die Auflösung bleibt daher, in verschlossenen Gefäßen noch so lange aufbewahrt, unverändert. Endlich ist es nach diesem leicht begreiflich, daß wenn diese Stoffe nur in geringer Menge in der Schwefelsäure sich auflösen, wie dieses in der flüssigen Säure der Fall ist, der Geruch nach schwefliger Säure kaum wahrgenommen werden wird, der hingegen immer sehr stark ist, sobald sich eine bedeutende Menge aufgelöst hat, wie dieses schon die Auflösung im Vitriolöl zeigt, gleichviel übrigens, ob man diese schweflige Säure aus der unmittelbaren Einwirkung (Desoxydation) auf die Schwefelsäure entstanden, oder aus der gebildeten Unterschwefelsäure beim Oeffnen des Gefäßes sich entwickelnd, annehmen will.

XI. Nachträgliche Bemerkungen über Metallreduction auf nassem Wege;

von Prof. N. W. Fischer in Breslau.

(S. dies. Annalen, Bd. IX. S. 255.)

I. Reduction des Goldes.

Zu den angegebenen Metallen, welche das Gold reduciren, gehört noch das Platin, die Reduction ist jedoch nur schwach und findet in der ganz neutralen Goldauflösung statt, bei der geringsten Menge freier Säure hört sie auf, und eben so in der Auflösung des Doppelsalzes (Doppelpchlorids), daher auch wenn der Goldauflösung ein salzsaures Salz, wie Kochsalz oder Salmiak, zugesetzt wird. In dem Glauben, daß diese geringe Reduction von den Spuren fremder, das Gold leicht reducirender Metalle, wie Eisen, Kupfer etc., die das Platin enthalten mag, herrühre, kochte ich die dünnen Platinstreifen mit Salzsäure, Salpetersäure und auch mit Königswasser aus, ohne daß sie ihre reducirende Wirkung verloren,

was jedoch der Fall war, als ich sie endlich mehrere Stunden lang der kochenden concentrirten Schwefelsäure — Behufs der Rectification derselben — aussetzte. Es gehet demnach hieraus hervor, daß das vollkommen reine Platin das Gold nicht reducirt, und daß, wenn es von dem gewöhnlichen geschieht, dieß nicht von dem etwanigen Gehalt der bekannten, das Gold leicht wieder herstellenden Metallen herrühren könne — weil dann der Grund nicht einzusehen ist, warum diese Spuren durch Einwirkung der Salpeter- und Salzsäure und des Königswassers nicht weggeschafft werden können — sondern daß dieses wahrscheinlich von den stets das Platin begleitenden und in diesen Säuren unauflöslichen Metallen von Rhodium oder Iridium bewirkt wird; Metalle, deren Verhalten zur Goldauflösung freilich noch ganz unbekannt ist. Wäre diese Annahme begründet, so würde ferner daraus folgen, daß das eine oder das andere dieser beiden Metalle in kochender Schwefelsäure auflöslich sey, wie dieses nach meinen vor längerer Zeit mitgetheilten Beobachtungen auch mit dem Platin in geringem Grade der Fall ist.

2. Ueber die (vermeintliche) Reduction des Urans. (S. a. a. O. Bd. IX. S. 264.)

Bei den Versuchen, welche ich vor kurzer Zeit über die Wiederherstellung der Metalle durch sehr starke galvanische Säulen anstellte, sah ich nicht die geringste Reduction des Urans erfolgen; da nun durch die galvanische Säule nicht nur alle durch andere Metalle reducibaren, sondern auch mehrere Metallsalze, die durch Metalle nicht reducibar sind, wieder hergestellt werden, so mußte ich natürlich an der Richtigkeit der a. a. O. angegebenen Reduction des Urans durch Zink etc. zweifeln, und die Versuche hierüber wiederholen, aus denen folgendes hervorging.

Salpetersaures Uranoxyd wird durch Zink einzig und allein in der Art zersetzt, daß das Uranoxyd sich abscheidet, welches (wahrscheinlich in Verbindung mit dem gebildeten Zinkoxyd) das Zink überzieht und es dadurch an der fernern Einwirkung hindert, man muß daher immer eine neue Zinkfläche in die Flüssigkeit bringen, und da die vollkommen neutrale Auflösung nur äußerst langsam zersetzt wird, von Zeit zu Zeit etwas Säure zusetzen; aber selbst dann dauert es sehr lange, ehe alles Uranoxyd ausgeschieden wird.

Salzsaures Uranoxyd zeigt in vollkommen neutralem Zustande ein gleiches Verhalten, wie das neutrale salpetersaure, d. h. es wird nur sehr langsam und in geringer Menge Oxyd abgeschieden. Hingegen bei freier Säure erfolgt zunächst eine Desoxydation, durch welche das Oxyd in Oxydul verwandelt und die gelbe Auflösung grün gefärbt wird; dann aber — vorausgesetzt, daß die Auflösung nicht zu sehr verdünnt und die freie Salzsäure nicht zu unbedeutend ist — coagulirt die ganze Flüssigkeit zu einer schleimigen Masse, die, nach dem Verhältniß der freien Säure, grün oder grau ist, eine innige Verbindung von Zinkoxyd mit Uranoxydul (in der grau gefärbten vielleicht mit Suboxyd des Urans). Beide Verbindungen sind in kalter Salzsäure nur wenig auflöslich, bei gelinder Wärme löst sich die grüne leicht und vollständig auf, von der grauen hingegen bleibt ein bräunlich-graues Pulver ungelöst zurück, welches sich in kochender Salzsäure ebenfalls mit grüner Farbe auflöst. Ammoniak zieht aus beiden das Zinkoxyd aus, und läßt bei der einen das grüne, bei der andern das graue Oxydul als Rückstand zurück. Dieses graue Oxydul war es, welches ich a. a. O. als regulinisches Metall angesehen habe. Warum übrigens die salzsaure Auflösung allein diese Desoxydation durch das Zink zeigt, nicht aber das salpetersaure und schwefelsaure Uranoxyd, davon ist der Grund die desoxydirende Wirkung, welche die Salz-

säure überhaupt auf alle Metalloxyde ausübt, die noch ein niedrigeres Oxyd bilden, eine Wirkung, die in diesem Fall durch den beim Auflösen des Zinks freiverdenden Wasserstoff bedeutend erhöht werden muß.

3. Verhalten der Metalle, welche Säuren (und keine Basen) bilden, sowohl in Hinsicht ihrer reducirenden Wirkung auf andere Metallsalze, als ihrer Reducirbarkeit durch andere Metalle.

Außer Arsenik sind alle diese Metalle, wie Titan, Chrom, Wolfram, Molybdän und Tantal, nicht reducirt, gleichviel in welchem Zustand der Oxydation und der Auflösung sie der Einwirkung des am meisten reducirenden Metalls, des Zinks, ausgesetzt werden. (Daß hingegen auch hier unter Mitwirkung der Salzsäure eine Desoxydation stattfindet, wonach die metallische Säure in Oxyd oder Oxydul übergeht, ist von den meisten bereits bekannt.)

So wie nun diese Metalle durch kein anderes aus ihrem oxydirten Zustande wieder hergestellt werden können, so bewirken sie auch umgekehrt die Reduction keines Metallsalzes, selbst nicht des Goldes, wie ich mich bei den ersten 4 durch Versuche überzeugte *), beim Tantal hingegen — welches ich mir bis jetzt noch nicht

*) Diese Versuche setzen außer Reinheit von fremden Metallen auch vollkommen metallischen Zustand voraus, indem Spuren von Oxydul leicht Reduction bewirken können; wie es in der That mit dem von Pelletier erhaltenen Chrom und Molybdän der Fall ist, da hingegen ein vollkommen metallisches Korn Chrom, welches ich der Güte des Hrn. Med. Rath Bergemann in Berlin zu danken habe — wahrscheinlich von Richter dargestellt — nicht die geringste Reduction des Goldes bewirkt; und eben so verhalten sich die vollkommen metallischen sehr kleinen Blättchen von Molybdän, welche man nach Berzelius Vorschrift aus dem Oxyd dieses Metalls beim Löthrohr erhält.

habe verschaffen können — nach Analogie annehmen zu dürfen glaube.

Demnach würde sich hieraus das, der gewöhnlichen einseitigen Ansicht über die Metallreduction, als Folge des elektrischen Gegensatzes, oder der (bloßen) Verwandtschaft zum Sauerstoff, sehr widersprechende Gesetz ergeben: dafs die (durch andere Metalle) *nicht reducibaren* Metalle auch *nicht reducirend* (für andere Metallsalze) sind. Ein Gesetz, welches jedoch im Verhalten des Urans eine bedeutende Ausnahme erleidet, indem es, wie ich an einem andern Orte zeigen werde, mehrere Metallsalze reducirt, wenigstens geschieht dieses von dem vollkommen metallischen Uran — wahrscheinlich von Richter dargestellt — welches ich ebenfalls der Güte des Hrn. Med. R. Bergemann zu danken habe. Dagegen scheint das Verhalten des folgenden Metalls als Bestätigung zu dienen.

4. Ueber die Reducirbarkeit und die reducirenden Wirkungen des Mangans.

Dafs das Mangan durch kein anderes Metall aus seiner Auflösung wieder hergestellt wird, mufs Jedem eben so leicht begreiflich, als das Verhalten zu andern Metallsalzen auffallend seyn, *die es nicht zu reduciren vermag*, Gold- und Silberauflösung ausgenommen, die langsam und schwach reducirt werden. Nichts desto weniger wird dieses so leicht in der Luft, im Wasser etc. sich oxydierende Metall angegriffen, und, so vollkommen neutral auch die Metallauflösung ist, mehr oder weniger darin aufgelöst, wobei entweder gar keine Ausscheidung oder nur die eines basischen Salzes erfolgt, welches letztere z. B. bei Einwirkung auf salpetersaures Quecksilber und Kupfer der Fall ist. So wenig vorherzusehen dieses Verhalten, so überraschend ist auch das zu essigsauerm Blei, aus welchem nach einiger Zeit ein braunes Pulver sich ab-

absetzt — welches eine Verbindung der beiden Superoxyde dieser Metalle, des Mangans und des Blei's, ist — während in der Flüssigkeit beide Metalle als Oxyde (das Mangan als Oxydul), wie es bei den übrigen Metallsalzen der Fall ist, aufgelöst sind. Auf salpetersaures Blei hingegen übt das Mangan keine andere Wirkung als auf die übrigen Metallsalze aus. Da übrigens das von mir gebrauchte Mangan, von Pelletier dargestellt, Kiesel enthält, so ist es noch sehr zweifelhaft, ob die schwache Reduction des Goldes und Silbers vom Mangan und nicht vielmehr vom Kiesel herrührt.

XII. *Merkwürdiges Verhalten des Eisens in Berührung mit Zink und einer Lösung von Kali; vom Prof. F. F. Runge in Breslau.*

Uebergießt man eine blanke Zinkplatte mit Aetzkalilauge (aus 1 Kali und 4 Wasser bereitet), und legt auf dieselbe verschiedene Metalle, z. B. Platin, Gold, Silber, Kupfer, Blei, Zinn und Eisen, ohne dafs sie einander berühren, so wird man finden, dafs von allen diesen Metallen nur zwei, nämlich Platin und Eisen, Gas entwickeln, und zwar letzteres *so stark, dafs es die Gasentwicklung durch das Platin wenigstens um das Dreifache übertrifft.*

Dieses gewifs sehr merkwürdige Verhalten des Eisens veranlafste mich zur Anstellung folgenden Versuchs.

Es wurden drei Zinkplatten von gleicher Gröfse und gleicher Schwere (eine jede hatte einen Zoll im Durchmesser und wog 93 Gran) genommen, und auf folgende Weise mit Kalilauge in Berührung gesetzt. Die eine Zinkplatte wurde mit einer eben so grofsen Platinplatte, die andere mit einer eben so grofsen Eisenplatte fest zusammengebunden, indafs die dritte ohne alle Berührung