

ZUR FRAGE DER ELEKTROLYTISCHEN DARSTELLUNG VON NITRITEN AUS NITRATEN.

Von *Wolf Johannes Müller.*



In Heft 47 dieser Zeitschrift ist der Einlauf einer Arbeit der Herren Erich Müller und J. Weber zu obiger Frage vermerkt (veröffentlicht S. 955), ich nehme deshalb Gelegenheit, die Resultate einer Reihe von Versuchen über die elektrolytische Darstellung von Natriumnitrit, die ich im Sommer 1902 und Winter 1902/03 angestellt habe, mitzuteilen.

Es war vorher schon bekannt und wurde damals auch für diesen Fall durch eine Arbeit von Herrn Erich Müller¹⁾ bestätigt, dass die Reduktionsausbeuten im allgemeinen vom Kathodenmaterial so abhängen, dass an Kathoden von hoher Ueberspannung²⁾ eine bessere Reduktionsausbeute zu erwarten war. Meine Vorversuche mit den verschiedensten Kathoden ergaben nun, dass für die Reduktion von Nitrat zu Nitrit eine amalgamierte Kupferkathode die günstigsten Resultate lieferte, es wurden deshalb die definitiven Versuche so angestellt, dass ein Kupfertopf, der innen amalgamiert wurde, zur Aufnahme der Nitratlauge und gleichzeitig als Kathode diente. Die Anode (Platin) befand sich dann in einer Thonzelle, welche durch einen Deckel mit Rückflusskühler und einer Hebevorrichtung versehen war. Die Hebevorrichtung diente einerseits dazu, das während der Elektrolyse verdampfende Wasser zu ersetzen, anderseits dazu, nach Beendigung des Versuches die saure Anodenlauge vorsichtig mit der alkalischen Kathodenlauge zu vermischen, so dass eine beinahe neutrale Endlauge resultierte. Da es sich zeigte, dass die Ausbeute an Nitrit mit der Konzentration der Lösung stieg, wurde mit heiss gesättigter Nitratlauge gearbeitet, und zwar bei einer Temperatur zwischen 80 und 90°; als Anodenflüssigkeit wurde eine verdünnte Nitratlösung verwendet. Die Resultate wurden analytisch folgendermassen bestimmt: Die möglicherweise entstehenden, niedrigeren Stickstoffoxyde, bezw. Säuren (unterhalb Nitrit) wurden nach Zechlin³⁾ durch Titration mit Permanganat in alkalischer Lösung, das Nitrit nach Ansäuern in saurer Lösung bestimmt, das Ammoniak wurde abdestilliert und in bekannter Weise titriert.

Die erste Frage, die für eine technische Darstellung von Nitrit zu entscheiden war, war die, ob die Elektrolyse auch dann, wenn schon reichlich Nitrit gebildet war, noch gute Strom-

ausbeuten an Nitrit liefere. In den Anfangsstadien der Reaktion, solange noch wenig Nitrit gebildet war, waren diese sehr hoch, 85 bis 92%, je nach den Umständen. Die gewöhnlich benutzte Stromdichte war etwa 1 bis 0,5 Amp. pro Quadratdecimeter, beim Fortgang der Reaktion wurde die Stromdichte entsprechend vermindert. Diese guten Ausbeuten wurden erhalten, bis die Nitratausbeute etwa 30% des vorhandenen Nitrats betrug, da die Versuche jedoch so zu lange Zeit beansprucht hätten (die Dauer war acht Tage gewesen), wurde ein zweiter Versuch so angesetzt, dass die Kathodenlauge von vornherein 50% Nitrit enthielt. Hier zeigte sich nun ein ausserordentlich grosser Rückgang der Stromausbeute an Nitrit, bis unter 40%, unter starker Vermehrung des Ammoniaks und schwacher Vermehrung der niederen Oxyde, der auf keine Art zu verhindern war, so dass es nach diesen Versuchen ausgeschlossen scheint, mit einigermaassen guter Ausbeute bis über etwa 60% Nitrit aus Nitrat durch Elektrolyse zu erhalten.

Nach diesen Resultaten wäre nun eine technische Darstellung von Nitrit auf elektrolytischem Wege noch so möglich gewesen, dass man bis zur Zersetzung von 40% des vorhandenen Nitrats, solange also die Elektrolyse noch Stromausbeuten an Nitrit über 80% gab, elektrolysierte, um dann, nach Vereinigung von Kathoden- und Anodenlauge, durch fraktionierte Krystallisation das entstandene Nitrit vom Nitrat zu trennen. Es wurden deshalb Krystallisationsversuche angestellt, die aber ergaben, dass aus gemischten Nitrat- und Nitritlösungen zum Schluss immer ein konstantes Gemisch von Nitrat und Nitrit auskrystallisiert.

Ein Versuch, ein Gemisch von 40% Natriumnitrit und 60% Kaliumnitrat durch Krystallisation zu trennen, schlug ebenfalls fehl, hier krystallisierte zwar zuerst reines KNO_3 aus, später aber ein Gemisch, das NO_2 und NO_3 enthielt, dessen Zusammensetzung in Bezug auf K und Na nicht weiter untersucht wurde, weil dies in diesem Zusammenhang nicht interessierte. Vielleicht würde der Versuch gelingen, KNO_2 und KNO_3 so zu trennen, er wurde aber nicht angestellt, weil ihm jede technische Bedeutung abging.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mir eine Darstellung von Nitriten aus Nitraten auf elektrolytischem Wege nicht gelungen ist, trotzdem ihre Bildung verhältnismässig sehr leicht erfolgt. Sollte Herr Erich Müller hier weiter gekommen sein, so würde ich das im Interesse der Sache freudig begrüssen.

(Eingegangen: 23. November.)

1) E. Müller, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **26**, 11 bis 89.

2) Caspari, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 89 (1899).

3) Zechlin, Giessener Dissertation 1898.