IV.

Ueber Metall-Reductionen durch andere Metalle auf nassem Wege;

v o n

Hrn. Prof. N. W. FISCHER zu Breslau.

Vorgelesen in der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur, den 16ten Juni 1824.

Der gegenwärtige Zustand der Chemie zeichnet sich außer den häufigen und äußerst wichtigen Entdeckungen, vorzüglich auch durch die klare und einfache Theorie aus, welche wir allen Erscheinungen zum Grunde legen, und von deren Richtigkeit wir uns durch Thatfachen sowohl auf analytischem als synthetischem Wege überzeugen können.

Das Wesentliche dieser Theorie besteht darin: daß wir die chemische Verwandtschaft der Körper, als auf ihrem elektrischen Gegensatz beruhend betrachten, welche daher im geraden Verhältniß dieses Gegensatzes steht, so daß die Anziehung zweier Körper um so stärker, und ihre gebildete Verbindung um so inniger ist, je bedeutender sie elektrisch entgegengesetzt sind. So sehen wir bei den einfachen Stoffen nur lose Verbindungen zwischen den Metallen entstehen, die kaum als chemische zu betrachten sind, weil das Product dieser Verbindungen beinahe noch von derselben Beschaffenheit der Bestandtheile ist, während die der Metalle mit dem Schwefel, Phosphor etc.,

am meisten aber mit dem Sauerstoff so innig sind. So sind wieder unter den zusammengesetzten Verbindungen die des Sauerstoffes die innigsten, weil auch zwischen ihren Bestandtheilen, Säuren und Grundlagen, die größte elektrische Verschiedenheit Statt findet.

Doch muß diese Ansicht nur im Allgemeinen gefaßt werden, keinesweges aber zugleich insbesondere, als wenn der elektrische Gegensatz der alleinige Grund einer jeden chemischen Wirkung wäre, so daß jede Zersetzung oder Verbindung zweier Körper nur nach und im Verhältniß dieses Gegensatzes erfolgen könnte. Vielmehr wirken oft viele andere Momente zugleich mit, wie namentlich diejenigen, über die uns Berthollet belehrt hat.

Unter allen chemischen Processen sind es vorzüglich die Metall-Reductionen auf nassem Wege, welche Erscheinungen darbieten, die außer der chemischen Verwandtschaft, oder dem elektrischen Gegensatz des reducirenden und reducirten Metalls noch in vielen andern Umständen begründet sind, von welchen mehrere namhaft zu machen der Zweck dieses kleinen Aufsatzes ist.

1.

Die Reduction eines Metalloxydes aus seiner Auflösung in eine Säure oder auch in einem Laugenfalle hängt ab:

1) und vorzüglich von der chemischen Verwandtschaft oder dem elektrischen Gegensatze des reducirenden Metalls zum Sauerstoff, welche größer als die des aufgelösten seyn muß.

2) Von der Verwandtschaft des reducirenden Metalls, im Zustande des Oxyds, zu der Säure oder dem Metallosalze des aufgelösten, so daß wenn dieses Metalloxyd keine, oder nur eine schwache Verbindung der Säure bildet, die Reduction des aufgelösten Metalls, entweder gar nicht oder nur sehr unvollständig erfolgt, so sehr auch die Verwandtschaft des reducirenden Metalls zum Sauerstoff die des aufgelösten Metalls 1) übertrifft. Daher durch Zinn, Wismuth, selbst durch Eisen nur wenige Metallsalze reducirt werden, hingegen durch Zink beinahe alle, welche die Verwandtschaft des Metalls nach 1) zu reduciren vermögen; daher werden ferner die Auflösungen der Metalloxyde in Laugen nur durch sehr wenige Metalle reducirt, so daß das Silberoxyd nur durch Zink, Kupfer n. s. w., nicht aber durch Zinn, Spießglanz, Wismuth, Eisen.

3) Von bedeutendem Einfluß auf die Reduction ist auch der elektrische Gegensatz, welcher zwischen dem reducirenden und dem aufgelösten Metalle Statt findet. Aus diesen zwei letztern Umständen (2 und 3) zusammen genommen ergibt sich, daß die Reduction am Grade vortheilhaft von Statten gehet, in welcher die beiden Metalle und die Flüssigkeit eine wirkliche galvanische Kette bilden.

4) So ist auch die Verwandtschaft der Metalle ungleich, d. h. in wiefern sie leicht und innig sich verbinden oder nicht — was keinesweges immer dem elektrischen Verhalten entspricht —, von großem Einfluß auf den Erfolg.

Davon rührt es wohl auch her, daß das Eisen im Verhältniß zu den übrigen leicht oxydirbaren Metallen nur wenige Metalle aus ihren Auflösungen zu re-

duciren vermag. Dieses ist wohl der Hauptgrund, warum salpeterfaures Silber vom Eisen nicht reducirt werden kann, obgleich hier auch noch das Verhalten dieses Metalles zur Salpetersäure (2) hinzukömmt, welches jedoch schon aus dem Grunde zur Erklärung dieser Erscheinung nicht genügen kann, weil ja das Eisen das salpeterfaure Kupfer so schnell und vollständig reducirt. In manchen Fällen ist selbst diese Verwandtschaft der Metalle unter sich in sofern ungünstig für die Reduction, daß das reducirte Metall nicht rein abgefondert wird, sondern unmittelbar bei der Auscheidung mit dem reducirenden Metall sich verbindet, wie z. B. das Kupfer bei der Reduction durch Zink, wobei eine Art Messing gebildet wird, da hingegen durchs Eisen das Kupfer rein ausgeschieden wird.

5) Von bedeutendem Einfluß ist ferner auch die Beschaffenheit der Metallaufösungen, ob sie z. B. neutral oder mit Ueberschuß an Säure concentrirt oder verdünnt, und das Auflösungsmittel selbst Wasser oder Weingeist ist. Im Allgemeinen ist ein Ueberschuß von Säure, und zur schnellen Reduction auch eine concentrirte Auflösung vorthellhaft, hingegen zeigt sich eine verdünnte vorthellhafter, wenn man das ausgeschiedene Metall in schönen Dendriten zu erhalten wünscht. Auch ist die Auflösung im Wasser im Allgemeinen vorthellhafter als im Weingeist, ja in manchen Fällen findet in der weingeistigen Auflösung gar keine Reduction Statt, was wohl von dem Verhalten des zu bildenden Salzes zum Weingeist herrührt. So wie die angeführten Umstände auf die Leichtigkeit und Vollständigkeit der Reduction, so hat

6) die Neigung der Metalle in krySTALLINISCHER

Gestalt als Dendriten sich darzustellen, einen großen Einfluß auf die Zeit, welche zur gänzlichen Wiederherstellung des aufgelösten Metallsalzes erforderlich ist, daher vorzüglich Silber, Blei und Zinn durch die geeigneten Metalle am schnellsten aus ihren Auflösungen gänzlich ausgeschieden werden, während es beim Gold und Platin nur sehr langsam geschieht. Den größten Einfluß aber in Rücksicht der erforderlichen Zeit hat

7) die Art und Weise wie das reducirende Metall mit der Metallauflösung in Berührung gesetzt wird. Am schnellsten nämlich erfolgt die Ausscheidung, wenn das Metall gleichsam von der ganzen Säule der Flüssigkeit umgeben ist, d. h. als Stab oder Draht in dieselbe gestellt wird, langsamer, wenn es auf den Boden des Gefäßes gelegt wird, und äußerst langsam, wenn es bloß die Oberfläche der Flüssigkeit berührt. Aus einem vergleichenden Versuche mit zwei gleichen Mengen Silberauflösung, wovon die eine mit einem hineingestellten Kupferstäbchen in Berührung blieb, während die andere nur auf der Oberfläche die Spitze, das Kupferstäbchen, berührte, zeigte die erste schon nach 1 Stunde keine Spur von Silber mehr aufgelöst, während die zweite selbst nach Verlauf von 3 Monaten noch deutlich auf Salzsäure reagierte. Der Grund dieser langsamen Ausscheidung beruht wohl auf der Eigenschaft der ruhig stehenden Auflösung eines festen Körpers, sich in den untern Schichten zu concentriren, während folglich die obern verdünnt werden, welches besonders dann erfolgt, wenn, wie in dem angeführten Versuche, der feste Körper bedeutend schwerer als das Auflösungsmittel ist. Soll dem-

nach die Auflösung eines Metallfalzes nur von der Oberfläche aus reducirt werden, so kann dieß nur sehr langsam geschehen, weil nur sehr langsam diese verschiedenen Schichten der Flüssigkeit in der Art gemischt werden können, daß alles aufgelöste Metallsalz bis zur Oberfläche gelangt. Was freilich durch das Niedersinken des von neuem gebildeten Metallfalzes an der Stelle des reducirten — in dem Versuch des salpetersauren Kupfers statt des salpetersauren Silber — befördert wird.

II.

Ganz verschieden von diesen Reductionen auflöser Metallsalze erfolgen auch unter bestimmten günstigen Bedingungen Metallreductionen aus Flüssigkeiten, die ursprünglich nichts von dem ausgeschiedenen Metall enthalten, und die daher gleichsam *damit in Berührung gesetzte Metall an der eine Stelle auflösen*, um es auf der andern regulinisch anzuscheiden.

Ich hatte im Jahr 1814 die Beobachtung gemacht, daß die Anscheidung des Bleies durch ein, in einer verschlossenen Flasche die Oberfläche der essigsauren Bleiauflösung berührendes, zugespitztes Zinkstäbchen selbst nach Jahr und Tag nicht aufhörte, so daß die gebildeten Bleidendriten, sobald sie durch ihre Schwere vom Zinkstab abfielen, durch neue ersetzt wurden, die zwar immer feiner und feiner wurden, aber nie bis zu einem bestimmten Grade, der sich dann gleich blieb.

Ich hatte dieses Phänomen damals mehreren Freunden, Link und Steffens etc. gezeigt, und

dadurch zu erklären versucht, daß die Flüssigkeit, welche auf dem Boden des Gefäßes gesättigter als auf der Oberfläche ist, in den untern Schichten, von den niedergefallenen Bleidendriten einen geringen Theil auflöst, der dann durch allmähliges Vermischen der verschiedenen Schichten auf die Oberfläche gelangend, vom Zink wieder reducirt wird, und nannte diese scherzend ein *Perpetuum mobile*. Ich zog es vor, diese Erscheinung der ununterbrochenen Reduction des Bleies — da ein anderweitiger unter sonst gleichen Umständen angestellter Versuch, bei welchem jedoch das niedergefallene Blei immer weggeschafft wurde, mich belehrte, daß in einigen Monaten alles aufgelöste Bleisalz vollständig ausgeschieden war — ich zog es vor, sage ich, diese Erscheinung durch die hypothetische Annahme von der Wirkung der untern gesättigtern Schicht — essigsauren Zinks auf metallisches Blei — zu erklären, als wozu man ohne nähere Prüfung in ähnlichen Fällen seine Zuflucht nimmt, sie als eine Wirkung der galvanischen Thätigkeit der aus Zink, Blei und der essigsauren Zinkauflösung gebildeten Kette zu erklären, weil die wesentliche Bedingung, um aus diesen 3 Gliedern eine galvanische Kette zu bilden, gänzlich fehlt, nämlich *die Berührung der beiden heterogenen Metalle*. Als vor einiger Zeit in den Gilbert'schen Annalen der Physik und phys. Chemie (Bd. 12. S. 510 u. f.) die Bildung des Bleibaums zur Sprache kam und der Bürgermeister Hinderlin auf eigenthümliche Streifen aufmerksam machte, welche unter bestimmten Umständen die Bleiauflösung am Zinke bildet, erinnerte ich mich meines sogenannten *Perpetuum mobile*, und nachdem ich

nich durch Versuche überzeugete, daß, so wie vom essigsauren, auch vom salpetersauren Blei diese Erscheinung hervorgebracht wird, suchte ich den eigentlichen Grund derselben näher auszumitteln. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelangte ich endlich zum Experimentum crucis. — Eine gesättigte Auflösung von salpetersaurem Zink, d. h. deren Säure vollkommen mit Zink gesättigt und nichts mehr von diesen Metalle aufzulösen im Stande ist, über Bleispäne gegossen, zeigte schon nach 24 Stunden so viel Blei aufgelöst, daß es nicht nur durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs, sondern selbst durch die schwefelsauren Salze erkannt werden konnte, ohne daß jedoch irgend eine Spur von ausgeschiedenem Zink wahrgenommen wurde.

Es ergibt sich demnach das merkwürdige Verhalten der salpetersauren Zinkauflösung, daß sie ungeachtet der vollkommenen Neutralisation der Säure und ungeachtet der größern Verwandtschaft des Zinks gegen die des Bleies sowohl zum Sauerstoff als zur Salpetersäure, dennoch einen Theil Blei auflöst. Dasselbe Verhalten findet auch beim essigsauren Zink Statt wenn es mit Blei in Berührung gesetzt wird. Die Erklärung jener ununterbrochenen Reduction des Bleie ist daher ganz einfach die: das reducirte und am Boden liegende Blei wird in geringer Menge von der Zinkauflösung, essigsaure oder salpetersaure, aufgelöst und aus dieser Bleiauflösung, sobald sie in Berührung mit dem in dem obern Theil der Flüssigkeit befindlichen Zink tritt, das Blei wieder hergestellt. Dieses Wechselspiel von Auflösen und Reduciren des Bleie könnte diesem zufolge ununterbrochen fort dauern

wenn ihm nicht theils durch das Verhältniß des Wassers zu der immer zunehmenden Menge Zinksalz, — hinsichtlich der Auflöslichkeit desselben, theils auch dadurch eine Gränze gesetzt würde, daß die Zinkspitze sich immer mehr oxydirt — was das Wasser an und für sich bewirkt — und folglich die gebildete Bleiauflösung noch längere Zeit nicht mit metallischem Zink in Berührung kömmt.

Es war zu erwarten, daß dieses Verhalten nicht bloß auf ein oder das andere Zinksalz und das Blei beschränkt, sondern überhaupt ein allgemeines der Metallsalze seyn wird, wenn sie lange in Berührung mit einem Metall bleiben, welches mehr negativ elektrisch als das aufgelöste ist, und die Versuche bestätigten diese Vermuthung. Namentlich fand ich, daß selbst vollkommen gesättigtes *salzsaures* Zink ebenfalls *Blei* auflöst, eben so Kupfer, wenn es als Feile einige Stunden mit dem salzsauren Zink, oder salzsaurem Zinn, oder essigsaurem Blei in Berührung blieb; und endlich wurde in sehr geringer Menge auch Silber von vollkommen gesättigtem salpetersaurem Kupfer aufgelöst, wenn es mehrere Wochen lang als feines Pulver mit dieser Salzauflösung übergossen stehen blieb. In dem letztern Falle, in welchem die Auflösung äußerst langsam, und in sehr geringer Menge Statt findet, erhält man die Reduction des Silbers an einer Kupferspitze, in so schönen glänzenden Nadeln, wie außerdem niemals das Silber erhalten werden kann. Die Bedingungen dieses schönen Phänomens sind: Silberfeile, oder am besten, das durch Kupfer aus einer Silberauflösung ausgeschiedene Silber wird auf den Boden eines Cylinders gethan, darauf eine gesät-

tigte salpeterfaure Kupferauflösung, d. h. eine solche, in welcher die Säure vollkommen mit Kupferoxyd gesättigt ist, ungefähr ein oder ein Paar Zoll hoch gegossen, und die Spitze eines Kupferdrahtes oder Stabes, ein oder ein Paar Linien tief in die Flüssigkeit gesenkt. Die Reduction des Silbers erfolgt dann nach den verschiedenen Umständen in 4 bis 8 Wochen, und die Silbernadeln sind um so länger, je enger der Cylinder ist. — Was den Grad dieses Verhaltens nun selbst betrifft, so glaube ich ihn darein setzen zu können, daß, da wie bekannt, die Metalle im Allgemeinen eine große Neigung haben, so wie saure, so auch basische Salze zu bilden, dieses selbst bei denen, die an und für sich nur neutrale Verbindungen bilden, dennoch dann der Fall ist, wenn die mit ihnen gesättigte Säure Gelegenheit hat, ein anderes Metall aufzulösen; daher nicht nur die Auflösung des Silbers durch neutrales salpeterfaures Kupfer, da dieses Salz, wie bekannt, auch schon durch ferneres Einwirken auf Kupfer in ein basisches Salz sich verändert, sondern auch die Auflösung des Bleies und Kupfers, durch Einwirkung von essigsaurem, salpetersaurem und salzsaurem Zink auf diese Metalle erfolgt, indem unter diesen Umständen das neutrale Zinksalz in ein basisches übergeht. Man könnte freilich auch zur Erklärung annehmen, daß genau genommen kein Metallsalz so vollkommen neutral wäre, daß die Säure desselben nicht noch eine geringe Menge von einem andern Metalle auflösen könnte (wiewohl dann nicht einzusehen ist, warum die Säure dieses Salzes nicht auch von dem eigenen Metall bis zur vollständigen Sättigung auflösen sollte, wie es doch in meinen Versuchen hätte der Fall seyn müssen, da ich die Auflösungen der Zinksalze anhaltend lange mit Zink kochte.) Aber ich glaube vielmehr die Bildung des basischen Salzes als Erklärungsgrund annehmen zu können, weil in der That bei der angegebenen Reduction des Silbers an der Kupferspitze im salpeterfauren Kupfer neben den Silbernadeln auch Krystalle von basischem, salpetersaurem Kupfer sich anlegen.