

nicht angegriffen, aber schon bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung violett gefärbt.

0.1974 Gr. gaben 0.4975  $\text{CO}_2$  und 0.0761  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	68.89	68.74
H	4.30	4.30.

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

[Schluss von S. 406 des 4. Heftes.]

(Eingegangen am 1. April; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Elektrolyse von Kalinitrat.

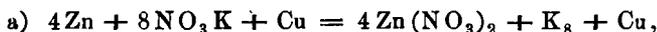
I. Jeder der Arme einer V-Röhre, deren Biegung mit Asbest verstopft war, wurde mit ungefähr 25 CC. einer 5 procentigen Salpeterlösung gefüllt; in den einen Arm taucht 1 Dcm. tief ein amalgamirter, 1.5 Ctm. breiter Zinkstreifen, der mit dem Platinpol einer aus 4 Groves-Zellen bestehenden Batterie verbunden war, während ein doppelt so grosser Kupferstreifen, mit dem Zinkpol verbunden, in den andern Arm tauchte. Sobald der Strom durch die Lösung passirte, trat sogleich nächst der Kupferelektrode — von welcher nur eine Spur Wasserstoffs entwich — Aetzkali anf. Nach vierstündigem Elektrolysiren ergab die quantitative Untersuchung (neben unzersetztem Salpeter)

im Zinkarm:	0.3273 Gr. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
	0.197 - $\text{KHO}$
im Kupferarm:	0.0765 - $\text{KNO}_2$
	0.00375 - $\text{NH}_3$ .

Die Bestimmung des Zinknitrates geschah durch Ueberführung in Carbonat, Bestimmung des Oxydes hierin und Berechnung des Nitrates aus letztgewonnener Zahl. Hätte sich im Versuch Zinkoxyd gebildet und wäre dies in Lösung übergegangen, so würde diese analytische Methode eine im Verhältniss zum gebildeten Zinkoxyd proportional grössere Menge von Nitrat, als wirklich vorhanden, angeben. Die Frage, ob in der Elektrolyse Zinkoxyd entsteht, und ob dieses sich in einer Lösung von Zink- oder Kalinitrat löst, musste somit entschieden werden. Wir schüttelten Zinkoxydhydrat mit Salpeterlösung und kochten auch das Gemisch, — es ging kein Zink in Lösung. Es wurde dann eine kleine Menge von Zinkoxydhydrat mit Zinknitratlösung geschüttelt, — es verschwand nichts vom Pulver. Dass Zinkoxyd auch von kochender Zinknitratlösung nicht aufgenommen wird, ist schon von Schindler <sup>1)</sup> nachgewiesen worden. Wir

<sup>1)</sup> Gmelin, Handbuch der Chemie (1843) III. 32.

forschten nach Zinkoxyd auch auf dem Zinkstreifen, und in seiner Nähe in der zu elektrolysirenden Lösung, in diesen wie in späteren Versuchen, — wir konnten jedoch keine Spur davon entdecken, nicht einmal wenn 20 Groves-Zellen verwendet wurden. Jedes Molekül Ammoniak repräsentirt daher 4 Moleküle des berechneten Zinknitrates, wie ersichtlich aus den Gleichungen:



und jedes Kalinitritmolekül repräsentirt ein Zinknitratmolekül, —



Berechnet man nun das Zinknitrat aus dem beim Kupfer gefundenen Ammoniak und Kalinitrit, so ergeben sich 0.337 Gr., was das beim Zink analytisch Gefundene um 0.01 Gr. übersteigt; die entsprechende Menge von Zinkoxyd ist 0.0043 Gr., das sich am Ende doch wohl auf dem Zinkstreifen gebildet haben dürfte und das der Entdeckung entging.

II. Die Lösung enthielt 3 pCt. Salz, sonst war dieser Versuch dem ersten ganz ähnlich.

Gefunden im Zinkarm:	0.2596	Gr.	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	}	
				0.1366	- KHO
- - - Kupferarm:				0.05355	- $\text{KNO}_2$
				0.00294	- $\text{NH}_3$ .

Den zwei letzteren Verbindungen entsprechen 0.2501 Gr. Zinknitrat, was etwas geringer als die wirklich gefundene Menge ist.

III. Die Lösung enthielt 3 pCt. Salz, der Strom wirkte 3 Stunden lang; in allen anderen Beziehungen glich dieser Versuch den zwei ersten.

Gefunden im Zinkarm:	0.1645	Gr.	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	}	
				0.092	- KHO
- - - Kupferarm:				0.03706	- $\text{KNO}_2$
				0.00157	- $\text{NH}_3$ .

Den letztern Zahlen entsprechen 0.1524 Gr. Zinknitrat, welche Zahl wieder niedriger als die analytisch gefundene ist. Wir schliessen hieraus, dass in diesen Versuchen nur das Nitrat elektrolytisch zerlegt wird. Noch ein anderer Punkt verdient hier Beachtung. In den eben beschriebenen Experimenten konnte keine Spur von Nitrit oder Ammoniak im Zinkarm der Röhre entdeckt werden; dies zwingt zur endgültigen Verwerfung der Hypothese I, denn wenn der mit positiver Electricität beladene Zinkstreifen das Nitrat in seiner nächsten Umgebung nicht zu reduciren vermag, so darf wohl angenommen werden, dass das Zink im Cu - Zn - Elemente unwirksam ist. Wir behaupten natürlich nicht, dass in diesen elektrolytischen Experimen-

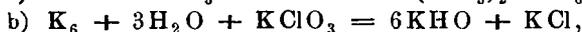
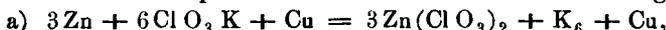
ten genau dieselben Bedingungen vorherrschen, wie in den Zerlegungen durch das Cu-Zn-Paar, allein es lässt sich nicht bezweifeln, dass man mit ganz ähnlichen Bedingungen zu thun hat.

### Chlorsaures Kali.

T. E. Thorpe<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass unser Cu-Zn-Paar das Chlorat zu Chlorid reducirt<sup>2)</sup>. Wir unterwarfen diese Reaction einem näheren Studium, um zu erfahren, ob diese Reduction durch die Stadien von Chlorit und Hypochlorit passirt. Unsere Erfahrung geht dahin, dass sich die letztgenannten Körper nicht bilden. Es mag hier bemerkt werden, dass die Reduction des Chlorates viel rascher vor sich geht, als die des Nitrates; ein in dieser Beziehung vergleichendes Experiment mit gleichem Aequivalentmengen Salz und gleich grossem Cu-Zn-Paar gab die folgenden Verhältnisszahlen für den der Reduction entsprechenden Wasserstoff:

	Nitrat	Chlorat
1. Stunde	1	1.15
3. -	1	2.5
5. -	1	3.86
21. -	1	2.97.

Beim Elektrolysiren einer wässrigen Lösung des Salzes mittelst einer äusseren Batterie tritt bei der negativen Elektrode sogleich Aetzkali auf, allein der grösste Theil des Wasserstoffs entweicht als Gas ohne auf das Chlorat reducirend einzuwirken. In einem dem beim Nitrat benützten ähnlichen Arrangement gab ein aus 4 Zellen herührender Strom in 4 Stunden 0.00244 Gr. Chlorkalium beim Kupfer, und 0.4775 Gr. Zinkchlorat beim Zink. Berechnet man das dem gefundenen Chlorkalium entsprechende Zinkchlorat nach den Gleichungen



so erhält man 0.0228 Gr. für das Zinksalz. Es passiren somit 95.2 pCt. Wasserstoff durch die Flüssigkeit.

Vor ungefähr drei Jahren hat der Eine von uns gezeigt, dass feinvertheiltes Kupfer in angesäuertem Wasser der Wirkung von nascirendem Wasserstoff ausgesetzt, sich zu Klümpchen zusammenballt, und dass Platin- und Palladiumpulver, welche Wasserstoff condensiren, unter gleichen Umständen dasselbe thun. Es wurde bei jener Gelegenheit ferner demonstrirt, dass diese Kupfer- u. s. w. Klümp-

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

<sup>2)</sup> Diese Reaction mag als Nachweis für sehr geringe Mengen chlorsaurer Salze dienen. Zu etwa 5 CC. der zu prüfenden Lösung setzt man ungefähr 12 Tropfen Kupfersulfatlösung und 3 oder 4 Stückchen Zinkfolie ( $\frac{1}{2}$  Quadratzoll Oberfläche), koche 1—2 Minuten, oder warte bis die Flüssigkeit sich entfärbt hat, filtrire und füge dem Filtrate einige Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung zu.

chen beim Erhitzen mit nascirendem Sauerstoff wieder zu Pulver zerfallen. Aus diesen Analogien wurde der Schluss gezogen, dass das Kupfer des Cu - Zn - Elementes Wasserstoff in gewissem Grade einzuschliessen vermöge.

Da, wie Graham gezeigt hat, occludirter Wasserstoff ein kräftiges Reductionsagens ist, so erschien es uns von Interesse, ausfindig zu machen, ob der mit dem feinvertheilten Kupfer des Cu-Zn-Paares vereinigte Wasserstoff Salpeter zu Nitrit reduciren würde. Das zu diesem Zwecke erforderliche Kupfer wurde durch Eintauchen einer Zinkplatte in eine 2 procentige Kupfersulfatlösung, bis diese farblos geworden, dargestellt. Der Kupferniederschlag enthält aber viel Zink, und um dies zu entfernen, wurde verdünnte Schwefelsäure zugesetzt; der hiebei freiwerdende Wasserstoff ballt die Kupfertheilchen zu Klümpchen zusammen. Nach einstündiger Berührung mit der Säure wurde das Metall gewaschen und in eine Salpeterlösung gebracht; die Klümpchen zerfielen beinahe augenblicklich und das Volumen des Metalles schwand auf etwa ein Viertel. Die Lösung enthielt kleine Mengen Ammoniak und Kalinitrit.

Für den nächsten Versuch ward das Kupfer aus einer 1procentigen Lösung niedergeschlagen, und der Niederschlag wurde mehrere Stunden lang mit successiven Mengen Kupfersulfatlösung behandelt. Das so gewonnene Kupfer theilten wir in zwei Theile. Zum einen setzten wir Salpeterlösung, zum andern verdünnte Schwefelsäure. Die letztere Mischung wurde in eine Schale, auf deren Boden ein mit 4 Groves-Zellen verbundenes Platinblech lag, gegossen, und sobald sich das Kupfer auf dem Blech abgelagert hatte, wurde die positive Electrode der Batterie mit der Oberfläche der sauren Flüssigkeit in Berührung gebracht; das Kupfer begann sich langsam zusammenzuballen, ohne wesentliche Farbenänderung und nach etwa einer halben Stunde begann Wasserstoff zu entweichen. Dieses chargirte Kupfer wurde einigemal ausgewaschen, zuletzt mit Aetzkalilösung, und mit derselben Menge Salpeterlösung, wie die andere Hälfte der ursprünglichen Kupfermenge, vermischt. Es fanden sich Ammoniak und Nitrit bei beiden Kupferportionen; die mit Wasserstoff nicht chargirte Hälfte gab für je 100 Gr. Kupfer 3.5 Mgr. Wasserstoff, die andere für eine gleiche Menge Kupfer 8 Mgr. Wasserstoff, Zink fand sich gleichfalls in beiden; allein die Menge beim nicht zusammengeballten Kupfer war mindestens viermal so gross wie die beim hydrogenisirten. Die Elimination des Zinks aus dem Kupferniederschlag wurde noch auf anderem Wege versucht. Feinvertheiltes, durch Zink aus Kupfersulfat ausgeschiedenes Kupfer wurde unter häufigem Umschütteln drei Tage lang mit einer ungefähr 5 pCt. Kupfersulfat enthaltenden Lösung digerirt, nachher wohl ausgewaschen und in zwei Hälften getheilt. Der einen ward Salpeterlösung zugefügt; die andere wurde, bevor ihr die

gleiche Menge Salpeterlösung zugesetzt ward, eine Stunde lang mit dünner Schwefelsäure digerirt, mit Wasser gewaschen, wieder mit Schwefelsäure übergossen, zwei Stunden lang der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs überlassen und dann mit Aetzkalklösung und Wasser ausgewaschen. Der mit Wasserstoff nicht beladene Antheil enthielt soviel Ammoniak und Nitrit, als 2.7 Mgr. Wasserstoff — für je 100 Gr. Kupfer — entsprechen; der mit Wasserstoff chargirte enthielt Mengen, welche, für die gleiche Quantität Kupfer, 19.3 Mgr. Wasserstoff entsprechen. Beide Hälften enthielten noch immer Zink; ob als Metall, ob als Oxyd oder als Gemisch beider, ist nicht zu entscheiden. Gewiss ist, dass in den mit Säure nicht behandelten Hälften Zink als Oxyd vorhanden war, und es mag auch etwas als Metall gegenwärtig gewesen sein, geschützt gegen Entdeckung durch eine Decke von Kupfer. Die Reduction beim nicht hydrogenisirten Theil dürfte vielleicht von Wasserstoff, der bei der Bereitung des feinvertheilten Kupfers ocludirt worden, herrühren; doch können wir hierüber nichts Bestimmtes sagen, wegen möglicher Gegenwart von metallischem Zink. So viel ist aber ausser Zweifel, dass das feinvertheilte Kupfer des Cu-Zn-Elementes Wasserstoff condensirt, und dass es dann Salpeter zu Nitrit und Ammoniak reducirt.

Zwei Thatsachen, die sich mit einander nicht zu vertragen scheinen, sind nun verständlich genug. Die eine, dass das Cu-Zn-Element Kalichlorate in der Kälte reducirt, ohne dass dabei Wasserstoff entweicht; die andere, dass bei gewöhnlicher Elektrolyse des Chlorates beinahe aller Wasserstoff entweicht, ohne das Salz zu reduciren. Der Grund des Unterschiedes ist einleuchtend. Im ersten Falle wird aller Wasserstoff im Augenblicke seiner Entbindung vom deponirten Kupfer absorbirt; im zweiten wird bloss eine ganz geringe Menge des Gases auf der negativen Platte condensirt.

Nehmen wir alle in dieser Untersuchung zu Tage geförderten Thatsachen in Augenschein, so werden wir zur Ansicht geleitet, dass die Reduction von alkalischen Oxydsalzen in Lösung durch unser Cu-Zn-Paar das Ergebniss einer Reihe von Reactionen ist.

1) Das Salz erleidet elektrolytische Zersetzung; sein positiver Constituent vereinigt sich mit dem Zink, während der negative an den Kupferkrystallen frei wird, wo er sogleich neue Verbindungen eingeht und Aetzkali und Wasser bildet.

2) Der Wasserstoff geht nicht durch die Lösung und wird wahrscheinlich nicht sogleich oxydirt, sondern wird erst durch das feinvertheilte negative Metall condensirt, bevor er reducirt und hydrogenisirt.

3) Die entstandene Zinkverbindung und das Alkali zerlegen einander zunächst unter Bildung des ursprünglichen Salzes und von

Zinkhydrat. Es wird so in jedem Cyclus ein Wasserstoffmolekül disponibel.

Ammoniumnitrat. Es lässt sich wohl annehmen, dass diese Wirkung des Cu-Zn-Paares sich nicht bloss auf Salpeter beschränkt, sondern sich auf alle Nitate erstreckt, deren Metalle Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zerlegen vermögen. Salpetersaures Ammoniak, 'obgleich strenge genommen nicht in diese Klasse gehörend, sollte doch, nach dem was über die Electrolyse von Ammonsalzen bekannt ist, im Einklang mit den eben ausgesprochenen Ansichten ein Viertel des Wasserstoffes in seinem positiven Radical frei lassen, wenn seine Lösung der Wirkung des Cu-Zn-Paares unterworfen wird; und da es überdies sehr wahrscheinlich ist, dass Wasserstoff das eigentliche Reductionsmittel in dieser Reaction ist, so schien es uns ganz einleuchtend, dass Ammonsalze keine Ausnahme von der allgemeinen Regel machen würden. Um aber die Frage über jeden Zweifel zu erheben, stellten wir einige Versuche in dieser Richtung an.

Ein qualitatives Experiment zeigte sogleich, dass Nitrit und Ammoniak gebildet würden, aber kein Hyponitrit. Ein quantitativer Versuch, in welchem 410 Cc. von 1.2 procentiger Ammonnitratlösung mit der früher angegebenen Menge des Cu-Zn-Elementes bei etwa 15° Temperatur behandelt wurden, gab die folgenden Resultate:

Zeit in Stunden	in Procenten		entsprechende Menge von $\text{NH}_4\text{NO}_3$	stündlich verrichtete Arbeit in Milligr. von Wasserstoffausgedrückt
	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_2$		
1	0.039	0.209	0.4445	100
4	0.114	0.185	0.767	45.5
11	0.179	0.159	1.04	16.4
23	0.243	nichts	1.143	7.8

Da bekanntlich Ammonnitrit in Lösung beim Erhitzen in Stickstoff und Wasser zerfällt, so erschien es wahrscheinlich, dass, fände die Reduction bei oder nahe dem Siedepunkt statt, das entstandene Nitrit wohl ebenso zerfallen würde. Ein Versuch wiederlegte aber die Muthmassung, es entwickelte sich nur Stickoxyd, wie Thorpe beim Kochen von Ammonnitratlösung mit dem Cu-Zn-Paar gefunden hatte. Die Menge des Stickoxydes nahm zu mit der Concentration der Nitratlösung; Lösungen von 5, 10 und 20 pCt. Salzgehalt und Ueberschuss an Cu-Zn lieferten bezüglich 3, 6 und 8.5 Stickstoff. In der Kälte wurde das Nitrat, selbst in 20 procentiger Lösung, in ungefähr 24 Stunden, ohne Entweichen von Stickstoff (frei oder gebunden) vollständig zu Ammoniak reducirt. Wir schlagen daher vor, bei Bestimmung von Nitraten nach Thorpe's Methode das Cu-Zn wenigstens 24 Stunden mit der unbekanntenen Nitratlösung in Berührung zu lassen, bevor man zum Destilliren schreitet.