

Zur Frage der kathodischen Reduktion des elementaren Stickstoffs

von

Fr. Fichter und Richard Suter.

(16. II. 22.)

A. Das Problem.

Manche niedere Pflanzen haben die Fähigkeit, freien Stickstoff zu assimilieren (Knöllchenbakterien der Leguminosen, *Clostridium Pasteurianum* usw.). Zur Erklärung der Stickstoffbindung wurde von verschiedenen Seiten¹⁾ die Vermutung ausgesprochen, der Stickstoff werde durch Reduktionsvorgänge in Ammoniak verwandelt; aber ein experimenteller Beweis für die Möglichkeit dieser Reaktion unter den Bedingungen, wo lebende Pflanzenzellen existieren können, fehlte bisher. Es lässt sich allerdings a priori eigentlich nicht entscheiden, ob jene pflanzlichen Stickstoffbinder den Stickstoff reduzieren oder oxydieren: das anaërobe *Clostridium* z. B. könnte im ersten, die aeroben Knöllchenbakterien und die in Basel untersuchten *Hyphomyceten*²⁾ im zweiten Sinne wirken. Von *Azotobakter* ist festgestellt, dass es eine enorme Atmungsenergie entwickelt und somit wohl befähigt sein dürfte, energisch zu oxydieren. Das Problem ist in seiner Vielseitigkeit und Schwierigkeit kürzlich hübsch und anschaulich umschrieben worden von *Alexander Tschirch*³⁾; er kommt zum Schluss, es handle sich vielleicht um eine chemische Wirkung der Elektronen, eine Vermutung, die durch die Entdeckung von *Egon Hiedemann*⁴⁾ über Ammoniaksynthese durch Elektronenstoss in ein neues Licht gerückt wird.

¹⁾ *Alfred Fischer*, Vorlesungen über Bakterien, II. Aufl., *G. Fischer*, Jena, S. 168 (1903); *Konrad W. Jurisch*, Salpeter und sein Ersatz, *S. Hirzel*, Leipzig, S. 147 (1908); *E. Abderhalden*, Lehrbuch der physiolog. Chemie, III. Aufl., *Urban & Schwarzenberg*, Berlin und Wien, S. 424 (1914).

²⁾ *H. Fröhlich*, Jahrb. f. wiss. Botanik **45**, 1 (1908); *G. Stahel*, Jahrb. f. wiss. Botanik **49**, 1 (1911); *Charlotte Ternetz*, Jahrb. f. wiss. Botanik **44**, 353 (1907).

³⁾ Die biochemische Arbeit der Zelle der höheren Pflanzen, *P. Haupt*, Bern, S. 43 (1921).

⁴⁾ Ch. Z. **45**, 1073 (1921); **46**, 97 (1922).

Unter der Annahme, die Stickstoffbindung verlaufe durch Reduktion, versuchten wir nun, eine solche Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung zu verwirklichen, indem wir die Löslichkeit des Stickstoffs durch Druckerhöhung steigerten. Als reduzierendes Mittel verwendeten wir elektrolytischen Wasserstoff. Dabei gingen wir nicht von der Meinung aus, die lebende Zelle arbeite selbst mit elektrolytischem Wasserstoff; die Frage, durch welchen Vorgang die Zelle Wasserstoff erzeugt und wie sie ihn aktiviert, so dass er imstande ist, den langsam reagierenden Stickstoff anzugreifen, lassen wir einstweilen unberührt. Aber genau so, wie man die biochemische Oxydation durch die unter höchstem Potential verlaufende anodische Oxydation nachahmen kann¹⁾, sollte sich auch die Leistung einer biochemischen Reduktion am ehesten durch eine mit maximalem Reduktionspotential arbeitende Kathode erreichen lassen.

B. Historisches.

Man trifft in der Literatur da und dort auf Angaben über direkte elektrochemische Bindung des Stickstoffs. *Humphrey Davy*²⁾ fand 1807, dass beim Elektrolysieren von reinem Wasser in Goldbechern an der Kathode Ammoniak, an der Anode Salpetersäure entstand, und zwar so viel, dass schon nach zehn Minuten Lackmuspapier gebläut bzw. gerötet wurde. Vielleicht liegt hier ein Irrtum vor, bedingt durch Verunreinigungen, die noch im Wasser steckten oder die aus der Luft in das Wasser gelangten; *Davy* glaubte freilich durch Kontrollversuche in einer Wasserstoffatmosphäre, wo der Effekt ausblieb, die Zuverlässigkeit der ersten Beobachtungen erwiesen zu haben. Als *Lord Rayleigh*³⁾ die *Davy*'schen Versuche wiederholte, konnte er keine Spur von Stickstoffbindung konstatieren; allerdings ist dazu zu bemerken, dass der Physiker *Rayleigh* zwar viel Sorgfalt darauf verwendete, einen elektrischen Strom von genügender Stärke durch das kaum leitende reine Wasser zu treiben, und es vor Verunreinigung durch hereinfliegenden Staub zu schützen, dass er aber statt der grossflächigen Goldelektroden *Davy*'s dünne Platindrähte anwandte unter völliger Missachtung der dem erfahrenen Elektrochemiker *Davy* wohl vertrauten dominierenden Rolle von Elektrodenmaterial und Stromdichte für den Erfolg elektrochemischer Reaktionen. 1898 erhielt

¹⁾ *Fr. Fichter*, Biochemische und elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen, Z. El. Ch. **27**, 487 (1921).

²⁾ *Phil. Trans.* **1807**, 1.

³⁾ *Soc.* **71**, 181 (1897).

Nithack ein deutsches Patent¹⁾ auf elektrochemische Reduktion und Oxydation von unter Druck gelöstem Stickstoff. Eigentümlicherweise führt er zum Zwecke der vollständigen Ausnützung des Sauerstoffs dem Anodenraum ausser dem Stickstoff fortlaufend konzentriertes Ammoniak zu; damit ist natürlich jede einwandfreie Prüfung der Möglichkeit einer elektrochemischen Stickstoffbindung ausgeschlossen.

1913 veröffentlichten *Franz Fischer* und *Otto Priess*²⁾ eine Arbeit über die Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd durch elektrochemische Reduktion von gelöstem Sauerstoff an amalgamierten Goldkathoden. Um genügend Sauerstoff in Lösung zu haben, wurde mit 100 Atm. Druck gearbeitet; so gelang es, die gewünschte Reduktion glatt zu vollziehen. Als nun gelegentlich statt reinem Sauerstoff komprimierte Luft in den Apparat gebracht wurde, beobachtete *Franz Fischer* die Bildung von kleinen Mengen Ammoniak.

Diese Angabe erschien uns wie eine Erleuchtung; wenn es überhaupt gelingen sollte, Stickstoff direkt zu Ammoniak zu reduzieren, so war hier der richtige Weg vorgezeichnet.

C. Eigene erste Versuche. Fehlerquellen.

Wir liessen³⁾ eine Elektrolysierbombe mit elektromagnetischer Rührvorrichtung, genau nach den Angaben von *Franz Fischer* und *Otto Priess*⁴⁾, sowie eine Kompressionspumpe⁵⁾ (siehe Fig. 1) konstruieren, und versuchten zunächst die Reduktion nach den genannten Autoren unter Verwendung von auf 100 Atmosphären gepresstem Stickstoff mit amalgamierten Goldelektroden in einprozentiger Schwefelsäure zu erzielen.

Da gab es indessen sofort experimentelle Schwierigkeiten in Hülle und Fülle. Es kann sich bei der neuen Synthese nur um Spuren von Ammoniak handeln, die wir kolorimetrisch mit Hilfe von *Nessler's* Reagens und unter Verwendung des bequemen *Autenrieth-Königsberger'schen* Kolorimeters mit Vergleichsfarbenkeil⁶⁾ bestimmten. Bei der

¹⁾ D.R.P. 95 532; C. 1898, I, 647.

²⁾ B. 46, 698 (1913).

³⁾ Durch den Mechaniker der Chem. Anstalt *A. Kohler*.

⁴⁾ Abbildung loc. cit. 701.

⁵⁾ Eine Beschreibung der ganzen Apparatur wird Herr *Richard Suter* in seiner Dissertation veröffentlichen, die auch das experimentelle Material in voller Ausführlichkeit enthält.

⁶⁾ *W. Autenrieth* und *Albert Funk*, Fr. 52, 137 (1913); das Kolorimeter wird von *F. Hellige & Co.* in Freiburg i. Br. geliefert.

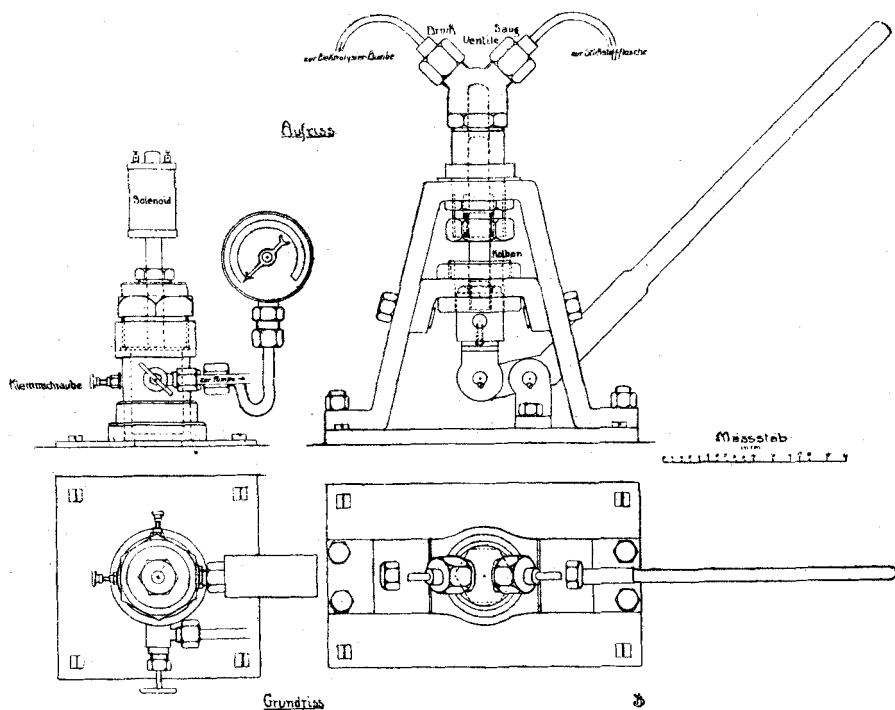


Fig. 1.

grossen Empfindlichkeit dieser Methode spielen aber die Verunreinigungen der Reagenzien und der Apparatur eine ungeheure Rolle. Das destillierte Wasser, die (eventuell nitroshaltige) Schwefelsäure, die Natronlauge, mit der die Reduktionsflüssigkeit zur Destillation alkalisiert wird, alle diese Reagenzien sind auf das genaueste zu prüfen und wenn nötig zu reinigen; ja manchmal hält die Glasoberfläche des Kühlers von einem vorhergehenden positiven Versuch noch so viel Ammoniak zurück, dass falsche Resultate entstehen. Ebenso sind unübersehbar, aber auch fast unvermeidlich die Fehler, die aus der Atmosphäre eines stark besetzten Laboratoriums in die best gereinigten Reagenzien immer wieder hineingelangen.

Wir waren mitten in dieser schwierigen Untersuchung drin, als eine Publikation von *Erich Tiede* und *Arthur Schleede*¹⁾ erschien, in welcher alle bisherigen Angaben über die kathodische Reduktion des Stickstoffs abgelehnt und nur auf unbewusst eingeschleppte Verunreinigungen zurückgeführt werden.

¹⁾ Z. El. Ch. 27, 112 (1921).

Die Einwendung von *Tiede* und *Schleede*, dass der Gehalt der Tonzellen an Ammoniumsalzen die scheinbare Stickstoffbindung vortäusche, trifft auf unsere Versuche nicht zu: wir verwenden¹⁾ überhaupt keine Tonzellen. Es ist auch gar nicht einzusehen, was solche nützen sollten, da das an der Kathode gebildete Ammoniak in der sauren Lösung gegen den anodischen Sauerstoff vollkommen widerstandsfähig ist. Es wäre ferner unverständlich, warum *Fischer* und *Priess* gerade nur beim Arbeiten mit komprimierter Luft Ammoniak aus ihren Tonzellen sollten herausgelaugt haben, während in genau derselben Apparatur mit komprimiertem Sauerstoff das Ammoniak nicht herausgeholt worden wäre.

Die positiven Resultate von *Fischer* und *Priess* gehen vielleicht auf eine ganz andere Fehlerquelle zurück, die bisher gar nicht berücksichtigt wurde, das ist der Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft, die entweder als solche komprimiert zu den *Fischer*'schen Versuchen diente, oder aus der nach Verflüssigung der Stickstoff für die *Tiede*'schen und für unsere Versuche hergestellt wurde. Die in der Literatur²⁾ vorhandenen Angaben über den Ammoniakgehalt der Luft gehen ausserordentlich weit auseinander: *Fresenius* in Wiesbaden fand in 1 m³ als Minimum 0,127, als Maximum 0,218 mgr; *A. Lévy* in Montsouris fand nur 0,02 mgr, *A. Smith* in Manchester dagegen 129 mgr in 1 m³. Je nach der Reinheit der Luft am Orte der Herstellung der komprimierten Gase können somit bei einem Fassungsraum der Bombe von ca. 500 cm³ und einem Druck von 100 Atm. wohl merkbare Fehler entstehen.

D. Versuche mit Quecksilberkathode.

Franz Fischer und *Otto Priess* haben das Quecksilber als wirksamstes Kathodenmaterial erkannt, nur war es bei ihrer eigentlichen Aufgabe, der Darstellung von Wasserstoffperoxyd durch Reduktion von gepresstem Sauerstoff, unmöglich, reines Quecksilber zu verwenden, da es in Lösung ging. Dieser Nachteil fiel für uns ausser Betracht; wir verwendeten darum eine Quecksilberkathode am Grunde eines Becherglases und einen Platindraht als Anode.

Soll eine Quecksilberkathode richtig arbeiten und die gewünschte kathodische Überspannung und Reduktionskraft bewahren, so dürfen keine Fremdmetalle zugegen sein. Dass in dieser Beziehung schon

¹⁾ Nach anfänglichen scheinbar günstigen, ja nur zu günstigen Erfolgen mit solchen.

²⁾ *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdb. d. Anorg. Ch. 1, 1, 197 (1907).

Eisen gefährlich wirken kann, erkannte *A. v. Baeyer* bei chemischen Reduktionsversuchen mit Natriumamalgam¹⁾. *Erich Müller* und *Alfred Riedel*²⁾ veröffentlichten neuerdings Messungen über die Beschleunigung der Zersetzung von Natriumamalgam durch verschiedene Metalle. Die stählerne Elektrolysierbombe wird nun durch die von den Gasbläschen oder vom Rührer verspritzten Säuretröpfchen stets angegriffen, wodurch Eisensalze in den Elektrolyten gelangen. Wir haben dies völlig vermieden durch eine solide Vergoldung der Bombe, namentlich des Deckels und der sich bewegenden metallischen Teile der Rührvorrichtung; zum Schutz des Hauptteils der Bombe, den wir ursprünglich auch vergoldeten, genügt, wie wir später fanden, schon eine solide Verzinnung.

Eine Reihe verschieden angeordneter Blindversuche sollte uns darüber Rechenschaft geben, welche Fehler durch Unreinheit der Reagenzien und Ammoniakgehalt des Stickstoffs entstehen. Die Quecksilberkathode hat 16,6 cm² Oberfläche, die ringförmige, darüber angeordnete Platindrahtanode 0,5 cm², den Elektrolyt bilden 50 cm³ einprozentige Schwefelsäure³⁾. Diese Säuremenge gibt direkt beim Abdestillieren mit Natronlauge und Nesslerisieren im Kolorimeter 0,015 mgr NH₃. Drei sechsstündige Versuche ohne Elektrolyse, nur mit Stickstoff unter Druck gerührt, ergaben

mit 50 Atm.	100 Atm.	150 Atm.	N ₂
0,035	0,06	0,085	mgr NH ₃

Subtrahiert man von diesen Werten den Ammoniakgehalt der Schwefelsäure, so ergibt sich die Reihe

0,02	0,045	0,07	mgr NH ₃ ,
------	-------	------	-----------------------

die nun angenähert parallel dem Stickstoffdruck verläuft; dieser Ammoniakgehalt muss also dem Stickstoff resp. der zu seiner Darstellung dienenden Luft zur Last geschrieben werden.

Bei einer grossen Zahl von Versuchen der elektrochemischen Reduktion des auf 100 Atm. gepressten Stickstoffs an der Quecksilberkathode mit wechselnden Strommengen und Stromdichten fanden wir nun Ausbeuten, die meistens nur so wenig über die 0,06 mgr des Blindversuchs mit 100 Atm. hinausgingen, dass wir nicht wagen, die Behauptung aufzustellen, dass eine Reduktion von gelöstem Stickstoff

¹⁾ *A. v. Baeyer* und *E. Besemfelder*, *A.* **266**, 198 (1891); *A. v. Baeyer*, *A.* **269**, 194 (1892).

²⁾ *Z. El. Ch.* **26**, 104 (1920).

³⁾ Hergestellt aus reinster, im Glasgefäss destillirter konz. Schwefelsäure.

an Quecksilberkathoden in deutlich messbarem Betrage möglich sei. Insofern befinden wir uns also in Übereinstimmung mit *Tiede* und *Schleede*.

E. Versuche mit platinierter Platinkathode.

Vor einigen Jahren sahen sich *Fr. Fichter* und *Robert Stocker* vor einer ganz ähnlichen Schwierigkeit; sie hatten zwar durch viele Versuche die Überzeugung gewonnen, dass eine elektrochemische Reduktion von Phenol zu Cyclohexanol an Bleikathoden möglich sei, aber nie gelang ihnen der Nachweis in wägbaren Mengen. Der gewünschte Erfolg wurde aber sofort erzielt, als an Stelle von Bleikathoden, die nur durch ihre Überspannung wirken können, platinierter Platinkathoden verwendet wurden, an denen der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff katalytisch übertragen wird¹⁾. Dass dieser Kunstgriff auch beim Stickstoff günstig wirken könnte, liess sich aus den Angaben von *Löw*²⁾ über Bindung von Luftstickstoff mit Hilfe von Platinmohr folgern; allerdings hat *E. Baur*³⁾ die Synthese des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff mit Platinmohr nicht sicher verwirklichen können, obschon er theoretisch die Möglichkeit der Reaktion unter den gewählten Bedingungen voraussah⁴⁾.

Bei der Herstellung der Platinierung mit Hilfe der bekannten Lösung nach *Lummer* und *Kurlbaum*⁵⁾ kommt freilich eine neue Fehlerquelle in die Versuche, wenn die mit Hilfe von Königswasser hergestellte Platinichlorwasserstoffsäure noch Salpetersäure oder Stickoxyde zurückhält, die bei ungenügendem Auswaschen des Platinschwarzüberzugs hängen bleiben und zu Ammoniak reduziert werden; wir haben deshalb speziell darauf geachtet, dass in der Platinichlorwasserstoffsäure keine Stickstoffsauerstoffverbindungen mehr nachweisbar sind. Ausserdem stellten wir neue Blindversuche an, mit Elektrolyse der einprozentigen Schwefelsäure in einem frisch platinieren Platintiegel ohne Stickstoffdruck; die Tiegelkathode, bestehend aus einem grossen Platintiegel, der den Raum der Bombe fast ausfüllte, hatte eine benetzte Oberfläche von 45 cm². Anode war der Platindraht der vorigen Versuche.

¹⁾ B. 47, 2011, 2015 (1914).

²⁾ B. 23, 1443 (1890).

³⁾ Z. an. Ch. 29, 305 (1902).

⁴⁾ Die Versuche von *Zenghelis*, C. R. 162, (1916) können nicht als beweisend gelten.

⁵⁾ Vergl. *Erich Müller*, Elektrochemisches Praktikum, S. 14.

Gewicht des Pt-schwarz- überzugs gr	Cu im Coulomb- meter gr	Amp.- Min.	Dauer h	Mittl. Stromstärke Amp.	Kathod. Stromdichte Amp./cm ²	NH ₃ mgr
0,9835	3,053	154	8	0,321	0,07	0,087
0,8326	3,088	156	8	0,325	0,072	0,072
Mittel 0,08						

Wir geben hier vorsichtshalber die höchsten erhaltenen Werte dieser Korrektur an; in anderen Versuchen wurde nur halb soviel gefunden. Wenn wir noch dazu die Korrektur des Ammoniakgehaltes der Schwefelsäure und des Ammoniakgehaltes aus dem Stickstoff zählen, so ist bei Versuchen mit 100 Atm. Stickstoff eine Gesamtkorrektur von 0,13, bei denen mit 200 Atm. eine solche von 0,16 anzubringen.

Wir geben nun gerne zu, dass diese Korrekturen sehr hoch sind im Vergleich mit den tatsächlich erhaltenen Ammoniakwerten; allein mit derselben Bestimmtheit möchten wir auch betonen, dass die Ammoniakbildung bei der Verwendung der platinirten Platinkathode ganz regelmässig und sehr auffällig beobachtet wird, und dass Kontrollversuche, in möglichst objektiver Weise von Hrn. cand. chem. *Ernst Jenny* durchgeführt, unsere ersten Beobachtungen durchaus bestätigen. Wir geben zuerst diese Kontrollversuche als die einwandfreiesten unserer Resultate an:

Pt- schwarz- überzug gr	Cu im Coulomb- meter gr	Amp.- Min.	Dauer h	Mittl. Strom- stärke Amp.	Kath. Stromdichte Amp./cm ²	N ₂ - Druck Atm.	NH ₃ mgr unkorr. korr.
0,9915	3,1255	158	8	0,33	0,07	200	0,46 0,30
0,9722	3,1385	159	8	0,33	0,07	200	0,43 0,27

Es erscheint nun bei oberflächlicher Beurteilung ein Leichtes, durch Vermehrung der Strommenge oder eventuell durch Vergrößerung der Stromdichte die Ammoniakausbeuten so zu steigern, dass sie weit über die Korrekturgrösse hinauswachsen. Allein diesen Erwartungen ist ein Riegel geschoben durch folgende Beobachtungen. Die Ammoniakausbeute am platinirten Platintiegel wächst nicht mit der Strommenge regelmässig an, weil die Platinierung ihre katalytische Wirksamkeit durch Kornvergrößerung einbüsst. Von vornherein ist nur ein tiefsamtschwarzer und nicht zu geringer Niederschlag (ca. 1 gr)

brauchbar. Derselbe gibt aber bei Parallelversuchen mit 24 oder 48 Stunden Dauer in der doppelten Zeit keine wesentlich grössere Ausbeute als in der einfachen, und wenn man nach einem kurzen Versuch probiert, dieselbe Platinierung nochmals zu verwenden, so gibt sie überhaupt nichts mehr. Daran ändert auch eine Nachoxydation im Sinne der Theorien von *R. Willstätter* und *E. Waldschmidt-Leitz*¹⁾ nichts.

Eine Steigerung der Stromdichte führt aber eine Verschlechterung der Ausbeute mit sich, wie folgende kleine Versuchsserie beweist:

Pt-schwarz- überzug gr	Cu im Coulomb- meter gr	Amp.- Min.	Dauer h	Mittl. Strom- stärke Amp.	Kath. Stromdichte Amp./cm ²	N ₂ - Druck Atm.	NH ₃ mgr unkorr. kor.	
nicht gew.	2,83	143	24	0,099	0,002	100	0,32	0,19
0,5942	3,18	160	16	0,166	0,0037	100	0,29	0,16
0,6635	3,21	161	8	0,336	0,0074	100	0,28	0,15
0,5788	3,03	153	4	0,64	0,014	100	0,18	0,05
0,6003	3,11	157	2	1,3	0,029	100	0,09	— ²⁾

Die Forderungen kleiner Stromdichte und kurzer Versuchsdauer laufen einander entgegen; ausserdem ist die Forderung kleiner Stromdichte nur mit grösseren Platinflächen zu verwirklichen, die aber, ganz abgesehen von der Preisfrage, bei den Dimensionen der Elektrolysierbombe nicht untergebracht werden konnten. So blieb uns als einziger Ausweg die Steigerung des Stickstoffdrucks, die schon bei den oben ausgeführten Kontrollversuchen zur Anwendung gekommen ist. Wir führen noch einen derartigen Versuch aus unserer Serie an:

Pt-schwarz gr	Cu im Coulomb- meter gr	Amp.- Min.	Dauer h	Mittl. Strom- stärke Amp.	Kath. Stromdichte Amp./cm ²	N ₂ - Druck Atm.	NH ₃ mgr unkorr. kor.	
0,6305	3,09	156	8	0,325	0,0072	200	0,49	0,33

Einer weiteren Drucksteigerung ist unsere Apparatur nicht gewachsen.

¹⁾ B. 54, 113 (1921).

²⁾ Die Tatsache, dass hier nach Abzug der Korrektur von 0,13 mgr ein negativer Wert herauskäme, beweist, dass unsere Korrektur zu hoch ist.

Die Veröffentlichung dieser Versuche im gegenwärtigen Stadium mag verfrüht erscheinen; wir haben den Schritt gewagt, einerseits um die Möglichkeit der kathodischen Stickstoffreduktion gegenüber den allzu pessimistischen Anschauungen von *Tiede* und *Schleede* darzutun, und anderseits um vielleicht von seiten der Kollegen Kontrollversuche anzuregen, damit die Akten über diese nun mehr als hundertjährige Streitfrage einmal endgültig geschlossen werden können.

Noch möchten wir erwähnen, dass der Verdacht, alle unsere positiven Resultate seien nur durch Stickoxydgehalt der Platinierung vorgetäuscht, durch eine letzte Versuchsserie entkräftet wird. Wir wollten nämlich auch die anodische Oxydation des Stickstoffs verwirklichen und elektrolysierten darum mit dem platinerten Platintiegel als positiver Elektrode mit alkalischem Elektrolyten und 100 Atm. Stickstoffdruck. Allein es liessen sich mit der kolorimetrischen Methode von *Autenrieth* und *Funk* keine irgend in Betracht fallenden Mengen von salpetriger Säure auffinden, wie oft wir auch den Versuch wiederholten und variierten.

Endlich haben wir probiert, ob eine Mischung von Stickstoff und Wasserstoff unter Druck am frisch platinerten Platintiegel in gerührter einprozentiger Schwefelsäure ohne Elektrolyse katalytisch sich verbinden könne, aber ohne jeden Erfolg: wir fanden nur den Ammoniakgehalt der Blindversuche.

F. Schluss.

Ausgehend von der in niederen Pflanzen stattfindenden Stickstoffbindung wird versucht, freien Stickstoff unter Druck in verdünnter Schwefelsäure kathodisch zu reduzieren; die Reduktion gelingt an frisch und dick platinerten, grossflächigen Platinkathoden; aber die Ausbeuten sind einstweilen sehr bescheiden und betragen etwa 0,3 mgr NH_3 in 160 Amp.-Min. bei 200 Atm. Druck.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, Februar 1922.
