

Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen

von

G. Neumann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1892.)

I. Verhalten des Kupfers gegen Wasserstoff, Kohlensäure und Alkoholdämpfe.

Bekanntlich wird bei der organischen Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen in das vordere Ende der Verbrennungsröhre eine Kupferspirale oder Schicht Kupferspähne gelegt, um eventuell entstandenes Stickstoffoxyd vollständig zu zersetzen. Dieses vorgelegte Kupfer kann je nach seiner Zubereitung mehr oder weniger grosse Fehler bei der Analyse verursachen.

Wie schon seit längerer Zeit bekannt und auch neuerdings¹ wieder nachgewiesen worden ist, hat Kupfer die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbiren, sobald es in diesem Gase erhitzt wird. Um nun die Fehler, welche durch im Wasserstoff reducirtes Kupfer bei der Analyse verursacht werden können, auszuschliessen, ist vorgeschlagen worden, das schädliche Gas durch Kohlensäure zu verdrängen.

Thudichum und Hake² meinen, dass Kohlensäure, über mit Wasserstoff reducirtes, rothglühendes Kupfer geleitet, aus diesem allen Wasserstoff vollständig verdränge.

¹ G. Neumann und F. Streintz, Monatshefte f. Chemie. 1891.

² Thudichum und Hake, Jahresbericht f. Chemie 29, 1876 S. 966.

Vortmann¹ scheint ähnlicher Ansicht zu sein. Ich habe nun gefunden, dass Kohlensäure nicht allen Wasserstoff verdrängt, ausserdem aber noch den Nachtheil hat, dass sie selbst ganz oder zersetzt vom Kupfer aufgenommen wird.

Eine 29 g schwere Spirale von Kupferdrahtnetz wurde in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom ausgeglüht. Die Reinigung dieses und der ferner angewendeten Gase und auch die sonstige Anordnung war dieselbe wie bei den Versuchen über das Verhalten des Bleis und anderer Metalle.² Die Reduction dauerte verschieden lange Zeit. Alsdann wurde der überschüssige Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt. Dies geschah durch Gas, welches aus ausgekochtem Marmor und möglichst luftfreier Salzsäure bereitet war. Die Kohlensäure wurde gereinigt mit Wasser, Silbernitrat-Bimsstein, Schwefelsäure-Bimsstein und durchströmte dann dasselbe U-Rohr mit Perlen und Phosphorpentoxyd, durch welches der Wasserstoff gegangen war. Dieser Reinigungsapparat war vor dem Versuch vollständig mit Kohlensäure gefüllt. Ein Hahn vor dem letztgenannten U-Rohr sperrte das System von dem übrigen Apparat ab. Das Einleiten der Kohlensäure geschah in verschiedener Weise. Das Kupfer wurde entweder längere Zeit in der Kohlensäure erwärmt und dann darin erkaltet, oder es wurde ohne weiteres Erhitzen in der Kohlensäure abgekühlt.

In die kalte Röhre trat alsdann zur Verdrängung der überschüssigen Kohlensäure Stickstoff. Auch die Dauer des Einleitens dieses Gases wurde variirt.

Hierauf wurde das Rohr mit der Kupferspirale an eine Verbrennungsröhre mit ausgeglühtem und noch erhitztem Kupferoxyd gefügt und die Gase durch gewogene Chlorcalciumröhren und einen Geissler'schen Kaliapparat geleitet. Nur wenn diese nicht an Gewicht zunahmen, wurde reiner Sauerstoff durch die Röhren geschickt, die Spirale wieder erhitzt und die Verbrennungsproducte wie bei der Elementaranalyse in Chlorcalciumröhren und einem Kaliapparat aufgefangen.

¹ Vortmann, Anleitung z. chem. Analyse org. Stoffe. 1889, S. 49.

² L. c.

Bei vier Versuchen wurden stets Wasser- und Kohlensäurebildung nachgewiesen.

1. 29 g Kupfer lieferten bei 1½stündigem Glühen im Wasserstoffstrom, ¾stündigem Erhitzen und Erkaltenlassen in Kohlensäure, ¾stündiger Einwirkung von Stickstoff und Verbrennen 0·0079 g Wasser oder 0·00088 g Wasserstoff und 0·0196 g Kohlensäure oder 0·00535 g Kohlenstoff. Dieses berechnet sich bei einer Analyse mit 0·2 Substanz auf 0·440/0 Wasserstoff und 2·70/0 Kohlenstoff oder bei einer gewöhnlichen Kupferspirale von 15 g auf 0·220/0 Wasserstoff und 1·40/0 Kohlenstoff.

2. 29 g Kupfer wurden 3 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht und eben so lange in Kohlensäure erhitzt, dann nach dem Erkalten 20 Minuten lang Stickstoff ausgesetzt und im Sauerstoffstrom erhitzt. Es wurden 0·0040 g Wasser mit 0·00045 g Wasserstoff und 0·0055 g Kohlensäure mit 0·0015 g Kohlenstoff gefunden. Diese berechnen sich bei 0·2 g Substanz auf 0·220/0 Wasserstoff und 0·750/0 Kohlenstoff und bei einer 15 g schweren Spirale auf 0·110/0 Wasserstoff und 0·37 Kohlenstoff.

3. 29 g Kupfer wurden 35 Minuten in Wasserstoff erhitzt und ferner 75 Minuten lang heisser Kohlensäure ausgesetzt. Bis zum Erkalten verstrichen 15 Minuten. Alsdann wurde die Kohlensäure durch 25 Minuten andauerndes Überleiten von Stickstoff über das Metall vertrieben. Die Chlorcalciumröhren hatten 0·0066 g Wasser mit 0·00073 g Wasserstoff, der Kaliapparat 0·0073 g Kohlensäure mit 0·00199 g Kohlenstoff aufgenommen. Für 0·2 g Substanz berechnet sich dieses auf 0·370/0 Wasserstoff und 1·000/0 Kohlenstoff und bei 15 g Kupfer auf 0·180/0 Wasserstoff und 0·50/0 Kohlenstoff.

4. 29 g Kupfer wurden schliesslich 30 Minuten lang im Wasserstoff erwärmt, sofort in Kohlensäure abgekühlt und nach 30 Minuten ebensolange Stickstoff darüber geleitet. Das während der Verbrennung aufgefangene Wasser betrug 0·00114 g mit 0·000127 Wasserstoff und die Kohlensäure 0·0089 g mit 0·00243 g Kohlenstoff, also für 0·2 g Substanz 0·630/0 Wasserstoff und 1·210/0 Kohlenstoff und für 15 g Kupfer 0·310/0 Wasserstoff und 0·600/0 Kohlenstoff.

Es ist aus diesen Versuchen ersichtlich, dass mit der Dauer der Einwirkung von Kohlensäure der Wasserstoffgehalt im Kupfer abnimmt. Eine Gesetzmässigkeit in der Aufnahme von Kohlenstoff ist nicht zu erkennen.

Diese Fehler für Wasserstoff und Kohlenstoff werden bei der Analyse bei weitem geringer, da das Kupfer nur schwach erhitzt wird.

In vielen Laboratorien ist es Brauch, die Kupferspiralen mit Alkohol zu reduciren und dann zu trocknen. Es wird theils Methylalkohol, theils Äthylalkohol benutzt. Auch variiren die Temperaturen beim Trocknen zwischen 100° und 220°. Ich habe auch derartig und ferner durch Leuchtgas reducirtes Kupfer untersucht.

Das Reduciren geschah durch Einführen der im Gebläse ausgeglühten, noch heißen Spiralen in eine Proberöhre mit dem betreffenden Alkohol. Die angewendeten Alkohole waren gereinigt und frisch destillirt. Die Resultate dieser Versuche sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Gewicht des Kupfers in Gramm	Wasser in Gramm	Wasserstoff in Gramm	Auf 0.2g Substanz bezogen		Kohlensäure in Gramm	Kohlenstoff in Gramm	Auf 0.2g Substanz bezogen		Reductionsmittel	Trockentemperatur	Dauer des Trocknens Stunden	Bemerkungen
			und auf 15g Kupfer	und auf 15g Kupfer			und auf 15g Kupfer	und auf 15g Kupfer				
19.910	0.0020	0.00022	0.11%	0.08%	0.0045	0.00123	0.61%	0.45%	CH ₃ OH	112°	1 1/2	Nach dem Trocknen wurde die Spirale durch eine Bunsenbrennerflamme ge- zogen. Vordere Hälfte der Spirale im Gebläse erhitzt. Wie org. Substanz im Kopfer'schen Ofen ver- brannt.
19.910	0.0024	0.00027	0.13	0.10	0.0036	0.00098	0.49	0.38	CH ₃ OH	112°	1 1/4	
19.910	0.0010	0.00011	0.06	0.04	0.0057	0.00155	0.77	0.58	C ₂ H ₅ OH	222°	2	
19.910	0.0090	0.0010	0.50	0.38	0.0002	0.00005	0.03	0.02	C ₂ H ₅ OH	220°	2	
19.910	0.0067	0.00075	0.37	0.28	0.0090	0.0025	0.13	0.10	C ₂ H ₅ OH	210°	3	
19.91	Bestimmung misslungen				0.0098	0.0027	0.13	0.10	C ₂ H ₅ OH	200—210°	3	
19.910	0.0110	0.00122	0.61%	0.46%	0.0117	0.0032	0.16	0.12	Leucht- gas ¹			
19.910	0.0017	0.0002	0.10	0.05	0.0034	0.00091	0.45	0.23	C ₂ H ₅ OH	210°	1 1/2	

¹ Das Leuchtgas wurde mit alkalischer Bleilösung und concentrirter Schwefelsäure gewaschen. Die Kupferspirale erkaltete im Leuchtgas und dieses Gas wurde durch Stickstoff verdrängt.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Spiralen niemals frei von Wasserstoff und Kohlenstoff waren. Wenngleich einerseits diese Zahlen beweisen, dass die beim Reduciren nach obigen Methoden aufgenommenen Quantitäten Wasserstoff und Kohlenstoff meist nur in die erlaubten Fehlergrenzen bei Analysen fallen, so ist es andererseits wünschenswerth, auch derartige Fehler zu vermeiden. Da die Brauchbarkeit des nach Hempel¹ dargestellten Kupfers angezweifelt wird und das Silber, welches Stein² zur Analyse stickstoffhaltiger Substanzen vorschlägt, nicht immer, wie Calberla³ meint, Stickstoffoxyd vollständig zerlegt, sind erneute Untersuchungen über diesen Gegenstand nothwendig.

II. Verhalten der Edelmetalle gegen Sauerstoff.

Das Verhalten des Sauerstoffs zu den Edelmetallen wurde in ähnlicher Weise beobachtet, wie es bei den obenbeschriebenen Versuchen zur Verdrängung des Wasserstoffs durch Kohlensäure geschah. Auch wurde dazu der nämliche Apparat benutzt.

Die Elemente, welche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wurden, waren dieselben, welche mir schon früher für die Untersuchung des Oclusionsvermögens für Wasserstoff gedient hatten (l. c.).

Die Metalle wurden in reinem Sauerstoff mehrere Stunden lang geglüht und dann vor das glühende Oclusionsrohr zwei Chlorcalciumröhren und ein Kaliapparat als Blasenzähler gelegt. Sobald diese Röhren nach je $\frac{1}{2}$ stündigem Gasdurchleiten und Verdrängen des Sauerstoffs mit trockener Luft nicht mehr an Gewicht zunahmen, wurde das Metall in dem Gase abgekühlt und letzteres durch reinen Stickstoff verdrängt. Der Stickstoff wurde gleichfalls eine halbe Stunde lang durch die Metall enthaltende Röhre geführt. Als dann dieser Stickstoff durch gereinigten Wasserstoff verdrängt und das Metall erhitzt wurde, beschlug sich das Oclusionsrohr an seinen kalten Stellen mit Wasserdampf. Der Wasserdampf wurde von dem warmen

¹ Hempel, Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1878 (17), S. 414.

² Stein, Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1869 (8), S. 83.

³ Calberla; Journal f. prakt. Chemie, 1868 (104), p. 232.

Wasserstoff in die Chlorcalciumröhren geführt, nach einer Stunde der Wasserstoff wieder durch Stickstoff verdrängt, indem auch gleichzeitig das Metall sich abkühlte, und dann die vom Apparat losgelösten U-Röhren mit Luft gefüllt. Nachdem die Chlorcalciumröhren gewogen worden waren, wurde nochmals das Occlusionsrohr mit Wasserstoff gefüllt erhitzt, Stickstoff eingeleitet, abgekühlt und die Chlorcalciumröhren wieder gewogen. Dies geschah so oft, wie noch eine Gewichtszunahme zu constatiren war, also so lange, bis aller am Metall haftende Sauerstoff verbrannt war.

Einige Vorversuche, bei denen mit der leeren Occlusionsröhre genau so, wie eben beschrieben worden ist, gearbeitet wurde, zeigten, dass sich kein Wasser bildete.

Silber.

Gefrittetes Silber lieferte unter obigen Verhältnissen $0\cdot0144\text{ g}$ Wasser mit $0\cdot0128\text{ g}$ oder $8\cdot93\text{ cm}^3$ Sauerstoff. Dieses berechnet sich für $23\cdot12\text{ g}$ Silber vom specifischen Gewichte $10\cdot53$, also $2\cdot19\text{ cm}^3$ auf das $4\cdot09$ fache Volumen.

Bei einem ebenso ausgeführten zweiten Versuche wurden von demselben Quantum Silber also $2\cdot19\text{ cm}^3$ $0\cdot0192\text{ g}$ Wasser erzeugt. Daraus berechnen sich $0\cdot01706\text{ g}$. oder $11\cdot90\text{ cm}^3$ Sauerstoff oder das $5\cdot43$ fache Volumen des angewandten Metalls.

Die Fähigkeit des Silbers, im geschmolzenen Zustande viel Sauerstoff aufzunehmen, ist allgemein bekannt. Graham¹ fand beim Erhitzen des gefrittetten Metalls auf 200° das $6\cdot15$ - bis $7\cdot4$ fache Volumen absorbirt, beim Blattsilber nur das $1\cdot37$ fache Volumen. Silberdraht nimmt beim Glühen im Sauerstoff das $0\cdot745$ fache, in der Luft nur das $0\cdot545$ fache Volumen auf. Diese Resultate Graham's stimmen viel besser zu meinen Beobachtungen, als die, welche er beim Wasserstoff fand.

Gold.

Wurde Gold ebenso wie das Silber behandelt, so ergab die Untersuchung für $9\cdot76\text{ g}$ Metall vom specifischen Gewicht

¹ Graham, Jahresbericht f. Chemie, 19, 1866, S. 606 ff.

19·32 oder für $0\cdot505\text{ cm}^3$ 1. $0\cdot0267\text{ g}$ Wasser mit $0\cdot02373\text{ g}$ oder $16\cdot56\text{ cm}^3$ Sauerstoff, also das 32·78fache Volumen; 2. $0\cdot0395\text{ g}$ Wasser, welchem $0\cdot0351\text{ g}$ oder $24\cdot49\text{ cm}^3$ Sauerstoff entsprechen, mit das 48·49fache Volumen.

Graham spricht dem Gold die Fähigkeit, Sauerstoff zu occludiren, ab, indem er sagt: »Merkwürdig ist die Indifferenz des Goldes zum Sauerstoff, welche im Gegensatz steht zu dem Vermögen des Silbers, dieses Gas einzuschliessen.«

Ein Grund für die Verschiedenheit unserer Beobachtungen könnte vielleicht darin liegen, dass wir möglicherweise nicht die gleichen Temperaturen beim Versuch anwendeten. Graham gibt die Temperatur nicht näher an, ich verwendete solche von circa 450° , wie sich dies aus den allerdings nicht ganz genauen Beobachtungen ergibt, welche am Ende dieser Mittheilung beschrieben werden.

Platin.

Platin soll nach Graham¹ beim Erhitzen im Sauerstoff, nach Wilm² beim Glühen in der Luft nichts von dem erstgenannten Gas aufnehmen. Meine Versuche haben übereinstimmend mit Döbereiner³ und von Pelouze und Frémy⁴ gezeigt, dass bei hoher Temperatur ziemlich grosse Quantitäten Sauerstoff von dem Metall verschluckt werden. Die Angabe Wilms mag darin ihre Erklärung finden, dass er nicht wie ich reinen Sauerstoff anwendete. Die Mittheilung Grahams aber ist mir in keiner Weise erklärlich. Döbereiner gibt an, Platin occludire, falls es vorher mit Ameisensäure behandelt war, das 250fache des eigenen Volumens. Nach Pelouze und Frémy werden sogar 745 Volumen Sauerstoff aufgenommen. Ich fand pro Kubikcentimeter $63\text{--}77\text{ cm}^3$ absorbirten Sauerstoff.

Es wurden $9\cdot24\text{ g}$ Platin, welche als Mohr bei der Wasserstoffocclusion schon ihre Schuldigkeit gethan hatten, also $0\cdot43\text{ cm}^3$ (spec. Gew. 21·50) mit Sauerstoff behandelt und

¹ Graham, l. c.

² Wilm, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1882 (15), 2225 b.

³ Döbereiner und Pelouze und Frémy, Fehling, Handwörterbuch f. Chemie, 1874, I., S. 27.

verbrannt. 1. Wurden $0\cdot0535$ g Wasser oder $0\cdot04755$ g, also $33\cdot17$ cm^3 Sauerstoff erzeugt; 2. $0\cdot0438$ g Wasser, von denen $0\cdot03892$ g oder $27\cdot15$ cm^3 Sauerstoff sind. Diese Resultate berechnen sich auf das 77·14- und 63·14fache Volumen des gebrauchten Metalls.

Palladium.

Die widersprechenden Ansichten Graham's einerseits und Kane's¹ und Wilm's anderseits über die Fähigkeit des Palladiums, Sauerstoff aufzunehmen, veranlassten mich gleichfalls, diesen Gegenstand zu untersuchen. Kane, welcher zuerst Palladiumsuboxyd dargestellt hat, vermuthete, dass die Dunkel-färbung des Palladiums beim Glühen an der Luft von gebildeten Pd_2O herrühre. Wilm fand bei bis zum constanten Gewicht im Luftstrom erhitzten Palladium eine Zunahme, welche mit Sicherheit die Existenz von Pd_2O annehmen lässt. Nach Graham soll Palladium keinen Sauerstoff aufnehmen.

Meine Untersuchung, die wieder mit reinem Sauerstoff geschah, spricht für die Angabe Wilm's, denn $11\cdot15$ g Palladium lieferten $0\cdot9929$ g Wasser oder $0\cdot8825$ g Sauerstoff. Es waren also vor der Verbrennung in der Röhre $11\cdot15 + 0\cdot8825$ g Substanz und hievon $7\cdot33\%$ Sauerstoff. Pd_2O entsprechen $6\cdot99\%$ Sauerstoff, also ist bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Palladium Palladiumsuboxyd entstanden.

Der Umstand, dass sich beim Glühen der mit Sauerstoff erhitzten Metalle Gold und Platin im Wasserstoffstrom Wasser bildet, nach Graham's Angaben aber kein Sauerstoff aus den so behandelten Elementen evacuirt werden kann, lässt den Schluss, jene Metalle haben die Fähigkeit, sich bei einer Temperatur von circa 450° in einer Sauerstoffatmosphäre zu oxydiren, nicht unberechtigt erscheinen. Die Angabe Döbereiner's, wonach das 250fache Volumen (wahrscheinlich abgerundete Zahl) Sauerstoff vom Platin aufnehmen, berechnet sich auf das mit Sauerstoff verbundene Metall zu $3\cdot05\%$; Pt_2O verlangt $3\cdot85\%$ Sauerstoff. Die Zahlen von Pelouze und Frémy stimmen fast auf eine Verbindung Pt_2O_3 .

¹ Kane, Berzelii's Jahresbericht, 24, S. 146.

Die Temperaturbestimmung während der Occlusion, welche, wie schon mitgetheilt ist, auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch macht und nur deshalb ausgeführt wurde, damit ein Vergleich mit den Resultaten anderer, die Temperaturen angeben, möglich sei, geschah in folgender Weise: Es wurde von einer Verbrennungsröhre von ungefähr den Dimensionen der Occlusionsröhre, die zu einer langen, stumpfwinkelig niedergebogenen Capillaren ausgezogen war, die Capacität ermittelt und dann die trockene Röhre längere Zeit der Hitze ausgesetzt, welche bei der Occlusion in Verwendung kam, zugeschmolzen und abgekühlt. Wenn nun ein kurzes Stück der Capillaren unter ausgekochtem Wasser abgebrochen wurde, so füllte sich die Röhre zum grössten Theil mit dieser Flüssigkeit. Ihre Gewichtszunahme gestattet einen Schluss auf die Gasmenge, welche sich bei der zu bestimmenden Temperatur auf das Volumen der ganzen Röhre ausgedehnt hatte, und hieraus konnte in bekannter Weise die Temperatur ermittelt werden.

In zwei verschiedenen Versuchen wurde gefunden 491° und 454° .

Diese Temperaturunterschiede erklären sich dadurch, dass die erste Bestimmung abends, also bei höherem Gasdruck geschah, als die zweite, welche am Tage ausgeführt wurde. Zwischen beiden Angaben werden die Hitzegrade liegen, welche bei der vorstehend beschriebenen Arbeit gebraucht wurden, da dieselbe theils bei Tage, theils abends, theils nachts ausgeführt wurde.

Die Temperaturmessungen wurden controlirt, indem Zink und Antimon ebenso wie bei den Occlusionsversuchen erhitzt wurden. Zink schmolz leicht, Antimon schwer. Da Zink bei $412\text{--}433^{\circ}$ schmilzt, Antimon bei $432\text{--}450^{\circ}$, ist anzunehmen, dass die angewendete Temperatur circa 450° war.
