© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Ueber die elektrolytische Bildung von Harnstoff und von Acetamidin-nitrat.

Von

Fr. Fichter, Karl Stutz und **Fritz Grieshaber.**

(Vorgetragen in der Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft am 15. November 1911.)

---

1. Einleitung.

Die Beobachtungen von *E. Drechsel,*[1]) dass in einer Ammoniumcarbaminatlösung durch kommutierten Gleichstrom kleine Mengen von Harnstoff erzeugt werden können, haben von jeher das Interesse der Elektrochemiker erregt und sind als Beispiel einer spezifischen Wechselstromreaktion in die Lehrbücher übergegangen. Wir haben uns seit einigen Jahren mit diesem Problem befasst und zunächst einige Vorarbeiten über die Elektrolyse von Ammoniumcarbonatlösungen mit Gleichstrom[2]) und über die Umwandlung von Ammoniumcarbaminat in Harnstoff durch Erhitzen unter Druck[3]) erledigt. Dass die *Drechsel*'sche Erklärung der Reaktion nicht stichhaltig sei, davon waren wir schon beim Beginn unserer Untersuchungen vollkommen überzeugt. Denn seine Vorstellung, wonach ein rasch kommutierter Strom durch abwechselnde Oxydation und Reduktion eine richtige Wasserabspaltung bewirken sollte, ist mit unseren heutigen Kenntnissen nicht mehr vereinbar. Man kennt überhaupt keinen Fall spezifischer elektrolytischer Wirkung des Wechselstroms, ausser wenn ein Angriff der Elektroden stattfindet, oder wenn infolge der Abscheidung unlöslicher Stoffe besondere Verhältnisse geschaffen werden. In der Tat hat ja *Drechsel* selbst bei seinen Versuchen einen sehr energischen Angriff der Platinelektroden konstatiert

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] *22.* 476 (1880).

[2]) *Fr. Fichter* und *Hans Kappeler,* Z. f. Elektrochem. *15.* 937 (1908).

[3]) *Fr. Fichter* und *Bernhard Becker,* Ber. d. deutsch. chem. Ges. *44.* 3475. (1911).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

und als Hauptprodukt neben sehr wenig Harnstoff ein komplexes Platinammoniakcarbonat von der Formel $[Pt(NH_3)_6](CO_3)_2$ [4]) erhalten. Aehnliche Reaktionen an Platinanoden sind später von *R. Ruer*[5]) und von *A. Brochet* und *J. Petit*[6]) untersucht worden, während *M. Le Blanc*,[7]) von einer Arbeit von *Joseph W. Richards*[8]) ausgehend, ausserordentlich interessante Schlüsse aus der Wechselzahl auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung komplexer Alkalicuprocyanide zog. Allerdings treten häufig mit Wechselstrom und namentlich mit über Gleichstrom superponiertem Wechselstrom Wirkungen auf, für die heute eine befriedigende Erklärung noch fehlt, wie z. B. die merkwürdige Steigerung der Ozonausbeute bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure an Platinelektroden.[9]) Aber in so vielen anderen Fällen ist die Wirkung des Wechselstroms auf die im Elektrolyten gelösten Stoffe nur insofern von der Wirkung des Gleichstroms verschieden, als der rasch eintretende Wechsel der Stromrichtung eine umso geringere Ausbeute erzielen lässt, je höher die Wechselzahl ansteigt. Sind oxydierbare Stoffe vorhanden, so wird an Platinelektroden mit Wechselstrom fast ebenso glatt die Oxydation erzielt wie mit Gleichstrom: ein ausgezeichnetes Beispiel hiefür bietet die Oxydation des Hydrochinons zu Chinhydron, die *Liebmann*[10]) mit Wechselstrom bis zu 54,000 Wechseln in der Minute durchführen konnte.

Bei der *Drechsel*'schen Harnstoffsynthese spielt nun der Angriff der Platinelektroden durch den Wechselstrom keinerlei Rolle für die Bildung des Harnstoffs. Ferner treten keine unlöslichen Zwischenprodukte weder an den Elektroden noch im Elektrolyten auf. Es fehlen demnach alle Voraussetzungen für eine spezifische Wechselstromreaktion. und diese Ueberlegungen führten zum Schluss, dass die Bildung von Harnstoff durch die Elektrolyse von Ammoniumcarbaminatlösungen sich auch mit *Gleichstrom* müsse durchführen lassen. In der Tat gelang es uns bald, die für die Reaktion nötigen Bedingungen zu ermitteln. Ueber die Hauptresultate ist zweimal der Bunsen-Gesellschaft Mitteilung gemacht worden.[11]) Hier soll nun eine ausführliche Darlegung unter Beifügung der experimentellen Belege folgen.

---

[4]) *Bruno Gerdes*, Journ. prakt. Chem. [2] *26*. 257 (1882).

[5]) Z. f. Elektrochem. *9*. 235 (1903); *11*, 10, 661 (1905): Z. f. phys. Chem. *44*. 81 (1903).

[6]) Z. f. Elektrochem. *10*. 922 (1904).

[7]) Z. f. Elektrochem. *9*. 636 (1903); *11*, 8, 705 (1905).

[8]) Trans. Americ. Electrochem. Soc. *1*. 220 (1902).

[9]) *H. v. Wartenberg*, Z. f. Elektrochem. *17*. 812 (1911).

[10]) Z. f. Elektrochem. *2*. 497 (1892).

[11]) Z. f. Elektrochem. *16*. 610 (1910); *18*. 647 (1912).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

2. Bildung von Harnstoff aus Carbaminat-Ammoniak durch Gleichstrom.

Wenn man Ammoniumcarbaminat, $NH_2 \cdot COO \cdot NH_4$, in Wasser auflöst, so stellt sich ein Gleichgewicht ein

$$NH_2 \cdot COO \cdot NH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2 CO_3$$

das mit steigender Verdünnung und mit steigender Temperatur zu Gunsten von Ammoniumcarbonat verschoben wird. Die Umwandlung des Carbaminats wird aber durch tiefe Temperatur und durch Zusatz von freiem Ammoniak verhindert.

Demgemäss stellten wir für die elektrolytischen Versuche eine Lösung von Ammoniumcarbaminat in folgender Weise her. Man sättigt konzentriertes Ammoniak bei Zimmertemperatur mit käuflichem gepulvertem Ammoniumcarbonat und leitet dann unter Abkühlung wiederholt Ammoniakgas ein, wobei immer wieder festes Ammoniumcarbonat zugefügt wird, so lange sich noch etwas auflöst. Man erhält so eine sehr konzentrierte Lösung, die beispielsweise 7.95 Grammäquivalente Kohlensäure und 16.88 Grammäquivalente Ammoniak im Liter enthält, oder also rund ebensoviel freies als gebundenes Ammoniak. In der Kälte scheiden sich daraus allmählich schöne Krystalle des in Ammoniak schwer löslichen neutralen Ammoniumcarbonats $(NH_4)_2 CO_3 + H_2O$ [12]) ab; aber in der Lösung ist im wesentlichen Ammoniumcarbaminat enthalten, denn eine mit Wasser stark verdünnte Probe der Lösung gab bei Zusatz von Baryumchloridlösung direkt nur eine schwache Fällung von Baryumcarbonat, dagegen im Filtrat davon beim Erwärmen einen sehr starken Niederschlag. Wir nennen eine derartige Lösung im folgenden stets kurz „*Carbaminat-Ammoniak*".

Zur Elektrolyse dient ein starkwandiges Becherglas; als Anode verwenden wir ein Platin-U-rohr, das von kaltem Wasser durchflossen ist, als Kathode ein Platindrahtnetz (elektroanalytisches Drahtnetz nach *Cl. Winkler*) oder eine Bleikühlschlange. Die Temperatur wird nötigenfalls unter Zuhilfenahme äusserer Kühlung auf 15° gehalten: steigt sie höher, so verliert man viel Ammoniak und die Umwandlung von Ammoniumcarbaminat in Ammoniumcarbonat wird begünstigt; lässt man aber die Temperatur zu tief sinken, so scheiden sich in der Umgebung der Anode Ammoniumcarbonatkrystalle ab, was störend wirkt. Ein Diaphragma anzuwenden ist unnötig: denn wenn ein elektrolytisches Produkt durch Wechselstrom erzeugt werden kann, so wird es offenbar durch den einen Stromstoss gebildet und durch den entgegengesetzten nicht wieder zerstört. Wir haben uns indes

---

[12]) *Divers*, Journ. chem. Soc. *8*. 171, 359, 364 (1870).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

durch oft wiederholte Versuche überzeugt, dass ein Diaphragma an dem Erfolg *nichts* ändert, und dass die Reaktion sich an der *Anode* abspielt. Damit bestätigt sich die Erfahrung, dass von den beiden Phasen des Wechselstroms nur die anodische an Platinelektroden zur Geltung kommt.

Die Anodenstromdichte konnte ohne schädliche Erwärmung bis auf 0.6 Amp/qcm gesteigert werden. Allerdings bekommt man bei hoher Stromdichte eine so stürmische Gasentwicklung an den Elektroden, dass viel Ammoniak verloren geht. So sank in einem vierstündigen Versuch mit 0.133 Amp/qcm an der Anode und 0.044 Amp/qcm an der Kathode der Ammoniakgehalt von 16.885 auf 13.59 Grammäquivalent im Liter. Doch hat diese Konzentrationsverminderung noch keine schlimmen Folgen, und die Ausbeute erwies sich auch bei längerer Versuchsdauer der angewandten Ampère-Stundenzahl proportional.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, wobei anfangs Ströme von Ammoniak und von Kohlendioxyd unter Aufperlen der Flüssigkeit entweichen. Es hinterbleibt ein kleiner Rückstand von Ammoniumnitrat, Harnstoff und bräunlich gefärbten organischen Verunreinigungen. Man dampft nun so lange mit Baryumcarbonat im Wasserbade ab, als sich noch Ammoniak entwickelt, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, wobei Baryumnitrat und überschüssiges Baryumcarbonat zurückbleiben, und dampft die alkoholische Lösung wieder ein. Sollte der Rückstand noch Nitratreaktion zeigen, so wird die Behandlung mit Baryumcarbonat wiederholt. Schliesslich erhält man eine schwach gefärbte Krystallisation von Harnstoff, die auf Tontellern abgepresst und dann aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Der so dargestellte Harnstoff bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 132°; ein Kryställchen davon, in einem Tropfen Wasser gelöst und mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt, gab die Fällung von Harnstoffnitrat in den charakteristischen unter dem Mikroskop erkennbaren Krystallen; eine andere Probe gab die Biuretreaktion, eine dritte die Reaktion von *E. Lüdy*[13]) mit o-Nitrobenzaldehyd. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0.2089 gr Substanz gaben 0.1540 gr CO_2 und 0.1271 gr H_2O
II. 0.1067 gr Substanz gaben 44.2 ccm N_2 bei 19° und 733.0 ccm.

CH_4ON_2	Ber.	C 19.98%	H 6.71%	N 46.66%
	Gef.	„ 20.10 „	„ 6.80 „	„ 46.72%

Das Produkt der Elektrolyse der Carbaminat-Ammoniaklösung mit Gleichstrom an einer Platinanode ist demnach *Harnstoff*. Ob

[13]) Monatsh. f. Chem. *10*. 310 (1889).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

daneben noch andere charakterisierbare organische Stoffe entstehen, haben wir nicht näher untersucht: auf alle Fälle ist ihre Menge gering.

Die *Ausbeute* wurde stets durch die bekannte *Liebig*'sche Titrationsmethode mit Hilfe von Mercurinitratlösung ermittelt; *sie ist nur gering und beträgt unter den angegebenen Verhältnissen 0.55 bis 0.60*[14]) *gr in 100 Ampère-Stunden.* Wenn der Harnstoff auf Grund einer einfachen elektrochemischen Reaktion entstände, etwa durch Einwirkung des aus der Carbaminatlösung an der Anode entwickelten Kohlendioxyds auf das gelöste Ammoniak, so müssten entsprechend den Gleichungen

$$2\,NH_2 \cdot COO' + H_2O + 2\,F = 2\,NH_3 + CO_2 + O$$
$$CO_2 + 2\,NH_3 = CO\,(NH_2)_2 + H_2O$$

durch 2 F = 53.63 Ampère-Stunden ein Mol = 60 gr Harnstoff gebildet werden, oder also in 100 Ampère-Stunden 111.87 gr Harnstoff: die gewöhnliche Ausbeute von 0.60 gr beträgt nur 0.54 % davon!

Die Ausbeute ist von der Stromdichte an der Anode nicht stark abhängig; innerhalb der Grenzen 0.130 bis 0.555 Amp/qcm hält sie sich nahezu konstant auf 0.60 gr in 100 Ampère-Stunden.

3. Abhängigkeit der Harnstoffausbeute von der Ammoniakkonzentration, der Carbaminatkonzentration und der Stromdichte.

H. Kappeler[15]) hatte mit viel verdünnteren und ammoniakärmeren Lösungen von Ammoniumcarbonat als einziges Produkt an der Platinanode *Ammoniumnitrat* erhalten, ohne eine Spur von Harnstoff nachweisen zu können. Offenbar spielt also die *Konzentration der Lösung* eine entscheidende Rolle, und das haben wir in der Tat durch folgende zwei Versuchsreihen bestätigt.

a) Wir verwandten Lösungen mit je 25 gr oder rund 5 Grammäquivalenten käuflichem Ammoniumcarbonat in je 100 ccm Ammoniak von verschiedenen Konzentrationen und arbeiteten mit einer Stromdichte von 0.444 Amp/qcm an der Anode.

Grammäquivalent freies Ammoniak im Liter	Ampèrestunden angewandt	Harnstoff in gr.	Ausbeute in 100 Ampèrestunden
1	60	—	—
4	62	0.02	0.03
8	50	0.15	0.30
12	64	0.26	0.42

[14]) Ausnahmsweise bis zu 0.70 gr.

[15]) Z. f. Elektrochem. *15*. 937 (1909).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

b) Wir verwandten gesättigte Ammoniaklösung mit einem Zusatz verschiedener Mengen von Ammoniumcarbonat und arbeiteten mit einer Anodenstromdichte von 0.444 Amp/qcm.

Grammäquivalent Carbaminat im Liter	Ampèrestunden angewandt	Harnstoff in gr.	Ausbeute in 100 Ampèrestunden
1	20	0.05	0.25
5	20	0.09	0.45
8	20	0.12	0.60

Man ersieht aus den beiden Serien, dass sowohl die Erhöhung der Ammoniakkonzentration als die der Carbaminatkonzentration eine Steigerung der Harnstoffausbeute bedingt, dass aber die Konzentration des freien Ammoniaks einen viel markanteren Einfluss ausübt.

Nun hatte *Hans Kappeler*[16]) ferner festgestellt, dass Harnstoff in einer Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat durch Gleichstrom an einer Platinanode vollkommen *zerstört* wird, während gleichzeitig Ammoniumnitrat sich bildet. Wir haben darum eine Abhängigkeit der Harnstoffzerstörung von der Ammoniakkonzentration vermutet und in der Tat durch systematische Versuche bestätigen können. Wir stellten vier Lösungen von Ammoniak in wachsender Konzentration her, setzten jeder derselben ein halbes Grammäquivalent Ammoniumnitrat zur Erhöhung der Leitfähigkeit (man durfte natürlich kein Ammonium*carbonat* anwenden, um nicht durch gleichzeitige Harnstoff*bildung* das Ergebnis zu trüben) und 1 gr reinen Harnstoff zu und elektrolysierten nun mit einer Stromdichte von 0.278 Amp/qcm an der Anode. Zum Vergleich wurde auch ein Versuch *ohne* freies Ammoniak durchgeführt. Nach Beendigung der Versuche wurde der Elektrolyt in bekannter Weise aufgearbeitet und der noch vorhandene Harnstoff durch Titration mit Mercurinitrat bestimmt.

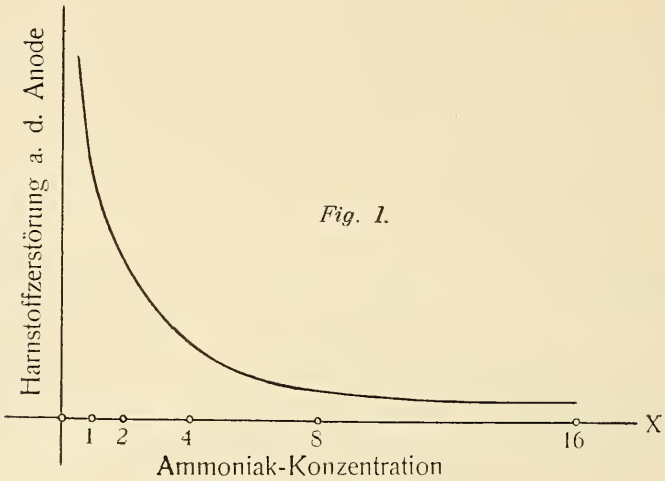
Grammäquivalent freies Ammoniak im Liter	Harnstoff nach der Elektrolyse	Ampère-stunden angewandt	Zerstörter Harnstoff in gr.	Zerstörter Harnstoff umgerechnet auf 100 Ampèrestunden
0	0.34	2.70	0.66	20.45
1	0.43	5.75	0.57	9.90
2	0.45	7.10	0.55	7.75
4	0.42	20.77	0.58	2.80
8	0.70	20.36	0.30	1.45
16	0.50	18.33	0.20	1.05

Man sieht den enormen Einfluss der Ammoniakkonzentration auf die Harnstoffzerstörung aus der Zahlenreihe und noch schlagender aus der graphischen Darstellung in Fig. 1.

[16]) Diss. Basel 1908, S. 9.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Für die Beurteilung der Harnstoff-Ausbeute aus Carbaminat-Ammoniak ausserordentlich bedeutsam ist die Tatsache, dass auch bei einem Gehalt von 16 Grammäquivalent Ammoniak im Liter die Harnstoffzerstörung noch 1.05 gr in 100 Ampère-Stunden ausmacht. Wenngleich bei den *Bildungs*versuchen und den *Zerstörungs*versuchen nicht dieselbe Harnstoffkonzentration im Elektrolyten herrscht, so ist man doch gezwungen anzunehmen, dass auch bei den Bildungsversuchen ein Teil des entstehenden Harnstoffs durch Oxydation wieder verloren geht, so dass die tatsächlich beobachtete Ausbeute die *Differenz* zwischen der wirklich entstandenen und der wieder zerstörten Menge repräsentiert. Berechnet man aus den vorliegenden Zahlen



ohne Berücksichtigung des eventuellen Einflusses der Harnstoffkonzentration die *wahre* Harnstoffausbeute, so würden beispielsweise bei einer Konzentration von 16 Grammäquivalent Ammoniak im Liter in 100 Ampère-Stunden bei einer Anodenstromdichte von 0.278 Amp/qcm 1.65 gr Harnstoff erzeugt und davon 1.05 gr wieder zerstört, so dass schliesslich eben nur 0.60 gr übrig bleiben.

Auf die Harnstoff*zerstörung* hat auch die *Stromdichte* einen bemerkbaren Einfluss: je grösser die Stromdichte, umso mehr Harnstoff wird unter gleichen Umständen zerstört. Dies ergibt folgende Versuchsreihe, bei der je 100 ccm einer Lösung mit 0.5 Grammäquivalent Ammoniumnitrat und 4 Grammäquivalent freiem Ammoniak im Liter nach Zusatz von 1 gr Harnstoff elektrolysiert wurden.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Harnstoff nach der Elektrolyse	Stromdichte an der Anode	Ampère-stunden angewandt	Zerstörter Harnstoff in gr.	Zerstörter Harnstoff umgerechnet auf 100 Ampèrestunden
0.42	0.256 Amp/qcm	20,77	0.58	2.80
0.72	0.088 ,,	16.98	0.28	1.65
0.80	0.031 ,,	19.40	0.20	1.05

Hält man diese Beobachtungen zusammen mit dem früher mitgeteilten Ergebnis, dass für die Harnstoffausbeute die Stromdichte innerhalb weiter Grenzen ohne wesentlichen Einfluss ist, so muss daraus der Schluss gezogen werden, *dass mit wachsender Stromdichte die Harnstoffbildung im gleichen Sinne zunimmt wie die Harnstoffzerstörung*, sodass die schliesslich erhaltene Ausbeute als Unterschied beider keine Abhängigkeit von der Stromdichte aufweist.

Die *Drechsel*'sche Versuchsanordnung mit kommutiertem Gleichstrom ist nun zweifellos in Beziehung auf die Harnstoffzerstörung unserer Methode überlegen. Denn an einer mit Gleichstrom betriebenen Anode kann sich ein viel wirksameres Oxydationspotential durch Sauerstoffbeladung ausbilden als an einer fortwährend umgeladenen Wechselstromelektrode; die Harnstoffzerstörung wird also mit Wechselstrom in geringerem Mass eintreten als mit Gleichstrom. So erklärt es sich, dass es *Drechsel* gelang, Harnstoff zu erhalten unter Bedingungen, die nach den Erfahrungen mit Gleichstrom eigentlich recht ungünstig zu nennen sind. Denn er verwandte „eine wässrige Lösung von carbaminsaurem Ammon"[17]) offenbar ohne Zusatz von freiem Ammoniak, sodass die Harnstoffzerstörung in seiner Lösung die Harnstoffbildung bei Verwendung von Gleichstrom weit überholt hätte: in der Tat konnten wir mit ammoniakarmen und verdünnten Lösungen doch nur sehr bescheidene Ausbeuten an Harnstoff erzielen. Es sei hier übrigens auch noch auf einen wichtigen Punkt hingewiesen, der in *Drechsel*'s Beschreibung nicht genügend zum Ausdruck kommt. In einer der ersten Arbeiten ist die Zahl der Stromwechsel angegeben, die bei der ursprünglichen Anordnung, Kommutierung von Gleichstrom durch eine Wippe, angewandt wurden: es handelt sich um Wechselzahlen von 4—10 in der Sekunde.[18]) Später hat *Drechsel*, beherrscht von der Vorstellung der Wasserabspaltung durch abwechselnde Oxydation und Reduktion, die umso sicherer eintreten musste, je rascher die beiden Stromphasen aufeinander folgten, die Bedingungen seiner Reaktion bei der Ausdehnung auf andere Beispiele zu verbessern gesucht durch Anwendung einer Wechselstrommaschine mit 60 Wechseln in der Sekunde.[19]) Wenn mit Hilfe

[17]) Journ. prakt. Chem. [2] *22*. 481 (1880).
[18]) *B. Gerdes*, Journ. prakt. Chem. [2] *26*. 257 (1882).
[19]) Journ. prakt. Chem. [2] *29*. 229 (1884).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

von Wechselstrom elektrolytische Arbeit geleistet wird, so ist der Effekt von der Frequenz abhängig und ganz allgemein umso geringer, je höher die Frequenzzahlen steigen. Man darf wohl annehmen, dass *Drechsel* mit dem Maschinenwechselstrom die Harnstoffbildung ebensowenig hätte hervorrufen können als irgend einer der Forscher, die später die *Drechsel*'schen Versuche wiederholt haben.[20])

Nach den obigen Ausführungen über die günstige Wirkung hoher Ammoniakkonzentrationen könnte es scheinen, als ob dem Ammoniak nur eine konservierende Rolle zukäme, indem es den einmal gebildeten Harnstoff vor der Wiederzerstörung zu schützen hätte. Allein ein derartiger Schluss ist insofern unberechtigt, als nicht nur die Zerstörung des Harnstoffs, sondern auch eine Reihe anderer Anodenvorgänge von der Konzentration des freien Ammoniaks abhängig sind.

4. Abhängigkeit der Zusammensetzung der Anodengase von der Ammoniakkonzentration und von der Temperatur.

Bei der elektrolytischen Oxydation von Lösungen des käuflichen Ammoniumcarbonats mit ca. 3.7 Grammäquivalent Ammoniak und ca. 5 Grammäquivalent Kohlensäure im Liter vollziehen sich an der Anode zwei Vorgänge: es wird einerseits Ammoniak oxydiert und zwar ohne die Möglichkeit des Fassens einer Zwischenstufe bis zur Salpetersäure bezw. Ammoniumnitrat, und andrerseits wird freier Sauerstoff entwickelt, der also unbenützt entweicht. Die Ausnützung des Sauerstoffs ist umso günstiger, je höher die Stromkonzentration und je höher die Temperatur (über 60° hinaus darf man natürlich nicht gehen) steigt, und kann ferner verbessert werden durch Zusatz von freiem Ammoniak und durch Verdünnung. Eine Lösung mit 2.556 Grammäquivalent Ammoniak und 1.422 Grammäquivalent Kohlensäure im Liter erlaubte eine Ausnützung des Sauerstoffs zu 79.03 % bei 30—40°, und eine doppelt so starke Lösung mit demselben Verhältnis von Ammoniak und Kohlensäure bei 60° eine Ausnützung von 88.06 %[21]). Stickstoff wurde bei diesen Versuchen im Anodengas nicht gefunden, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass er in kleinen Mengen auch unter den angegebenen Verhältnissen auftritt. Die Gesamtmenge der gemessenen und analysierten Produkte stimmte mit der coulombmetrisch kontrollierten Strommenge bis auf die unvermeidlichen Versuchsfehler genau überein. Ungefähr gleichzeitig mit unseren eigenen Arbeiten über die elektrolytische Oxy-

---

[20]) *E. Szarvasy*, Chem. Ztg. *34*. 186 (1910); *W. Loeb*, Z. f. Elektrochem. *16*. 613 (1910).

[21]) Die Zahlenwerte sind ausführlich publiziert bei *Fr. Fichter* und *H. Kappeler*, Z. f. Elektrochem. *15*. 937 ff. (1909).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

dation des Ammoniaks in Ammoniumcarbonatlösungen erschien eine Untersuchung von *A. Brochet* und *G. Boiteau,*[22]) in welcher die Verhältnisse an ammoniakreichen, mit Ammoniumcarbonat oder Ammoniumnitrat versetzten Lösungen studiert wurden. Unter diesen Umständen fanden an der Anode ebenfalls zwei Vorgänge statt: die Bildung von Ammoniumnitrat und die Entwicklung von *Stickstoff.* Sauerstoff wurde im Anodengas nur in untergeordneter Menge oder gar nicht gefunden. Bei den ausführlichen Untersuchungen von *Erich Müller* und *Fr. Spitzer*[23]) über die elektrolytische Oxydation von Ammoniak in Natriumhydroxydlösungen an Platinanoden wurden neben Natriumnitrit und Natriumnitrat Anodengase erhalten, die aus Stickstoff und wenig Sauerstoff bestanden. Dabei wurde die auffallende Beobachtung gemacht, dass die gemessenen und analysierten Produkte nicht der coulombmetrisch kontrollierten Strommenge entsprachen, sondern ein Fehlbetrag von 10—32 % der Stromarbeit verblieb, der für die Bildung eines nicht nachzuweisenden Produktes verbraucht war.

Wir haben nun an den von uns verwandten konzentrierten Carbaminat-Ammoniaklösungen ebenfalls die Zusammensetzung der Anodengase untersucht und dabei eine bemerkenswerte und regelmässige Abhängigkeit vom Ammoniakgehalt gefunden, deren Feststellung indes durch eine unerwartete Abhängigkeit der Zusammensetzung des Anodengases von der Temperatur erschwert wird.

Wir verwendeten eine Reihe von Lösungen, die *wachsende* Mengen von freiem Ammoniak neben einer *konstanten* Menge von Ammoniumcarbonat enthielten. Um die Gase auffangen zu können und gleichzeitig die Temperatur möglichst genau zu regulieren, diente ein *Wehrlin*'scher Elektrolysator,[24]) dessen Rahmen aus Messing konstruiert war, während die Endplatten, statt aus Glas, aus Eisen bestanden und durch Glimmer vom Rahmen isoliert waren. Diese Aenderung erlaubt eine viel wirksamere Kühlung der Elektrodenbleche, die sich auf der inneren Seite der Eisenplatten befanden. Als Anode diente ein Platinblech von 22.9 qcm freier Oberfläche, als Kathode ein Bleiblech von derselben Grösse. Das Gefäss selbst wurde gebildet von zwei Glasringen, die mit Thermometern und Gasableitungsröhren versehen waren: als Scheidewand zwischen Anoden- und Kathodenkammer diente eine mit Paraffin getränkte, mit einem Ausschnitt im unteren Teil des Ringes versehene Filtrierpapierscheibe. Der ganze Apparat befand sich in einem von kaltem Wasser durchflossenen

---

[22]) Bull. Soc. chim. de France [4] *5.* 667 (1909).

[23]) Z. f. Elektrochem. *11.* 917 (1905).

[24]) Z. f. Elektrochem. *3.* 450 (1897); *R. Lorenz,* Elektrochemisches Praktikum, S. 205.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Bad. Beschickt man den Elektrolysator mit konzentrierter Carbaminat-Ammoniaklösung (18.04 Grammäquivalent Ammoniak und 8.92 Grammäquivalent Kohlensäure im Liter), so erhält man mit einer Anodenstromdichte von 0.044 Amp/qcm bei Temperaturen *oberhalb* 17° nur Stickstoff neben wenig Kohlendioxyd, bei Temperaturen *unterhalb* 17° neben dem Stickstoff geringe Mengen Sauerstoff. Die Gase wurden zur Analyse zunächst über verdünnter Salzsäure aufgefangen, um sie vom mitgerissenen Ammoniak zu befreien, und dann in die *Hempel*'sche Bürette übergeführt; zur Absorption des Kohlendioxyds diente eine Kalipipette, zur Absorption des Sauerstoffs eine Pyrogallolpipette, der Gasrest wurde als Stickstoff[25]) berechnet.

Die Messungsreihe mit steigendem Ammoniakgehalt wurde bei 17—18° und bei einer Anodenstromdichte von 0.044 Amp/qcm durchgeführt. Sie ist in folgender Tabelle und in der zugehörigen Figur 2 zur Darstellung gebracht.

Grammäquivalente freies Ammoniak	N_2 ccm	O_2 ccm	N_2 %	O_2 %
1	3.4	76.6	4.3	95.7
2	3.0	39.8	7.1	92.9
4	8.8	68.6	11.4	88.6
6	23.0	58.9	28.1	71.9
7	57.0	22.2	71.9	28.1
8	66.9	4.0	94.4	5.6
9	70.4	0.6	99.1	0.9
10	84.0	0.1	99.9	0.1
12	81.1	—	100.0	—

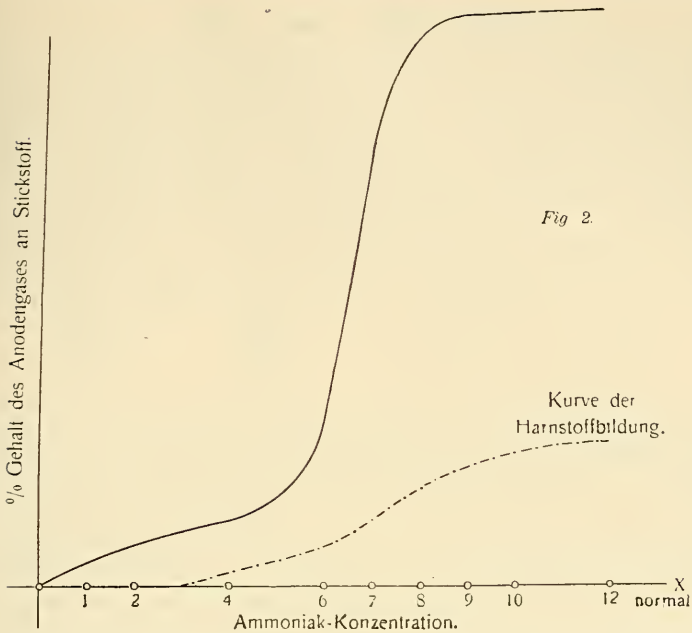
Bei einer kritischen Konzentration von etwa 7 Grammäquivalenten freiem Ammoniak findet auf einmal ein rapides Ansteigen der Stickstoffmenge gegenüber der Sauerstoffmenge statt: offenbar löst also dort *ein* Vorgang an der Anode einen *anderen* ab. Gleichzeitig beginnt die Harnstoffbildung in immer bedeutenderem Masse; doch wächst die Harnstoffausbeute weiter beim Anstieg von 8 bis auf 12 Grammäquivalente freies Ammoniak, während die Stickstoffkurve schon bei 9 Grammäquivalenten Ammoniak das Maximum beinahe erreicht.

Zur richtigen Beurteilung der Kurve sei noch betont, dass diese Messungen insofern keinen quantitativen Charakter besitzen, als die Gasmengen nicht auf die durchgesandten Strommengen bezogen sind.

---

[25]) Das ist, wie im Abschnitt 5 auseinandergesetzt wird, nicht vollkommen richtig, insofern die Gase aus konzentrierter Carbaminat-Ammoniaklösung etwas Stickoxydul enthalten. Bei den folgenden Tabellen ist dieser Umstand *nicht* berücksichtigt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at



Die vollständige elektrochemische Bilanzierung der Carbaminat-Ammoniaklösungen ist erst in Angriff genommen.

Um den enormen Einfluss der *Temperatur* auf die Zusammensetzung des Anodengases zu charakterisieren, sei eine kleine Versuchsserie hier angefügt, die mit einer Lösung von 9 Grammäquivalenten freiem Ammoniak im Liter durchgeführt wurde. Die Stromdichte betrug wie oben 0.044 Amp/qcm.

Temperatur	N_2 ccm	O_2 ccm	N_2 %	O_2 %
6—7°	19.4	59.4	24.8	75.2
14°	41.2	27.2	60.2	39.8
17—18°	70.4	0.6	99.1	0.9

Der von der Temperatur so stark beeinflusste vorliegende Vorgang hat mit der Harnstoffbildung nichts zu tun, denn bei jener ist die Temperatur ohne wesentliche Bedeutung, wenn nur der Ammoniakgehalt der Lösung durch die Erwärmung nicht vermindert wird.

5. Theorie der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks.

Die Entwicklung von Stickstoff aus Ammoniaklösungen an einer Platinanode kann wohl durch eine Pauschalgleichung

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,N_2 + 6\,H_2O$$

in ihren quantitativen Verhältnissen wiedergegeben, aber nicht ihrem Wesen nach erklärt werden. Gerade die elektrochemischen Reaktionen sind dadurch ausgezeichnet, dass die Reihe der möglichen Produkte stufenweise durchlaufen wird, und dass es durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen oft glückt, die einzelnen Etappen zu isolieren.

Wenn nun Ammoniak mit einem oxydierenden Agens behandelt wird, so muss man die schrittweise Oxydation der einzelnen Wasserstoffatome ins Auge fassen. Wir kommen so zu folgendem Schema[26])

$$\begin{array}{l} /H \\ N-H \\ \backslash H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} /OH \\ N-H \\ \backslash H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} /OH \\ N-OH \\ \backslash H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} /OH \\ N-OH \\ \backslash OH \end{array} \qquad (1)$$

Die erste Stufe der Oxydation führt demnach zum *Hydroxylamin.* Chemisch kann man allerdings Hydroxylamin nicht durch Oxydation von Ammoniak darstellen; aber im Elektrisator erhielt *A. Besson*[27]) unter dem Einfluss stiller elektrischer Entladungen aus feuchtem Ammoniak Hydroxylamin. Die Oxydation des Anilins zu Phenylhydroxylamin[28]) und diejenige der tertiären Amine zu den Trialkylaminoxyden[29]) bieten erwünschte Analogien zur Stütze unserer Hypothese. Direkt nachgewiesen haben wir das Hydroxylamin bis jetzt nicht; das kann indes nicht überraschen, denn Hydroxylamin ist eines der kräftigsten Reduktionsmittel oder mit anderen Worten ausserordentlich leicht oxydierbar, so dass es im Bereich der Anode nicht am Leben bleiben kann.

Die zweite Stufe der Oxydation nach obigem Schema (1) entspricht der Hyponitrose, deren Formel unter Austritt von Wasser und durch Verdoppelung abzuleiten ist

$$2\,\begin{array}{l} /OH \\ N-OH \\ \backslash H \end{array} = H_2N_2O_2 + 2\,H_2O$$

Die rein chemische Oxydation des Hydroxylamins zu untersalpetriger Säure haben *Thum*[30]) sowie *A. Hantsch* und *L. Kaufmann*[31]) untersucht; sie liefert nur geringe Ausbeuten, weil die freie Hyponitrose sehr leicht in Stickoxydul und Wasser zerfällt. In unseren

---

[26]) Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs, *A. Angeli.* Stuttgart 1908, S. 23.

[27]) Compt. Rend. Acad. Sciences Paris *152.* 1850 (1911); bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht Ammoniumnitrit und -nitrat.

[28]) *E. Bamberger,* Ann. d. Chem. *311.* 78 (1900).

[29]) *E. Bamberger* und *F. Tschirner.* Ber. d. deutsch. chem. Ges. *32.* 342, 1882 (1899).

[30]) Monatsh. f. Chem. *14.* 294 (1893).

[31]) Ann. d. Chem. *292.* 317 (1892).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

ammoniakalischen Lösungen ist allerdings nicht freie Hyponitrose, sondern Ammonium-Hyponitrit, $NH_4 \cdot O \cdot N : N \cdot O \cdot H$[32]) anzunehmen; dieses Salz zersetzt sich indes nach den Beobachtungen von *A. Hantsch* und *L. Kaufmann* sowohl in festem Zustand wie in wässriger Lösung ebenfalls sehr leicht in Ammoniak, Wasser und Stickoxydul. Wenn Hyponitrose oder Ammoniumhyponitrit im Elektrolyten auftreten, so war voraussichtlich im Anodengas *Stickoxydul* zu finden.

Stickoxydul ist in Wasser recht leicht löslich; ein Volumen Wasser löst nach den Beobachtungen von *Geffcken*[33]) bei

5°	10°	15°	20°
1.048	0.8778	0.7377	0.6294

Volumina Stickoxydul. Salze vermindern die Löslichkeit in Wasser und zwar bei tiefer Temperatur mehr als bei hoher: aber es wird kaum gelingen, auch aus einer gesättigten Salzlösung das Stickoxydul quantitativ herauszubekommen.

Der gasanalytische Nachweis von Stickoxydul ist nicht leicht, namentlich nicht wenn es sich um kleine Mengen handelt. Zwar lässt es sich mit Wasserstoff zur Explosion bringen; wenn es aber mit viel Stickstoff gemischt ist, so muss noch Knallgas zugesetzt werden, um überhaupt Explosion zu erzielen.[34]) In neuerer Zeit haben *E. Erdmann* und *H. Stolzenberg*[35]) ein Verfahren ausgearbeitet, um Stickoxydul von anderen Gasen durch Kondensation mit Hilfe von flüssiger Luft zu trennen — aber gerade das wesentliche Hilfsmittel, die flüssige Luft, stand uns zur Zeit nicht zur Verfügung. Trotzdem haben wir genügend Beobachtungsmaterial, um wenigstens den qualitativen Nachweis des Stickoxyduls zu leisten.

Eine gesättigte Carbaminat-Ammoniaklösung mit 18 Grammäquivalent Ammoniak und 9 Grammäquivalent Kohlensäure im Liter wurde im *Wehrlin*'schen Elektrolysator an einer Platinanode mit 0.044 Amp/qcm oxydiert und das Anodengas sowohl als das Kathodengas durch Glaskapillaren geleitet und über Quecksilber aufgefangen: zur Messung diente eine *Hempel*'sche Gasbürette mit Korrektionsrohr und Manometer und mit Quecksilberfüllung. Zur Entfernung des mitgerissenen Ammoniaks wurde das Gas mit konzentrierter Schwefelsäure in einer gewöhnlichen Absorptionspipette behandelt, hierauf in einer Phosphorpipette Spuren von Sauerstoff ab-

---

[32]) Das neutrale Salz ist nicht bekannt.

[33]) Z. f. phys. Chem. *49*. 275 (1904).

[34]) *Bunsen; W. Hempel,* Ber. d. deutsch. chem. Ges. *15*. 903 (1882); Gasanalytische Methoden, III. A., S. 176 (1900).

[35]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *43*. 1702 (1910).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

sorbiert, und der im wesentlichen aus Stickstoff bestehende Gasrest nach Zumischung von Wasserstoff und Knallgas in der Explosionspipette verpufft. Nach der Gleichung

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$$

entspricht die beobachtete Kontraktion gerade dem Volumen des Stickoxyduls. Drei zu verschiedenen Zeiten der Elektrolyse aufgefangene Gasproben gaben folgende Zahlen

	Angewandte Gasmenge	Nach Absorption mit Phosphor	O_2 %	Vom Rest je zwei Portionen explodiert	Kontraktion	N_2O %
I.	68.4 ccm	68.0 ccm	0.5	1. 33.6 ccm	1.6 ccm	4.8
				2. 35.0 „	1.8 „	5.1
II.	66.0 ccm	65.4 ccm	0.9	1. 31.6 „	1.4 „	4.5
				2. 32.4 „	1.6 „	4.9
III.	71.0 ccm	70.4 ccm	0.8	1. 30.0 „	1.4 „	4.7
				2. 33.7 „	1.8 „	4.4

Das Anodengas hat demnach eine durchschnittliche Zusammensetzung von

94.3 % N_2
4.9 % N_2O
0.8 % O_2

und bewahrt dieselbe im Verlauf der Elektrolyse ziemlich unverändert bei.

Die Gesamtmenge des Anodengases bei einem mit Kupfercoulombmeter kontrollierten Versuch belief sich auf 51,6 ccm, während gleichzeitig 0.5149 gr Kupfer abgeschieden wurden; das Gas besass die der obigen sehr nahe kommende Zusammensetzung

95,4 % N_2
4,6 % N_2O
— % O_2

Rechnet man alle Gase auf Stickstoff um, so vermehrt sich das Gesamtvolumen, insofern gemäss den Gleichungen

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 = 2\ N_2 + 6\ H_2O$$
$$4\ NH_3 + 4\ O_2 = 2\ N_2O + 6\ H_2O$$

2 Volumina Stickoxydul 4 Volumina Sauerstoff entsprechen und andrerseits 3 Volumina Sauerstoff 2 Volumina Stickstoff äquivalent sind, auf *52.39 ccm.* Der abgeschiedenen Kupfermenge nach aber hätten *60.51 ccm* N_2 an der Anode entstehen sollen, der Verlust beträgt also 13.4 %.

Nun ist natürlich im Verlauf der Elektrolyse eine gewisse Menge Harnstoff und eine kleine Menge Ammoniumnitrat entstanden; die

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Beträge sind aber sehr gering, der Harnstoff infolgedessen nicht quantitativ messbar, und ausserdem, wie im Abschnitt 7 gezeigt wird, die zu seiner Bildung nötige Stromarbeit nur schwer zu berechnen, so dass ein vollständiger Nachweis der gesamten Stromarbeit einstweilen nicht möglich ist. Aber der Verlust von 13.4 % ist sicher grösser als der Menge der festen Produkte entspricht, und man wird wohl nicht fehlgehen in der Annahme, dass er durch das Gelöstbleiben von Stickoxydul mit veranlasst wird.[36])

Wir kommen damit zu der Auffassung, dass die Verluste bei der Bestimmung sämtlicher nachweisbarer gasförmiger und fester Produkte der Elektrolyse von konzentriertem Ammoniak unter Zusatz von Ammoniumsalzen oder von Natriumhydroxyd u. s. w. *zwei* Ursachen haben: das durch Zersetzung der Hyponitrose entstehende Stickoxydul bleibt zum Teil überhaupt im Elektrolyten gelöst; zum Teil entweicht es, aber sein Volumen ist geringer als das äquivalente Stickstoffvolumen, und seine Bestimmung durch Explosionsanalyse verlangt Zusatz von Knallgas, weil sonst keine Verpuffung mit Wasserstoff eintritt. So wenigstens glauben wir die Beobachtungen und Messungen von *Erich Müller* und *Fr. Spitzer*[37]) erklären zu sollen, die damit gleichzeitig als Beweismaterial für unsere Theorie von der intermediären Bildung der Hyponitrose gelten können.

Ob bei der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks die Hyponitrose durch Zerfall in Stickoxydul verloren geht oder durch Weiteroxydation in salpetrige Säure bezw. Nitrite verwandelt wird, das hängt von der Raschheit ab, mit der die weitere Oxydation einsetzt. *A. Hantsch* und *L. Kaufmann*[38]) haben gezeigt, dass Hyponitrose in geringem Umfange nach der Gleichung

$$3\,H_2N_2O_2 = 2\,N_2O_3 + 2\,NH_3$$

freiwillig in salpetrige Säure und Ammoniak übergeht; doch erfolgt diese Reaktion in alkalischer Lösung nur langsam, so dass sie unter den von uns innegehaltenen Bedingungen wohl nicht in Frage kommt. Die Oxydation der Hyponitrose mit Kaliumpermanganat liefert nach *A. Thum*[39]) in alkalischer Lösung salpetrige Säure, in saurer Lösung Salpetersäure.

In dem obigen Schema (1) der Oxydation des Ammoniaks ist die dritte Stufe durch die Formel $N(OH)_3$ wiedergegeben, die sich

---

[36]) Wir haben bei diesen Versuchen auch das Kathodengas aufgefangen und dabei stets zuviel Gas und ausser Wasserstoff auch Stickstoff erhalten. Wir sind mit der weiteren Untersuchung der Unregelmässigkeiten beschäftigt.

[37]) Z. f. Elektrochem. *11*. 917 (1905); *E. Müllers* Aeusserung in der Diskussion, Z. f. Elektrochem. *18*. 653 (1912).

[38]) Ann. d. Chem. *292*. 334 (1896).

[39]) Monatsh. f. Chem. *14*. 294 (1893).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

durch Wasserabspaltung in die Formel der salpetrigen Säure überführen lässt:

$$N(OH)_3 = HNO_2 + H_2O.$$

Selbstverständlich wird in der ammoniakalischen Lösung *Ammoniumnitrat* entstehen, das durch die Leichtigkeit des Zerfalles in Stickstoff und Wasser nach der Gleichung

$$NH_4 \cdot NO_2 = N_2 + 2\,H_2O$$

charakterisiert ist. Der Zerfall tritt unter gewöhnlichen Umständen in wässriger Lösung erst bei Temperaturen über 50° ein, doch gibt z. B. *E. Berger*[40]) an, dass Gemische konzentrierter Lösungen von Ammoniumchlorid und Natriumnitrit schon von 0° ab merklich Stickstoff enttwickeln; andrerseits fand *K. Arndt*,[41]) dass in ammoniakalischer Lösung die Zersetzung sich stark verzögert. Aber bereits *Erich Müller* und *Fr. Spitzer*[42]) haben die Vermutung ausgesprochen und durch Versuche gestützt, dass die Stickstoffentwicklung bei der elektrolytischen Oxydation von Ammoniak lediglich auf Zerfall von Ammoniumnitrit zurückzuführen sei, und unsere oben erwähnten Versuche über den ganz enormen Einfluss der Temperatur auf die Stickstoffentwicklung erbringen den endgültigen *Beweis* für diese Auffassung. Denn in ein und derselben Lösung erhalten wir bei höherer Temperatur (17—18°) beinahe nur Stickstoff, bei niedriger Temperatur (6—7°) eine Mischung von $^3/_4$ Sauerstoff und $^1/_4$ Stickstoff. Die geringe Temperaturerhöhung bringt das Ammoniumnitrit zum Zerfall, während bei der niedrigeren Temperatur die Weiteroxydation, begleitet von Sauerstoffentwicklung, zur Hauptreaktion wird. Fertiges Ammoniumnitrit haben wir bisher in den oxydierten Carbaminat-Ammoniaklösungen nicht nachweisen können. Selbstverständlich liegen die Verhältnisse bei Gegenwart von Natriumhydroxyd viel günstiger für die Erhaltung des Nitrits, was aus den Arbeiten von *W. Traube* und *A. Biltz*[43]) und von *Erich Müller* und *Fr. Spitzer* bekannt ist. In den schönen Untersuchungen der letztgenannten Autoren ist endlich die letzte mögliche Oxydationsstufe, die Oxydation von Nitrit zu Nitrat, nach allen Richtungen studiert, so dass wir darüber keine eigenen Versuche mehr anzustellen hatten, umsoweniger, als die Reaktion für den Fall der Ammonium-Carbonatlösungen von *Fr. Fichter* und *H. Kappeler*[44]) bereits geprüft war.

---

[40]) Bull. Soc. chim. Paris [3] *31*. 662 (1904).

[41]) Z. f. phys. Chem. *39*. 64 (1902).

[42]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *38*. 782 (1905); Z. f. Elektrochem. *11*, 930 (1905).

[43]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *37*. 3130 (1904); *38*. 828 (1905); *39*. 166 (1906).

[44]) Z. f. Elektrochem. *15*. 937 (1909).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Unser obiges Oxydationsschema können wir nun noch vervollständigen, indem Hauptrichtung und Seitenwege der ganzen Reaktion vom Ammoniak bis zur Salpetersäure angegeben werden:

$$H_3 \rightarrow NH_2 \cdot OH \rightarrow \underset{\downarrow \atop N_2O + H_2O}{H_2N_2O_2} \text{ resp. } NH_4 \cdot O \cdot N : N \cdot O \cdot H \rightarrow \underset{\downarrow \atop N_2 + 2H_2O}{NH_4 \cdot NO_2} \rightarrow NH_4 \cdot NO_3 \qquad (2)$$

In verdünnten, nicht zu stark ammoniakalischen Lösungen von Ammoniumcarbonat werden alle Zwischenstufen sehr rasch durchlaufen, ohne dass die anodische Oxydationskraft völlig ausgenützt wird, insofern stets noch Sauerstoff entweicht. Je mehr freies Ammoniak die Lösung enthält, umso langsamer vollzieht sich die Oxydation des Hyponitrits und des Nitrits und umso mehr bekommen die Nebenreaktionen Gelegenheit, in erheblichem Umfange aufzutreten, so dass bei bestimmten Ammoniakkonzentrationen schliesslich die Stickstoffentwicklung das Uebergewicht erhält; neben ihr tritt der Zerfall des Hyponitrits in Erscheinung, dafür aber bleibt die Sauerstoffentwicklung aus, die anodische Oxydationswirkung wird voll ausgenützt.

6. Hypothese über die elektrolytische Harnstoffbildung.

Wir haben in den Abschnitten 3, 4 und 5 gezeigt, wie die Erhöhung der Konzentration des freien Ammoniaks im Carbaminat-Ammoniak *alle* Anodenreaktionen beeinflusst. Je mehr freies Ammoniak die Lösung enthält, umsomehr Harnstoff bildet sich, und umsoweniger Harnstoff wird zerstört; gleichzeitig erhält man immer reichlicher die niederen Oxydationsstufen des Ammoniaks, das Ammoniumnitrit, kenntlich an der Stickstoffentwicklung, das Ammoniumhyponitrit, kenntlich am Auftreten von Stickoxydul, und das einstweilen nicht direkt nachgewiesene Hydroxylamin. Und wenn auch die *Ausnützung* der elektrolytischen Oxydation besser wird unter Ausbleiben der Sauerstoffentwicklung, so wird doch gleichzeitig die *Intensität* der Oxydation herabgesetzt.

Es liegt nahe, einen *Zusammenhang* zu suchen zwischen der Bildung des Harnstoffs und dem Vorwiegen der niederen Oxydationsprodukte des Ammoniaks, und damit gleichzeitig den Widerspruch zu überbrücken, dass Harnstoff aus Ammoniumcarbaminat an der Anode entsteht, trotzdem die beiden Stoffe demselben Oxydationsgrad entsprechen. Es sei nochmals ausdrücklich betont, dass sich die Harnstoffbildung *ausschliesslich* an der Anode vollzieht, dass die Reaktion bei Abtrennung des Anodenraumes durch ein Diaphragma genau so verläuft wie bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung ohne Dia-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

phragma, und dass die Ausbeuten mit und ohne Diaphragma dieselben sind. Die Reaktion

$$C{=}O\begin{matrix}/O-NH_4\\ \backslash NH_2\end{matrix} = C{=}O\begin{matrix}/NH_2\\ \backslash NH_2\end{matrix} + H_2O$$

stellt sich der Gleichung nach als eine *Wasserabspaltung* dar, kann aber keinesfalls durch eine direkte *Oxydation* verwirklicht werden. Es müssen vielmehr — und insofern schliessen wir uns dem Gedankengange *E. Drechsels* vollkommen an — eine *Reduktion* und eine *Oxydation* aufeinanderfolgen, um eine Wasserabspaltung zustande zu bringen. Aber — und hier liegt die grundsätzliche Verschiedenheit gegenüber *Drechsels* Hypothese — die Reduktion wird durch ein an der Anode aus dem Ammoniak erzeugtes Reduktionsmittel bewirkt, worauf das Reduktionsprodukt seinerseits der anodischen Oxydation verfällt. Es bedarf somit, wie unser Grundversuch der elektrolytischen Harnstoffsynthese durch Gleichstrom ja direkt beweist, nicht der abwechselnden Oxydation und Reduktion durch den *Strom,* sondern die *Gegenwart des Ammoniaks* ist die Grundbedingung, und sein Oxydationsprodukt, das *Hydroxylamin,* ist das an der Anode stets neu erzeugte Reduktionsmittel. Wir formulieren demnach unsere Hypothese über die elektrolytische Harnstoffbildung folgendermassen: *Hydroxylamin ist imstande, Ammoniumcarbaminat (oder Carbaminatanionen oder freie Carbaminsäure) zu Formamid zu reduzieren:*

$$2\,C{=}O\begin{matrix}/O\cdot NH_4\\ \backslash NH_2\end{matrix} + 2NH_2\cdot OH = 2\,C{=}O\begin{matrix}/H\\ \backslash NH_2\end{matrix} + H_2N_2O_2 + 2NH_3 + 2H_2O \qquad (3)$$

Formamid seinerseits aber gibt durch Oxydation in ammoniakalischer Lösung Harnstoff:

$$C{=}O\begin{matrix}/H\\ \backslash NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}HNH_2\\ \\ \\ \end{matrix} + O = C{=}O\begin{matrix}/NH_2\\ \backslash NH_2\end{matrix} + H_2O \qquad (4)$$

Diskutieren wir zunächst den ersten Satz der Hypothese. Die Durchführung der Reduktion nach Gleichung (3) durch Oxydation von Ammoniak ist ein Gegenstück zu der bekannten *Schönbein*'schen Reaktion, wo aus Salpetersäure und Jodwasserstoff durch das Hinzubringen eines Zinkstücks Jod frei und somit durch ein *Reduktionsmittel* ein *Oxydationsvorgang* ausgelöst wird. Sie reiht sich den von *R. Luther*[45]) beschriebenen Fällen an, bei welchen als Produkt elektrolytischer Oxydation aus einem reduzierend wirkenden Stoff ein energischeres Reduktionsmittel entsteht.

[45]) Z. f. Elektrochem. *8.* 645 (1902); vergl. auch *J. W. Turrentine,* Chem. Zentralbl. 1908. II. 1081.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Dass Hydroxylamin eine Reduktion von Carbaminat zu Formamid zu bewirken fähig ist, erscheint bei seiner grossen Reduktionskraft sehr wahrscheinlich. Wir haben darum versucht, die Reduktion des Carbaminats mit fertigem Hydroxylamin zu erzielen. Nachdem wir festgestellt hatten, dass in wässriger Lösung keine Reaktion erfolgt, stellten wir später unsere Versuche bei Ausschluss von Wasser an; wir entfernen uns damit nicht vom Boden der Vergleichbarkeit mit dem in wässriger Lösung vollzogenen elektrolytischen Versuch, weil häufig an den Elektroden Vorgänge sich abspielen, die bei chemischer Nachahmung nur unter Wasserausschluss gelingen, wovon in Abschnitt 11 noch ein Beispiel folgen wird.

Wasserfreies, krystallisiertes Hydroxylamin, nach den Angaben von *Lobry de Bruyn*[46]) und *J. W. Brühl*[47])dargestellt, wurde mit frisch bereitetem Ammoniumcarbaminat[48]) mit oder ohne Zusatz von flüssigem Ammoniak in Röhren eingeschlossen und entweder in der Kälte einige Zeit sich selbst überlassen, oder mehrere Stunden auf 60—70° erwärmt: bei höheren Temperaturen tritt gewöhnlich Explosion ein. In allen Fällen konnte nach der Aufarbeitung eine kleine Menge Ameisensäure durch die Trübung beim Erwärmen mit Mercurichlorid nachgewiesen werden, und noch deutlicher wurde die Reaktion bei Verwendung einer Mischung von Ammoniumbicarbonat und Hydroxylamin, die im Rohr auf 90° erwärmt worden war. Die Reduzierbarkeit speziell des Bicarbonats zu Formiat ist auch bei den elektrochemischen Versuchen von *A. Coehn* und *St. Jahn*[49]) und *R. Ehrenfeld*[50]) an amalgamierten Zinkkathoden festgestellt worden.

Ein eindeutiges, schlagendes Ergebnis haben unsere Versuche zur Prüfung der Gleichung (3) somit noch nicht gehabt. Allein es ist dabei zu berücksichtigen, dass die Verhältnisse beim elektrolytischen Versuch weit günstiger liegen, weil das entstehende Hydroxylamin, soweit es nicht reduzierend wirkt, sofort durch Oxydation entfernt wird, wie auch andrerseits das gebildete Formamid durch die folgende Umwandlung in Harnstoff der weiteren Einwirkung des Hydroxylamins entzogen wird. Bei der chemischen Nachahmung aber kann durch die Wirkung von überschüssigem Hydroxylamin auf Formamid Formhydroxamsäure[51]) H—CO—NH · OH entstehen, die sich bereits wenige Grade über ihrem Schmelzpunkt 82° explosionsartig und in

---

[46]) Rec. trav. chim. Pays-Bas *10*. 100 (1891); *11*. 18 (1892).

[47]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *26*. 2508 (1893); *27*. 1347 (1894).

[48]) Bez. der Darstellung vergl. *Fr. Fichter* und *Bernhard Becker*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. *44*. 3474 (1911).

[49]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *37*. 2836 (1904).

[50]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *38*. 4138 (1905).

[51]) *C. Hoffmann*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. *22*. 2854 (1889).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlenoxyd und Hydroxylamin zersetzt.[52]) Wenn endlich die Bedingung der Reduzierbarkeit darin beruhen sollte, dass Bikarbonatanion oder Carbaminatanion oder freie Carbaminsäure in unmittelbarer Umgebung der Anode mit dem Hydroxylamin in Reaktion treten, so ist an eine Reproduktion ohne Elektrolyse gar nicht zu denken. Unter diesem Gesichtspunkt wird es auch vollkommen verständlich, dass es uns bisher nicht geglückt ist, durch rein chemische Oxydation mit Calciumpermanganat aus Carbaminat-Ammoniaklösung Harnstoff zu erhalten, was mit den Angaben von *J. T. Halsey*[53]) übereinstimmt; denn auch dabei fehlt die Möglichkeit des Zusammentreffens von nascierendem Hydroxylamin mit Carbaminatanionen.

7. Die Rolle des Formamids bei der Harnstoffbildung.

Die ungenügenden Beweise der Richtigkeit der Gleichung (3) untergraben die Zulässigkeit unserer Hypothese nicht, wenn sich dieselbe in anderer Richtung als brauchbar und umfassend erweist. Die allgemeine Anwendbarkeit der durch die Gleichung (4) wiedergegebenen Vorstellung von der Umwandlung des Formamids in Harnstoff durch Oxydation in ammoniakalischer Lösung soll nunmehr diskutiert werden.

Von allen in der Literatur beschriebenen Harnstoffsynthesen sind die merkwürdigsten die, bei denen von *stickstofffreien* Kohlenstoffverbindungen ausgegangen wird.

Am klarsten präsentiert sich unter dem neuen Gesichtspunkt die Reaktion von *A. Jouve*[54]): eine Auflösung von Kohlenoxyd in ammoniakalischer Cuprochloridlösung wird im geschlossenen Rohr erhitzt und gibt unter Abscheidung von metallischem Kupfer Harnstoff. Nach unserer Anschauung vereinigt sich hiebei Kohlenoxyd mit Ammoniak zu Formamid und dieses wird in der ammoniakalischen Lösung zu Harnstoff oxydiert.

$$CO + NH_3 = H \cdot CO \cdot NH_2 \qquad (5)$$

$$H \cdot CO \cdot NH_2 + 3\,NH_3 + 2\,CuCl = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + 2\,Cu + 2\,NH_4Cl$$

S. M. Losanitsch und *M. Z. Jovitschitsch*[55]) haben im Elektrisator aus Kohlenoxyd und Ammoniak unter dem Einfluss der stillen elektrischen Entladungen Formamid erhalten und damit die eben formu-

---

[52]) *H. C. Biddle,* Ann. d. Chem. *310,* 14 (1900).

[53]) Z. f. physiol. Chemie. *25.* 325 (1898).

[54]) Compt. Rend. Acad. Sciences Paris *128.* 114 (1899).

[55]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *30.* 138 (1897).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

lierte Gleichung (5) verwirklicht; bekanntlich ist auch die Gegenreaktion

$$H \cdot CO \cdot NH_2 = CO + NH_3$$

leicht durchführbar, insofern Formamid schon beim Sieden in seine Komponenten zerfällt.

A. Slosse[56]) fand im *Solvay*'schen Institut, dass eine Mischung von 2 Volumina Ammoniak und 1 Volumen Kohlenoxyd im Elektrisator direkt Harnstoff liefert, und die Beobachtung ist von *H. Jackson* und *D. Northall-Laurie*[57]) bestätigt worden. Wir vermuten, dass infolge der Gegenwart von Luft das primär gebildete Formamid nach Gleichung (4) zu Harnstoff oxydiert worden ist.

In der Absicht, die *Hofmeister*'sche[58]) Theorie der physiologischen Harnstoffbildung zu prüfen, haben *J.T. Halsey*[59]) und später *H. Eppinger*[60]) eine grosse Zahl von organischen Stoffen in ammoniakalischer Lösung mit Permanganat oxydiert und dabei aus vielen stickstofffreien Substanzen Harnstoff erhalten. Wir führen diese Fälle in Anlehnung an die von *Eppinger* aufgestellte Tabelle an.

Es lieferten Harnstoff:

$CH_3 \cdot OH$
$CH_2 \cdot OH - CH_2 \cdot OH$
$CH_2 \cdot OH - COOH$
$CH_3 - CH \cdot OH - COOH$
$CH_2 \cdot OH - CH_2 - COOH$
$CH_2 \cdot OH - CH \cdot OH - COOH$
$HOOC - CH \cdot OH - COOH$
$HOOC - CH_2 - CH \cdot OH - COOH$
$HOOC - CH \cdot OH - CH \cdot OH - COOH$
$CH_3 - CO - CH_3$
$CH_3 - CO - COOH$
$HOOC - CO - COOH.$

Dagegen gaben keinen Harnstoff:

$CH_3 - CH_2 \cdot OH$
$CH_3 - CH_2 - CH_2 \cdot OH$
$CH_3 - CH \cdot OH - CH_3$
$CH_2 \cdot OH - CH \cdot OH - CH_2 \cdot OH$
$H \cdot CHO$
$CH_3 - CHO$
$CCl_3 - CHO$
$CH_3 - CH_2 - CHO$
$CHO - CHO$
$CHO - COOH$
$H \cdot COOH$
$CH_3 - COOH$
$CH_3 - CH_2 - COOH$
$HOOC - COOH$
$HOOC - CH_2 - COOH$

[56]) Bull. Acad. roy. Belgique *35*. 547 (1898).
[57]) Proceedings Chem. Soc. *21*. 118 (1905).
[58]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. *37*. 426 (1896).
[59]) Z. f. physiol. Chem. *25*. 325 (1898).
[60]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. *6*. 481 (1905).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Die Harnstoff-liefernden Substanzen sind — wenn wir vom später zu besprechenden Methylalkohol absehen — Oxysäuren, Ketone und Ketonsäuren: das Glykol kann durch Oxydation sofort in Glykolsäure übergehen und ist also auch den Oxysäuren zuzurechnen. *W. v. Miller* und *A. Hofer*[61]) haben das Verhalten von Oxysäuren an der Anode untersucht und dabei stets die Bildung von *Kohlenoxyd* neben Kohlendioxyd beobachtet. So erscheinen also die *Eppinger*schen Versuche im Lichte unserer Hypothese folgendermassen:

Alle organischen Stoffe, welche bei der Oxydation Kohlenoxyd liefern, geben beim Arbeiten in ammoniakalischer Lösung Formamid und daraus durch weitere Oxydation Harnstoff. Die erste Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff kommt auf Grund der Vereinigung von Kohlenoxyd und Ammoniak zustande.

J. T. Halsey hatte in der Tat in vielen Fällen bei den Oxydationen in ammoniakalischer Lösung Formamid und Oxaminsäure, die als Carbonsäure des Formamids betrachtet werden darf, aufgefunden: aber er wollte dem Formamid[62]) nicht die allgemeine Rolle als Zwischenprodukt bei diesen Harnstoffsynthesen zuschreiben, weil es, Hunden verfüttert, im Harn als Ameisensäure erschien. Wir halten den Einwand für gegenstandslos, umsomehr, als wir in den hier behandelten Reaktionen wohl überhaupt kein Abbild der physiologischen Harnstoffbildung zu sehen berechtigt sind.

Wir haben nun noch experimentell nachgewiesen, dass die *Hofmeister-Eppinger*'schen Versuche unter den Bedingungen unserer elektrolytischen Harnstoffsynthese glatt verlaufen.

a) 3 ccm entsprechend 4.01 gr Formamid wurden in einer Lösung mit 12 Grammäquivalenten freiem Ammoniak und einem halben Grammäquivalent Ammoniumnitrat im Liter an einer Platinanode mit einer Stromdichte von 0.01 Amp/qcm oxydiert, wobei durch Kühlung eine Temperatur von 14° innegehalten wurde; als Kathode diente ebenfalls ein Platinblech. Der Gleichung

$$H \cdot CO \cdot NH_2 + NH_3 + O + 2\,F = NH_2 - CO - NH_2 + H_2O$$

nach wären nur 2 F erforderlich, um die Oxydation zu vollziehen; allein es wird ein erheblicher Teil des Stromes zur Oxydation des Ammoniaks verbraucht, und so erhielten wir mit

2 F 6.39 %, 4 F 8.21 %, 8 F 16.06 %

der berechneten Menge an Harnstoff.[63])

---

[61]) Ber. d. deutsch. chem Ges. *27*, 461 (1894).

[62]) Das bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung ebenfalls reichlich Harnstoff bildet.

[63]) Die Versuchszahlen sind folgende: die 4.01 gr Formamid verlangen für 2 F 4.78 Ampère-Stunden, angewandt wurden im letzten Versuch 19 Ampère-Stunden, und erhalten wurden 0.88 gr Harnstoff; Ameisensäure war bei dem ersten und zweiten Versuch noch nachweisbar, beim dritten nicht mehr.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

b) Nach *v. Miller* und *Hofer* sind speziell die Tartrate durch eine reichliche Kohlenoxydentwicklung bei der elektrolytischen Oxydation ausgezeichnet. 100 ccm einer Lösung mit 10 Grammäquivalent freiem Ammoniak, einem halben Grammäquivalent Ammoniumnitrat und 2.5 gr Weinsäure wurden an Platinelektroden elektrolysiert; die anodische Stromdichte betrug 0.01 Amp/qcm, die Temperatur 15—16°. Mit 100 Ampèrestunden wurden aus dieser Lösung 0.87 gr Harnstoff erhalten gegenüber 0.60 gr bei Verwendung von Carbaminat-Ammoniak.

Bei allen diesen elektrolytischen Versuchen kann die Ausbeute in keinem rationellen Verhältnis zur angewandten Strommenge stehen, denn die Vorgänge sind kompliziert und das richtige Ineinandergreifen von Zufälligkeiten abhängig. Ueberblicken wir nochmals den ganzen Zusammenhang, so bietet sich folgendes Bild der elektrolytischen Harnstoffsynthese:

Bei Versuchen mit Carbaminat:	Bei Versuchen mit oxydierbaren organischen Stoffen:
I a. Ammoniak wird oxydiert zu Hydroxylamin.	I b. Der organische Stoff wird oxydiert zu Kohlenoxyd.
II a. Das Carbaminat wird durch Hydroxylamin zu Formamid reduziert.	II b. Das Kohlenoxyd tritt mit Ammoniak zusammen zu Formamid.

III. Das Formamid wird in Gegenwart von Ammoniak oxydiert zu Harnstoff.[64])

IV. Der Harnstoff wird an der Anode zum Teil wieder zerstört.

Neben diesen Vorgängen verläuft fortwährend die Oxydation des Ammoniaks unter Bildung von Hyponitrit und Stickoxydul bezw. von Nitrit und Stickstoff und endlich von Nitrat; wir besitzen bis jetzt kein Mittel, um die Stromarbeit auf die Harnstoffbildung zu beschränken.

8. Elektrolytische Harnstoffsynthesen mit anderem Anodenmaterial.

Als wir zum erstenmal durch Gleichstromelektrolyse aus Carbaminat-Ammoniak Harnstoff erhalten hatten, schien es uns wahrscheinlich, dass das nascierende Kohlendioxyd mit dem gelösten Am-

---

[64]) Bezüglich des intimeren Verlaufs vergleiche die Gleichungen (4a) und (4b) am Schluss des 12. Abschnitts.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

moniak direkt unter Wasserabspaltung reagiert habe.[65]) Die Richtigkeit der Anschauung liess sich leicht prüfen auf Grund der Ueberlegung, dass dann alle ammoniakhaltigen Elektrolyten, die an der Anode eine Kohlendioxydentwicklung geben, zur Harnstoffbildung befähigt sein mussten. So untersuchten wir Ammoniumformiat und Ammoniumacetat und zwar beide mit positivem Erfolg. Endlich glaubten wir, auch die von *A. Millot*[66]) beschriebene Bildung von Harnstoff durch Elektrolyse von Ammoniak an Kohleanoden auf *Kohlendioxyd*entwicklung zurückführen zu sollen; ähnliche Versuche mit Graphitanoden im Wechselstrom hatte *Drechsel*[67]) angestellt. Wir erhielten durch Angriff von Graphitanoden im Gleichstrom ganz beträchtliche Harnstoffausbeuten.

In einem weiten Rohr befand sich als Anode ein Graphitstab und als Kathode ein U-förmiges wasserdurchflossenes Bleirohr, das gleichzeitig als Kühler diente und die Temperatur auf 15° zu regeln erlaubte. Die Lösungen enthielten ein halbes Grammäquivalent Ammoniumnitrat und wechselnde Mengen von freiem Ammoniak.

Grammäquivalente freies Ammoniak im Liter	Sromdichte	Ampère-stunden angewandt	Harnstoff in gr.	Ausbeute in 100 Ampère-stunden
1	0.182 Amp/qcm	5	0.005	0.10
4	0.455 ,,	30	0.20	0.65
8	0.455 ,,	20	0.40	2.00
16	0.455 ,,	30	0.45	1.50

Bei niedrigem Ammoniakgehalt wird die Anode stark korrodiert und zerstäubt: deshalb konnte man beim ersten Versuch weder die gleiche Stromdichte noch die gleiche Zeitdauer wählen wie bei den übrigen Versuchen. In der Kurve Figur 3 sieht man, wie bei 8 Grammäquivalent Ammoniak im Liter ein Maximum der Harnstoffausbeute erreicht wird, worauf dann bei weiterem Anstieg der Konzentration die Ausbeute wieder etwas sinkt.

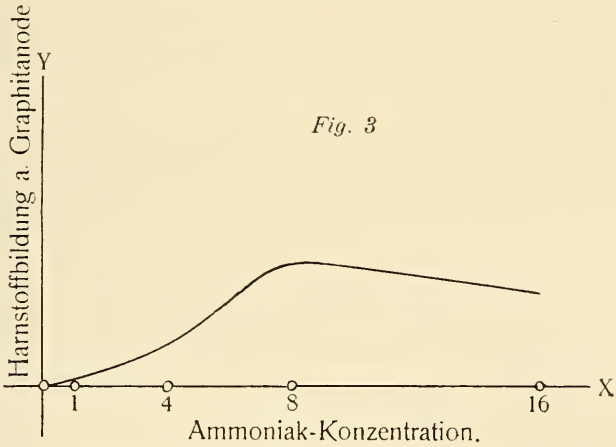
Verwendet man Carbaminat-Ammoniak an Graphitanoden, so müssen sich die beiden Reaktionen der Harnstoffbildung aus Carbaminat und der Harnstoffbildung aus Graphit superponieren und die Ausbeute in die Höhe treiben. In der Tat ergab ein Versuch mit einer Anodenstromdichte von 0.427 Amp/qcm in 23.5 Ampère-Stunden 0.92 gr oder also in 100 Ampère-Stunden 3.90 gr Harnstoff, die höchste bis jetzt erreichte Ausbeute.

---

[65]) *K. Stutz*, Diss. Bas. 1911; Z. f. Elektrochem. *16*. 610 (1910).
[66]) Compt. Rend. Acad. Sciences Paris *101*. 432 (1885); *103*. 153 (1886).
[67]) Journ. prakt. Chem. [2] *22*. 483 (1880).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Die Ausbeuten sind auch an Kohlen- und Graphitanoden eigentlich noch recht niedrig, und die Auslegung der Reaktion als eine Folge der *Kohlendioxyd*entwicklung kann in diesem Fall so wenig befriedigen, wie beim Carbaminat-Ammoniak. Dagegen ist doch auch an Kohlen- und Graphitanoden eine *Kohlenoxyd*entwicklung möglich, und somit kann die Formamidbildung und die Harnstoffsynthese wieder in den oben erörterten Bahnen erfolgen. *A. Bartoli* und *G. Papasogli*[68]) geben an, dass sich an Anoden aus Retortenkohle, Holzkohle oder Graphit in Lösungen, die eine Entwicklung von Sauerstoff ermöglichen, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und kompliziert zusammengesetzte organische Substanzen bilden; *A. Coehn*[69]) fand bei der Elektrolyse von Schwefelsäure an Kohleanoden im Anodengas neben 70 % Kohlendioxyd 30 % Kohlenoxyd; und wenn *L.*



Sproesser[70]) feststellt, dass unter den flüchtigen Oxydationsprodukten der Kohleanoden allein Kohlendioxyd wesentlich in Betracht fällt, so ist zu berücksichtigen, dass er mit Alkalichloridlösungen experimentierte, und dass er selbst auf das verschiedenartige Verhalten der Kohlen in verschiedenen Elektrolyten aufmerksam macht.

Im Zusammenhang mit den Versuchen an Graphitanoden studierten wir auch das Verhalten anderer Anodenmaterialien.

Die von der *Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron* uns in liebenswürdiger Weise überlassenen *Eisenoxyduloxydanoden* eignen

---

[68]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *16*. 1210 (1883).
[69]) Z. f. Elektrochem. *2*. 542 (1896).
[70]) Z. f. Elektrochem. 7. 1074 (1901).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

sich ebensogut wie Platinanoden zur Harnstoffsynthese aus Carbaminat-Ammoniak. Allerdings wird der Elektrolyt durch abgesprengte rote Partikelchen verunreinigt, und die Bildung von Ammoniumnitrat tritt stark zurück, aber die Harnstoffausbeute ist fast dieselbe wie an Platinanoden.

Die meisten *Metalle* werden als Anoden in Carbaminat-Ammoniak sehr stark angegriffen, wobei offenbar die Leichtlöslichkeit der Carbaminate eine grosse Rolle spielt. Wir haben einige Versuche mit *Quecksilberanoden,* die sich reichlich auflösen, durchgeführt.

Am Boden eines Becherglases liegt eine Quecksilberschicht als Anode, deren Verbindung mit der Stromquelle durch einen Eisendraht in einem Glasrohr vermittelt wird. Als Kathode dient ein Eisenblechstreifen in einer Tonzelle und als Elektrolyt eine gesättigte Carbaminat-Ammoniaklösung. Mit einer Stromdichte von 0.05 Amp/qcm an der Anode und unter guter Kühlung wird nun elektrolysiert, wobei die auf der Anode gelegentlich sich bildende Schicht durch Rühren gelöst werden muss. Lässt man die erhaltene Lösung an der Luft stehen oder vermischt man sie mit Wasser, so scheidet sich ein gelbstichig weisses Krystallpulver aus, das sich am Licht grau färbt: es ist das Carbonat[71]) der *Millon*'schen Base von der Formel $(O \cdot Hg_2 \cdot NH_2)_2 CO_3$, das von Salzsäure in der Kälte nur langsam angegriffen wird.

I. 0.5191 gr Substanz gaben 0.5220 gr HgS
II. 0.6229 gr Substanz gaben 0.02635 gr NH_3
III. 0.5622 gr Substanz gaben 0.0278 gr CO_2

$(O \cdot Hg_2 \cdot NH_2)_2 CO_3$	Ber.	Hg 86.58%	N 3.03%	CO_3 6.49%
	Gef.	„ 86.69%	„ 3.48%	„ 6.74%

Das durch Oxydation an der Anode entstehende Quecksilberoxyd vereinigt sich mit dem Ammoniak der Lösung zur *Millon*'schen Base, deren Carbaminat zunächst gelöst bleibt, aber beim Verdunsten des Ammoniaks oder beim Zufügen von Wasser durch Hydrolyse in das schwerlösliche Carbonat übergeht:

$$2\,(O \cdot Hg_2 \cdot NH_2) \cdot OOC \cdot NH_2 + 2\,H_2O = (O \cdot Hg_2 \cdot NH_2)_2\,CO_3 + (NH_4)_2\,CO_3$$

Das ausgefallene Carbonat löst sich in Carbaminat-Ammoniak leicht wieder auf unter Rückbildung des Carbaminats.

---

[71]) *Millon,* Ann. chim. phys. [3]. *18.* 397 (1846); *Hirzel,* Ann. d. Chem. *84.* 258 (1852).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

9. Elektrolytische Harnstoffsynthese aus Ammoniumformiat; Elektrolysen in Divers'scher Flüssigkeit.

Es wurde oben kurz erwähnt, dass wir zur Stütze unserer Kohlendioxydhypothese auch die elektrolytische Oxydation von Ammoniumformiat in ammoniakalischer Lösung untersucht haben.

140 ccm ca. 85 %iger Ameisensäure wurden mit 120 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniakgas durch fortgesetztes Einleiten völlig gesättigt; eine kleine Menge ausgeschiedenen Ammoniumformiats wird durch Filtration entfernt, und die Lösung nun in dem für Carbaminat-Ammoniak verwendeten Apparate mit 0.389 Amp/qcm anodischer Stromdichte elektrolysiert. Die Aufarbeitung gestaltet sich in diesem Fall etwas schwieriger, weil bei der Behandlung mit Baryumcarbonat grosse Mengen von Baryumformiat entstehen, aus denen der Harnstoff mit Alkohol extrahiert werden muss. Die Ausbeute war niedrig und betrug nur 0.20 gr in 100 Ampère-Stunden, gegenüber 0.60 gr mit Carbaminat-Ammoniak.

Der geringe Erfolg des Versuches könnte so gedeutet werden, dass an der Anode infolge Oxydation des Formiats Carbonat entstanden wäre, das in der stark ammoniakalischen Lösung in Carbaminat übergehen und somit Harnstoff liefern musste.

Aber neue Versuche unter etwas anderen Bedingungen zeigten uns, dass auf irgend einem Wege Ammoniumformiat direkt in Harnstoff übergehen muss, ohne die intermediäre Bildung von Carbonat oder Carbaminat.

Divers[72]) hat die merkwürdige Lösung von Ammoniumnitrat in verflüssigtem Ammoniak genau untersucht und festgestellt, dass sie den elektrischen Strom leitet. Die *Divers*'sche Flüssigkeit löst Ammoniumcarbaminat in geringer Menge auf. Ein Ansatz mit 40 gr Ammoniumnitrat, verflüssigt durch Einleiten von Ammoniakgas unter Kühlung durch Eiswasser, wurde mit 10 gr Ammoniumcarbaminat in zwei Portionen versetzt und zwischen zwei Platinelektroden unter fortwährender Kühlung elektrolysiert, wobei die Anode stark angegriffen wurde. Die Stromdichte an der Anode betrug 0.18 Amp/qcm. Der Apparat ist mit Gaszu- und -ableitungsröhren versehen, um fortwährend Ammoniak zuführen zu können, da sonst um die Anode herum Ammoniumnitrat auskrystallisiert. Das Abdampfen mit Baryumcarbonat nahm wegen der grossen Nitratmenge mehrere Tage in Anspruch. Die Titration mit Mercuri-

---

[72]) Proceed. Roy. Soc. London *21*. 109 (1873).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

nitrat ergab schliesslich eine Harnstoffausbeute von 0.5 gr in 100 Ampère-Stunden.[73])

Ermutigt durch diese Versuche verwendeten wir nun an Stelle der *Divers*'schen Flüssigkeit eine Lösung von 20 gr *Ammoniumformiat* in 50 ccm verflüssigtem Ammoniak, wobei die Anode viel weniger korrodiert wurde. Es ergab sich eine Harnstoffausbeute von 0.5 gr in 100 Ampère-Stunden, bei einer Anodenstromdichte von 0.28 Amp/qcm.

Dieser Versuch beweist aber, dass nicht Carbaminat als Zwischenprodukt entsteht. Denn das Lösungsvermögen des flüssigen Ammoniaks ist geringer als das der *Divers*'schen Flüssigkeit, und speziell Ammoniumcarbonat und Ammoniumcarbaminat sind darin völlig unlöslich, wie aus den Angaben der Literatur[74]) hervorgeht, und wovon wir uns auch durch eigene Versuche überzeugt haben: man kann dies am einfachsten beobachten, wenn man in flüssiges Ammoniak trockenes Kohlendioxydgas einleitet, wodurch sofort ein Niederschlag entsteht. Bei der Elektrolyse von Ammoniumformiat in flüssigem Ammoniak tritt aber nie eine Trübung auf, der Elektrolyt bleibt vollkommen klar.

In wässriger Lösung geben Formiate an der Anode nur Kohlendioxyd; aber bei *Ausschluss* des Wassers, bei Verwendung einer Lösung von Natriumformiat in wasserfreier Ameisensäure, erhielt *K. Hopfgartner*[75]) neben Kohlendioxyd geringe Mengen von Kohlenoxyd und Sauerstoff. Wenn die Elektrolyse in flüssigem Ammoniak einen ähnlichen Verlauf nimmt, so ist damit die Möglichkeit der Bildung von Formamid gegeben und unsere bisherige Hypothese der Harnstoffbildung anwendbar.

Man kann aber auch annehmen, dass in der unmittelbaren Umgebung der Anode die in konzentriertestem Zustand auftretende, aus den Anionen regenerierte Ameisensäure[76]) direkt mit dem Ammoniak Formamid bildet, ganz ähnlich wie beispielsweise *A. Renard*[77]) bei der elektrolytischen Oxydation von Aethylalkohol in wässrig-schwefelsaurer Lösung aus der entstehenden Essigsäure an der Anode Essigester erhielt. Damit befänden wir uns aber wieder auf dem

---

[73]) In *Divers*'scher Flüssigkeit kann man auch durch anodischen Angriff von Graphit Harnstoff darstellen. Bei einer Anodenstromdichte von 0.137 Amp/qcm entstanden in 11.74 Ampère-Stunden 0.21 oder also in 100 Ampère-Stunden 1.75 gr Harnstoff, somit etwas mehr als in wässriger Lösung mit 16-n Ammoniak.

[74]) *J. Bronn,* Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel, Berlin (1905).

[75]) Monatsh. f. Chem. *32.* 523 (1911).

[76]) Formiate werden an glatter Platinanode nicht mit 100 % Stromausbeute oxydiert, vergl. *Fr. Salzer,* Z. f. Elektrochem. *8.* 896 (1902).

[77]) Ann. chim. phys. [5] *17.* 289 (1879).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Boden unserer Hypothese, und ausserdem würde so der Widerspruch aufgeklärt, dass bei chemischer Oxydation *Eppinger* aus Ameisensäure keinen Harnstoff erhielt (vgl. die Tabelle S. 243.)

Im Anhang an die Elektrolyse von Ammoniumcarbaminat in *Divers*'scher Flüssigkeit sei hier noch ein Versuch ganz anderer Art kurz erwähnt. Wir wollten feststellen, inwiefern die Verwendung von *Divers*'scher Flüssigkeit als Lösungsmittel in der organischen Elektrochemie durchführbar sei, und wählten als Beispiel die *Reduktion von Nitrobenzol.*

Ein Rohr ist mit einem fünffach durchbohrten paraffinierten Kork verschlossen, der die beiden Elektroden, die Gaszu- und -ableitungsröhren und ein kurzes, weites, oben gewöhnlich verschlossenes Glasrohr zur Einführung der Substanz trägt. Man beschickt das Rohr mit Ammoniumnitrat, kühlt mit Eis-Kochsalz-Mischung, leitet Ammoniakgas ein und gibt nach der Verflüssigung kleine Mengen Nitrobenzol zu; 2 ccm lösen sich in der mit 60 gr Ammoniumnitrat dargestellten Mischung gerade noch auf, wobei der ununterbrochene Ammoniakgasstrom während der Elektrolyse als Rührer wirkt. Wegen der starken Korrosion der Platinelektroden wählten wir eine Graphitanode und eine Bleikathode, die zwar auch angegriffen werden, aber ohne grosse Kosten zu erneuern sind.

Das Nitrobenzol wird ziemlich glatt zu Azoxybenzol reduziert, und zwar am besten mit einer kathodischen Stromdichte von 0.04 Amp/qcm und mit dem Anderthalbfachen[78]) der auf Grund der Gleichung

$$2\,C_6H_5\cdot NO_2 + 6\,H + 6\,F = C_6H_5 - \underset{\diagdown O \diagup}{N - N} - C_6H_5 + 3\,H_2O$$

berechneten Strommenge. Zur Aufarbeitung wird der Elektrolyt, in dem das Azoxybenzol in Form von Oeltröpfchen sichtbar ist, mit wenig Wasser versetzt, einige Zeit der Verdunstung überlassen, dann abgekühlt, um das Oel zum Erstarren zu bringen, abfiltriert, der Rest des Produktes aus der Lösung mit Aether extrahiert und das Ganze aus Alkohol umkrystallisiert, worauf es den Schmelzpunkt 36° aufwies. Die Ausbeute an nicht umkrystallisiertem Produkt betrug fast 83 %.

Die Anwendung einer Tonzelle ändert nichts am Erfolg des Versuchs, ebensowenig die Vertauschung der Bleikathode gegen eine solche aus Eisen, Kupfer, Platin oder Graphit. Der Verlauf der Reduktion ist derselbe wie in wässrig-alkalischer Suspension.[79]) Einer

---

[78]) Mit grösseren Stromüberschüssen trat Carbylamingeruch auf, vergl. *J. Möller*, Z. f. Elektrochem. 5. 463 (1899).

[79]) *W. Loeb*, Z. f. Elektrochem. 5. 335 (1898).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

allgemeineren Benützung der *Divers*'schen Flüssigkeit steht die geringe Löslichkeit der meisten organischen Substanzen entgegen.

10. Elektrolytische Harnstoffsynthese aus Methylalkohol und aus Ammoniumacetat.

Von der Absicht ausgehend, die Harnstoffzerstörung bei den gewöhnlichen Synthesen aus Carbaminat-Ammoniak zu vermeiden, setzten wir als leicht oxydierbaren Schutzkörper *Methylalkohol* zu und erzielten damit in der Tat eine Erhöhung der Ausbeute von 0.60 auf 1.63 gr Harnstoff in 100 Ampère-Stunden. Das Mehr von 1.03 gr Harnstoff stimmte fast völlig überein mit der im 3. Abschnitt berechneten Menge des in 100 Ampère-Stunden zerstörten Harnstoffs. Trotzdem war die Ansicht von der Schutzwirkung des Methylalkohols nicht aufrecht zu erhalten, denn bei der Elektrolyse einer carbaminatfreien Lösung, die ein halbes Grammäquivalent Ammoniumnitrat im Liter und 5 ccm Methylalkohol auf 100 ccm enthielt, und mit Ammoniak gesättigt war, entstanden 1.35 gr Harnstoff in 100 Ampère-Stunden. Das beweist unzweideutig, dass der Methylalkohol selbst das Kohlenstoffmaterial zur Harnstoffsynthese liefert.

K. Elbs und *O. Brunner*[80]) haben die elektrolytische Oxydation von Methylalkohol in schwefelsaurer Lösung untersucht und dabei an blanken Platinanoden Formaldehyd als Hauptprodukt erhalten; daneben traten Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in untergeordneter Menge auf.

In der ammoniakalischen Lösung haben wir Formaldehyd bisher nicht nachweisen können. Es ist zu erwarten, dass sich an seiner Statt Hexamethylentetramin bilden würde, das durch die empfindliche Reaktion mit Bromwasser ausgezeichnet charakterisiert ist, aber nie beobachtet wurde. Ausserdem haben wir festgestellt, dass fertiges Hexamethylentetramin in ammoniakalischer Lösung nur sehr langsam anodisch oxydiert wird, also sicher in der Lösung erhalten bliebe, wenn es überhaupt entstände.

Mit dieser Beobachtung steht in vollem Einklang, dass *Eppinger* zwar durch Oxydation von Methylalkohol mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Harnstoff erhielt, nicht aber durch Oxydation von Formaldehyd.

Bis zur Beibringung neuer Beobachtungen über die vorliegende Reaktion ist es am richtigsten, auf die Formamidhypothese zurückzugreifen und anzunehmen, dass der Methylalkohol nach vorgängiger Bildung von Kohlenoxyd in der ammoniakalischen Lösung in Form-

---

[80]) Z. f. Elektrochem. *6*. 604 (1900).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

amid umgewandelt wird, das seinerseits als Material für die Harnstoffbildung dient:

$$CH_3 \cdot OH \rightarrow CO \rightarrow H \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow NH_2 \cdot CO \cdot NH_2.$$

Die ursprüngliche Kohlendioxydhypothese der Harnstoffbildung hatte uns auch zu Versuchen mit den Ammoniumsalzen verschiedener Fettsäuren veranlasst, die ja sämtlich an der Anode unter Kohlendioxydentwicklung reagieren. Ein positives Ergebnis brachte ausser Ammoniumformiat (Abschnitt 9) *Ammoniumacetat*, während Ammoniumbutyrat, Ammoniumoxalat und Ammoniumbenzoat keinen Harnstoff liefern, wodurch die Zulässigkeit der Kohlendioxydhypothese untergraben war.

Auffallen musste zunächst das positive Ergebnis bei Ammoniumacetat, das im Widerspruch zu den Beobachtungen von *Eppinger* stand: doch erklärt sich unser Resultat sehr einfach, wenn man die näheren Umstände ins Auge fasst. Wir waren nämlich in Rücksicht auf die Harnstoffzerstörung genötigt, in *ammoniakalischer* Lösung zu arbeiten; dadurch kamen wir aber aus dem Bereich der beabsichtigten *Kolbe*'schen Reaktion

$$2\,CH_3 \cdot COO' + 2\,F = C_2H_6 + 2\,CO_2$$

ins Gebiet der Reaktion von *H. Hofer* und *M. Moest*,[81]) Bildung von Methylalkohol neben Kohlendioxyd

$$CH_3 \cdot COO' + OH' + 2\,F = CH_3 \cdot OH + CO_2.$$

Sowie aber Methylalkohol entstanden ist, so muss wieder die Harnstoffbildung auf dem oben geschilderten Wege in ihre Rechte treten. Der aus Ammoniumacetat erhaltene Harnstoff war übrigens immer stark verunreinigt.

11. Elektrolytische Oxydation von Aethylalkohol in ammoniakalischer Lösung.

Bei den ersten Versuchen über die elektrolytische Harnstoffsynthese wurde gelegentlich ein nach der *Basarow*'schen[82]) Methode in alkoholischer Lösung dargestelltes Ammoniumcarbaminat verwendet, das nicht völlig von Alkohol befreit worden war. Nach der elektrolytischen Oxydation dieses Präparates in wässriger Lösung blieb bei der üblichen Aufarbeitung durch Eindampfen mit Baryumcarbonat ein krystallinischer Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte und die Reaktionen eines Nitrates aufwies. Es wurde als

---

[81]) Ann. d. Chem. *323*. 284 (1902).
[82]) Journ. prakt. Chem. [2] *1*. 283 (1870).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Acetamidin-nitrat erkannt. Zur Darstellung benützten wir zunächst folgende Vorschrift:

100 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat werden mit 5 ccm Alkohol versetzt und in einer Platinschale, die zugleich als Anode dient, mit einer Anodenstromdichte von 0.01 bis höchstens 0.02 Amp/qcm elektrolysiert. Als Kathode verwendet man eine Platinscheibe (elektroanalytischer Apparat nach *A. Classen*) oder eine kleine Bleirohrspirale von etwa 18 qcm Oberfläche, die gleichzeitig als Kühlrohr von kaltem Wasser durchflossen ist. Man leitet nun einen ziemlichen Stromüberschuss durch (mindestens 10 Ampère-Stunden), weil bei ungenügender Oxydation des Alkohols schmierige braune Nebenprodukte, vermutlich Aldehydharze, entstehen, welche die Reinigung des Acetamidin-nitrates erschweren. Nach beendeter Oxydation wird die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, wobei stets der Geruch nach Acetamid auftritt, und die zurückbleibende Mischung von Ammoniumnitrat und Acetamidin-nitrat so lange mit fein gepulvertem Baryumcarbonat eingedampft, als sich noch Ammoniak entwickelt. Wenn das mit Alkohol ausgezogene Produkt nach dem Verjagen des Lösungsmittels und nach dem Erkalten noch von gefärbten Substanzen durchtränkt ist, wird es auf Tonteller gestrichen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die beste Ausbeute an rohem Acetamidin-nitrat betrug 2 gr unter Anwendung von 10 Ampère-Stunden.

Das Eindampfen mit Baryumcarbonat ist die einzige brauchbare Methode, um das Ammoniumnitrat zu entfernen, aber das Acetamidin-nitrat wird bei der anhaltenden Behandlung auf dem Wasserbad auch zum Teil zerstört. Acetamidin-pikrat [83]) ist nicht genügend schwer löslich, um eine quantitative Abscheidung zu gestatten, und Kondensationsversuche mit ω - Bromacetophenon analog den von *Fr. Kunkell* [84]) am Benzamidin studierten Reaktionen blieben erfolglos.

Das Acetamidin-nitrat bildet nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol rein weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 189°, die sich in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leicht auflösen.

I. 0.1672 gr Substanz gaben 0.1222 gr CO_2 und 0.0888 gr H_2O
II. 0.2106 gr Substanz gaben 64.5 ccm N_2 bei 19° und 739 mm
III. 0.2293 gr Substanz gaben 0.7087 gr Nitronnitrat, nach *M. Busch* [85])

---

[83]) *W. Dieckmann,* Ber. d. deutsch. chem. Ges. *25.* 547 (1892).
[84]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *34.* 637 (1901).
[85]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *38.* 861 (1905).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

$$CH_3 - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \cdot HNO_3$$

Ber. C 19.82%, H 5.83% N 34.71%
Gef. „ 19.93%, „ 5.90% „ 34.82%
HNO_3 52.05%
„ 51.92%

Zur Identifizierung setzten wir das nach *A. Pinner*[86]) dargestellte Acetamidinchlorid mit der äquivalenten Menge Silbernitrat um und erhielten ein Präparat von genau denselben Eigenschaften, wie das elektrolytisch dargestellte.

Bei der beschriebenen Reaktion hat der Strom *zwei* Aufgaben zu lösen: er muss einerseits den Alkohol zu Acetamidin

$$CH_3 - CH_2 \cdot OH + 2\,O + 2\,NH_3 + 4\,F = CH_3 - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 3\,H_2O$$

und andrerseits das Ammoniak zu Salpetersäure oxydieren

$$NH_3 + 4\,O + 8\,F = HNO_3 + H_2O.$$

Die Amidine der Fettreihe sind in freiem Zustand sehr unbeständig und zerfallen schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser in Ammoniak und die entsprechenden Säuren. Nur in Form der *Salze* lassen sie sich aus einer wässrigen Lösung isolieren, und da Acetamidin eine viel stärkere Base ist als Ammoniak, so muss sich aus Ammoniumnitrat und dem entstandenen Acetamidin Acetamidin-nitrat bilden, das auch der Behandlung mit Baryumcarbonat und Wasser ziemlich gut Stand hält. Das Vorhandensein von Ammoniumnitrat ist aber eine Grundbedingung für das Gelingen des Versuchs. Darum spielt auch die Stromdichte an der Kathode eine grosse Rolle, denn bei hoher Stromdichte wird dort mehr Nitrat durch Reduktion zerstört als bei niedriger. Wir haben darum später das Verfahren etwas abgeändert.

In einem Becherglas steht eine grosse Platinblechkathode und in centrischer Anordnung dazu eine 50 qcm grosse Platindrahtnetzanode: so kann die Stromdichte an der Anode auf 0.01 Amp/qcm, an der Kathode auf 0.005 Amp/qcm gehalten werden. Ferner wurde dem Strom die Arbeit der Bildung von Ammoniumnitrat zum Teil abgenommen, indem von vornherein eine genügende Menge des Salzes dem Elektrolyten beigefügt wurde. Natürlich lässt es sich trotzdem nicht verhindern, dass, entsprechend dem an der Anode herrschenden Potential, gleichzeitig Alkohol und Ammoniak oxydiert werden. Aber es wurde doch auf diese Weise ermöglicht, Ansätze mit höherem Ammoniakgehalt zu untersuchen, die an sich eine zu geringe Ausbeute an Ammoniumnitrat geben würden.

---

[86]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *17*. 178 (1884).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Es kamen jeweils zur Anwendung 100 ccm Lösung mit 4 gr Ammoniumnitrat und 2.3 gr ($^1/_{20}$ Mol) Aethylalkohol, und wechselnde Gehalte von Ammoniak. Die Temperatur wurde konstant auf 14° gehalten. Bei der Aufarbeitung wurde das wiederholte Abdampfen mit Baryumcarbonat auf dem Wasserbad bis zur völligen Zerstörung der Ammoniumsalze stundenlang fortgesetzt: die erhaltenen Ausbeuten sind darum niedrig, weil ein Teil des Acetamidinsalzes mit zerstört wurde, aber sie sind vergleichbar. Die maximale Ausbeute müsste 6.05 ($^1/_{20}$ Mol) Acetamidin-nitrat betragen.

Grammäquivalent Ammoniak im Liter	Strommenge bezogen auf 1 Mol Alkohol	Ausbeute an Acetamidin-nitrat in gr.	in Prozenten der maximalen Ausbeute
2	4 F	0.28	4.6
6	8 F	0.58	9.58
12	8 F	0.23	3.8
2	12 F	0.24	4.0
6	12 F	0.65	10.74
10	12 F	0.48	7.93

Die Ausbeute erreicht beim Durchleiten des Doppelten oder Dreifachen der berechneten Strommenge in sechsfach normalem Ammoniak ihren höchsten Wert, der aber nur rund $^1/_{10}$ des theoretischen Maximums beträgt.

Wenn Aethylalkohol elektrolytisch oxydiert wird, so muss dieselbe Reihe von Oxydationsprodukten entstehen, wie bei der Oxydation durch chemische Mittel, Chromsäure u. dergl. In der Tat haben *K. Elbs* und *O. Brunner*[87]) in schwefelsaurer Lösung an Platinanoden Acetaldehyd und Essigsäure erhalten, und *P. Askenasy, R. Leiser* und *N. Grünstein*[88]) haben die Bedingungen einer hohen Ausbeute an Essigsäure ermittelt. Beim Arbeiten in alkalischer Lösung beobachtete *J. Habermann*[89]) Aldehydharz und Kohlensäure; *G. W. Heimrod* und *P. A. Levene*[90]) haben festgestellt, dass Acetaldehyd durch elektrolytische Oxydation in alkalischer Lösung zu Ameisensäure abgebaut wird.

Sehen wir von dieser letzten Komplikation ab, die offenbar in ammoniakalischer Lösung noch nicht auftritt, weil Ammoniak nur eine sehr schwache Base ist, so wäre die elektrolytische Oxydation des Alkohols darzustellen durch die Reihe

$$CH_3 - CH_2 \cdot OH \rightarrow CH_3 - CHO \rightarrow CH_3 - COOH.$$

---

87) Z. f. Elektrochem. *6.* 604 (1900).
88) Z. f. Elektrochem. *15.* 846 (1909).
89) Monatsh. f. Chem. 7. 529 (1886).
90) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *41.* 4443 (1908).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

In der Tat kann man den *Acetaldehyd* riechen, und die Bildung brauner schmieriger Nebenprodukte wird am richtigsten auf Aldehyd bezw. auf daraus entstehendes Aldehydharz zurückgeführt.

Nun arbeiten wir aber bei Gegenwart von Ammoniak und haben damit zu rechnen, dass durch Einwirkung des Ammoniaks auf die normalen Oxydationsprodukte sekundär andere Stoffe entstehen. Bei der Leichtigkeit, mit der *Aldehydammoniak* sich bildet, ist also obige Oxydationsreihe zunächst abzuändern in

$$CH_3 - CH_2 \cdot OH \rightarrow CH_3 - CHO \rightarrow CH_3 - CH(OH) \cdot NH_2 \quad (6)$$

und es erhebt sich nun die Frage: kann Aldehydammoniak bei der elektrolytischen Oxydation in ammoniakalischer Lösung ebenfalls Acetamidin-nitrat bilden?

Die Oxydation muss nach der Bruttogleichung

$$CH_3 - CH(OH) \cdot NH_2 + O + NH_3 + 2\,F = CH_3 - C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

verlaufen. Zur gründlichen Erforschung der Reaktion wurde eine Versuchsserie mit wechselndem Ammoniakgehalt durchgeführt, wobei im oben erwähnten Apparate (Platindrahtnetzanode, Platinblechkathode) je 100 ccm Lösung mit 2.1 gr frischem Aldehydammoniak, 3.6 Ammoniumnitrat, und den in der Tabelle angegebenen Mengen von Ammoniak mit dem Dreifachen der berechneten Strommenge oxydiert wurden.

Grammäquivalente Ammoniak im Liter	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
Ausbeute an Acetamidin-nitrat in gr.	0.47	0.49	0.53	0.57	0.59	0.57	0.58	0.61	0.62	0.69	0.70	0.60
in Prozenten der maximalen Ausbeute	11.3	11.8	12.7	13.7	14.1	13 7	14.0	14.7	14.9	16.6	16.9	14.4

Die Ausbeuten sind immer noch niedrig, aber besser als mit Alkohol; das Optimum liegt nicht bei 6, sondern bei 12 Grammäquivalenten Ammoniak im Liter. Für die richtige Beurteilung der Ausbeutezahlen ist wieder darauf hinzuweisen, dass an der Anode *zwei* Vorgänge nebeneinander verlaufen, die Oxydation des Aldehydammoniaks und diejenige des Ammoniaks, so dass also keine einfache Beziehung zwischen den Strommengen und den Ausbeuten an Acetamidin bestehen kann. Ferner ist zu betonen, dass bei der gewissenhaften Vertreibung der Ammoniumsalze Acetamidin-nitrat mit verloren geht. Diesem Mangel der Aufarbeitungsmethode ist auch die Unregelmäskeit in der Zahlenreihe zwischen 5-n. und 8-n. Ammoniak zuzuschreiben.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Wir haben nun zunächst untersucht, ob die Oxydation von Aldehydammoniak in ammoniakalischer Lösung auch bei Anwendung von chemischen Oxydationsmitteln Acetamidin-nitrat liefert. In der Tat gelingt die Reaktion mit Calciumpermanganat, mit Wasserstoffsuperoxyd und mit Ammoniumpersulfat.

4.06 gr Aldehydammoniak wurden in doppelt-normalem Ammoniak gelöst und nach Zugabe von 3.6 gr Ammoniumnitrat mit dem Dreifachen der nach der Gleichung

$$3\,CH_3 - CH\,(OH) \cdot NH_2 + Ca\,(MnO_4)_2 + 3\,NH_3 =$$
$$= 3\,CH_3 - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 6\,H_2O + Ca\,Mn_2\,O_5$$

berechneten Menge Calciumpermanganat oxydiert. Bei der Aufarbeitung wurden 0.3 gr Acetamidin-nitrat erhalten, das nach dem Umkrystallisieren bei 188—189° schmolz und alle charakteristischen Reaktionen zeigte.

Mit Wasserstoffsuperoxyd ist die Ausbeute sehr gering, doch lässt sich das Produkt sicher identifizieren.

Beträchtlichere Mengen liefert die Oxydation mit Ammoniumpersulfat. Verwendet wurden jeweils 100 ccm Lösung mit 2.03 gr Aldehydammoniak, 3.6 gr Ammoniumnitrat, und wechselndem Ammoniakgehalt, der das Doppelte der nach der Gleichung

$$CH_3 - CH\,(OH) \cdot NH_2 + (NH_4)_2S_2O_8 + 3\,NH_3 =$$
$$CH_3 - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + 2\,(NH_4)_2\,SO_4 + H_2O$$

berechneten Menge Ammoniumpersulfat in Krystallen zugegeben wurde.

Grammäquivalent Ammoniak im Liter	2	6	11	15
Ausbeute an Acetamidin-nitrat in gr .	0.4	0.9	0.8	0.7

Die Ausbeute ist am höchsten bei 6-n. Ammoniak.

Schwieriger ist es, vom Alkohol ausgehend durch chemische Oxydationsmittel zu Acetamidin-nitrat zu gelangen. Ammoniumpersulfat versagt dabei gänzlich; Calciumpermanganat gab eine kleine Menge des krystallisierten, durch Schmelzpunkt und Reaktionen zu erkennenden Produktes.

Derartige Beobachtungen der rein chemischen Oxydation von Aethylalkohol oder von Aldehydammoniak in ammoniakalischer Lösung zu Acetamidin sind bisher noch nicht gemacht worden, weil zur Isolierung des Amidins die Umwandlung in ein Salz durch Zusatz von Ammoniumnitrat unerlässlich ist. Allerdings oxydiert Kaliumpermanganat nach den Beobachtungen von *Péan de St-Gilles*[91]) und Am-

[91]) Compt. Rend. Acad. Sciences *46*. 624 (1858).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

moniumpersulfat nach denen von *M. G. Levi* und *E. Migliorini*[92]) ebenfalls Ammoniak, doch wird dabei viel weniger Ammoniumnitrat gebildet als bei der elektrolytischen Oxydation, und man könnte also ohne Zugabe fertigen Ammoniumnitrats nur untergeordnete Mengen von Acetamidin-nitrat erwarten.

Bei allen Versuchen, bei den elektrochemischen und bei den rein chemischen und unabhängig davon, ob Alkohol oder Aldehydammoniak als Ausgangsmaterial dient, beobachtet man während des Eindampfens deutlich den Geruch nach *Acetamid*. Neben dem Acetamidin-nitrat, ja vielleicht sogar in überwiegender Menge, entsteht also Acetamid, das aber bei der geschilderten Art der Aufarbeitung durch Verflüchtigung und Verseifung verloren geht.

Die nächste Etappe unserer Oxydationsgleichung (6) ist demnach zu schreiben

$$CH_3 - CH(OH) \cdot NH_2 + O + 2F = CH_3 - CO \cdot NH_2 + H_2O \quad (7)$$

Nun handelt es sich darum, die letzte Stufe der Reaktion, die Umwandlung von Acetamid in Acetamidin, zu erforschen. Hier kommt nur eine *Wasserabspaltung* in Betracht im Sinne der Gleichung

$$CH_3 - C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown O\end{matrix} + H_2NH = CH_3 - C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH\end{matrix} + H_2O \quad (8)$$

Eine derartige Reaktion war bisher noch nicht bekannt. Wir haben sie zunächst durch Erhitzen von Acetamid mit konzentriertem *wässrigem* Ammoniak unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat zu verwirklichen gesucht, aber selbst durch achtstündiges Erhitzen auf 170° nicht erzielen können.

Erst durch Anwendung von *wasserfreiem* verflüssigtem Ammoniak gelang es, die Gleichung (8) durchzuführen. In einem Glasrohr, das Acetamid und Ammoniumnitrat enthält, wurde Ammoniak (aus einer Stahlbombe entnommen) durch Abkühlung mit Kohlendioxydschnee-Aceton-Mischung verflüssigt und das Rohr dann zugeschmolzen, während es noch im Kältebad steckte. Das Glasrohr kam hierauf in eine kleine verzinnte Stahlbombe,[93]) die mit etwas Aether beschickt wurde, um den Druck im Innern des Glasrohres bis zu einem gewissen Grade zu kompensieren. Dann wurde das Ganze im Oelbad 12 Stunden lang auf 95° erhitzt (die Dampfspannung von reinem flüssigem Ammoniak beträgt nach *Regnault* bei 90° 50.14 Atm., bei 100° 61.32 Atm.), und schliesslich nach dem Verjagen des freien Ammoniaks in der üblichen Art durch Eindampfen mit Baryumcarbonat aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt war reines Acetamidin-ni-

[92]) Chem. Centralbl. 1908. II. 929.

[93]) *Fr. Fichter* und *Bernhard Becker*, Ber. d. deutsch. chem. Ges. *44*. 3475 (1911).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

trat, das sofort weiss und vom Schmelzpunkt 187—189° erhalten wurde: die kleine Tabelle gibt einen Ueberblick über die verschiedenen Versuche.

Acetamid angewandt	Ammoniumnitrat angewandt	Dauer	Temperatur	Acetamidinnitrat erhalten	
5.9 gr	8 gr	12 h	95°	0.7 gr	5.8 %
3.0 gr	4 gr	20 h	170°	0.42 gr	6.9 %
3.0 gr	4 gr	12 h	140°	0.3 gr	5.0 %

Analyse des so dargestellten Acetamidin-nitrates:

I. 0.1765 gr Substanz gaben 0.5398 gr Nitronnitrat

II. 0.2376 gr Substanz gaben 0.7328 gr Nitronnitrat.

$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \cdot HNO_3$$

Ber. HNO_3 52.05 %

Gef. HNO_3 51.38 %, 51.81 %

Die Ausbeuten an Acetamidin-nitrat sind bei dieser Reaktion einstweilen sehr gering, aber das Produkt wird zum Unterschied von den Oxydationsverfahren sofort rein weiss erhalten. Auch hier ist zu betonen, dass die Umsetzung von Acetamid mit flüssigem Ammoniak bei höherer Temperatur bisher offenbar deshalb noch nicht bekannt war, weil man das entstandene Acetamidin nur durch den Kunstgriff eines Zusatzes von Ammoniumnitrat isolieren kann.

Nun haben wir uns zum Schluss noch mit der Tatsache abzufinden, dass die Reaktion (8), die mit fertigem Acetamid nur unter völligem *Ausschluss* des Wassers durchzuführen ist, bei den Oxydationen von Alkohol oder Aldehydammoniak sich in wässriger Lösung vollzieht. Beim elektrochemischen Prozess kann man dies leicht verstehen, wenn man annimmt, dass die an der Anode gebildeten Produkte — im vorliegenden Fall das Acetamid — im Moment ihrer Entstehung gewissermassen unter Druck an der Oberfläche der Anode konzentriert oder in der Oberfläche gelöst sind. Analoge Reaktionen sind in der organischen Elektrochemie schon vielfach beobachtet worden: so kann man an der Anode mit verdünnter Salpetersäure nitrieren,[94]) mit verdünnter Schwefelsäure sulfurieren,[95]) oder in wässriger Lösung Ester darstellen.[96])

---

[94]) Nach dem D. R. P. 100417 (*Friedländer*, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation V. 159) von Dr. *Triller* gibt Naphtalin, in verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.25 suspendiert, an der Anode bei hoher Stromdichte glatt α-Nitronaphtalin.

[95]) *K. Puls* (Chem.-Ztg. *25*. 263 (1901)) einerseits und *Merzbacher* und *Smith* (Journ. Americ. chem. Soc. *22*. 723 (1900)) andrerseits erhielten durch elektrolytische Oxydation von Toluol in alkoholischer Schwefelsäure p-Sulfobenzoesäure, indem das Toluol zunächst sulfuriert und die entstandene p-Sulfosäure dann oxydiert wird.

[96]) *A. Renard* (Ann. chim. et phys. [5], *17*. 289 (1879)) erhielt durch elektrolytische Oxydation von Alkohol in schwefelsaurer Lösung Aethylschwefelsäure und Essigester.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Aber auch für die im Momente der Oxydation eintretende Wasserabspaltung bei der Bildung des Acetamidins auf rein chemischem Wege lassen sich leicht Analogien finden. Wir erinnern beispielsweise an die Entstehung von Acetal bei der Oxydation von Alkohol mit Braunstein und wasserhaltiger Schwefelsäure, während doch fertiger Acetaldehyd sich mit Alkohol erst bei höherer Temperatur und unter Anwendung wasserentziehender Mittel in Reaktion bringen lässt.

Fassen wir nun endlich alle einzelnen Stufen der Amidinbildung, die Gleichungen (6), (7) und (8), zusammen, so lässt sich die elektrolytische Oxydation des Aethylalkohols in ammoniakalischer Lösung durch folgendes Schema befriedigend wiedergeben:

$$CH_3 - CH_2 \cdot OH \rightarrow CH_3 - CHO \rightarrow CH_3 - CH(OH) \cdot NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 - CO \cdot NH_2 \rightarrow CH_3 - C\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}$$

12 Elektrolytische Oxydation anderer Alkohole in ammoniakalischer Lösung.

a) Propylalkohol. Wir haben versucht, die am Aethylalkohol eingehend studierte Amidinbildung auf andere Alkohole auszudehnen, und in der Tat beim normalen Propylalkohol dieselbe Reaktion durchführen können.

Eine Mischung von 10 ccm normalem Propylalkohol und 100 ccm einer gesättigten wässrigen Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat wird im *Classen*'schen elektro-analytischen Apparat elektrolysiert, wobei die Schale als Anode mit einer Stromdichte von 0.005 Amp/qcm wirkt. Nach dem Durchleiten von etwa 5 Ampère-Stunden wird eingedampft, wobei der Geruch nach Propionamid auftritt, und nach mehrfachem Abdampfen mit Baryumcarbonat schliesslich eine kleine Menge (im günstigsten Fall 0.5 gr in 10 Ampère-Stunden) eines sehr leicht löslichen Nitrates erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem es ebenfalls sehr leicht löslich ist, den Schmelzpunkt 126—127° zeigte und sich als *Propionamidin-nitrat* erwies.

0.2283 gr Substanz gaben 0.6325 gr Nitronnitrat.

$$CH_3 - CH_2 - C\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} \cdot HNO_3 \quad \begin{matrix} \text{Ber. } HNO_3 & 46.63\,\% \\ \text{Gef. } HNO_3 & 46.54\,\%. \end{matrix}$$

Das Propionamidin-nitrat war bisher unbekannt. Aber *A. Pinner*[97]) hat das Amidin durch ein Chloroplatinat charakterisiert,

[97]) Ber. der deutsch. chem. Ges. *17*. 178 (1884).

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

das wir aus dem Nitrat leicht darstellen konnten, und entsprechend den *Pinner*'schen Angaben ergab sich der Schmelzpunkt zu 199-200°.

0.2028 gr Substanz gaben 0.0713 gr Pt

$$(CH_3 - CH_2 - C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \cdot HCl)_2 PtCl_4 \quad \begin{matrix}\text{Ber. Pt } 35.18\,\%\\ \text{Gef. Pt } 35.16\,\%.\end{matrix}$$

b) Butylalkohol. Je 2 ccm n-Butylalkohol wurden mit 100 ccm einer Lösung von 2-n. Ammoniumcarbonat vermischt, die einen Zusatz von 3 gr Ammoniumnitrat und 10 Grammäquivalente freies Ammoniak im Liter enthielt. Anode war ein grosses Platinblech mit einer Stromdichte von 0.01 Amp/qcm, Kathode ein kleinerer Platinblechstreifen. Die Temperatur wurde auf 16° gehalten. Trotz der Wahl dieser, nach den Erfahrungen beim Aethylalkohol möglichst günstigen Bedingungen wurden in 20 Ampère-Stunden jeweilen nur 0.2 gr des gesuchten *Butyramidin-nitrates* erhalten, so dass eine grosse Zahl von Versuchen angestellt werden musste, um eine genügende Substanzmenge zu beschaffen. Das Butyramidin-nitrat ist schon von *A. Pinner*[98]) beschrieben worden und durch seinen Schmelzpunkt 153° charakterisiert. Das bei den elektrolytischen Versuchen erhaltene Produkt wies nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol denselben Schmelzpunkt 153° auf.

I. 0.1696 gr Substanz gaben 0.4166 gr Nitronnitrat.
II. 0.2534 gr Substanz gaben 0.6369 gr Nitronnitrat.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \cdot HNO_3 \quad \begin{matrix}\text{Ber. } HNO_3\ 42.28\,\%\\ \text{Gef. } HNO_3\ 41.27\,\%,\ 42.22\,\%.\end{matrix}$$

c) Die Grenzen der elektrolytischen Amidinbildung. Nach unseren bisherigen Erfahrungen gelingt die elektrolytische Oxydation von Alkoholen in ammoniakalischer Lösung zu Amidinen nur bei den ersten Gliedern der primären Alkohole der Fettreihe, *mit Ausschluss des Methylalkohols.* Schon die höheren Homologen des Aethylalkohols eignen sich mit steigendem Molekulargewicht immer weniger zu der Reaktion, und die gleichzeitig abnehmende Löslichkeit der Alkohole in der wässrigen Ammoniumcarbonatlösung wirkt ebenfalls erschwerend.

Orientierende Versuche mit Benzylalkohol, mit Benzaldehyd, mit Glykol brachten keinerlei Erfolg. Wenn Aldehydammoniak eine für den Verlauf der Oxydation massgebende Zwischenstufe darstellt, so ist das auch ganz verständlich, denn weder Benzaldehyd noch Glyoxal geben mit Ammoniak normale, nach der Formel $R \cdot CH(OH) \cdot NH_2$

---

[98]) Imidoaether, Berlin 1892, S. 121.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

zusammengesetzte Additionsprodukte. Dass endlich der sekundäre Isopropylalkohol nicht im gewünschten Sinne reagieren könne, war vorauszusehen, und wurde durch den Versuch vollauf bestätigt.

Um bezüglich des Verlaufes der Reaktion beim *Methylalkohol* nichts unversucht zu lassen, was zum Nachweis von etwa entstandenem *Formamidin-nitrat* hätte führen können, haben wir dieses bisher unbekannte Salz aus salzsaurem Formamidin[99]) durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Silbernitrat dargestellt. Es krystallisiert aus absolutem Alkohol in schönen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 89° und ist viel weniger hygroskopisch als das salzsaure Salz.

I. 0.2104 gr Substanz gaben 0.0870 gr CO_2 und 0.0906 gr H_2O.
II. 0.1805 gr Substanz gaben 61.8 ccm N_2 bei 18° und 742 mm.
III. 0.1766 gr Substanz gaben 0.6169 gr Nitronnitrat

$H-C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}\cdot HNO_3$ Ber. C 11.19 % H 4.70 % N 39.31 %
HNO_3 58.84 %
Gef. C 11.28 % H 4.83 % N 39.23 %
HNO_3 58.69 %

Das Formamidin-nitrat ist indes bei der elektrolytischen Oxydation von Methylalkohol in ammoniakalischer Lösung nie beobachtet worden. Das lässt sich vom Gesichtspunkt der Acetamidinsynthese verstehen, insofern *Acetamidin* der elektrolytischen Oxydation Widerstand leistet, während *Formamidin* infolge des oxydierbaren Wasserstoffatoms ihr unterliegen muss. So gelangen wir zu einer Ergänzung der Gleichung (4) des sechsten Abschnittes, durch die Annahme, die erste Phase der Reaktion sei wie beim Acetamid die Amidinbildung

$$H-C\begin{cases}O\\NH_2\end{cases}+H_2NH=H-C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}+H_2O \qquad (4a)$$

und die zweite Phase die elektrolytische Oxydation des Formamidins

$$H-C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}+O+2\,F=HO-C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases} \qquad (4b)$$

Die letzte Formel der Gleichung (4b) ist aber nichts anderes als eine tautomere Harnstoffformel

$$HO-C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}=O=C\begin{cases}NH_2\\NH_2.\end{cases}$$

---

[99]) *A. Pinner,* Ber. d. deutsch. chem. Ges. *16.* 1647 (1883).

Basel, Anorg. Abt. der Chemischen Anstalt, Oktober 1912.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: 23_1912

Autor(en)/Author(s): Fichter Fr., Stutz Karl, Grieshaber Fritz

Artikel/Article: Ueber die elektrolytische Bildung von Harnstoff und von Acetamidin-nitrat 222-263