens der zur Dezinormalelektrode führende Heber tauchte. Als Rührer diente ein zickzackförmiger Glasstab; ein Diaphragma wurde nicht verwendet. Die Stromstärke wurde während eines jeden Versuches konstant gehalten und in bestimmten Zeitabständen die Potentialdifferenz Kathode-Dezinormalelektrode (Hg , HgCl , n. 10 KCl) durch Kompensation nach Poggendorf mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Das Quecksilber der Normalelektrode war stets der positive Pol dieser Kombination. Die so gemessenen Werte finden sich bei den einzelnen Versuchen unter π angegeben; unter der Ueberschrift t ist die Zeit in Minuten verzeichnet.

1. Elektrolyse von Nitrat und Nitrit an Platin. Einfluss von Kupfersalz.

Es wurde das Kathodenpotential bei konstant gehaltener Stromstärke zunächst an glattem Platin eine Zeit lang beobachtet, danach steigende Cu -Salzmengen hinzugefügt und jedesmal unter Einstellung der ursprünglichen Stromstärke weiter beobachtet.

Kathode: Platin. Wirksame Oberfläche: 16,5 qcm. $J = 0,1$ Amp. $D_K = 0,006$ Amp/qcm. Temperatur: 17° C.

¹⁾ Erich Müller und Fritz Spitzer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 38, 1190 (1905).

Versuch 1.

Nitratlösung 150 ccm.

Konz.: 2,25 Mol NaNO_3 ,
0,1 Mol NaOH .

t	π	Zusatz
1	1,383	
2	1,421	
3	1,436	
4	1,449	
6	1,459	
10	1,481	
15	1,483	
30	1,498	
50	1,510	
60	1,514	
2	1,076	20 mg Cu
4	1,138	
12	1,352	
20	1,380	
40	1,370	
2	0,935	20 mg Cu
5	0,924	
11	0,912	
2	0,896	20 mg Cu
5	0,890	
11	0,890	
1	0,846	140 mg Cu
2	0,840	
20	0,846	
1	0,890	10 mg Pb
2	0,920	
8	0,916	
20	0,968	
30	1,016	
60	1,016	
1	1,016	10 mg Pb
8	1,016	

Versuch 2.

Nitritlösung 150 ccm.

Konz.: 2,25 Mol NaNO_2 ,
0,1 Mol NaOH .

t	π	Zusatz
1	1,310	
15	1,314	
21	1,320	
2	1,24	20 mg Cu
4	1,20	
10	1,16	
15	1,16	
2	1,14	20 mg Cu
10	1,128	
1	1,108	60 mg Cu
5	1,094	
20	1,076	
1	1,058	100 mg Cu
5	1,048	(Gegen Rührung empfindlich)
20	1,040	
2	1,042	10 mg Pb
4	1,06	
10	1,06	
2	1,06	10 mg Pb
10	1,06	

während das Potential in Nitritlösung ungefähr das gleiche ist.

Versuch 3.

(Webers Versuch 37.)

Nitratlösung.

Konz.: 2,27 Mol NaNO_3 ,
0,1 Mol NaOH .

t	π
1	0,90
6	0,92
9	0,94
39	0,96
168	1,06

Versuch 4.

(Webers Versuch 38.)

Nitritlösung.

Konz.: 2,32 Mol NaNO_2 ,
0,1 Mol NaOH .

t	π
2	1,06
9	1,08
21	1,09
84	1,13
159	1,16

2. Elektrolyse an Silberkathoden.

A) Elektrolyse an Platin, während derselben Zusatz von Silbersalz.

Es wurde hierbei ganz so wie oben bei Versuch 1 und 2 verfahren, also zunächst am glatten Platin elektrolysiert, dessen Kathodenpotential eine Zeit lang beobachtet und dann Zusätze von Ag-Salzlösungen gemacht.

Kathode: Platin. Wirksame Oberfläche: 16,5 qcm. $J = 0,1$ Amp. $D_K = 0,006$ Amp/qcm. Temperatur 15°C .

Versuch 5.

Nitratlösung 150 ccm.

Konz.: 2,25 Mol NaNO_3 ,
0,1 Mol NaOH .

t	π	Zusatz
1	1,37	
10	1,48	
20	1,518	
25	1,524	
1	1,42	5 mg Ag
6	1,36	
8	1,344	
10	1,35	
20	1,33	
25	1,32	
30	1,32	
40	1,32	
1	1,035	15 mg Ag
3	1,00	
5	1,00	
1	0,98	20 mg Ag
5	0,93	
10	0,93	
1	0,93	20 mg Ag
7	0,904	
10	0,900	

Versuch 6.

Nitritlösung.

Konz.: 2,25 Mol NaNO_2 ,
0,1 Mol NaOH .

t	π	Zusatz
1/2	1,304	
2	1,30	
8	1,302	
1	1,31	5 mg Ag
3	1,30	
10	1,30	
2	1,294	15 mg Ag
4	1,29	
6	1,282	
8	1,28	
25	1,28	

Die Zugabe des Bleisalzes (alkalische Bleioxydlösung) erfolgte, weil wir früher eine ungünstige Wirkung kleiner Bleimengen auf die Nitritausbeute an Kupferschwammkathoden bemerkt hatten. In Uebereinstimmung damit zeigen die Potentialmessungen, dass die Nitratkurve erhöht, also die Nitratreduktion erschwert wird, während die Nitritkurve nahezu unverändert bleibt.

Zum Vergleich mit diesen Versuchen bei Zusatz von Kupfersalz seien die folgenden, der Arbeit von Weber¹⁾ entnommenen Versuche an schwammigen Kupferkathoden angeführt, die bei gleicher Konzentration und Stromdichte, aber tieferer Temperatur durchgeführt sind. $D_K = 0,0061$ Amp/qcm. Temperatur: 0 bis 3°C .

Der Vergleich lehrt, dass man durch Kupfersalzzusatz das Kathodenpotential in Nitratlösung etwas mehr herabdrücken kann, als durch Verwendung schwammiger Kupferkathoden,

B) Elektrolyse an glatter Silberkathode.

(Mit glattem Silber elektrolytisch überzogenes Platinblech.) Wirksame Oberfläche: 16,5 qcm. $J = 0,1$ Amp. $D_K = 0,006$ Amp/qcm. Temperatur: 15°C .

1) Dissertation, S. 46.

Versuch 7.

Nitratlösung 150 ccm.

Konzentration: 2,25 Mol NaNO_3 , 0,1 Mol NaOH .

t	π	Zusatz	Bemerkungen
1	1,24		{ Schwankungen im Potential H_2 -Entwicklung. Schwankungen hören auf.
3	1,34		
8	1,41		
15	1,48		
30	1,52		
60	1,54		

1	1,022	20 mg Ag	Elektrode schwarz.
5	0,97		
10	0,94		
15	0,94		
20	0,935		
30	0,932		
40	0,932		

Versuch 8.

Nitritlösung.

Konzentration: 2,25 Mol NaNO_2 , 0,1 Mol NaOH .

t	π	Zusatz	Bemerkungen
1/2	1,48		Starke H_2 -Entwicklung.
10	1,40		
20	1,41		
40	1,43		
50	1,435		
60	1,435		

1	1,35	20 mg Ag	
5	1,27		
10	1,25		
20	1,23		
30	1,20		
40	1,20		

C) Elektrolyse an schwammiger Silberkathode ohne Silbersalzzusatz im Elektrolyten.

a) Wenig schwammig.

Versuch 9.

Nitratlösung.

Konzentration: 2,25 Mol NaNO_3 , 0,1 Mol NaOH . $DK = 0,006 \text{ Amp/qcm.}$ Temperatur 15° .

t	π	Bemerkungen
1	1,03	—
2	1,07	—
5	1,13	—
10	1,29	{ Starke Schwankungen innerhalb 0,2 Volt.

b) Stärker schwammig.

Versuch 10.

Nitratlösung.

Konzentration: 2,25 Mol NaNO_3 , 0,1 Mol NaOH .

t	π	Bemerkungen
2	0,83	{ Rührung im Gang.
4	0,85	
10	0,86	
20	0,885	
50	0,94	
60	0,96	{ Rührung abgestellt.
360	1,06	
840	1,36	
900	1,14	Rührung im Gang.

Schwankungen am Voltmeter. Die Gesamtspannung steigt langsam von etwa 2,9 bis 2,95 Volt, dann plötzlich auf 3,1 Volt, wo sie etwa 4 Sekunden konstant bleibt, um dann wieder auf 2,9 Volt zu sinken. Schwankungen im Kathodenpotential liessen sich zwischen 1,14 und 1,26 Volt messen.

Die Kathode wurde 20 Sekunden anodisch polarisiert, danach:

t	π
1	0,84
3	0,86
8	0,88
15	0,90
30	0,93

Versuch 11.

Nitritlösung.

Konzentration: 2,25 Mol NaNO_2 , 0,1 Mol NaOH .

t	π
1	1,40
15	1,44
37	1,42
60	1,42

Es wurde nun $1/6$ des Elektrolyten herauspipettiert und durch eine äquimolekulare gleichalkalische Lösung von Natriumnitrat ersetzt.

t	π
1	1,02
2	1,04
10	1,12

D) Konzentriertere Lösungen, höhere Alkalität. Schwammsilberkathoden.

Versuch 12.

Versuch 13.

Nitratlösung.

Konzentration: 5,64 Mol NaNO_3 , 1,50 Mol NaOH . $DK = 0,005 \text{ Amp/qcm.}$ $DK = 0,1 \text{ Amp/qcm.}$

t	π	t	π
1	0,86	1	0,97
10	0,88	5	0,98
20	0,88	15	1,006
30	0,90	20	1,02
		25	1,06
		124	1,33

Versuch 14.

Versuch 15.

Nitritlösung.

Konzentration: 5,64 Mol NaNO_2 , 1,50 Mol NaOH . $DK = 0,006 \text{ Amp/qcm.}$ $DK = 0,1 \text{ Amp/qcm.}$

t	π	t	π	Bemerkungen
1	1,45	1	1,515	{ H_2 -Entwicklung
15	1,44	15	1,505	
20	1,425	36	1,485	
30	1,41			—

E) Elektrolyse an Schwammsilberkathoden bei höherer Temperatur (50° C.).

Versuch 16.

Versuch 17.

Nitratlösung.

Konzentration: 5,64 Mol NaNO_3 , 1,5 Mol NaOH .
 $DK = 0,005 \text{ Amp/qcm.}$

t	π
1	0,92
3	0,94
10	1,02
13	1,04
20	1,11
30	1,155
20 Sekunden anodisch polarisiert.	
3	1,045
6	1,100
20	1,175
30	1,30

$DK = 0,1 \text{ Amp/qcm.}$

t	π
1	1,36
3	1,42
10	1,45
20	1,45
30	1,46
45 mg Ag zugesetzt.	
1	1,34
3	1,315
10	1,295

Versuch 18.

Nitritlösung.

Konzentration: 5,64 Mol NaNO_3 , 1,5 Mol NaOH .
 $DK = 0,006 \text{ Amp/qcm.}$

t	π		t	π
1	1,32	20 Sekunden anodisch polarisiert.		
3	1,30			
10	1,31			
20	1,305			
30	1,300			
			3	1,26
			10	1,30

Das Verhalten des Silbers als Kathode bei der Elektrolyse von Nitrat- und Nitritlösungen ist im grossen und ganzen dem des Kupfers ähnlich. Es zeigen sich jedoch einige interessante Unterschiede. Einen übersichtlichen Vergleich beider Metalle bringen die folgenden graphischen Darstellungen (Fig. 146 u. 147).

In ihnen sind die unter ganz gleichen Bedingungen erhaltenen Isodensen des glatten und schwammigen Kupfers einerseits, des glatten und schwammigen Silbers andererseits nebeneinander gestellt. Die auf das schwammige Metall bezüglichen Kurven sind stark, die auf das glatte bezüglichen schwach ausgezogen. Die Kurven der Fig. 146 sind der Arbeit von Weber entnommen, diejenigen von Fig. 147 entsprechen den Resultaten der Versuche 7, 8, 10 und 11.

In der Nitratlösung zeigen die beiden Metalle im glatten Zustande nahezu das gleiche Verhalten; in der Nitritlösung unterscheiden sie sich dadurch, dass die Silberkurve von Anfang an nahezu parallel zur Abscissenachse verläuft, während die Kupferkurve erst eine Periode des Anstiegs durchmacht. Immerhin kommen beide Nitritkurven schliesslich in die gleichartige Lage gegenüber den Nitratkurven, welche in beiden Fällen kathodischer als die Nitritkurven werden.

Die relative Lage der beiden Kurven verschiebt sich bei beiden Metallen, sobald sie eine

schwammige Oberfläche erhalten, gleichartig in der Weise, dass nun die Nitritkurve kathodischer ist als die Nitratkurve. Eines fällt aber sofort ins Auge: die sehr verschiedene Distanz der

Fig. 146.

Fig. 147.

beiden Kurven, die beim Silber eine viel beträchtlichere ist, als beim Kupfer. Diese Verschiedenheit kommt dadurch zu stande, dass die Isodensen der glatten Metalle in Nitratlösung durch das Schwammigwerden der Oberfläche bei

Tabelle 1.

Versuchsnummer	Kathodenmaterial und Zusatz zur Lösung	Klemmenspannung Volt	Der Elektrolyt enthielt				Nitrit gebildet g	Cu im Coulometer g	Stromausbeute Prozent
			Vor der Elektrolyse in 100 ccm		Nach der Elektrolyse in 100 ccm				
			Na NO ₃ g	Na NO ₂ g	Na NO ₃ g	Na NO ₃ g			
19	Glattes Silber, 60 mg Ag im Elektrolyten.	2,1	18,5	22,15	14,6	25,3	3,98	3,814	96,0
20	Desgl.	2,2	6,3	35,96	< 4,1	37,7	2,20	3,838	48,5
21	Silber mit schwach schwammiger Oberfläche.	2,4	6,3	35,96	< 5,1	36,92	1,20	3,775	29,3
22	Glattes Kupfer mit 30 mg Cu in Lösung.	2,2	6,3	35,96	—	35,72	-0,30	3,83	negativ

beiden Metallen fast um den gleichen Betrag (etwa 0,5 Volt) weniger kathodisch werden, während die Nitritisodensen durch die gleiche Oberflächenänderung sehr verschieden beeinflusst werden. Während beim Kupfer die Isodense — wie die des Nitrats, wenn auch in geringerem Maasse — weniger kathodisch wird, ist die beim Silber gegen derartige Oberflächenänderungen fast unempfindlich. Nach den eingangs gepflogenen allgemeinen Betrachtungen über die aus der gegenseitigen Lage der Nitrat- und Nitritisodensen für Nitrat- und Nitritelektrolyse zu ziehenden Folgerungen muss das schwammige Silber ein weit günstigeres Kathodenmaterial für die Nitritdarstellung sein, als das schwammige Kupfer. Eine gegebene Menge Nitrat muss sich an Schwammsilberkathoden viel weiter gehend in Nitrit umwandeln lassen, ehe eine erhebliche Bildung von Ammoniak eintritt.

Dieser aus den Potentialmessungen gezogene Schluss wurde durch die nachfolgend beschriebenen Versuche vollauf bestätigt. 125 ccm einer 1,5 normalalkalischen Lösung, welche Nitrat und Nitrit in bekannten Mengen gleichzeitig enthielt, wurden 3 Stunden lang mit 1 Amp. bei 15° elektrolysiert. Die Kathode mit einer beiderseitigen Oberfläche von 45 qcm — die Stromdichte beträgt somit 0,022 Amp/qcm — hing zwischen zwei 20 qcm grossen Anoden aus Eisenblech. Wir wählten eine so stark alkalische Lösung, weil besondere Versuche uns gezeigt hatten¹⁾, dass diese Alkalität eben genüge, um eine erhebliche Oxydation des Nitrats an Eisenanoden zu verhindern. Dadurch wurden wir in den Stand gesetzt, ohne Diaphragma zu arbeiten. Der Elektrolyt wurde nicht gerührt. Die Strommenge wurde durch ein Kupfercoulometer bestimmt. Der Gehalt der Lösung an Nitrit wurde vor und nach dem Versuch durch Titration mit Permanganat festgelegt. Nitratbestimmungen wurden bei diesen Versuchen nicht ausgeführt;

die Menge Nitrat vor der Elektrolyse, die in der Tabelle angegeben ist, ist die eingewogene; die Angaben über die Nitratmengen nach der Elektrolyse sind die aus der Nitritzunahme berechneten Höchstwerte. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Man sieht, dass trotz des hohen Gehaltes an Nitrit in Versuch 19 der Strom dieses nahezu intakt lässt und sich fast ausschliesslich mit der Reduktion des gleichzeitig vorhandenen Nitrats zu neuem Nitrit abgibt. Selbst in Versuch 20, wo nur noch sehr wenig Nitrat zugegen ist, wird noch ungefähr die Hälfte des Stromes zur Nitritbildung verwertet. Mit Versuch 20 ist der mit Kupferkathode angestellte Versuch 22 direkt vergleichbar. Am Kupfer wird unter den ganz gleichen Verhältnissen kein Nitrit neu gebildet, sondern vorhandenes zu Ammoniak reduziert. Ein Vergleich der beiden Versuche 20 und 22 zeigt also das wesentlich günstigere Verhalten von Silberkathoden gegenüber Kupferkathoden sehr deutlich.

Bei den eben besprochenen drei Versuchen bildete sich der Metallschwamm auf der Kathode während der Elektrolyse aus dem in der Lösung befindlichen Komplexsalz. An vorher hergestellten Schwammsilberkathoden liegen, wie Versuch 21 zeigt, die Verhältnisse etwas ungünstiger. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass bessere Resultate zu erzielen sind, wenn man wirksamere Silberschwammelektroden herstellt. Auf diesen Punkt hat man zwecks weiterer Ausbildung des Verfahrens der elektrolytischen Nitritdarstellung aus wässrigen Nitratlösungen sein Augenmerk zu richten, denn die Elektrolyse bei Gegenwart von Silbersalz im Elektrolyten erscheint aus mehrfachen Gründen praktisch nicht durchführbar. Einmal scheidet sich ja das Silber beständig auf der Kathode aus und müsste ergänzt werden; ferner fällt der dort entstehende Schlamm nach und nach ab, und schliesslich färbt sich die Lösung

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 38, 779 (1905).

braun zufolge einer Veränderung, welche das gelöste Silbersalz an der Anode erfährt.

Es könnte die Frage aufgeworfen werden, warum man eine so weitgehende Umwandlung des Nitrats in Nitrit erstrebt, was naturgemäss die Gefahr einer verminderten Stromausbeute mit sich bringt. Der Grund ist der, dass die Gewinnung des Nitrits durch Auskristallisieren nur dann möglich ist, wenn das Verhältnis Nitrat | Nitrit einen gewissen (kleinen) Wert nicht überschreitet; die Nitritdarstellung wird infolgedessen praktisch erst durchführbar, wenn bei einem möglichst kleinen solchen Verhältnis noch hinreichend hohe Stromausbeuten zu verzeichnen sind.

Wie die Versuche 16 bis 18 ergeben, bringt Erhöhung der Temperatur die Nitrat- und Nitrit-Isodensen an Schwammsilberkathoden näher aneinander, woraus zu schliessen ist, dass hohe Temperatur der Nitriterzeugung nicht günstig ist. Vor allen Dingen ist es die Nitratkurve, die zu kathodischeren Werten als in der Kälte ansteigt, und wir glauben nicht fehlzugehen, wenn wir dieses einer raschen Ausglättung des Metallschwammes bei höherer Temperatur zuschreiben.

Auf die interessante Erscheinung der Potentialschwankungen an Silberkathoden, die sich bei Versuch 7 und 9 vermerkt finden, sei schliesslich noch hingewiesen. In sauren Nitratlösungen sind derartige Schwankungen am Kupfer gelegentlich der elektrolytischen Kupferabscheidung aus salpetersaurer Lösung beobachtet worden¹⁾. In alkalischen Lösungen wurden sie von Weber am Kupfer nicht beobachtet; sie scheinen hier nur am Silber aufzutreten, und zwar sieht es so aus, als ob dazu ein bestimmtes Potential erreicht sein müsse. Da wir die Erscheinung nicht näher verfolgt haben, so wollen wir auch mit Vermutungen über ihre Ursache hier zurückhalten.

1) F. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 8, 500 (1902).

3. Versuche mit glatten und mit schwammigen Goldelektroden.

Glattes Gold.

Versuch 23.

$DK = 0,006 \text{ Amp/qcm.}$ Temperatur 15° .

Nitratlösung.

Konz.: $2,25 \text{ Mol NaNO}_3$,
 $0,1 \text{ Mol NaOH.}$

t	π	Bemerkungen
1	1,40	Rührung ohne Einfluss, keine Schwankungen.
2	1,44	
3	1,48	
6	1,53	
20	1,55	
30	1,55	
40	1,55	
40	1,55	

Versuch 24.

Nitritlösung.

Konz.: $2,25 \text{ Mol NaNO}_2$,
 $0,1 \text{ Mol NaOH.}$

t	π
1	1,43
6	1,45
10	1,47
15	1,49
20	1,505
25	1,51
40	1,51

Schwammiges Gold.

Versuch 25.

Nitratlösung.

Konz.: $2,25 \text{ Mol NaNO}_3$,
 $0,1 \text{ Mol NaOH.}$

t	π
1	1,33
3	1,345
6	1,36
10	1,365
15	1,38
20	1,386
30	1,390
45	1,40
50	1,404
55	1,406
120	1,406

Versuch 26.

Nitritlösung.

Konz.: $2,25 \text{ Mol NaNO}_2$,
 $0,1 \text{ Mol NaOH.}$

t	π
1	1,34
5	1,335
10	1,33
15	1,33
23	1,345
28	1,347
33	1,40
38	1,45

Diese Versuche zeigen, dass Gold als Kathodenmaterial zur Nitritdarstellung nicht geeignet ist.

Braunschweig, Juni 1905.

(Eingegangen: 4. Juli.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

EISEN.

Elektrischer Eisen- und Stahlofen von Galbraith und Stuart. Die Galbraith Iron and Steel Company, Ltd. in Auckland, Neu-Seeland, stellte am 19. Juli d. J. einen Schmelzversuch mit ihrem Eisenofen in Gegenwart von Sachverständigen und Vertretern der Presse an. Der zeitweilige Sitz der Gesellschaft in London ist Cannon Street Hotel, London, E. C.; der Versuchsofen befand sich in der Fabrik der Brush Electric Co. in Loughborough, Leicestershire. Ähnlich wie Ruthenburg, zielen Shirreff Galbraith und William Stuart,

beide aus Neu-Seeland, auf Verschmelzen oder Agglomerieren des magnetischen Eisensandes hin, welcher die Ufer der grossen Bucht von Taranaki, nicht weit von dem erloschenen Vulkan Mont Egmont, meilenweit in fussdicken Schichten bedeckt. Magnetit (Fe_3O_4) und der sehr stark titanhaltige Menachanit oder Ilmenit (Eisen und Titanoxyd) sind bekanntlich sehr schwer im Hochofen zu behandeln. Das Erz ist entweder so kompakt, dass es sich nur mit Mühe reduzieren lässt, oder so feinkörnig, dass es durch den Ofen durchsickert. Versuche, solche Erze