VIII. *Ueber die Wiederherstellung der Metalle durch Stickstoff; von N. W. Fischer.*

Schon im J. 1827 beobachtete ich die Reduction des Palladiums, wenn die Auflösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdampfte. Das Palladium stellt sich als ein sehr schön glänzendes Metallhäutchen dar, welches an den Wänden des Gefäßes sich anlegt, während durch das Verdunsten bei erhöhter Temperatur das Palladiumsalz als Rückstand erhalten wird. Es drängte sich mir der Gedanke auf, daß der Stickstoff der atmosphärischen Luft hier wohl der reducirende Stoff seyn möchte, ein Gedanke, welchen ich um so weniger öffentlich aussprach, als mir keine ähnliche Wirkung bei andern Metallsalzen bekannt war; die Goldauflösung allein ausgenommen, welche jedoch nur dann nach langer Zeit eine schwache Reduction zeigt, wenn sie vollkommen neutral ist, da hingegen das Palladium auch aus der Auflösung, die viel freie Säure enthält, in verhältnißmäßig kurzer Zeit vollständig reducirt wird.

In diesen Tagen (Anfangs Septembers) fand ich mich vorzüglich veranlaßt, diese vermuthete reducirende Wirkung des Stickstoffs einer nähern Prüfung zu unterwerfen, indem ich beim Concëtriren einer Auflösung von uralschem Platin in Königswasser, welches aus gleichen Theilen Salpeter- und Salzsäure gebildet worden war, die Ausscheidung eines Goldhäutchens auf der Oberfläche dieser, noch sehr viel freie Säure enthaltenden, Flüssigkeit wahrnahm *). Wenn die angegebene Reduction der

*) Das uralsche Platin hat nämlich viel Gold beigemengt, welches nur sehr schwer von den eigentlichen Platinerzkörnchen getrennt werden kann. Das Platinerz selbst hingegen enthält, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, kein Gold, wie denn ja auch Berzelius keines als Bestandtheil angegeben hat.

Palladium- und der neutralen Goldauflösung an der atmosphärischen Luft die reducirende Wirkung des (reinen) Stickstoffs vermuthen liefs, so mußte diese Reduction des Goldes aus einer Auflösung, die viel freie und concentrirte Säure enthält, zu der Ansicht leiten, daß selbst der chemisch mit Sauerstoff verbundene Stickstoff — welche Verbindung bei Einwirkung der Wärme auf die Mischung von Salpeter- und Salzsäure leicht gebildet werden kann — die Reduction, wenigstens des Goldes, zu bewirken vermag.

Folgende Versuche bestätigen die Richtigkeit dieser Ansicht:

- 1) Die gewöhnliche Goldauflösung, d. h. die freie Säure enthält, wurde dergestalt mit Stickoxydgas in Berührung gebracht, daß die entwickelte Luft in die Goldauflösung geleitet wurde; es erfolgte bald die Reduction des Goldes, welches sich theils an den Wänden des Glases fest anlegte, theils die aufsteigende Luftblase gleichsam mit einer metallischen Hülle überzog, welche beim Platzen der Blase auf der Oberfläche der Flüssigkeit als Häutchen sich darstellte. Nach kurzer Zeit war alles Gold aus der Flüssigkeit ausgeschieden.
- 2) Eben so erfolgt die Reduction, wenn die Goldauflösung der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt wird, was leicht dadurch bewirkt werden kann, wenn eine Röhre mit Goldauflösung in dem obern (leeren) Raum einer Flasche gehalten wird, welche rauchende Salpetersäure (salpetrige Salpetersäure) enthält, indem dann die Goldauflösung mit den aufsteigenden Dämpfen der salpetrigen Säure in Berührung tritt; oder man braucht nur die Flasche mit der rauchenden Salpetersäure dergestalt über das die Goldauflösung enthaltene Gefäß zu neigen, daß die aus der Oeffnung der Flasche entweichenden Dämpfe die Goldauflösung berühren.

- 3) Stickoxydulgas hingegen bewirkt keine Reduction des Goldes.
- 4) Eben so wenig wird von Stickoxydgas oder der salpetrigen Säure die Reduction des Palladiums oder irgend eines andern Metallsalzes bewirkt.
- 5) Um mich näher zu überzeugen, daß die Eingangs erwähnte Reduction des Palladiums und der neutralen Goldauflösung an der atmosphärischen Luft vom Stickstoff herrührt, setzte ich die Auflösung dieser Metallsalze der Einwirkung derjenigen atmosphärischen Luft aus, welcher der Sauerstoffgehalt entzogen worden ist, wozu sich die farblose Auflösung des salzsauren Kupferoxyduls in Salzsäure am vorzüglichsten eignet *). Ungefähr nach 8 Tagen fand in dieser abgeschlossenen Luft die schwache Reduction des Goldes, aber keine Spur des Palladiums statt.

Das Resultat dieser Versuche ist demnach folgendes:

- A. Der Stickstoff reducirt sowohl das Gold, als auch das Palladium — und aus einigen Erscheinungen zu schliessen, dürfte wohl auch die Silber- und Platinauflösung nach langer Zeit eine Reduction erleiden — wird daher die Auflösung dieser Metalle lange Zeit hindurch in Berührung mit der atmosphärischen Luft gelassen, so erfolgt mit dem Verdampfen der Flüssigkeit zugleich die Reduction. Dieses Verdunsten ist die Bedingung der stattfindenden Reduction, indem der Stickstoff nur in so fern dem aufgelösten Metalloxyd seinen Sauerstoff zu entziehen im Stande ist, als zugleich die Säure des Salzes beim Verdunsten mit entweicht. Daher

*) Die meisten Körper, welche der Atmosphäre leicht den Sauerstoff entziehen, entwickeln entweder bei dieser Oxydation eine Luft oder hauchen Dämpfe aus, die entweder die Reduction oder die Zersetzung der Goldauflösung bewirken können, welches letztere selbst mit dem gewöhnlichen Chlorzinn der Fall ist.

wird das Palladium, obgleich weit weniger reducirbar als das Gold, an der atmosphärischen Luft vollkommen reducirt, das Gold aber nur zum Theil; weil die Auflösung jenes Metalls bis zum trocknen Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, die Goldauflösung aber nicht, welche vielmehr, wie bekannt, als krystallisirbares Salz an der Luft zerfließt. Auch ist es leicht begreiflich, daß es bei der Palladiumauflösung von keinem wesentlichen Einfluß ist, ob sie neutral oder sauer ist, und wird im ersten Falle die Reduction etwas schneller erfolgen, die Goldauflösung hingegen wird nur dann zum Theil reducirt, wenn sie neutral ist. Die saure zeigt nach mehreren Monaten keine Spuren von reducirtem Golde. Endlich ist es leicht begreiflich, daß durch das Verdünnen mit Wasser die Reduction begünstigt wird.

- B.* Daß der mit Sauerstoff chemisch verbundene Stickstoff wie Stickoxydgas und salpetrige Säure die Auflösung des Goldes weit schneller und vollständiger als der reine Stickstoff reducirt, ist nicht auffallend, indem der Stickstoff ein ähnliches Verhalten wie andere in verschiedenem Grade oxydirbare Körper in dieser Hinsicht zeigt, wie z. B. der Schwefel im Allgemeinen weit weniger reducirend als die schweflige Säure ist. Wenn ferner das Stickoxydgas keine Reduction bewirkt, so ist dieses sowohl in der geringeren Oxydirbarkeit, als auch in der weit innigern Verbindung der Bestandtheile dieser Luft, gegen die der Salpeterluft und salpetrigen Säure gehalten, gegründet. Der Widerspruch hingegen, der darin zu liegen scheint, daß die Palladiumauflösung weder von der Salpeterluft, noch von den salpetrigen Säuren (unmittelbar) reducirt wird, was leicht durch den verschiedenen Grad der Verwandtschaft dieses oxydirten Stick-

stoffs zum Sauerstoff und der des Palladiums zum Sauerstoff und zur Säure — sowohl der Auflösung als der durch Einwirkung des oxydirten Stickstoffs auf die Flüssigkeit sich bildenden salpetrigen oder Salpetersäure — aufgehoben, wofür ebenfalls der Schwefel und die schweflige Säure, in Rücksicht ihres Verhaltens zur Silberauflösung, als Beispiel angeführt werden können, indem diese Säure, obgleich im Allgemeinen reducirender als der Schwefel, dennoch das Silber aus der Auflösung nicht reducirt, während der Schwefel, obgleich langsam und schwach, die Reduction bewirkt. Nach dieser Erörterung ist es leicht einzusehen, daß bei der Reduction des Goldes durch Stickoxyd und salpetrige Säure, die Verdünnung der Goldauflösung mit Wasser nicht nur bedeutend fördernd, sondern sogar nothwendig ist, indem eine concentrirte Auflösung mit freier Säure von der salpetrigen Säure gar oft, und von der Salpeterluft nur im Anfang reducirt wird. Daher endlich der Grund leicht einzusehen ist, warum die Goldauflösung, wenn sie lange in Berührung mit der salpetrigen Säure bleibt, (nach Vers. 2.) keine Reduction zeigt, weil das anfangs reducirte Gold durch die gebildete Mischung von Salpeter und Salzsäure wieder aufgelöst wird. Diese Erscheinung der anfänglichen Reduction und des nachherigen Wiederauflösens wird wieder um so sicherer und schneller stattfinden, je mehr freie Salzsäure die Goldauflösung bei einer bestimmten Concentration enthält. Schliesslich ist es wohl überflüssig zu erwähnen, daß bei diesen Versuchen über die reducirende Wirkung des Stickstoffs das Licht ausgeschlossen worden ist.