X. *Zusatz zu meiner Notiz über die Auflösung
des Tellurs in Schwefelsäure:
vom Prof. N. W. Fischer in Breslau.*

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

— Ihre erste Anmerkung, daß Magnus selbst diese Auflösung nicht mechanisch genannt habe, ist dem Worte nach vollkommen richtig, dessenungeachtet glaube ich nach der Ansicht, die wir einmal von mechanischer und chemischer Auflösung haben, zu dieser Benennung der Auflösung, nach M's. Ansicht, im Gegensatze der meinigen, selbst dann berechtigt zu seyn, wenn ich dem Vergleich, den M. zwischen der Auflösung dieser Stoffe in Schwefelsäure und der des Schwefels in fetten Oelen aufstellt, als wohlbegründet finden möchte, was aber keinesweges der Fall ist.

Von der Richtigkeit Ihrer zweiten Anmerkung bin ich längst überzeugt, indem ich in meinem Tagebuch (am 20. Febr. d. J.) zu jenem a. a. O. mitgetheilten Versuch ausdrücklich bemerkt habe, daß der Inhalt des mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel versehenen Cylinders (von 14,6 Gr. wasserfreier Schwefelsäure und 2,4 Gr. Tellur) am vierten Tage 3 Gr. an Gewicht zugenommen habe, »was von der Anziehung der Feuchtigkeit herrührt.« Ich habe jedoch dieses Umstandes in meinem Aufsatze aus dem Grunde nicht erwähnt, weil er mir von keinem Einfluß auf den streitigen Gegenstand schien, indem ja das Tellur auch in gewöhnlicher wasserhaltiger Säure sich auflöst. Nichts desto weniger bin ich Ihnen sehr dankbar für Ihre Bemerkung, indem sie mich veranlaßt hat, das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure zu diesen drei einfachen Stoffen zu untersuchen, — das *Experimentum Crucis* dieses Gegenstandes — woraus folgende Ergebnisse hervorgingen.

Der Versuch wurde auf folgende Art angestellt: Aus der mit stark rauchendem Vitriolöl gefüllten Retorte wurde durch gelindes Erwärmen eine hinreichende Menge wasserfreier Säure in eine unten verschlossene Röhre übergetrieben, welche durch Gips an die Retorte gekittet war. Nach vollkommenem Erkalten des Apparats wurde die Röhre abgenommen, Tellur, Schwefel und Selen hineingeworfen, und das obere Ende derselben in der Flamme des Weingeistölipils (Gehlen's Journ. 1804. Bd. 2. S. 630.) ausgezogen und zugeschmolzen. Der Erfolg war:

Beim *Tellur*: nur an den Stellen, an welchen das Metall beim hineinwerfen die trockne Säure unmittelbar berührte, stellte sich die rothe Farbe dar, ohne nach mehreren Tagen zuzunehmen oder der übrigen Säure sich mitzuthellen, welche auch ihren Aggregatzustand nicht änderte. Die Röhre wurde nunmehr bis zum vollkommenen Schmelzen, und da keine Wirkung erfolgte, bis zum Sieden der Säure erwärmt, ohne dafs die geringste Veränderung stattfand. (Beiläufig verdient erwähnt zu werden, dafs ich den Siedepunkt der wasserfreien Säure — welcher natürlich nur unter den angegebenen Umständen wahrgenommen werden kann — zwischen 52 bis 56° C., so wie den Schmelzpunkt bei 22 bis 24° gefunden habe.)

Das Ergebnis dieses Versuchs ist demnach, dafs das Tellur von der wasserfreien Schwefelsäure, selbst bis zum Kochen erbitzt, nicht im Geringsten aufgelöst wird. Die Spuren rother Färbung, die sich unmittelbar beim Berühren des Metalls mit der Säure zeigten, rühren offenbar von der Feuchtigkeit her, die entweder die Säure beim Auseinandernehmen des Apparats während des Zuschmelzens der Röhre aus der Luft angezogen hatte, oder die das Tellur hygroskopisch enthielt.

Ganz anders ist der Erfolg dieses Versuchs bei Anwendung des *Schwefels*. Dieser durchläuft schnell die bekannten Farben bis zum Blau, wobei zugleich beide

Körper flüssig werden, und zwar der Schwefel mit schwacher Luftentwicklung. In der gebildeten blauen Flüssigkeit ist die Säure mit einer bestimmten Menge Schwefel verbunden, wird daher mehr angewandt, als zu dieser Verbindung nöthig ist — wie dieses in meinen Versuchen der Fall war — so bleibt der übrige unaufgelöst zurück. Mit dieser Bildung der blauen Flüssigkeit ist jedoch die wechselseitige Einwirkung dieser Körper keineswegs beendigt, sondern setzt sich in folgender Art fort. Nach einiger Zeit wird die blaue Farbe der Auflösung immer schwächer, und ist nach 24 bis 48 Stunden ganz vernichtet, so daß die Flüssigkeit ganz farblos oder nur schwach grünlich-gelb erscheint, wobei sich ein Theil Schwefel mit grauweißer Farbe abgesondert hat. Diese entfärbte Flüssigkeit ist sehr dünnflüssig, wie Weingeist, erstarrt nicht bei -12° (daß die in dem ersten Versuche mit Tellur bis zum Kochen erhitze wasserfreie Säure schon bei $+20^{\circ}$ erstarrte, versteht sich von selbst), siedet aber schon in der warmen Hand; kurz ist schweflige Säure, welche bei dem starken Druck in der Röhre flüssig geworden ist, die jedoch noch mehr oder weniger wasserfreie Schwefelsäure enthält. Beim Oeffnen der Röhre — was sehr vorsichtig geschehen muß — stürzt sie daher mit Detonation und in den meisten Fällen mit Zerschmetterten der Röhre in Luftgestalt heraus, wobei die Gegenwart der wasserfreien Schwefelsäure theils durch die starken Dämpfe, dann auch dadurch leicht wahrzunehmen ist, daß der ausgeschiedene Schwefel in der Röhre nach einiger Zeit sich wieder blau färbt *).

*) Dieses ist der Verlauf, wenn die Schwefelsäure, wie es gewöhnlich und selbst unter den angegebenen Umständen nicht selten der Fall ist, mehr oder weniger Spuren von Wasser enthält; als ich oben in einem mit großer Sorgfalt angestellten Versuch durch das schnelle Zerschmelzen der Röhre etc. jede Spur von Feuchtigkeit möglichst zu vermeiden suchte, so fiel der Erfolg in sofern etwas verschieden aus, als die blaue Flüssigkeit sich nur an einzelnen Stellen bildete und unmittelbar wieder

Wir sehen demnach hierin die Beobachtung von Schweigger vollkommen bestätigt, nach welcher die in der Vorlage gebildete blaue Flüssigkeit nach längerer Zeit sich zersetzt und den aufgelösten Schwefel wieder absetzt, zugleich aber, daß der Grund dieser Erscheinung nicht der ist, wie man bis jetzt angenommen hat, wodurch auch Magnus zu seiner Ansicht von der Natur der Auflösung dieser drei Stoffe in Schwefelsäure verleitet worden ist — daß die unveränderte wasserfreie Säure, wie sie in der blauen Flüssigkeit mit dem Schwefel verbunden ist, wieder den Schwefel verläßt und zurück in die Retorte zu der flüssigen Säure tritt, sondern daß dieses von der sowohl durch Desoxydation der Schwefelsäure als durch Oxydation des Schwefels gebildeten schwefligen Säure geschieht, daher niemals aller Schwefel abgeschieden wird.

Selen zeigt wesentlich dasselbe Verhalten wie Tellur, nur daß sich beim unmittelbaren Berühren an mehreren Stellen die grüne Auflösung bildet, als beim Tellur die rothe, und dieses ist bei Mitwirkung der Wärme noch mehr der Fall. Dennoch bleibt bei überschüssiger Säure das Selen größtentheils unaufgelöst, auch erstarrt die Säure beim Erkalten wieder asbestartig wie beim Tellur. Das Selen erfordert demnach ebenfalls, wie das Tellur, die Gegenwart einer bestimmten Menge Wasser, um sich in der Schwefelsäure mit grüner Farbe aufzulösen,

zersetzte, und in eine farblose dünnflüssige (schweflige Schwefelsäure) überging. Bei dieser Gelegenheit verdient erwähnt zu werden, daß das Jod, welches eine ähnliche Wirkung wie diese drei Stoffe auf die Schwefelsäure ausübt, wie bereits Bussy wahrgenommen hat, wie der Schwefel sich auch in vollkommen wasserfreier aber nicht in flüssiger Säure auflöst, und daß die Auflösung ebenfalls wie beim Schwefel verschieden gefärbt ist, braun, grün oder blau. Doch scheint dieser Farbenwechsel hier von andern Umständen als beim Schwefel abzuhängen, indem die braune die eigentliche dauernde, die andern Farben hingegen vorübergehend und überhaupt nicht immer erscheinen.

und die geringe Verbindung, die es beim Berühren, wie angegeben, zeigt, rührt ebenfalls von der angezogenen Feuchtigkeit, dann wohl auch von den Spuren Schwefel her, die das von mir gebrauchte Selen enthält.

So verschieden wie zur wasserfreien verhalten sich diese Stoffe auch zur wasserhaltigen flüssigen Schwefelsäure, in welcher, wie bekannt, das Tellur allein bei gewöhnlicher und, wie ich wahrgenommen habe, auch bei jeder niedrigen Temperatur, das Selen hingegen, nach Magnus, erst bei 40° , der Schwefel aber (zur blauen Flüssigkeit) gar nicht aufgelöst wird.

Entsprechend diesem Verhalten zur wasserfreien und flüssigen ist das zum rauchenden Vitriolöl, als eine Verbindung beider, in welchem das Tellur schnell und reichlich, das Selen ebenfalls leicht und in bedeutender Menge, der Schwefel hingegen sehr langsam und in geringer Menge sich auflöst. (Zu meinen frühern Angaben über das Verhältniß der Auflöslichkeit des Tellurs in wasserfreier Säure, welche jedoch durch den Stöpsel des Cylinders Feuchtigkeit aus der Luft anzog, in runden Zahlen $=1:10$, und in flüssiger $=1:2000$, füge ich noch hinzu, daß ich es im Vitriolöl $=1:40$ gefunden habe; eine Bestimmung, die freilich nur für das von mir gebrauchte Vitriolöl gilt, folglich sehr relativ ist.)

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung ist das Verhalten dieser Stoffe zu der wasserfreien Säure, und der Grund warum der Schwefel allein sich in derselben aufzulösen, sie zu zersetzen vermag, während die andern beiden Stoffe dazu die Gegenwart einer bestimmten (geringen) Menge Wasser erfordern, beruht natürlich nur auf den verschiedenen Grad der Verwandtschaft dieser Stoffe zum Sauerstoff in der Schwefelsäure, und die Erklärung ist demnach folgende:

Da der Schwefel oxydirbarer als die andern Stoffe ist, da ferner seine Verwandtschaft zum Sauerstoff — die Innigkeit der Verbindung — in der schwefligen Säure

größer als in der Schwefelsäure ist, und da endlich die wasserfreie Säure eine starke Anziehung zur schwefligen Säure hat, indem sie mit derselben eine ähnliche Doppelsäure zu bilden scheint, wie z. B. die Salpeter- mit der salpetrigen Säure, so ist es leicht einzusehen, warum der Schwefel, und nur er allein, die wasserfreie Säure zu zersetzen im Stande ist, eben so, warum der Zusatz von Wasser diese Wirkung so sehr schwächt, daß sie schon bei der concentrirten flüssigen Säure nicht mehr erfolgt. Eben so gehet hieraus von selbst hervor, daß so wie Tellur und Selen die wasserfreie Säure überhaupt nicht zu zersetzen vermögen, so werden sie auch niemals die Zersetzung, wenn sie bei Wassergehalt stattfindet — in dem Grade wie der Schwefel bewirken. Der Grund aber, warum sie bei der Gegenwart einer geringen Menge Wasser *) sie zersetzen und sich mit der bestimmten Farbe darin auflösen, ist entweder der, daß dadurch die Innigkeit der Verbindung in der Säure geschwächt wird, oder daß die Oxydation dieser Stoffe zunächst auf Kosten des Wassers und die Zersetzung der Säure dann vermittelt des freigewordenen Wasserstoffs, *statu nascente*, geschieht, oder auch, daß beides der Fall ist. Daher nimmt auch hier bei dem Zusatz einer größeren Menge Wasser die Einwirkung nicht in dem Grade wie beim Schwefel ab, und findet selbst noch in der Flüssigkeit statt. Auch ist mit der gefärbten Auflösung die Einwirkung dieser Stoffe auf die Schwefelsäure beendigt, so daß das niedrige Oxyd derselben in dieser Auflösung der desoxydirten Schwefelsäure nicht ferner Sauerstoff zu entziehen vermag, und

*) Aus mehreren Umständen glaube ich schliessen zu dürfen, daß, um die größte Menge des Tellurs aufzulösen, das Verhältniß des Wassers zur Säure ungefähr das seyn muß, wie es in derjenigen Schwefelsäure ist, welche in vollkommen durchsichtigen Tafeln krystallisirt, und nach einigen vor mehreren Jahren angestellten Versuchen ein specif. Gew. von 1,98, und den Schmelzpunkt erst bei 40° hat. Wahrscheinlich ist dieses auch das günstigste Verhältniß für die Auflöslichkeit des Selen.

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,