V.

Ueber Metallreductionen durch andere Metalle auf nassem Wege;

vom

Hrn. Prof. FISCHER in Breslau.

(Beschluss der im vorigen Bande S. 483 mitgetheilten Abhandlung)

Reduction des Goldes aus seiner Auflösung in Salzsäure oder aus dem Chlorgold.

Die Reduction erfolgt schnell durch Eisen, Zinn, Kupfer, Blei, Zink, Wismuth, Arsenik und Kobalt; langsamer wirken Kadmium, Nickel, Quecksilber und Silber, und am langsamsten Antimon. In Rücksicht der vollkommenen Ausscheidung zeigte die Flüssigkeit bei Einwirkung von Eisen, Wismuth und Kupfer schon nach wenigen Stunden keine Spur mehr von Gold aufgelöst, bei den übrigen Metallen waren mehr oder weniger Spuren enthalten; den größten Goldgehalt zeigte die Auflösung, auf welche Nickel, Quecksilber und Antimon eingewirkt hatten. Beim Quecksilber ist jedoch der Grund der langsamen Reduction, dass die Oberfläche desselben von dem ausgeschiedenen Golde bedeckt, und dadurch die fernere Einwirkung des Quecksilbers sehr gehemmt wird. Die Wirkung kann daher sehr beschleunigt werden, wenn dieser Ueberzug von Gold immer weggestrichen und das Quecksilber mit reiner Oberfläche dargestellt wird, in diesem Falle wird das Gold eben so schnell, wie von den angeführten Metallen vollständig reducirt.

Unter gleichen Umständen war beim Nickel nach zwei Tagen und beim Antimon nach sechs Tagen noch Gold aufgelöst, während wie angegeben bei den übrigen Metallen schon nach wenigen Stunden keine Spur enthalten war.

Die Erscheinungen dieser Reduction bieten nun wenig Verschiedenheit dar. Das Gold wird als braunes Pulver ausgeschieden, und legt sich als solches entweder an dem reducirenden Metalle an, oder es fällt zugleich auf den Boden des Gefäßes nieder. Das Wismuth und noch mehr das Antimon überzieht es mit Metallglanz, beim Blei legt es sich Anfangs in schwarzen Dendriten an, Zinn unterscheidet sich von den anderen Metallen dadurch, daß, nachdem es Anfangs einen Theil Gold ausgeschieden und sich an dessen Stelle aufgelöst hat, Cassius-Purpur gebildet wird, wodurch die Auflösung eine rothe Farbe annimmt.

Reduction des Platins aus der Auflösung in Salzsäure oder dem Chlorplatin.

So schnell und vollkommen die Reduction des Goldes, so langsam und unvollkommen die des Platins. Im Allgemeinen findet bei der unmittelbaren Berührung keine Wirkung Statt, wie dieses doch bei den Auflösungen weit positiverer Metalle der Fall ist, erst nach einiger Zeit laufen die reducirenden Metalle schwarz an, und darin scheint auch bei mehreren Metallen eine lange Zeit hindurch einzig und allein die Wirkung zu bestehen. Am schnellsten und vollkommen wird das Platin reducirt, durch Eisen, Zink, Kadmium, Kupfer und Kobalt, wozu jedoch

unter obigen ziemlich gleichen Umständen mehr als das vierfache der Zeit, welche die Reduction des Goldes erfordert, nöthig ist. Das ausgeschiedene Platin überzieht diese Metalle als schwarzes Pulver, welches nach einiger Zeit Zusammenhang erhält, und sich als Blättchen von den Metallen ablöst. Bei einigen legt es sich mit Metallglanz an das Glas dort, wo dieses von der Spitze des reducirenden Metallstäbchens berührt wird, und wächst von da aus an der Wand des Glases in die Höhe. Besonders zeigt Kupfer und Eisen diese Erscheinung. Langsamer ist die Reduction durch Nickel, Wismuth und Quecksilber (bei welchen ebenfalls eine bedeutende Beschleunigung durch Hinwegnahme des gebildeten Amalgams Statt findet); Spiesglanz läuft bloß grau an, und darin besteht in den ersten Tagen die ganze Wirkung, nach längerer Zeit hingegen, reducirt es vollständig alles Platin. Arsenik überzieht sich ziemlich bald mit einem schwarzen Pulver, und färbt auch die Flüssigkeit dunkel, aber eine vollkommene Reduction alles Platins findet selbst nach mehreren Monaten nicht Statt. Zinn reducirt zwar schnell, aber es findet hier eine ähnliche Erscheinung, wie beim Golde Statt; das an der Stelle des Platins aufgelöste Zinn bildet mit dem Platinsalz eine eigenthümliche Verbindung von braunrother Farbe, die jedoch nicht niederfällt, sondern aufgelöst bleibt. Blei reducirt Anfangs ziemlich schnell, aber mit dem gebildeten Chlorblei legt sich auch das neutrale oder basische Platinsalz, oder einfaches Chlorplatin, an das Blei, und entgeht so der Reduction. Ähnlich aber weit langsamer wirkt Silber. Bei keinem Metall wird das ausgeschiedene Platin krystalli-

nisch oder dendritisch erhalten, dagegen mit vollkommenem Metallglanz, außer in den erwähnten Fällen, in welchen es sich an das Glas legt, auch noch durch Wismuth und vorzüglich schön durch Spießglanz.

Reduction des Quecksilbers

Diese findet bei allen 11 Metallen, gegen welche es negativ elektrisch ist, Statt, nur verschieden, nach der verschiedenen Natur des Quecksilbersalzes, wie aus Folgendem hervorgeht.

1. Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Dieses wird schnell reducirt, jedoch mit der Verschiedenheit, daß neben dem regulinischen Quecksilber zugleich ein anderer Körper gewöhnlich als weißes Pulver mitniederfällt. Dieses Pulver ist entweder ein aus der Verbindung der Salpetersäure mit dem reducirenden Metalle hervorgegangenes und im Wasser unauflösliches Salz, wie z. B. bei Einwirkung des Wismuths (basisches salpetersaures Wismuthoxyd), oder das durch Entziehen eines Theils Säure und Sauerstoff gebildete, schwer auflösliche Quecksilbersalz Turpethum nitricum, wie bei Zink, Kadmium und Kupfer, oder beides zugleich, wie beim Blei und Spießglanz. Nach dieser verschiedenen Nebenwirkung fällt mit dem Quecksilber ein weißes, gelbes oder gelbgrünes Pulver nieder. Das Quecksilber kann daher nicht in allen Fällen vollkommen metallisch dargestellt werden, dieses ist nur beim Kupfer, Zink, Kadmium und Blei der Fall, welche Metalle zugleich vollkommen verquickt werden. Zinn zeigt ein ganz verschiedenes Verhalten. Unmittelbar beim Hin-

einfallen in die Flüssigkeit steigen (vom Zinn) schwärzlich braune Wölkchen in die Höhe, die haarförmig erstarren, bei Berührung der Oberfläche der Flüssigkeit Metallglanz annehmen, und in ein Metallhäutchen übergehen, zugleich belegt es sich in geringer Menge mit einem gelben Pulver, Turpetli.

Nach 24 Stunden war durch Kupfer, Zink, Cadmium, Blei, Wismuth alles Quecksilber ausgeschieden, bei den übrigen Metallen hingegen zeigte die Flüssigkeit noch mehr oder weniger Quecksilber aufgelöst. Eisen ist ohne alle Wirkung.

2. Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Im Allgemeinen verhält sich dieses Salz wie das angegebene, nur erfolgt die Reduction wie natürlich leichter und schneller, und selten wird etwas anders als regulinisches Quecksilber ausgeschieden. Die einzig bemerkenswerthe Verschiedenheit zeigt das Zinn, welches sich hier auch zwar mit einem braunen Pulver überzieht, welches jedoch nicht haarförmig wird, und das Antimon, welches sich bald mit einem gelbbraunen Pulver überzieht, das immer dunkler wird, und nach einigen Tagen in Quecksilbertröpfchen übergeht.

3. Sublimatauflösung.

Schneller und vollkommener als die angeführten wird diese Auflösung von Arsenik und Nickel reducirt, das Umgekehrte ist der Fall bei Wismuth, Kupfer und Blei. Spießglanz ist ohne Wirkung. Eisen reducirt ziemlich schnell. In den meisten Fällen schlägt sich mit dem metallischen Quecksilber entweder Calomel oder das mit dem reducirenden Metalle gebildete Salz oder beides zugleich nieder. Nur beim Zink,

Kadmium und Eisen findet dieses nicht Statt. Das Zink wird vollkommen verquickt, und beim Kadmium legt sich das krySTALLisirte Amalgama in schönen Nadeln an das Kadmium. Das einzige krySTALLinische Amalgam, welches unter diesen Umständen gebildet wird.

Reduction des Arseniks.

Dieses Metall unterscheidet sich dadurch von den übrigen, daß es im Allgemeinen bei der Reduction nicht als Dendriten abgefondert oder als Pulver ausgeschieden wird, sondern, daß es das reducirende Metall selbst überzieht, oder sich innig damit verbindet, wodurch die fernere reducirende Wirkung verhindert oder wenigstens sehr verzögert wird.

Die Versuche wurden angestellt

1. mit der wässrigen Auflösung der arsenigen Säure.

Bei mehreren Metallen findet keine Wirkung Statt, beim Zink, Kadmium und Zinn erfolgt nach längerer Zeit die Reduction eines Theiles der arsenigen Säure, während ein anderer größerer Theil in krySTALLinischer Gestalt unverändert niederfällt. Durch den Zusatz von Salzsäure wird die Reduction sehr befördert, und findet außer durch die angegebenen Metalle auch noch durch Blei, Kupfer, Wismuth und Spießglanz, obgleich sehr langsam Statt. Niemals ist die Reduction vollständig, sondern es fällt ein Theil arseniger Säure krySTALLinisch nieder, und zwar legen sich die KrySTALLE an das reducirende Metall selbst, besonders an das Blei. Daß bei Einwirkung des Zinks das reducirte Arsenik als braunes Pulver, Hydrur, niederfällt, ist bekannt. Eisen wirkt nur in so

fern ein, als es sich oxydirt und *arsenigsaures Eisenoxyd* bildet, ohne eine Spur reducirtes Arsenik auszuscheiden.

2. Mit Arsenikbutter (Chlorarsenik).

Die Wirkung besteht darin, daß alle Metalle bei der unmittelbaren Berührung, mit Arsenik überzogen werden, und zwar bei den meisten Metallen auch der aus der Flüssigkeit herausragende Theil von den Dämpfen, was vorzüglich beim Zinn der Fall ist. Aber damit ist auch die Wirkung beendigt, indem dieser Ueberzug von Arsenik die Metalle an der ferneren Einwirkung verhindert. Mit Wasser vermischt, wobei, wie bekannt, das meiste Arsenikoxyd niederfällt, findet die Reduction des noch aufgelöst gebliebenen, wie bei der Auflösung der arsenigen Säure selbst Statt, und durch Zink wird auch der größte Theil des präcipitirten mit reducirt, aber nicht vollständig.

3. Mit arsenigsaurem Ammoniak.

Aus dieser Auflösung wird das Arsenik nur durch Zink und Cadmium reducirt. Kupfer wirkt nur in so fern ein, als scheelfches Grün sich bildet, was nur durch Oxydation des Kupfers und Auflösen in Ammonium erfolgt. Die anderen Metalle sind ohne Wirkung.

4. Mit Arseniksäure.

Zink wirkt schnell ein, entwickelt Wasserstoff und überzieht sich mit metallischem Arsenik, welches auch als schwarzes Pulver niederfällt; nach einiger Zeit hört diese Wirkung auf, und die Flüssigkeit coagulirt zu einer durchsichtigen Gallerte, eine sehr überras-

schende Erscheinung, deren Grund ist, daß, nachdem ein Theil Zink auf Kosten eines Theiles der Arsenik-säure sich oxydirt hat, dieses Oxyd von einem andern Theile der Säure aufgelöst wird, welche Verbindung in diesem gallertartigen Zustande sich darstellt. Aehnlich ist das Verhalten des Eisens, nur sondert sich das gebildete *arseniksaure Eisenoxydul* nicht gallertartig, sondern als schleimiges Pulver ab. Geschieht der Versuch in einem verschlossenen Glase, dann legt sich das *arseniksaure Eisenoxydul* in feinen weißen asbestartigen Faden kugelförmig an einander gereiht an den Eisenstab, und nach mehreren Wochen findet man auch zwischen diesen weißen Kugeln schwarze Nadeln von metallischem Arsenik. Bei den übrigen Metallen findet ebenfalls und Anfangs eine geringe Reduction Statt, ohne daß jedoch die Absonderung des gebildeten *arseniksauren Salzes* erfolgt. In keinem Falle erfolgt die ganze Reduction der Arsenik-säure.

Merkwürdig ist das Verhalten des Eisens, welches auf Kosten der *arsenigen Säure* in vollkommenes Oxyd auf Kosten der Arsenik-säure aber nur in Oxydul verwandelt wird, daher mit jener *arsenigsaures Eisenoxyd* und mit dieser *arseniksaures Eisenoxydul* bildet.

Reduction des Bleies.

Diese wird aus dem *essigsauren* und *salpetersauren* Bleioxyd schnell und vollkommen durch Zink und Kadmium bewirkt. Eisen wirkt unmittelbar nicht ein, nach einiger Zeit aber reducirt es das *essigsaure Blei* beim Zutritt der Luft. Unter günstigen Umständen erhält man dann schöne große Bleikryalle. Auf *salpetersaures Blei* ist das Eisen ohne Wirkung. Zinn

reducirt eine geringe Menge Blei aus dem essigsauren Salze, und überzieht sich damit; aber dann ist auch alle Wirkung beendigt. Beim salpeterfauren Blei findet ebenfalls Anfangs das Ueberziehen mit dem reducirten Blei Statt; aber das Zinn bewirkt auch, wenn gleich langsam, die vollständige Zersetzung des Bleisalzes, jedoch ohne Reduction, es scheidet sich nämlich mit dem gebildeten Zinnoxid auch basisches Bleisalz ab, so daß bei immerwährendem Ersetzen des verdunsteten Wassers die Flüssigkeit nach mehreren Wochen kaum Spuren von Blei aufgelöst zeigt.

Reduction des Zinns.

Die einzigen Metalle, welche das Zinn reduciren, sind Zink und Cadmium und zwar sowohl aus dem salzsauren Zinnoxidul als aus salzsaurem Zinnoxid (einfachem und doppeltem Chlorzinn). Aus dem essigsauren Zinnoxidul bewirken auch diese Metalle keine Reduction. Eisen ist ohne Wirkung, und Blei zeigt zu den beiden salzsauren Zinnauflösungen ein ähnliches Verhalten wie das Zinn zum essigsauren Blei, es reducirt nämlich Anfangs eine geringe Menge Zinn, welches sich sogar bei dem Zinnoxidulsalze in schönen Nadeln am Blei anlegt, aber damit hat alle Wirkung aufgehört.

Zinn und Blei zeigen demnach das merkwürdige und von allen andern Metallen sehr abweichende Verhalten: *unter bestimmten Umständen sich wechselseitig zu reduciren*. So unvollkommen die wechselseitige Reduction des Zinn's und Blei's aus ihren Auflösungen in Säuren ist, so vollkommen erfolgt sie aus den Auflösungen ihrer Oxyde in Aetzkali, namentlich

wird das Bleioxyd aus dieser Auflösung noch schneller vom Zinn als vom Zink bewirkt, und eben so schnell auch umgekehrt das Zinnoxyd durch Blei.

Reduction des Antimons.

Diese erfolgt unmittelbar aus der Verbindung mit Chlor (Antimonbutter) durch Kupfer, Wismuth, Blei, Zinn, Kobalt, Kadmium, Eisen und Zink, doch nur so lange bis das reducirende Metall mit Antimon überzogen ist, dann hört die Wirkung auf. Nur beim Zink, Kadmium, Zinn, Blei und Kobalt dauert die Wirkung länger, indem sich Antimon dendritisch abscheidet. Beim Zink findet unter diesen Umständen beinahe die Reduction alles Antimons Statt. Wird hingegen diese Auflösung mit Wasser verdünnt, wobei wie bekannt der größte Theil des Antimonoxyds niederfällt (als Algarothpulver), dann findet die vollkommene Reduction von allen Metallen auch vom Blei Statt, nur nicht vom Kupfer und Wismuth.

Reduction des Urans.

1. Aus dem salzsauren Uranoxyd. Die unmittelbare Wirkung besteht in einer theilweisen Desoxydation, die Auflösung enthält Oxydul und wird grün. Dieses bewirkt Eisen, Zinn, Blei, Wismuth, Kadmium, Kobalt und Zink, ja selbst Kupfer, welches zugleich salzsaures Kupferoxydul bildet. Antimon und Arsenik sind ohne Wirkung. Mit dieser Desoxydation hört bei den übrigen Metallen alle Wirkung auf, nur Zink bewirkt, obgleich langsam, dennoch die vollständige Reduction alles Urans, welches als grauschwarzes Pulver niederfällt, eben so Kobalt und Kadmium.

2. Aus der salpetersauren Auflösung erfolgt durch kein Metall eine Reduction und selbst nicht einmal die theilweise Desoxydation, ausgenommen beim Zinn, bei welchem daher die Auflösung grün wird. Die Wirkung der Metalle besteht darin, daß, nachdem sie von der Salpetersäure mehr oder weniger angegriffen worden, ein braunes oder gelbes Pulver, vollkommen neutrales oder basisches Uranoxyd niederfällt. So wirkt Eisen schnell ein, schlägt ein braunes Pulver nieder (vermuthlich Eisenoxyd mit Uranoxyd) die Auflösung wird bald entfärbt, und enthält kein Uran aufgelöst, ähnlich aber sehr langsam, wirkt das Blei; der Niederschlag ist ebenfalls braun, aber es fällt keinesweges alles Uran nieder, Zink und Kadmium schlagen ein gelbes Pulver nieder, so daß in der Flüssigkeit nichts vom Uran aufgelöst bleibt. Kobalt wirkt auf das Salz selbst nicht ein, ob es sich gleich in der überschüssigen Säure auflöst. Wismuth und Kupfer sind ohne alle Wirkung.

Reduction des Nickels aus der salzsauren und salpetersauren
Auflösung.

Außer Eisen, welches aus der salzsauren Auflösung nach langer Einwirkung eine geringe Menge mit vollkommenem Metallglanze reducirt, wirkt kein anderes Metall reducirend, sondern es besteht die Wirkung einzig und allein darin, daß nachdem Zink, Kadmium und Zinn lange mit der salzsauren Auflösung in Berührung geblieben waren, sich grüne schleimige Flokken absondern. Auf salpetersaures Nickel wirken sie nicht einmal in dieser Art ein, sondern krySTALLISIRT an den Metallen selbst das Nickelsalz unverändert.

Reduction des Kobalts.

Diese erfolgt aus der salzsauren Auflösung durch Zink und Kadmium, jedoch bleibt nach sehr langer Einwirkung dennoch eine geringe Menge Kobalt aufgelöst, die übrigen Metalle und unter diesen das Eisen wirken nicht. Salpetersaures Kobalt wird selbst nicht von Zink reducirt. Zinn wird von der Salpetersäure stark angegriffen, und mit dem niederfallendem Zinnoxyd fällt Kobaltoxyd mit nieder, ohne daß jedoch Reduction erfolgt.

Reduction des Eisens.

Diese findet aus der salzsauren und schwefelsauren Auflösung in so fern Statt, daß nach langer Einwirkung des Zinks, Eisen größtentheils im Zustande des Oxyds niederfällt, eine geringe Menge aber überzieht das Zink metallisch. Geschieht der Versuch in einer verschlossenen Flasche und liegt die Spitze des Zinkstäbchens fest an der Wand des Glases an, dann wächst das reducirte Eisen wie oben beim Platin erwähnt worden ist, am Glase selbst fort.