

Beobachtungen über die Wirkung der Mineralsäuren auf Kupfer, unter verschiedenen Umständen; von John Davy.

Mitgetheilt von
Herrn James Macgregor.

The Edinburgh new philosophish Journal. January to April
1830. pag. 229.

London, den 24sten Decemb. 1829.

Mein Herr!

Wenn Sie beifolgende Abhandlung von einigem Interesse halten, so werden Sie mir die Ehre erzeigen und selbige in Ihrem Journale bekannt machen. Sie ist, wie Sie aus dem untenstehenden Datum erschen werden, vor länger als zwei Jahren geschrieben worden, noch ehe Herr Becquerel irgend eine von seinen sehr wichtigen Abhandlungen über die Anwendung von schwachen electrochemischen Kräften, um neue Verbindungen hervorzubringen, bekannt machte. Die in meiner Abhandlung enthaltenen Resultate sind genau von derselben Art, als die von dem französischen Chemiker auf sinnerreichere Weise erhaltenen. Ein Umstand, welcher sie, meiner Meinung nach, besonders einer Beachtung würdig macht, ist die Leichtigkeit, womit die Experimente angestellt werden können, welche weder einen zusammengesetzten Apparat, noch praktische Geschicklichkeit erfordern.

John Davy.

In einer, in den Philosophical Transactions von 1826 bekannt gemachten Abhandlung beschrieb ich einige Veränderungen, welche ich bei einigen alten Kupferverbindungen

dungen bemerkt hatte, welche zu den Wirkungen der electrochemischen Anziehung gerechnet werden können, die sehr langsam und auf die Weise eines mineralisirenden Processes wirken. In dieser Abhandlung werde ich die Resultate einiger Versuche beschreiben, welche ich über die Wirkung der Mineralsäuren auf das Kupfer unter verschiedenen Umständen anzustellen veranlaßt worden bin, indem ich hoffe, die hierbei vor sich gehenden Veränderungen zu erklären und mehr Einsicht in die Erscheinungen einer dunklen Naturkraft, wenigstens in ihre Wirkungen rücksichtlich des Mineralreichs, zu erhalten.

Ich werde erst die Versuche mit diesen Säuren angeben, wobei die atmosphärische Luft fast gänzlich ausgeschlossen war. Sechzig Tropfen von jeder der drei Mineralsäuren wurde mit sechs Unzen destillirtem Wasser verdünnt, eine Quantität, welche dem Raume der hierzu angewandten Flaschen genau angemessen war. In diese Mischungen wurden kleine Stangen polirten Kupfers gebracht, und die Flaschen mit Glasstöpseln verschlossen, die mit einer Mischung von Wachs und Del bestrichen waren. Nach Verlauf von 69 Tagen, nämlich vom 25. Mai bis zum 3. August, wurden die Resultate geprüft und folgendermaßen befunden.

Die verdünnte Schwefelsäure war farblos, hatte einen bemerkbaren Geschmack nach schwefelsaurem Kupfer und wurde beim Zusatz von Ammoniak schwach blau gefärbt; die kleine Kupferstange war mit etwas schwarzem Kupferoxyd bedeckt, jedoch war dasselbe nicht gleichmäßig auf der Oberfläche vertheilt, sondern an einigen Stellen mehr als an andern.

Die Resultate hinsichtlich der verdünnten Salzsäure waren den vorigen sehr ähnlich; Ammoniak verursachte eine eben bemerkbare Färbung, und die Kupferstange war in der

Art mit schwarzem Oxyd bedeckt, daß es den Anschein von aufeinanderfolgenden Lagen mit Zwischenräumen hatte, in welchen der Glanz des Kupfers nur wenig geschwächt war.

Die Resultate von der verdünnten Salpetersäure waren etwas verschieden. Die Säure hatte eine schwache blaue Farbe angenommen und das Metall war mit einer dünnen und schwach anhängenden Kruste von schwarzem Oxyd bedeckt, welche in der Mitte reichlicher als an den Enden sich gebildet hatte, auch war etwas Gas entstanden, welches wahrscheinlich Stickstoff oder Stickstoffoxydulgas war, denn es bildete in Berührung mit atmosphärischer Luft keine rothen Dämpfe.

Ohne mich bei der Erklärung dieser Erscheinungen aufzuhalten, will ich eine andere Reihe von Versuchen beschreiben, die sich von den vorhergehenden besonders dadurch unterscheiden, daß die mit den verdünnten Säuren angefüllten Gläser, in welche die Kupferstangen gebracht wurden, nur mit Glas bedeckt wurden, um das Verdunsten, nicht aber das Eindringen der atmosphärischen Luft zu verhindern. Nach Verlauf von 8 Monaten, nämlich vom 3. August bis zum 2. April, wurden die Resultate geprüft.

Die Schwefelsäure fand ich mit Kupfer gesättigt, und die Stange mit einer dünnen Lage von Kupferoxyd gleichförmig bedeckt, ausgenommen den oberen Theil derselben, welcher in der Ausdehnung von zwei Linien fast ganz frei von Flecken, jedoch mehr zerfressen war, als die Oberfläche im Allgemeinen und in Folge der Verdunstung über der Flüssigkeit hervorragte. Die Salpetersäure war gesättigt und der obere Theil der Kupferstange ragte ein wenig über die Oberfläche der Flüssigkeit hervor, war jedoch noch feucht. Es fand sich hier ein ziemlich beträchtlicher Absatz von Protopxyd des Kupfers auf der Kupferstange, mit etwas basischem salpetersauren Kupfer und sehr wenig metallischem

Kupfer. Das basisch salpetersaure Kupfer wurde besonders an den beiden Enden der Stange gefunden; das Protoxyd (Oxydul) hatte sich überall abgelagert, während das metallische Kupfer fast gänzlich auf die eine Seite und auf einen kleinen Raum am obern Ende der Stange beschränkt war. Der Absatz war krystallisirt, die Farbe hell und deutlich, von glänzendem Ansehn, besonders im Sonnenschein und gleich im Kleinen den in der Natur vorkommenden Körpern derselben Art.

Die Resultate hinsichtlich der Salzsäure waren den vorigen sehr ähnlich; basisch salzsaures Kupferoxydul und metallisches Kupfer hatten sich abgelagert. Das basisch salzsaure Kupfer hatte sich sehr reichlich, besonders am untern Theile der Stange abgelagert, wo es krystallisirte Blättchen bildete, ähnlich denen, welche man an dem natürlich vorkommenden Mineral von Peru bemerkt. Das Protoxyd fand sich in geringerer Menge als im vorhergehenden Versuche, eben so auch das metallische Kupfer, auch war deren Krystallform weniger deutlich.

Ich habe noch eine dritte Reihe von Versuchen gemacht, nur mit dem Unterschied, daß die Kupferstange bei jedem Versuche nur bis zur Hälfte in die verdünnte Säure getaucht und der atmosphärischen Luft freier Zutritt gestattet wurde, weswegen die Verdunstung ziemlich rasch von Statten ging, und es nöthig wurde, öfters Wasser zuzusetzen, um das Austrocknen zu verhindern. Ich halte es für unnöthig, die Resultate so ausführlich zu beschreiben; es waren fast dieselben, als diejenigen, welche erhalten wurden, wenn die atmosphärische Luft zugelassen und das Verdunsten theilweise verhindert wurde, mit Ausnahme des Versuchs mit der Schwefelsäure, in welchem in diesem Falle die Ablagerungen denjenigen von den andern beiden Säuren

analog waren; in so fern wenigstens, als sich das Protoxyd des Kupfers und eine Spur von metallischem Kupfer abgelagert hatte.

Nachdem ich nun die, rücksichtlich der Wirkung der Mineralsäuren auf Kupfer unter diesen verschiedenen Umständen, von mir beobachteten Thatsachen beschrieben, hab ich wenig noch hinzuzufügen. Die Erscheinungen sind augenscheinlich von derselben Art, als diejenigen, welche der Gegenstand meiner vorigen Abhandlung waren, und stehen mit der electro-chemischen Thätigkeit in gleicher Beziehung. In der ersten Reihe von Versuchen, bei welchen die Luft beinahe gänzlich ausgeschlossen war, wurde kaum eine Veränderung bemerkt, ausgenommen bei dem Versuch mit der Salpetersäure, und die Veränderung in diesem Falle war vielleicht eine Folge der Zersetzung eines kleinen Theils Salpetersäure. Bei der zweiten Reihe von Versuchen hingegen fanden zahlreiche und complicirte Veränderungen statt, die von der Gegenwart der atmosphärischen Luft und von der Reaction der gebildeten Verbindungen unter einander herrührten. In der dritten Reihe von Versuchen, bei welchen die Umstände noch verschiedener wurden, waren die Wirkungen schneller, obgleich weniger deutlich hervorgebracht, und dies sowohl bei dem Versuch mit der Schwefelsäure, als bei denen mit der Salpeter- und Salzsäure. Es mag sonderbar erscheinen, daß bei den ersten Versuchen Kupferoxyd gebildet wird und sich absetzt, und nicht durch die Säuren aufgelöst wird. Wovon die Bildung und Ablagerung dieses Oxydes herrührt, kann ich nicht begreifen, und ich bin nicht im Stande, mir die geringste befriedigende Erklärung darüber zu geben. Es ist dieser Erfolg fast eben so dunkel, als folgende Erscheinung, welche ich beobachtete, indem ich eine polirte Kupferstange in eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Kupfer tauchte, wo darauf das Kupfer in geringer

Menge metallisch niedergeschlagen wurde *). Daß dieses schwarze Oxyd bei seinem Auscheiden nicht aufgelöst wird, ist nicht zu verwundern, da es sogar in den concentrirten Mineralsäuren sehr schwer auflöslich ist und dies noch mehr, wenn diese Säuren mit Wasser verdünnt sind. Daß das Kupferoxydul nur dann gebildet wird, wenn man bei dem Versuche atmosphärische Luft zuläßt, mag vielleicht einer electro-chemischen Wirkung zuzuschreiben seyn. Ferner will ich noch bemerken, daß wenn Kupfer im offenen Feuer oder in destillirtem Wasser der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, das nämliche Oxyd gebildet wird; im letzteren Fall ist die bewirkte Farbe, wenn das Metall vorher polirt worden war, so glänzend und schön, daß ich glaube, daß solches wie Rubinroth in den schönen Künsten sehr wohl angewendet werden könnte.

Die bei den obigen Versuchen bemerkten Erscheinungen (denen so ähnlich, welche wir in dem Mineralreiche sehen), bei welchen wir, in ein und demselben Versuch, oft eine Mischung von metallischem Kupfer und seinem Oxydul und eine Verbindung mit einer Säure sehen, zeigen eine nicht uninteressante Analogie, die dazu dienen mag, uns Verhältnisse zu erklären, welche bis jetzt in Dunkel gehüllt gewesen sind, wie z. B. die Art und Weise, auf welche diese Mineralien entstehen, wie sie sich zusammen gruppiren und wie sie ihren Glanz ungeschwächt, sowohl in den verborgenen Metalladern, als in den Kabinetten der Mineralogen,

*) Ich glaubte, daß dieses durch die Wirkung der Sonnenstrahlen bedingt wurde, denn ich bemerkte diese Erscheinung zuerst bei Versuchen, die ich über die chemische Wirksamkeit derselben anstellte; meine Vermuthung bestätigte sich aber nicht, indem der Versuch, im Dunkeln angestellt, denselben Niederschlag ergab.

erhalten; doch ist diese letztere Eigenschaft schon sehr genügend erklärt worden durch die electro-chemischen Versuche von H. Davy.

Corfu, den 17. April 1827.

Anmerkung über die Bereitung des Quecksilbercyanürs;

von

Desfosses, zu Besançon,
Correspondent der Königl. medicinischen Academie.

(Journ. de Chim. med. VI, 262.)

Nach der Entdeckung des Blausaffers war das Quecksilbercyanür ein sehr interessanter Gegenstand und auch ein ziemlich oft in Anwendung gesetztes Mittel. Ich glaube den bisherigen Verfahrensarten zur Bereitung desselben noch eine hinzufügen zu können, die die andern durch Leichtigkeit in der Ausführung und durch die Menge des Produkts, die sie liefert, zu übertreffen scheint.

Dieses Verfahren besteht in der Zersetzung des blausauren Eisenkali durch Quecksilbersulfat. Zu diesem Zweck nimmt man 100 Grammen Kali borussic., kocht sie in ungefähr 800 Grammen Wasser mit 200 Grammen schwefelsaurem Quecksilber, das vorher so lange ausgetrocknet worden ist, bis es keine schwefelsauren Dämpfe mehr entwickelt; man läßt 10 Minuten hindurch kochen und filtrirt nachher die Flüssigkeit heiß, um den geringen graulich weißen Bodensatz davon zu trennen. Die Flüssigkeit läßt nach ruhigem und langsamem Erkalten zuerst sehr schöne weiße Krystalle von Quecksilbercyanür aufschießen, deren Gewicht dem des angewandten Kali borussic. gleich ist, also 100