

**96. J. H. Gladstone u. A. Tribe: Untersuchung über die Einwirkung des Kupferzink-Paares auf alkalische Oxysalze.**

[Uebersetzt aus dem Englischen und eingesandt von R. Gerstl.]

(Eingegangen am 1. März.)

I.

Im Jahre 1873 fand T. E. Thorpe<sup>1)</sup>, dass in Gegenwart von Wasser der Stickstoff im Salpeter vom Cu—Zn-Paar in Ammoniak übergeführt wird. Einige Monate vor der Veröffentlichung dieser Thatsache hatten wir selbst die Beobachtung gemacht, dass Kalisalpeter in wässriger Lösung vom Cu—Zn-Paar zu Nitrit reducirt wird.

Diese Reduction zu Nitrit und darauf folgende Umwandlung in Ammoniak ist von bedeutendem Interesse und schien uns einer näheren Untersuchung werth. Wir dachten, dass eine klare Kenntniss dieses chemischen Vorganges Licht auf Hrn. Diver's Hyponitrit<sup>2)</sup>, wöüber noch so wenig bekannt ist, werfen würde.

Das in diesen Versuchen zur Verwendung genommene Cu—Zn-Paar wurde durch Niederschlagen des Kupfers aus 100 Cc. einer 2procentigen Kupfervitriollösung auf 500 Quadratcentimeter Zinkfolie dargestellt.

Kaliumnitrat. Wir geben die Einzelheiten zweier Versuche über die Reduction dieses Salzes. Das Nitrit und das Ammoniak wurden täglich zu beiläufig derselben Stunde bestimmt; das Nitrit mittelst Permanganat, das Ammoniak mittelst Nessler's Probe. Im ersten Experimente wurden 2000 Quadratcm. Cu—Zn und 500 Cc. einer 1.2 procentigen Nitratlösung gebraucht; im zweiten 4000 Quadratcm. kupferbelegter Zinkfolie und 640 Cc. einer 2.47 procentigen Salzlösung.

Zeit	Temperatur in Centigr.	pCt. in Grammen		Aequivalent von reducirtem KNO <sub>3</sub>	Resultat per Tag in Milligr. H ausgedrückt <sup>3)</sup>	
		NH <sub>3</sub>	KNO <sub>2</sub>			
I. Versuchsreihe	1 Tag	15—17°	0.012	0.673	0.871 Gr.	107.8
	3 Tage	-	0.025	0.820	1.123 -	23.3
	4 -	-	0.03	0.778	1.103 -	6.6
	5 -	-	0.0425	0.704	1.09 -	19.5
	6 -	-	0.072	0.589	1.127 -	51.3
	7 -	-	0.1212	0.347	1.132 -	78.6
	7½ -	-	0.184	0.150	1.24 -	215
	8 -	-	—	—	—	—
II. Versuchsreihe	4 Stunden	17°	0.006	0.526	0.66 -	583.6
	1 Tag	13	0.022	1.182	1.535 -	241.7
	2 Tage	14	0.036	1.429	1.912 -	74.2
	3 -	14.5	0.0456	1.587	2.157 -	47
	4 -	14.5	0.07	1.587	2.302 -	62.5
	5 -	15.5	0.256	0.758	2.422 -	342.4
	5½ -	17	0.4	—	2.376 -	955.2

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 270.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst IV, 481.

<sup>3)</sup> Berechnet nach den Gleichungen:  $\text{KNO}_3 + \text{H}_2 = \text{KHO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$   
und  $\text{KNO}_3 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_2$ .

Während die Experimente im Gange waren, wurde zweimal im Tage mittelst Silbernitrat auf Hyponitrit geprüft; es fand sich keine Spur dieser Säure. Die vollständige Abwesenheit von Untersalpetrigsäure, wie auch irgend einer unter Hyponitrit gelegenen Oxydationsstufe von Stickstoff, erwies sich auch aus der Menge des verbrauchten Permanganates und der des gebildeten Ammoniaks.

Der Verlauf der Reaction ist bemerkenswerth; dieselbe beginnt ziemlich energisch, vermindert sich nachher, wird wieder stärker und endigt rascher als sie begann. Ammoniak und sein Aequivalent Kali vermehren sich allmählig vom Anfange bis dahin, wo das Maximum des Nitrites erreicht worden ist, worauf dann dieses letztere Salz rasch zerfällt, natürlich unter Zuhilfenahme der Alkalien. Die beschleunigte Zersetzung des Nitrites fällt zusammen mit der erneuerten Wirksamkeit des Cu-Zn-Paares, woraus man vermuthen würde, dass diese Wirksamkeit eine Folge der geringern Beständigkeit des Nitrites sei; allein, dass dem nicht so ist, erhellt aus dem Umstande, dass im Anfange der Reaction das Cu-Zn-Paar vorzieht das Nitrat zu reduciren, wenn doch gleichzeitig Nitrit vorhanden ist.

Es wirft sich somit die Frage auf, ob die Wechsel in der Reaction, zumal die Beschleunigung, der Gegenwart des gebildeten Ammoniaks und Kalis zuzuschreiben ist.

Die folgende Reihe von Versuchen zeigt den Einfluss dieser Körper auf die Menge des freigemachten Wasserstoffs. Die erste Reihe giebt den Wasserstoff, der durch das Cu-Zn-Paar aus reinem Wasser entbunden wird; die zweite und dritte bezüglich den aus gleichen Raumtheilen wässriger Lösungen von Ammoniak und Kalihydrat freigemachten Wasserstoff. Die Stärke der beiden Lösungen war in jedem Experimente annähernd im Verhältniss der Aequivalentmengen. Das Gas wurde zwei Stunden nach dem Auffangen gemessen.

Versuch A enthielt die Ammonlösung 0.026 pCt.  $\text{NH}_3$ ;  
die Kalilösung 0.087 pCt. KHO

Versuch B enthielt die Ammonlösung 0.256 pCt.  $\text{NH}_3$ ;  
die Kalilösung 0.846 pCt. KHO

Versuch C enthielt die Ammonlösung 0.51 pCt.  $\text{NH}_3$ ;  
die Kalilösung 1.69 pCt. KHO

Versuch D enthielt die Ammonlösung 20.0 pCt.  $\text{NH}_3$ ;  
die Kalilösung 65.8 pCt. KHO.

Die Leistung des Paares in Wasser in jeder Versuchsreihe als Einheit genommen, ergaben sich die folgenden relativen Mengen von erhaltenem Wasserstoff:

	Aus Wasser.	Aus Ammonlösung.	Aus Kalilösung.
Versuch A	1	1.8	2.0
- B	1	1.75	2.75
- C	1	0.91	3.27
- D	1	0.36	1.59.

Hieraus ersieht man, dass in den zwei schwächsten Ammonlösungen die Wirksamkeit sich vermehrt, in den stärkeren hingegen sich vermindert. Gegenwart des Kali wirkt stets vermehrend, nur scheint ein Maximum erweicht zu werden, wenn diese Base in verhältnissmässig geringen Mengen zugegen ist. Diese unerwarteten Ergebnisse wurden durch die folgende Reihe von Versuchen mit Lösungen verschiedener Stärke bestätigt.

- Versuch I enthielt die Ammonlösung 0.21 pCt.  $\text{NH}_3$ ;  
 die Kalilösung 0.65 pCt. KHO  
 Versuch II enthielt die Ammonlösung 0.41 pCt.  $\text{NH}_3$ ;  
 die Kalilösung 1.27 pCt. KHO  
 Versuch III enthielt die Ammonlösung 0.7 pCt.  $\text{NH}_3$ ;  
 die Kalilösung 2.12 pCt. KHO.

Zeit	Temperatur in Centigr.	H in Cc., reducirt auf 0° und 760 Mm., aus					
		Ammonlösung			Kalilösung		
		I	II	III	I	II	III
4 Stunden	12°	46	36	—	55	60	45
20 -	11.3	175	128	—	160	175	135
68 -	12	544	442	—	455	522	416
2 -	14	75	50	12	36	28	23
18 -	12.5	358	303	133	205	210	195
66 -	13	1055	888	861	645	817	743

Das in der Reaction entstandene Ammoniak kann keineswegs die Ursache der Verminderung oder Vermehrung der vorher erwähnten Beschleunigung in der Reaction sein, denn wo Verminderung statthat, würde das gegenwärtige Ammoniak die Thätigkeit vermehren, und, umgekehrt, wo Vermehrung stattfindet, würde das Ammoniak die Activität vermindern. Kali vermehrt die Entbindung von Wasserstoff, allein dies gewährt keine Einsicht in die Ursache der Verminderung und erklärt nur theilweise die grosse Menge von Reduction am Ende der Einwirkung. Es ergiebt sich nämlich aus unsern Experimenten, dass 24 Milligr. Wasserstoff die Maximalmenge ist, die per Tag mittelst gleich grossen Mengen von Cu-Zn aus Wasser erhalten werden kann, und wenn man den Einfluss des Ammoniaks, der gewöhnlich ein verzögernder ist, ausser Acht lässt, so dürfte das in der Reaction freigewordene Kali 66 Milligr. Wasserstoff liefern; statt dessen finden wir die Reduction am letzten Tage in Versuch I 107.2 Milligr. höher als am ersten Tage und in Versuch II 185.8 Milligr. für dieselbe Menge von Cu-Zn.

Diese Nitritbildung lässt sich auf folgende Weise recht schön als Vorlesungsversuch zeigen. Die Salpeterlösung — etwa 10 pCt. stark — mit soviel Kupfervitriollösung vermengt, als erforderlich, um dieselbe

deutlich blau zu färben, wird auf granulirtcs Zink, das sich in einem Scheidetrichter befindet, gegossen, einige Secunden stehen gelassen und dann theilweise abgezapft; die abgezogene Flüssigkeit zeigt die grüne Farbe von Kupferniträt. Blaufärbung auf Zusatz von Jodstärke-lösung giebt weitere Bestätigung der stattgehabten Reduction.

Um die Reaction als Probe für Nitrate zu benützen, verfähre man folgendermassen. Zu etwa 5 Cc. der zu prüfenden Lösung setze man 11 Tropfen Kupfervitriollösung und 4—5 Stückchen Zinkfolie (1 Zoll lang,  $\frac{1}{2}$  Zoll breit), lasse ungefähr 3 Minuten stehen, und giesse dann einen Theil der nunmehr veränderten Flüssigkeit in Jodstärkelösung, der etwas Essigsäure zugesetzt worden. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich oder in zwei Secunden blau. Kehrt man die das Zink enthaltende Proberöhre um, mit der Oeffnung abwärts, so erscheint die ganze Lösung grün. Setzt man der entfärbten Lösung einige Tropfen Nesslerflüssigkeit zu, so gewinnt man einen weitem Beweis der Reduction. Die Stärkeprobe zeigt sich noch deutlich bei 1 Salpeter in 500 Wasser, und die Nesslerprobe bei 1 in 10000.

## II.

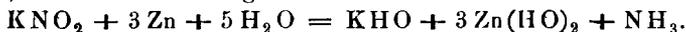
Die im vorhergehenden Theile beschriebenen Veränderungen lassen sich in dreierlei Weise auffassen:

1) Dass durch Berührung mit Kupfer wirksamer gewordene Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff des Nitrates.

2) Das anwesende Wasser wird durch das Cu-Zn-Paar electrolytisch zerlegt und der nascirende Wasserstoff bringt die Reduction in der Nähe des negativen Metalles zu Wege.

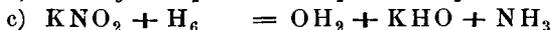
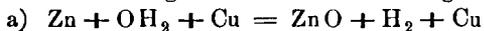
3) Die beiden Metalle zerlegen den Salpeter unter Bildung von Zinknitrat und das freigewordene Alkalimetall führt die Reduction herbei.

Die erste Ansicht kann durch die Gleichung  $\text{KNO}_3 + \text{Zn} = \text{ZnO} + \text{KNO}_2$  ausgedrückt werden, und die weitere Zersetzung, für welche die Gegenwart des Wassers in Betracht gezogen werden muss, durch die Gleichung



Dem Endergebnisse kann natürlich die Bildung von Mittelprodukten vorangehen.

Die zweite Auffassung ist durch die Gleichungen



ausdrückbar.

Für die dritte Ansicht liessen sich die Gleichungen



und  $\text{K}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O} = 2 \text{KHO} + \text{H}_2 \text{O}$

aufstellen. Es ist nicht nothwendig, anzunehmen, dass das Kalium in einem Stadium frei wird, — andere Combinationen der Elemente dürften dem Endresultate vorgehen. Das entstehende Kalihydrat und Zinknitrat wirken natürlich auf einander mit Bildung von Zinkoxydhydrat und Kalinitrat ein, so dass die verschiedenen Aenderungen in jedem Stadium ein Molekul Wasserstoff, oder dessen Aequivalent freimachen, welches auf den Salpeter nach Gleichungen b) und c) in 2) einwirkt.

Es ergab sich aus einem Versuche, angestellt um die Richtigkeit der Ansicht 1) zu prüfen, dass ein Gemisch von Zinkpulver und Salpeter beim Erhitzen mit Explosion verpufft, und unter Freiwerden eines Gases — wahrscheinlich Stickstoffs — einen aus Zinkoxyd, Kaliumoxyd und salpetrigsaurem Kali bestehenden Rückstand hinterliess. Nun haben Schönbein und Divers<sup>1)</sup> gezeigt, dass eine Kalisalpeterlösung durch gegen Kalium positive Metalle zu Nitrit und Ammoniak reducirt wird; in unseren Versuchen wird durch die gleichzeitige Zersetzung des Wassers auch Wasserstoff frei.

Die Entscheidung der Frage, ob Gleichung 1) den wirklichen Vorgang der Reaction darstelle, ward somit durch ein anderes Experiment angestrebt. Eine Zelle aus hartem Holz wurde senkrecht entzwei geschnitten und die zwei Theile wurden mit Einschaltung eines Stückes Pergamentpapier mittelst Schrauben zusammengefügt. Die beiden Abtheilungen der Zelle wurden dann mit Salpeterlösung gefüllt; in eine Abtheilung legten wir einen Zinkstreifen, in die andere einen Platinstreifen, verbanden beide durch einen Metalldraht und liessen, da nur schwache Wirkung existirte, 2 — 4 Tage lang stehen. Das allgemeine Ergebniss mehrerer Versuche war: ein wenig Ammoniak in jeder der zwei Abtheilungen; freies Kalium beim Platin, keines beim Zink; etwa zehnmal weniger Nitrit in der Abtheilung des ersteren Metalles als in der des Zinks.

Die grosse Zunahme von Nitrit in der Zinkabtheilung scheint die Ansicht 1), derzufolge die Action durch das Zink und in seiner unmittelbaren Nähe stattfindet, zu unterstützen. An dieser Stelle erschien es uns denkbar, dass die Reduction doch vielleicht elektrolytischer Wirkung zuzuschreiben wäre, dass die Unreinigkeiten des Zinkes das negative Element für mögliche Elektrolysirpaare abgeben dürften; in der That zeigte uns ein Versuch, dass ein Zinkstreifen selbst ohne Verbindung mit Platin die Lösung eben so effectiv reducirte wie wenn mit Platin verbunden. Wir fanden ferner, dass gleiche Mengen von durch Destillation gereinigtem Zink und von käuflichem gleiche Mengen einer Salpeterlösung in gleichen Zeiträumen im Verhältnisse 1:2.7 reducirten. Es lässt sich somit aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 481.

der Gegenwart der verhältnissmässig grossen Menge von Nitrit in der Zinkabtheilung nichts Bestimmtes folgern.

Dass durch die Salpeterlösung in der Zelle ein elektrischer Strom von Zink zum Platin passirt, wird mittelst eines eingeschalteten Galvanometers constatirt; dies, sowie das Auftreten einer wahrnehmbaren Menge von Kalihydrat in Gegenwart unersetzten Salpeters in der Platinabtheilung, spricht für Ansicht 3.

Ob Gleichung 1 oder 3 den wirklichen Vorgang ausdrückt, mag als noch nicht ganz entschieden dastehen; allein dass Gleichung 2 nicht die richtige sein könne, ist aus den Ergebnissen von Versuchen ersichtlich, in denen vergleichsweise Wasser, Nitrit- und Nitratlösungen mit dem Cu-Zn-Paar behandelt wurden.

In Experiment ( $\alpha$ ) mit Nitrit wurden 500 Cc.

von 0.922 pCt. Stärke genommen

In Experiment ( $\beta$ ) mit Nitrit wurden 481 Cc.

von 0.956 pCt. Stärke genommen

In Experiment ( $\alpha$ ) mit Nitrat wurden 435 Cc.

von 1.25 pCt. Stärke genommen

In Experiment ( $\beta$ ) mit Nitrat wurden 462 Cc.

von 1.18 pCt. Stärke genommen.

Die totale Wirkung in den angegebenen Zeiträumen des Cu-Zn in den Salzlösungen ist in Milligrammen-Wasserstoff ausgedrückt.

Zeit in Stunden	H <sub>2</sub> O		KNO <sub>2</sub>		KNO <sub>3</sub>	
	1	2	1	2	1	2
2	2	1.5	40.2	33.8	31.7	34.6
20	20.2	172	118	106	106	106
28	29.4	24.4	200	198	124	144
45	46	39	209	211	183	193
93	87	73	273	247	222	239
101	93	84	293	272	Keine Beobachtung	
117	108	96	—	309	234	247
141	132	116	—	—	237	243
148	136	120	—	—	296	—
165	153	134	—	—	331	369

Es ist einleuchtend, dass der Salpeter nicht passiv verbleibt und sich einfach durch den aus der directen Zersetzung des Wassers herrührenden Wasserstoff reduciren lässt, wie dies Gleichung 2 erfordert, denn in diesem Falle würde die Reduction des Salzes, wenigstens im Anfange der Reaction, der Menge des freigemachten Wasserstoffs äquivalent sein, während in Wirklichkeit die Menge des abgetrennten Sauerstoffs 19 Mal mehr ist als der Menge des Wasserstoffs entspricht. Beachtung verdient, dass die erste Zahl beim Nitrit und jene beim Nitrat einander nahe kommen, und dass die Zahlen in den correspondirenden Reihen der zwei Salze für einige Zeit nicht bedeutend aus-

einandergehen; es deutet dies darauf, dass das Ammoniak und Kalihydrat, die im Nitritversuch ja doch schon vom Anfange an in der Flüssigkeit auftraten, keinen merklichen Einfluss auf die Thätigkeit des Cu-Zn-Elementes haben.

Aus Allem erweist sich Hypothese 3 als die wahrscheinlichste, und wird dies auch in bedeutendem Grade durch die folgenden Experimente bekräftigt.

(Schluss folgt.)

### 97. M. Jaffé: Weitere Mittheilungen über die Ornithursäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 1. März.)

In No. 17, Jahrg. X dieser Berichte beschrieb ich unter obigem Namen das Umwandlungsprodukt, welches in dem Organismus der Hühner nach Einführung von Benzoësäure entsteht. Aus zahlreichen, gut übereinstimmenden Analysen wurde für dasselbe die complicirte Formel  $C_{19}H_{20}N_2O_4$  abgeleitet, welche zwar in der Zusammensetzung der Spaltungsprodukte volle Bestätigung fand, aber gleichwohl noch durch die Untersuchung von Salzen controllirt werden musste, eine Forderung, der ich in meiner ersten Mittheilung nicht genügen konnte, weil trotz vielfacher Bemühungen die Darstellung ornithursaurer Salze nach den gewöhnlichen Methoden nicht gelungen war. In neuester Zeit ist es mir nun möglich gewesen, einige wohl charakterisirte und sehr beständige Verbindungen der Ornithursäure zu analysiren und somit die bezeichnete Lücke auszufüllen.

1) Ornithursaures Calcium  $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$  wird erhalten, wenn man eine neutrale Lösung von ornithursauerm Ammoniak mit  $CaCl_2$  versetzt. In der Kälte entsteht keine Fällung, vorausgesetzt, dass ein grosser Ueberschuss von Chlorcalcium vermieden wird; erhitzt man aber das Gemisch zum Kochen, so scheidet sich das Salz sofort in farblosen, krystallinischen Massen aus, welche durch Waschen mit Wasser leicht rein erhalten werden.

Einmal ausgeschieden ist das Salz in heissem sowohl, wie in kaltem Wasser äusserst schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden.		
	$(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$ .	I.	II.	III.
C	63.5 pCt.	63.68	64.2	—
H	5.2 -	5.47	5.6	—
N	7.8 -	7.58	—	—
Ca	5.57 -	5.92	5.6	5.3.

2) Ornithursaures Barium  $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ba$  verhält sich in jeder Beziehung sehr verschieden von dem Ca-Salz. Man