ÜBER „NITROGURETE“.

Von Dr. *Heinr. Pauli*.

Unter obigem Titel beschrieb W. R. Grove im Philosophical Magazine des Jahres 1841*) eine Reihe von merkwürdigen Metall-Stickstoffverbindungen, die er auf elektrolytischem Wege erhalten haben wollte.

Zur Darstellung derselben ging er von dem Gedanken aus, als positiven Pol in wässrigem Ammonsalz ein vom Anion des Elektrolyts zu lösendes, leicht reduzierbares Metall zu verwenden, dessen Lösung keinen sekundären chemischen Fällungsvorgängen unterworfen ist. Die Metallionen sollten dann, zugleich mit Ammoniak und Wasserstoff an der Kathode auftretend, durch ihr im Entstehungszustand vergrössertes Reaktionsmoment in synthetischem Sinne aufeinander einwirken.

Da Blei, Eisen, Platin und Zinn infolge ihres Verhaltens zum Elektrolyten wenig Aussicht auf das Gelingen solcher Verbindungen versprochen, versuchte Grove die Herstellung anderer mit Hilfe von Zink, Kadmium und Kupfer.

Nach oben zitiertem Bericht erhielt er die Niederschläge aus einer konzentrierten Salmiaklösung mittels einer Stromquelle von 6 Zellen der nach ihm benannten eigenen Konstruktion (Zink in Salzsäure, Platin in Salpetersäure). Als Anoden dienten die resp. Metalle, als Kathoden ein Platindraht. Die Maasse seiner Vorrichtungen, sowie die Stromstärken sind nicht angegeben, so dass die Feststellung der bei seinen Versuchen herrschenden Stromdichten nicht möglich ist. Dieselben waren jedoch, dem gegebenen Anhalt entsprechend, ohne Zweifel beträchtlich hoch.

Die Resultate der Groveschen Untersuchungen — die Werte als Mittel aus je 4 Beobachtungen — sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

5 Grain = 0,324 g der Substanz gaben, im Eudiometer untersucht:

Beim	Stickstoff	Wasserstoff	spez. Gew.
Zink	0,73	$\frac{1}{3} - \frac{1}{4}$ Volum	4,6
Kadmium	0,207	—	4,8
Kupfer	0,107	—	5,9

Grove spricht die erhaltene Zinkverbindung als Zink-Ammonium (analog dem Ammoniumamalgam)

oder als Stickstoffzink, das durch Wasserstoff aufgetrieben ist, an; letztere Auffassung hält auch Wiedemann*) für wahrscheinlicher.

Die Mitteilungen Groves über „Nitrogurete“ sind in Zeitschriften und Lexica der deutschen und ausländischen Litteratur unangefochten übergegangen.***) Erst in neuester Zeit wurde von Aslanoglou***) eine Prüfung der nach Angaben Groves hergestellten Kupfer-Verbindung ausgeführt, die von einem ganz anderen Resultate begleitet war (siehe weiter unten).

Einer geschätzten Anregung von Herrn Professor Landolt-Berlin folgend, hat Verfasser die in Frage stehenden Versuche wiederholt; nach Ausweis der Ergebnisse sind die Groveschen Behauptungen nicht zutreffend.

Der Gang der Untersuchung war wie folgt:

Zur Herstellung der Zinkverbindung wurden zunächst einige Platten aus chemisch reinem Zink, die zu Anoden dienen sollten, nach dem Verfahren von Lindemann†) aus einem eisen- und manganhaltigen Vitriol hergestellt. — Die Kathoden bestanden aus Platin, als Gefäss diente ein Akkumulatoren-Trog mit konzentrierter Salmiaklösung, die noch Stücke von überschüssigem Salz enthielt, gefüllt, als Stromquelle einige Speicherzellen, zum Variieren der Intensität ein Manganinwiderstand nach Fleming.

In Vorversuchen, die mit sehr grosser Kathodenstromdichte ausgeführt wurden, war der angestrebte Nachweis von Stickstoff im Niederschlag mittels Kalischmelze, Glühen mit Natronkalk und die versuchte Überführung in Cyanmetall erfolglos geblieben.

Das schwammige, zinkgraue Produkt liess sich pressen, wobei Oxydation manchmal so rasch und unter derartiger Wärmeentbindung eintrat, dass das zum Trocknen dienende Filterpapier verkohlte; es wurde durch Druck hart und metallklingend und leitete Wärme und Elektrizität. In Säuren löste es sich unter Wasserstoffentwicklung wie gewöhnliches Zink rasch auf; bei Luftzutritt verbrannte es zu Oxyd.

*) Lehre v. d. Elektrizität Bd. II S. 514.

**) Poggendorfs Annalen 54 S. 101—112 1841; Gmelin-Kraut (1875) Bd. III; J. E. Thorpe, Inorg. Chem. II, 181; Watts Dictionary II, 67.

***) Ch. N. 64, 313 1891.

†) Siehe Schnabel, Hüttenkunde II und Borchers Elektrometallurgie.

*) Phil. Mag. 18 pag. 548 u. 549; ibid. 19 pag. 97—104.

Nachdem dieses Verhalten der Vermutung Raum gegeben, dass das vermeintliche Nitrid aus metallischem Zink bestehe, wurde diese Ansicht durch nachstehend angeführte Versuche bestätigt.

Da — besonders bei höheren Dichten — die Niederschläge an einzelnen Stellen der Kathode knospig wuchsen und diese sich infolge der höheren Strombelastung schneller vergrößerten, wie die Umgebung, von der sie sich dann durch das spezifische Gewicht unterschieden, so wurde in derartigen Fällen der gesamte Niederschlag im Nöbelschen Schlammapparat behandelt und die gesammelten Sedimente einzeln für sich untersucht.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts und zur Analyse wurde der genügend gewaschene Niederschlag zwischen Glasplatten, dann zwischen Filterpapier abgepresst, mit einem Platinspatel grob zerstoßen, mit Alkohol gewaschen und zwischen Uhrgläsern erwärmt, bis kein Beschlag mehr erfolgte. Die Substanz wurde nach dem Verdampfen der salpetersauren Lösung gegläut und das Zink als Oxyd gewogen.

In nachstehender Tabelle sind die gefundenen Werte verzeichnet.

$D_{k100} =$	Habitus der Substanz	spez. Gew. Corr.	Substanz zur Analyse	
			Ein- wage	Zn gefunden
1,5	Graue Nadeln, Facetten	6,518	0,5832	0,5821
2,1	Desgl.	6,52	0,1477	0,1474
2,8	Desgl.	6,112 5,81 5,4	0,0941	0,0939
3,64	Desgl.	5,3 5,09	0,2346	0,2342
5,09	Dendriten, zum Teil Warzen	5,1	0,1892	0,1887
8,195	Feinporiger, warziger Schwamm	4,2 3,5	0,2018	0,2012
10,19	Desgl.	4,1	0,1975	0,1969
15,38	Traubige, aufgeschwemmte Masse	4,55	0,1570	0,1565
20,384	Vollkommener, grossblasiger Schwamm	5,4	0,2734	0,2728
29,12	Knospiger Schwamm, von hellerer Farbe, wie die vorigen	6,627 5,1	0,1873	0,1868

In obiger Zusammenstellung lässt sich eine Abnahme des spez. Gewichts mit steigender Stromdichte konstatieren, eine Erscheinung, die ihren Höhepunkt bei $D_{k100} = 8-10$ Amp. erreichte.

Bei Dichten über 10 Amp. nahm das spez. Gewicht wieder zu. Dieses Verhalten erklärt sich aus der Beschaffenheit des Zinkniederschlags, der bei jenen Dichten derart porös und von Kapillaren und Kanälen, die mit Gas angefüllt sind, durchsetzt erscheint, dass er oft nach dem Ablösen auf der Flüssigkeit schwimmt. Das okkludierte Gas ist nur zum Teil durch Vakuum (70 cm Quecksilber) zu entfernen, wie vergleichende Gewichtsbestimmungen auswiesen.

Die Abnahme der Genauigkeit in der Übereinstimmung der Werte von Einwage und gefundenem (aus ZnO) metallischem Zink mit zunehmender Stromdichte ist wohl der Schwierigkeit zuzuschreiben, oben charakterisierten Niederschlag frei von Oxyd zu halten.

Die entsprechenden Versuche mit Kupfer als Anode wurden nur im Interesse der physikalischen Beschaffenheit der an der Kathode auftretenden Produkte ausgeführt, da eine chemische Untersuchung derselben von Aslanoglou vorliegt.*)

Die Kupferniederschläge wiesen ein schroff geschichtetes Aussehen auf. Dunkelbraune schwammige Lagen wechselten mit hell gefärbten ab. — Bei geringen Dichten zeigt das Ganze ein helleres Rot. Bei Fortsetzung der Elektrolyse wird die Flüssigkeit tiefblau. — Das spezifische Gewicht der untersuchten Kupferniederschläge bewegte sich zwischen 5 · 5 und 6 · 1.

Nach den Analysen von Aslanoglou besteht das vermeintliche Kupfernitröret aus Kupferoxydul und Kupfer; derselbe führte das metallische Kupfer der Substanz durch Behandeln mit neutralem Silbernitrat in salpetersaures Salz über, ermittelte das ausgeschiedene Äquivalent Silber als Chlorsilber und bestimmte aus dem Filtrat das Kupferoxydul.

Grove hatte einen dem vorigen entsprechenden Versuch mit Silber als Anode angestellt. Um das Auftreten von Trichlorstickstoff zu vermeiden, nahm er Ammonnitrat als primären Elektrolyt. — Das „Gefahrvolle“ des erhaltenen Produkts hielt ihn jedoch davon ab, denselben zu sammeln.

Der gefürchtete Körper hat sich als höchst harmlos herausgestellt:

In eine gesättigte Lösung von chemisch reinem, salpetersaurem Ammon wurde ein Feinsilberblech ($998/1000$) als Anode, ein Platinblech als Kathode eingehängt. Beim Beginn des Stromdurchgangs

*) Ch. N. 64, 313, 1891.

traten alsbald leichte weisse Wolken an der Anode auf, die sich zum negativen Pol hin bewegten. Dieselben rühren wahrscheinlich von Silberoxyd, das sich in Ammoniak auflöst, her. An der Kathode machte sich starke Gasentwicklung und intensiver Ammoniakgeruch bemerkbar, eine Erscheinung, die rasch abnehmend verschwand. Der nun erfolgende gelbbraune Niederschlag bestand aus Silberoxyd, dessen Bildung aus rein chemischen Vorgängen ja leicht zu erklären ist; es hing nur sehr lose am Platinblech an und löste sich meist beim Herausheben der Kathode von selbst ab. — Wurde die Elektrolyse fortgesetzt, so resultierte nun bei geringen Stromdichten ein Niederschlag von reinem,

weissem, glänzendem Silber, der sich in losen, federartigen Gebilden rasch vergrösserte; bei dichtem Strom schied sich Silber von schwärzlichem, sammetartigem Ansehen aus, das bei zunehmender Konzentration des Silbernitrats im Elektrolyten in die weisse, krystallinische Modifikation überging.

Von historischem Interesse für eine Ansicht jener Jahre, nämlich, dass der Stickstoff ein Oxyd sei, ist der Hinweis Groves darauf, dass in seinen vermeintlichen „Nitrogureten“ die Stickstoffmengen, welche sich mit den Metallen verbinden, im Verhältnis zu deren Verwandtschaft zum Sauerstoff stünden.

Davy-Faraday Res. Lab.

London, Juli 1897.

ELEKTROGRAVURE.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Prägestempeln, Stahlclichés u. dgl.

In den letzten Tagen wurde vom Kaiserlichen Patentamte in Berlin eine Patentanmeldung über ein neues elektrolytisches Verfahren, Elektrogravure benannt, veröffentlicht, das voraussichtlich der Galvanotechnik einige neue Verwendungsgebiete erschliesst.

Da uns der Erfinder des Verfahrens, Herr Josef Rieder in Thalkirchen bei München, während der Durchbildung desselben über den Fortgang seiner Arbeit auf dem Laufenden erhielt und uns erst vor kurzem seinen Versuchsapparat vorführte, ist uns Gelegenheit geboten, auf die Sache etwas näher einzugehen.

Es war längst ein Wunsch der Galvanotechniker in Stahl, ähnlich wie in Kupfer, mittels elektrochemischen Verfahrens Prägestempel, Clichés u. dgl. herstellen zu können. Rieder hat nun, um dieses Ziel zu erreichen, einen vollkommen neuen Weg eingeschlagen.

Er bildet beispielsweise das Relief einer Münze in Gips nach, und zwar so, dass eine mehrere Centimeter lange Gipssäule entsteht, die in einer Hartgummihülse ruht.

Diesen Gipsblock setzt er in ein mit geeignetem Elektrolyt gefülltes Glas so ein, dass das untere Ende in die Flüssigkeit taucht, während die Seite mit der Abbildung des Reliefs aus dem Glase heraustritt. In den Elektrolyt taucht ausserdem eine

Drahtspirale, die mit dem negativen Pole einer elektrischen Stromquelle verbunden ist. Die vorerwähnte Gipssäule saugt sich mit der im Glase befindlichen Flüssigkeit voll. Wird nun auf die Bildseite des Gipses ein Stück Stahl, das mit dem positiven Pol derselben Stromquelle verbunden ist, gelegt, so wird durch die Thätigkeit des Stromes an denjenigen Stellen des Stahlstückes, die mit dem Gips in Berührung kommen, Metall gelöst. Durch die eigene Schwere wird das Stahlstück nachsinken und dieser Vorgang solange andauern, bis der Prozess durch Abnehmen des Stahlstückes oder Ausschaltung des Stromes unterbrochen wird.

Es ist ohne weiteres klar, dass bei genügend langer Dauer des Vorganges das Stahlstück allmählich so weit nachsinken muss, dass alle Teile der aufliegenden Fläche mit dem Gips in Berührung kommen müssen, worauf auch die Kopie des Reliefs fertig ist. Die hier angegebene Anordnung soll nur den Grundgedanken des Verfahrens illustrieren. Bei der Ausführung kamen manche Fragen in Betracht, die erst durch viele Versuche zu einer Lösung gebracht werden mussten, ehe ein gutes Arbeiten erzielt werden konnte. In erster Linie musste die geeignete Stromstärke ausprobiert sowie ein passender Elektrolyt gesucht werden, was wenigstens in Bezug auf das Arbeiten in Stahl bereits geschehen ist. Die ersten Versuche wurden mit sehr schwachem Strome gemacht, womit aber einesteils kein gutes