

erwärmt, um dem Einwande zu begegnen, dass etwa Erhitzung die „Umlagerung“ eines Salzes der Säure $H-N \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$ zu salpetrigs. Salze verursacht habe.

Ich glaube, dass die Bildung des salpetrigs. Salzes bei diesen Reactionen der Orthodinitroverbindungen in der Weise vor sich geht, dass bei dem Austritt der Nitrogruppe eine theilweise Aenderung in der Bindung der Atome eintritt:



dass aber dabei nicht eine eigentliche Atomwanderung innerhalb des Moleküles stattfindet.

Giessen, Univ.-Laborat., im Februar 1878.

70. O. Lietzenmayer: Ueber die Eigenschaft der Kupferdrahtnetzspirale, Wasserstoff zu absorbiren.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass das metallische Kupfer, wie noch andere Metalle, die Fähigkeit besitzt, unter gewissen Verhältnissen Wasserstoffgas zu verdichten, insbesondere dann, wenn es in vertheiltem Zustande stark erhitzt, damit in Berührung tritt. Aus diesem Grunde findet man auch in der Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Fresenius ausdrücklich bemerkt, zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper kein aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoff reducirtes Kupferpulver zu verwenden, da dieses den Wasserstoff hartnäckig zurückhalte und so das Resultat der Analyse sehr beeinträchtigen könne, wie Schröter und Lautemann (Journal f. pract. Chemie 77, 316) auch deutlich nachgewiesen haben. Dass aber auch den an der Stelle des Kupferpulvers wohl überall nur gebräuchlichen Drehspänen, Draht- und Drahtnetzspiralen von Kupfer, auch Rollen von Kupferblech die Eigenschaft, Wasserstoff zu absorbiren, nicht ganz abgeht, darauf weist eine Notiz an derselben Stelle hin, wornach das frisch reducirte Kupfer, in welcher Form es auch in Anwendung komme, vor dem Einfüllen in die Verbrennungsröhre erst einige Zeit bei 100° erhitzt werden muss, um etwa verdichtetes Wasserstoffgas oder Wasserdampf daraus zu entfernen, da diese Temperatur ausreichen würde, wenn sich wirklich Kupferwasserstoff bei der Reduction auf der Spirale gebildet hat, diese Verbindung zu zerlegen, welche schon bei $+ 60^{\circ}$ C. zerfällt. Gegenwärtig dürften wohl in vielen Laboratorien als bequem zu handhaben und möglichst zweck-

entsprechend zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper Kupferdrahtnetzspiralen zur Verwendung kommen, wie sie ja ganz allgemein zur Elementaranalyse überhaupt da im Gebrauche sein werden, wo das sehr zweckmässige Glaser'sche Verfahren (Zeitschrift f. analyt. Chem. 9, 392) zur Verbrennung eingeführt ist.

Auch ich bediente mich zur Verbrennung eines stickstoffhaltigen Körpers dieser Kupferdrahtnetzspiralen, reducirte sie vorschriftsmässig im reinen, trockenen Wasserstoffgasstrom, liess darin erkalten und füllte sie nach vorherigem Erhitzen auf $100-120^{\circ}$ im Trockenschranke direct noch warm in die Verbrennungsröhre ein. Wiewohl auch das übrige Einfüllen mit der grössten Sorgfalt geschah, bemerkte ich doch alsbald beim Beginne der Verbrennung, als nur die Kupferspirale allein erst erhitzt war, dass bei beginnendem Glühen derselben vorne am kälteren Theil der Röhre ein beträchtlicher Wasseranflug auftrat. Diese Beobachtung machte ich zu wiederholten Malen, auch dann, wenn die Spirale auf höhere Temperatur $150-160^{\circ}$ und längere Zeit erhitzt worden war. Auch das Resultat der verschiedenen Analysen war gar nicht befriedigend, indem zwar für den Wasserstoff unter sich ziemlich übereinstimmende, aber zu hohe Zahlen gefunden wurden, während die für den Kohlenstoff erhaltenen Resultate mit einem und demselben Körper immer erhebliche Differenzen zeigten.

Dieses Auftreten von Wasser beim Erhitzen der Spirale allein konnte nur darin seinen Grund haben, dass diese Wasserstoff verdichtet enthielt, der erst beim Erhitzen derselben zum Glühen wegging und dann mit dem in der Röhre vorhandenen Sauerstoff die Wasserbildung veranlasste. Dass dieses bereits fertig darin vorhanden war, konnte nach der für die Spirale getroffenen Vorbereitung nicht angenommen werden. Wenn schon noch ein Zweifel darüber bei mir insofern bestand, als diese Eigenschaft der Kupferdrahtnetzspirale doch bereits von anderer Seite her hätte berührt werden müssen, so bestärkten mich doch in meiner Vermuthung die bereits bekannten Thatsachen und der Umstand, dass die Drahtnetzspirale durch die grosse Fläche, welche sie bietet und den in Folge der oftmaligen Reduction und Oxydation allmählig sehr porösen und oberflächlich pulverigen Zustand schliesslich auch als grobes Kupferpulver erscheinen kann, ausgestattet mit den nämlichen Eigenschaften, wie sie diesem zukommen.

Vollständige Bestätigung aber erfuhr meine Voraussetzung durch die in dieser Richtung angestellten Versuche. Selbst anderweitig beschäftigt übernahm es Hr. Staub in unserem Laboratorium, die Fähigkeit der Kupferdrahtnetzspirale, Wasserstoff zu verdichten, näher zu prüfen.

Zu diesem Zwecke suchte er zunächst die Menge des auftretenden Wassers zu ermitteln, indem er die frisch reducirte, vorher im

Luftbad erhitzte Spirale in einer kurzen Verbrennungsröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohre zum Glühen brachte, dann noch wie bei der Analyse trockene Luft darüber leitete.

Bemerkt sei, dass zur Reduction der Spirale ein Wasserstoffgas verwendet wurde, welches durch Chamaeleonlösung gewaschen, durch conc. Schwefelsäure getrocknet war und aus ganz reinen Materialien entwickelt wurde, sowie, dass zur Abhaltung etwaiger Feuchtigkeit von aussen her dem zum Auffangen des Wassers bestimmten Chlorcalciumrohr noch ein weiteres angefügt wurde.

Beim Erhitzen konnte man immer deutlich wahrnehmen, dass die Spirale noch vor beginnendem Glühen etwas anliefe, sich dunkelbraun bis schwärzlich färbte, welche Färbung beim eintretenden Glühen wieder verschwand und brachte man die Spirale nun nach dem Erkalten heraus, so besass sie wieder eine rein metallische Oberfläche, diese Erscheinung ist leicht damit zu erklären, dass bei einigem Erhitzen die Spirale durch den in der Röhre enthaltenen Sauerstoff der Luft eine oberflächliche, gelinde Oxydation erfährt, wie man dies beim Erhitzen derselben an der Luft auf 200 — 250^o auch beobachten kann, dass aber der beim Glühen austretende Wasserstoff wieder vollständig reducirend darauf einwirkt unter gleichzeitiger Bildung von Wasser.

In dem Augenblick aber, wo diese Reduction sich vollzog, trat auch vorne in der Röhre jedesmal Wasser auf, dessen Menge beim nachherigen Ueberleiten von Luft noch vermehrt wurde. Die für ein Gramm des Gewichtes der Kupferspirale gefundene Wasserabgabe betrug im Durchschnitt 0.52 Mgr. und da das Gewicht derselben wohl selten unter 20 Gr. betragen dürfte, so entsteht dadurch immerhin eine Wassermehrung, die ausreichend sein dürfte, wohl in vielen Fällen für die Wasserstoffbestimmung eine beträchtliche Fehlerquelle abzugeben.

Ausserdem war noch die Möglichkeit vorhanden, dass mehr Wasserstoff in der Spirale verdichtet war, als sich mit dem in der kurzen Röhre vorhandenen Sauerstoff zu Wasser verbinden konnte, was durch die Zunahme der Wassermenge beim Ueberleiten von Luft bereits einigermaßen wahrscheinlich schien.

Ein weiterer Versuch konnte auch dies bestätigen. Erhitze man die reducirte Spirale für sich allein in einer an einem Ende offenen, aber etwas verengerten Röhre, so trat auch wieder erst leichte Oxydation, dann Reduction ein und die Spirale war nach dem Erkalten ganz blank. Im Luftbade erhitzt und nun auf Wasserabgabe in der vorigen Weise geprüft, erschien zwar noch solches, doch in geringerer Menge, auf 1 Gr. Kupfer im Durchschnitte 0.32 Mgr. Die Spirale in einer an beiden Enden offenen Röhre zu erhitzen, um so der Luft mehr Zutritt zu verschaffen und allen Wasserstoff zu oxydiren, be-

währte sich nicht, da sie dabei von beiden Seiten anläuft. Dagegen fand Hr. Staub, dass die Spirale wasserstofffrei und tauglich zur Verbrennung wird, wenn man mit ihr etwas Sauerstoff in die Röhre hineinbringt, was durch $\frac{1}{2}$ - bis 1stündiges Erhitzen im Luftbade auf 200 bis 250° C. erreicht wird, wobei sie sich schwach oberflächlich oxydirt. Erhitzt man sie dann in einer an einem Ende wenig offenen Röhre zum Glühen, so ist sie nach dem Erkalten wieder metallisch glänzend und besitzt in diesem Zustande keine Spur von Wasserstoff mehr, wie Versuche mit der noch warm darnach herausgenommenen Spirale zeigten. Alle diese Versuche wurden hernach von mir wiederholt ausgeführt und um dem Einwurf zu begegnen es möchte vielleicht an der Substanz des Kupfers liegen, verwandte ich zu meinen Versuchen eine dem hiesigen pharmaceutischen Institute entlehnte Spirale. Immer aber gelangte ich auch damit zu denselben Resultaten, wie sie Hr. Staub gefunden und belief sich meine Durchschnittszahl für die gelieferte Wassermenge eher noch etwas höher, nämlich 0.62 Mgr. pro Gramm Kupfer. Wendete ich Sauerstoff statt Luft zum nachherigen Durchleiten an, so betrug die abgegebene Wassermenge constant ein wenig mehr.

Inbesondere fand ich auch bestätigt, dass nach vorherigem Erhitzen der frisch reducirten Spirale im Luftbade auf 200 — 250° C. und nachherigen Ausglühen in einer nur an einem Ende wenig offenen Röhre die Spirale nun noch warm eingefüllt absolut keine Wasserbildung mehr im Gefolge hat, ohne ihre reine metallische Oberfläche eingebüsst zu haben.

Eine derartig vorbereitete Spirale zeigt dann auch beim abermaligen Glühen die Erscheinung der Oxydation und Reduction nicht mehr, sondern läuft beim Erhitzen etwas an und bleibt so auch bei weiterem Glühen.

Mögen diese Thatsachen mit den sonstigen über diese Verhältnisse vorliegenden Angaben auch nicht im Einklange stehen, dennoch glaubte ich, sie der Veröffentlichung nicht vorenthalten zu dürfen, einestheils, um beim Gebrauch dieser Spiralen zur Vorsicht zu mahnen, andernteils, um vielleicht eine andere Erklärung für dieses Verhalten unserer Spiralen von einer Seite her zu bekommen, wo man reichlicher Gelegenheit hatte, deren Brauchbarkeit ohne weitere Vorichtsmaassregel zu erproben.

Erlangen, Universitäts-Laboratorium.
