

gehalten würde als die Schmelze an den Elektroden.

## VI. Zusammenfassung.

1. Wasserhaltige Natronschmelzen zeigen zwei Zersetzungswerte: 1,3 und 2,2 Volt. In wasserfreien Schmelzen verschwindet der untere Zersetzungswert.

2. Durch quantitatives Messen der bei der Elektrolyse mit verschiedenen Spannungen entwickelten Gase ist festgestellt, dass beiden Zersetzungswerten eine „reelle Bedeutung“ zukommt. Bei 1,3 Volt tritt Wasserstoff- und Sauerstoff-, bei 2,2 Volt Natrium- und Sauerstoffabscheidung ein. Die Stromausbeuten an Sauerstoff sind niemals quantitativ, sie wachsen mit steigender Stromdichte. Die Wasserstoffentwicklung ist, solange kein freies Natrium zugegen ist, unterhalb 2,2 Volt quantitativ. In wasserfreier Natronschmelze tritt oberhalb 2,2 Volt nur Abscheidung von Natrium (nicht von einem Natriumwasserstoff) ein. Daraus folgt mit Sicherheit, dass reine Aetznatron-

schmelzen keine  $H^+$ -Ionen und demnach auch keine  $O^{2-}$ -Ionen, sondern nur  $Na^+$ - und  $OH^-$ -Ionen enthalten.

3. Aetznatronschmelzen setzen sich ziemlich rasch mit dem Dampfdruck der sie umgebenden Luft ins Gleichgewicht und zeigen unter gewöhnlichen Verhältnissen noch einen merklichen Wassergehalt. Entwässerte Schmelzen sind dementsprechend stark hygroskopisch.

4. In Natronschmelzen, welche mit freiem Natrium versetzt sind, wird bei der Elektrolyse (mit hoher Stromdichte) an der Anode neben Sauerstoff auch Wasserstoff erhalten. Es ist dadurch der direkte Nachweis der Wasserbildung an der Anode, die nur durch Entladung von Hydroxylionen erklärt werden kann, erbracht.

5. Die Erscheinungen, welche bei der elektrolitischen Natriumgewinnung nach dem Castner-Prozess im Grossbetrieb auftreten, sind erörtert und aufgeklärt. Auf die Möglichkeit, dies Verfahren zu verbessern, ist hingewiesen.

Ende Juli 1902.

(Eingegangen: 31. Juli.)

## ÜBER VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG DES TETRAMETHYLAMMONIUMS.

Von Wilh. Palmaer.

Ruff<sup>1)</sup> und Moissan<sup>2)</sup> haben vor einiger Zeit Versuche beschrieben, wobei sie Lösungen von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak bei tiefer Temperatur elektrolysierten in der Hoffnung, das Ammonium isolieren zu können. Schon vor drei Jahren machte ich im Universitäts-Laboratorium zu Upsala ganz ähnliche Versuche, aber das Resultat war, wie bei den genannten Forschern, ein rein negatives, indem an der Kathode statt des erwarteten Ammoniums nur Gase (Wasserstoff) sich abschieden; die Versuche wurden nicht publiziert.

Das Ammoniumion wird nach dem Entladen offenbar leicht in Ammoniak und Wasserstoff umgewandelt. Von dem Gedanken geleitet, dass z. B. das Tetramethylammoniumion nach dem Entladen vielleicht beständiger sei, elektrolysierte ich schon vor drei Jahren Lösungen von Tetramethylammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak und beobachtete damals eine Erscheinung,

die ich in letzter Zeit bestätigt habe, und die ich jetzt beschreiben möchte.

Die verwendeten Tetramethylammonium-Verbindungen waren das Chlorid und das Hydrat. Das Tetramethylammoniumchlorid wurde von Kahlbaum bezogen und auf Alkalimetalle sorgfältig geprüft. Das Salz zeigte in der Flamme keine Kalium- oder Natriumreaktion; auch nach Glühen von 0,5 g Salz wurde kein Rückstand erhalten, der die Flamme färbte. Von diesem Salze wurde in 10 ccm flüssigem Ammoniak beim Siedepunkt ( $-34^{\circ}$ ) etwa 0,065 g gelöst, was einer 0,06 n. Lösung entspricht.

Das Tetramethylammoniumhydrat wurde aus dem Chlorid bereitet. Das Chlorid wurde in warmer Lösung mit überschüssigem Silberoxyd digeriert, wodurch aber nicht alles Chlor verdrängt wurde<sup>1)</sup>. Die alkalische Lösung des gebildeten Hydrates wurde abfiltriert und in einer

1) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 2604 (1901).

2) Comptes rendus de l'Acad. d. Sciences, Paris **133**, 715 (1901).

1) Da Jodsilber viel weniger löslich ist als Chlorsilber, so muss man erwarten, dass bei Verwendung von Tetramethylammoniumjodid die Umsetzung vollständiger sei.

Silberschale über freier Flamme schnell eingekocht. Sie wurde dann zuerst braun, aber diese Färbung dürfte nur von ausgeschiedenem, hydratischem Silberoxyd herrühren, denn nach fortgesetztem Kochen wurde die Lösung klar, während eine geringe Menge schwarzen Pulvers, wahrscheinlich Silberoxyd, sich ausschied. Beim Kochen der Hydratlösung bemerkt man denselben schwachen Geruch, der bei Erwärmung von Natron- oder Kalilauge auftritt. Ohne Rücksicht auf den geringen Niederschlag wurde das Eindampfen fortgesetzt — wobei der Inhalt der Schale dickflüssig wurde — bis lebhafte Gasentwicklung (Zersetzung in Trimethylamin und Methylalkohol) eintrat. Nach Erkalten erstarrte der Inhalt der Schale zu einer weissen (oder durch das Silberoxyd etwas missgefärbten), krystallinischen Masse, die hauptsächlich aus Tetramethylammoniumhydrat bestand. Das Produkt wurde im Exsikkator über Kaliumhydrat aufbewahrt. An der Luft zerfliesst bekanntlich das Hydrat. Nach der Analyse bestand es aus:

Hydrat . . . . .	64,7 %
Karbonat . . . . .	13,0 „
Chlorid . . . . .	2,2 „
Wasser (Verlust). . . . .	20,1 „
	<hr/> 100,0 %

Bei zwei verschiedenen Darstellungen wurde gefunden, dass auf 100 Grammäquivalente Hydrat (+ Karbonat), bezw.

2,41 und 2,35 Grammäquivalente

Chlorid vorhanden sind. Die Löslichkeit des Hydrates in flüssigem Ammoniak beim Siedepunkte wurde folgendermassen bestimmt. Eine gesättigte Lösung wurde ohne Erwärmung verdampft, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Der Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt, zum Trocknen verdampft, bei 105° getrocknet und gewogen. Es wurde gefunden, dass sich etwa 0,07 Grammäquivalente Hydrat im Liter auflösen — also ist die Löslichkeit merkwürdigerweise nur wenig höher als die des Chlorides. Doch sind die ermittelten Zahlen nur als grobe Annäherungen zu betrachten.

Das Hydrat wurde aus zwei Gründen als Elektrolyt versucht. Einerseits vermutete ich, dass das Hydrat löslicher als das Chlorid sei und dadurch die Verwendung konzentrierterer Lösungen gestatten würde. Diese Annahme

wurde, wie oben bemerkt, nicht bestätigt. Andererseits hoffte ich einen beim Chlorid auftretenden Uebelstand beseitigen zu können. Beim Chlorid bildet sich an der Anode Salmiak, welcher an der Leitung des Stromes teilnimmt und offenbar die gewünschte elektrolytische Ausscheidung des Tetramethylammoniums vorbeugen kann. Beim Hydrat würde bei der Anode Sauerstoff entstehen, welcher kaum auf das Ammoniak einwirken könnte. Da aber chlorfreies Hydrat nicht erhalten wurde, wurde der genannte Uebelstand auch nicht vermieden, und die Elektrolyse verlief in derselben Weise, wie beim Chlorid. Vielleicht wird es mit einem aus dem Jodid bereiteten Hydrat besser gehen. Ich habe die obige einfache Methode zur Darstellung eines ziemlich reinen, festen Tetramethylammoniumhydrates deswegen mitgeteilt, weil ich eine ähnliche Methode in der früheren Litteratur nicht habe finden können.

Das benutzte flüssige Ammoniak war ein als „chemisch rein“ bezeichnetes Produkt der Firma Kunheim & Co. in Berlin. Zur Beurteilung der Reinheit des Ammoniaks können folgende Angaben dienen. Es hinterliess beim Verdampfen an der Luft einen kleinen, weissen Rückstand, der wahrscheinlich aus Karbonat bestand, denn er wurde bei Erhitzung leicht verflüchtigt. Eine ziemlich rohe Bestimmung des spezifischen Gewichtes gab einen Wert, der mit dem berechneten gut übereinstimmte (gefunden bei  $-34^{\circ}$ :  $0,665 \pm 0,017$ ; extrapoliert aus Landolt-Börnsteins Tabellen: 0,680). Das Leitvermögen war bei  $-34^{\circ}$  etwa 25mal kleiner als bei der gesättigten, etwa 0,07 n. Lösung des Tetramethylammoniumhydrates bei derselben Temperatur.

Die Elektrolyse wird am besten in einem Dewarschen Gefäss vorgenommen, also in einem cylindrischen Glasgefäss mit doppelten Wänden, zwischen denen die Luft ausgepumpt worden ist. In einem solchen Gefäss gerät das Ammoniak nicht von selbst ins Sieden, ebenso wenig wie in einem gewöhnlichen Glasbecher, wo vielmehr die Temperatur infolge der Verdampfung auf etwa  $-41^{\circ}$  sinkt. Beim Durchleiten eines schwachen Stromes, z. B. ein paar Zehntel Ampère durch etwa 50 ccm Ammoniak, gerät doch das Ammoniak bald in gelindes Kochen. Als Elektroden verwendete ich zwei

parallele Platinbleche von je 8 qcm Oberfläche mit 1,5 cm Abstand voneinander. Wenn zum Ammoniak festes Chlorid oder Hydrat des Tetramethylammoniums in Ueberschuss gegeben wird, so dass die Flüssigkeit mit dem betreffenden Salz gesättigt ist, so erhält man bei 30 Volt Spannung zwischen den Elektroden einen Strom von etwa 0,6 Amp., was einer Leitfähigkeit von etwa 0,004 entspricht. Man beobachtet sofort nach dem Stromschluss tiefblaue Schlieren an der Kathode. Die blaue Farbe ist genau dieselbe, wie die Farbe einer Auflösung von Natrium in flüssigem Ammoniak, und ich halte diese blauen Schlieren für eine Lösung von Tetramethylammonium in flüssigem Ammoniak. Die blaue Färbung zeigt sich nur in der unmittelbaren Nähe der Kathode, während die Flüssigkeit im übrigen farblos bleibt. Ich erkläre dies dadurch, dass die gebildete Verbindung äusserst unbeständig gegen Sauerstoff ist; wenn man z. B. eine Auflösung von Natrium in flüssigem Ammoniak gelinde schüttelt, so verschwindet die blaue Farbe alsbald, während sich ein weisser Körper ausscheidet (wohl Natriumhydrat). Die Elektrolyse der Ammoniaklösung fand bei Luftzutritt statt. Des weiteren wird bei der Elektrolyse der Tetramethylammonium-Verbindungen die blaue Färbung an der Kathode allmählich schwächer und kann z. B. nach halbstündiger Elektrolyse verschwunden sein.

Ich erkläre dies dadurch, dass infolge der Chlorabscheidung bei der Anode Salmiak entsteht — das Hydrat war, wie gesagt, auch chlorhaltig; das gebildete Salmiak nimmt an der Leitung des Stromes teil und es werden statt Tetramethylammoniumionen teilweise oder hauptsächlich Ammoniumionen bei der Kathode entladen. Das Ammoniumion zerfällt aber, wie oben erwähnt, sofort in Ammoniak und Wasserstoff.

Ich habe die Elektrolyse der Tetramethylammoniumsalze noch in vielfach geänderter Weise ausgeführt, in der Hoffnung, entweder das Tetramethylammonium direkt zu erhalten oder auch eine grössere Menge der blauen Lösung zu gewinnen, aus welcher vielleicht das Tetramethylammonium abgeschieden werden konnte. Ich bin bis jetzt zu keinen sicheren Resultaten gelangt, werde aber die Versuche wieder aufnehmen.

Bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Tetraäthylammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak bei  $-34^{\circ}$  treten ebenso bei der Kathode tiefblaue Schlieren auf, die wohl auf die Bildung einer Lösung des Tetraäthylammoniums hindeuten. Auf andere Tetraalkylammonium-Verbindungen sind die Versuche bis jetzt nicht ausgedehnt worden.

Stockholm, Juni 1902.

Elektroch. Laboratorium der Techn. Hochschule.

(Eingegangen: 30. August.)

## VORLESUNGEN ÜBER ELEKTROCHEMIE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE AUF DEUTSCHSPRACHIGEN HOCHSCHULEN

im Wintersemester 1902.

**Berlin** (Bergakademie). Peters (Elektrometallurgie).

**Brünn** (Technische Hochschule). Frenzel (Theoretische Elektrochemie I und II; elektrochemisches Praktikum).

**Clausthal** (Bergakademie). Küster (Allgemeine anorganische Chemie). Grütters (Theoretische Chemie).

**Freiberg** (Bergakademie). Schiffner (Elektrometallurgie).

**Giessen**. Elbs (Chemisches und elektrochemisches Praktikum; Elektrochemie, experimentell und theoretisch; Colloquium).

**Graz** (Universität). Wassmuth (Thermodynamik, mit besonderer Rücksicht auf Chemie).

**Graz**. (Technische Hochschule). Streintz (Wärmelehre; Elektrochemie). Reinitzer (Elektrochemie).

**Königsberg**. Löwenherz (Grundlehren der physikalischen Chemie). Kippenberger (Technik der elektrochemischen Betriebsanlagen).

**Marburg**. Schaum (Physikalische Chemie; mathematische Ergänzungen dazu). Schenck (Elektrochemisches Praktikum).

**München** (Technische Hochschule). Knoblauch (Anwendung der Thermodynamik auf physikalisch-chemische Erscheinungen). Muthmann (Anorganische Experimentalchemie mit Grundzügen der physikalischen Chemie; elektrochemisches Praktikum; spezielle Arbeiten in Elektrochemie). Hofer (Theoretische Elektrochemie).

**Prag** (Universität). von Geitler (Theorie der verdünnten Lösungen).

**Prag**. (Technische Hochschule.) Storch (Physikalische Chemie, Elektrochemie).

**Stuttgart**. Kauffmann (Physikalische Chemie; Physikalisch-chemisches Praktikum); Häussermann (Übungen in elektrolytischen Arbeiten).

**Wien** (Universität). Meyer (Elektrochemie I); Pomeranz (Theoretische Chemie).

**Wien**. (Technische Hochschule.) Wegscheider (Theoretische und physikalische Chemie). Paweck (Technische Elektrochemie). Feitler (Ausgewählte Kapitel der physikalischen und theoretischen Chemie).

Ausser in den auf S. 715 genannten Hochschulen wird auch auf der Universität zu Czernowitz weder physikalische noch Elektrochemie getrieben.