

Acetylderivat. Darstellung und Reinigung wie bei den oben beschriebenen. Säulen vom Schmp. 123—124°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_3SO$.

Procente: N 16.22.

Gef. » » 16.23.

Nitrosoderivat. Das salzsaure Salz der Base wird in kalter wässriger Lösung mit Kaliumnitrit versetzt, die sich ausscheidende Nitrosoverbindung durch Ausäthern isolirt. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol hexagonale Krystalle vom Schmp. 95°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}N_4SO$.

Procente: N 22.76.

Gef. » » 22.60.

114. F. Mylius und O. Fromm: Ueber die Abscheidung der Metalle aus verdünnten Lösungen.

[Mittheilung aus der Physik.-techn. Reichsanstalt.]

(Vorgetragen von F. Mylius in der Sitzung vom 10. Februar.)

Während die Schwermetalle aus ihren concentrirten Lösungen durch den Strom gewöhnlich im krystallisirten oder im dichten Zustande niedergeschlagen werden, erhält man sie aus verdünnten Lösungen, wie bekannt, in der Form lockerer, tief schwarzer Massen, deren Aeusseres die metallische Natur nicht erkennen lässt. Andererseits weiss man, dass derartige schwarze Niederschläge auch gebildet werden, wenn Zink oder ähnliche positive Metalle auf die verdünnten Lösungen der Schwermetalle einwirken.

Von vielen Physikern und Chemikern, welche an diesen Erscheinungen nur flüchtig vorübergehen, werden die beiden Gruppen schwarzer Substanzen für identisch gehalten. Bestimmte Angaben darüber sind namentlich für das Silber vorhanden¹⁾. In Betreff der Natur dieser Niederschläge drückt man sich gewöhnlich zurückhaltend aus. Die Einen sind der Meinung, dass hier Metalle in feiner Vertheilung vorliegen²⁾, Andere halten sie für wasserstoffhaltig³⁾, Manche sogar für Verbindungen der Metalle mit Wasser⁴⁾.

Angesichts dieses Mangels an Uebereinstimmung halten wir es für nützlich, einige Versuche mitzuthellen, welche wir über den

¹⁾ Vergl. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität, 2, 515, und H. Vogel, Monatsber. d. Berl. Akad. 1862, 289.

²⁾ Poggendorff, Ann. d. Chem. 75, 337.

³⁾ Braun, Wiedemann's Ann. 1891, 42, 460.

⁴⁾ v. d. Pforten, diese Berichte 21, 2288.

fraglichen Gegenstand angestellt haben. Als Ergebniss derselben sei sogleich erwähnt, dass keineswegs eine Identität der beiden Gruppen schwarzer Substanz besteht.

I. Bildung von Metallegirungen auf nassem Wege.

A. Fällung mit Zink.

Silberzink.

Ein Zinkstab, in eine sehr verdünnte Silberlösung getaucht, umkleidet sich mit einem flockigen, schwarzen Ueberzuge, dessen Menge solange zunimmt, bis das Silber fast ganz aus der Lösung gefällt ist. Eine Wasserstoffentwicklung ist bei diesem Vorgange nicht zu bemerken. Bei der Abscheidung der Substanz ist jedoch einige Vorsicht unerlässlich. Ist die Silberlösung zu concentrirt, so entstehen an Stelle des schwarzen Niederschlages weisse Silberkrystalle. Bei unseren Versuchen befand sich die Zinkplatte anfänglich in Wasser, zu dem man allmählich, in dem Maasse als sich der Niederschlag abschied, soviel Silbersulfatlösung tropfen liess, dass in einem Liter der Mischung nicht mehr als 0.03 g Silber enthalten war. Auch in dieser starken Verdünnung findet bisweilen ein Uebergang zu den weissen Krystallen statt, namentlich dann, wenn die sich abscheidende Masse den Boden des Gefässes berührt. Bei einem Versuch auf dem Uhrglase kann man sich von diesem Wechsel der Niederschläge leicht überzeugen.

Bei der Bildung der schwarzen Substanz ist der Luftgehalt der Flüssigkeit störend; man kann die oxydirende Wirkung aber unschädlich machen, indem man die Flüssigkeit mit einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure ansäuert.

Nachdem der schwarze Niederschlag einmal abgeschieden worden ist, lässt er sich leicht isoliren und durch Auswaschen mit Wasser reinigen. Die Substanz erscheint nicht krystallisirt, sie ist eine innige Mischung von Silber mit Zink, in welcher man die beiderseitigen Bestandtheile auch mit dem bewaffneten Auge nicht gesondert wahrnehmen kann.

Bei einer wiederholten Bereitung des Materials unter jedesmal etwas veränderten Bedingungen ergab die Analyse folgende, in Procenten ausgedrückte Werthe. Es wurde angenommen, dass ausser den Metallen in der Substanz kein Element vorhanden ist.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Silber	75.3	73.2	67.8	67.7	62.2	61.2	55.1	54	53.5	48.2 pCt.
Zink	24.7	26.8	32.2	32.3	37.8	38.8	44.9	46	46.5	51.8 »

Die Frage, ob in der schwarzen Substanz ein chemisches Indivium vorliegt, muss angesichts der grossen Unterschiede in der Zusammensetzung verneint werden. Wollte man dieselbe in der atomistischen Weise ausdrücken, so würden gemäss den angeführten

Zahlen auf 1 Atom Silber 0.6 bis 1.8 Atome Zink kommen. Der maximale Zinkgehalt geht also weit über eine Verbindung AgZn hinaus.

Die schwarze Substanz zeigt bei dem Drücken mit einem Achatstempel weissen Metallglanz, sie gehört offenbar in die Classe der Legirungen. Wird Silber mit Zink in den Verhältnissen der obigen Zahlen zusammengesmolzen, so erhält man gut krystallisirte Legirungen von grosser Sprödigkeit.

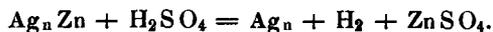
Das fein vertheilte Silberzink zeigt zwei sehr bemerkenswerthe Reactionen:

Mit concentrirter Silberlösung übergossen geht es leicht in weisses krystallisirtes Silber über, indem das im Präparat enthaltene Zink durch Silber ersetzt wird.



Diese Umsetzung macht es erklärlich, warum in den concentrirten Silberlösungen durch metallisches Zink der schwarze Körper nicht gefällt wird.

Eine weitere Umsetzung findet durch stärkere Säuren statt, indem unter Wasserstoffentwicklung ebenfalls krystallisirtes Silber gebildet wird.



Bei der Analyse konnte von dieser Umsetzung Gebrauch gemacht werden. Dank dem fein vertheilten Zustande der Legirung verläuft dieselbe nahezu vollständig. Aus einem Gramm der Substanz gewinnt man oft mehr als 100 ccm Wasserstoff. Die oben erwähnten Werthe für den Zinkgehalt sind aus dem gewonnenen Wasserstoff abgeleitet worden.

Wie die Substanz aus Silberlösungen Silber reducirt, schlägt sie auch andere negative Metalle, z. B. Kupfer oder Gold, aus ihren Lösungen nieder.

Oxydationsmitteln gegenüber zeigt sie folgendes Verhalten.

Die Luft und andere neutrale Oxydationsmittel wirken träge ein, weil das entstehende Zinkoxyd die weitere Oxydation hindert. Schwach saure Wasserstoffsperoxydlösung lässt weisses Silber entstehen.

Bromwasser bewirkt den Uebergang in weisses Silber, welches zum Theil in Bromid übergeht. Chromsäure führt die Substanz in leicht lösliches Zink- und schwer lösliches Silberchromat über.

Kupferzink.

Eine verdünnte Kupfersulfatlösung verhält sich dem Zink gegenüber wie eine Silberlösung. Neben der Bildung des schwarzen Niederschlages ist hier aber eine deutliche, wenn auch geringe Wasserstoffentwicklung zu bemerken. Dementsprechend findet fort-

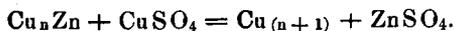
dauernd eine Oxydbildung statt. Da der Niederschlag leicht etwas basisches Zinksulfat enthält, welches beseitigt werden muss, so ist seine Analyse mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, zumal bei der Behandlung mit starker Salzsäure ausser Zink unter Wasserstoffentwicklung auch noch Kupfer als Chlorür in Lösung geht.

In Portionen verschiedener Darstellung, aus welchen die Oxyde absichtlich nicht entfernt waren, fanden sich die Metalle in folgendem Verhältniss vor.

	I.	II.	III.	
Kupfer	59.4	57	50	pCt.
Zink	40.6	43	50	»

Hier liegt also ebensowenig eine einheitliche Substanz vor wie in dem Falle des Silbers, wir wollen aber die Möglichkeit nicht in Abrede stellen, dass bei sehr sorgfältiger Arbeit Producte erhalten werden können, welche weniger grosse Differenzen aufweisen.

Die fein verzweigten Massen nehmen unter dem Druck des Polirstempels gelben Metallglanz an, und es ist wohl nicht zweifelhaft, dass wir es in dem Material mit Messing zu thun haben. Für die gegenseitige Durchdringung spricht der Umstand, dass es nicht möglich ist, einzelne Krystalle von Kupfer oder von Zink aufzufinden. Auch verdünnten Säuren gegenüber verhält sich die Substanz wie Messing, in sofern sie nicht so schnell und so vollständig das Zink abgiebt, als man es von einer mechanischen Mischung der beiden Metalle erwarten könnte. Das „Kupferzinkpaar“ ist von Gladstone und Tribe¹⁾ häufig auf ähnliche Weise hergestellt worden wie hier der dunkle Niederschlag; den genannten Forschern war es aber darum zu thun, die Legirung der Metalle möglichst zu verhindern, sie wandten daher etwas concentrirtere Kupferlösungen an. In diesem Falle findet die normale Reaction $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ statt, indem sich Kupfer abscheidet.²⁾ Die chemischen Eigenschaften des Messings sind ähnlich denjenigen des Silberzinks; mit concentrirter Kupferlösung geschieht ein doppelter Austausch, indem Zink in Lösung geht und krystallisirtes Kupfer gebildet wird.



Aus concentrirten Gold- oder Silberlösungen werden in demselben Sinne die negativen Metalle gefällt. Aehnlich verläuft die Reaction mit Säuren; der unter Wasserstoffentwicklung gebildete Rückstand ist roth und besteht aus krystallisirtem Kupfer.

¹⁾ Gladstone und Tribe, diese Berichte 6, 270, 975; 10, 909.

²⁾ Gleichwohl enthält der Niederschlag von Gladstone und Tribe vermuthlich immer viel Messing.

Goldzink.

Aus Goldchloridlösungen gewinnt man mit Zink unter fort-dauernder geringer Wasserstoffentwicklung schwarze, lockere Flocken von Goldzink; in unseren Präparaten wurden etwa gleiche Gewichtsmengen Gold und Zink gefunden; an dem durch Zersetzen mit Salzsäure erhaltenen Volumen des Wasserstoffs konnte man aber erkennen, dass die Präparate einen Theil des Zinks im Zustande des Oxyds enthielten.

Weitere Zinklegirungen.

Die Wirkung des Zinks auf andere Metalllösungen ist von uns bis jetzt nur qualitativ untersucht worden. Es hat sich gezeigt, dass diejenigen Metalle, denen man eine grosse Verwandtschaft zum Zink zuschreibt, wie Platin, Iridium, Palladium etc., aus ihren verdünnten Lösungen stets in Form schwarzer, stark zinkhaltiger Niederschläge gefällt werden. Der Fall liegt also bei diesen ganz ähnlich wie bei dem Silber und Kupfer.

Dass die mit Hülfe von Zink gefällten Platinmetalle stets mit diesem Metall verunreinigt sind, ist übrigens eine bekannte Thatsache, welche bei der Technologie der Platinerze berücksichtigt wird; Villiers und Borg¹⁾ haben die Erscheinung etwas weiter verfolgt und theilen interessante Einzelheiten darüber mit.

Anders verhalten sich diejenigen Metalle, zu welchen das Zink wenig Verwandtschaft besitzt. Als Beispiel eines solchen verdient das Blei hervorgehoben zu werden. Die Verwandtschaft dieser Metalle zu einander ist, wie wir aus den Untersuchungen von Matthiessen wissen, so gering, dass sie sich im geschmolzenen Zustande nicht einmal mit einander vermischen lassen. Das Blei vermag dabei kaum 2 pCt. Zink, das Zink etwa nur 2 pCt. Blei zu lösen.

Fällt man eine stark verdünnte Lösung von Bleichlorid oder Acetat durch Zink, so erhält man keinen schwarzen, sondern einen grauen Niederschlag, welcher im Wesentlichen aus Blei besteht. Es wurde darin nur ein kleiner Gehalt von Zink, nämlich 3 bis 5 pCt. gefunden, von dem vielleicht ein Theil auch noch als Oxyd vorhanden gewesen ist; eine Wasserstoffentwicklung bei dem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure war nicht bemerkbar.

Wie Bleilösungen verhalten sich dem Zink gegenüber die Lösungen von Zinn und Cadmium; auch hier war es nicht möglich, Legirungen von höherem Zinkgehalt zu erhalten; stets schieden sich die Metalle in fast reinem Zustande ab.

Die Anwendung des Zinks als Fällungsmittel erscheint für derartige Versuche besonders zweckmässig, weil es eine grosse Anzahl von Metallen niederzuschlagen erlaubt; die Untersuchung wird hier

¹⁾ Villiers und Borg, Compt. rend. 116, 1524.

aber häufig durch die nebenbei verlaufende Zersetzung des Wassers erschwert.

B. Fällung mit Cadmium.

Wie das Zink, besitzt auch das Cadmium zu den elektronegativen Metallen eine starke Verwandtschaft, welche sich bei dem Ausfällen dieser Metalle aus verdünnter Lösung unzweideutig zu erkennen giebt.

Silbercadmium.

Die Versuchsbedingungen waren hier so wie bei der Anwendung des Zinks als Reductionsmittel; eine gesättigte Silbersulfatlösung tropfte allmählich in ein Gefäß von 2 Liter Inhalt, welches Wasser nebst einer Cadmiumplatte enthielt. Die Abscheidung von einem Gramm des Niederschlages an einer Cadmiumfläche von 100 qcm nahm oft 24 Stunden in Anspruch. Auch hier wurde die Lösung bisweilen schwach angesäuert.

Der Niederschlag ist locker und schwarz. Werden die bei dem Silberzink angeführten Vorsichtsmaassregeln ausser Acht gelassen, so kommt es hier, ebenso wie dort, sehr leicht zur Abscheidung von Silberkrystallen, welche frei von Cadmium sind. 7 Portionen verschiedener Darstellung ergaben bei der Analyse folgende Zahlenwerthe.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Silber	54.4	53.6	51.8	48.1	46.1	35.7	35.2 pCt.
Cadmium	45.6	46.4	48.2	51.9	53.9	64.3	64.8 »

Hier ist zu bemerken, dass die Werthe VI und VII mit reicherm Cadmiumgehalt in angesäuerter Lösung gewonnen wurden; von einer Wasserstoffentwicklung war bei der Abscheidung des Niederschlages nichts zu bemerken.

Auch diese Substanz ist offenbar nicht einheitlich; es würden nach dem Ausfall der Analyse auf 1 Atom Silber 1 bis 1,7 Atome Cadmium kommen müssen. Man wird die Substanz als Legirung, die Bestandtheile also als ineinander gelöst betrachten müssen, da man nicht im Stande ist, sie gesondert zu unterscheiden. Unter Druck nimmt die Substanz weissen Metallglanz an.

Die Reactionen des Silbercadmiums sind denjenigen des Silberzinks analog, aber sie verlaufen entsprechend dem Charakter des Cadmiums wesentlich träger als diese. In Berührung mit concentrirter Silberlösung geht sogleich die Umsetzung in krystallisirtes Silber und Cadmiumlösung vor sich; aus Kupferlösungen wird Kupfer gefällt, aus Säuren Wasserstoff in Freiheit gesetzt; es bedarf hierzu aber schon concentrirter Säuren und höherer Temperatur. Auch gegenüber den Oxydationsmitteln zeigt sich der Niederschlag dem Zinkniederschlag entsprechend.

Das schwarze Silbercadmium ist bisweilen mit farblosen Krystallen basischen Cadmiumsulfats durchsetzt, welches unter dem oxydirenden Einfluss der Luft oder durch Zersetzung von Wasser entstanden war. Für die Analysen war man bemüht, diese Verunreinigung durch Auswaschen mit Ammoniak oder mit sehr verdünnter Säure zu entfernen.

Kupfercadmium.

Die Abscheidung des Kupfercadmiums wurde mit einer Cadmiumplatte und einer einprocentigen Kupfersulfatlösung vorgenommen. Der Niederschlag ist grauschwarz und krystallisch; er bildet sich ohne Wasserstoffentwicklung. 4 Portionen verschiedener Darstellung ergaben bei der Analyse:

	I.	II.	III.	IV.
Kupfer	54.9	52.5	59.4	53.4 pCt.
Cadmium	45.1	47.5	40.6	46.6 »

Die Zusammensetzung der verschiedenen Präparate zeigt, wie man sieht, eine erheblich bessere Uebereinstimmung als in den bisher erwähnten Fällen. Wir glauben, dass hier im Wesentlichen eine Verbindung von der Zusammensetzung Cu_2Cd vorliegt, welche 53.1 pCt. Kupfer und 45.9 pCt. Cadmium erfordert.

Mit concentrirter Salzsäure übergossen, bewirkt die Substanz eine stürmische Wasserstoffentwicklung; in der Wärme geht neben Cadmium auch etwas Kupfer als Chlorür in Lösung; der kupferrothe Rückstand enthält aber noch eine Spur Cadmium. In Betreff der sonstigen Reactionen muss auf die erwähnten analogen Fälle verwiesen werden.

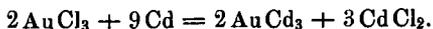
Durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Cadmium in dem oben erwähnten Verhältniss erhält man eine zinnweisse, sehr spröde Legirung von krystallischer Structur, deren Dichte erheblich grösser ist als die ihrer Bestandtheile; es findet bei der Vereinigung von Kupfer und Cadmium also starke Contraction statt.

Goldcadmium.

Mit keinem anderen Metall scheint sich das Cadmium so leicht zu vereinigen als mit dem Golde. Es ist sehr überraschend zu sehen, wie dasselbe aus seiner Lösung durch einen Cadmiumstab in bleigrauen Kryställchen gefällt wird. Eine Wasserstoffentwicklung tritt auch für den Fall nicht ein, dass die Lösung erheblich sauer ist. Ein Liter der Lösung enthielt bei den Versuchen I, II und III 1 g Goldchlorid ($\text{HAuCl}_4 + 4\text{aq.}$) bei Versuch IV ausserdem noch 0.1 g Chlorwasserstoff, bei Versuch V 1 g Chlorwasserstoff, während der Versuch VI mit einer Lösung von 0.5 g Goldchlorid im Liter angestellt wurde. Die erhaltenen Niederschläge zeigten folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gold	37.6	37.3	37.15	37.0	37.1	36.9 pCt.
Cadmium	62.4	62.7	62,85	63.0	62.9	63.1 »

Es kann nicht zweifelhaft sein, dass wir es hier mit einer echten chemischen Verbindung, dem bisher noch unbekanntem Goldtricadmium von der Formel AuCd_3 zu thun haben; dasselbe verlangt theoretisch die Werthe 37.04 pCt. Gold und 62.96 pCt. Cadmium. Die Bildung der Verbindung lässt sich ausdrücken durch die Gleichung



Das Goldtricadmium erscheint in grauen, fiederförmig ausgebildeten Krystallskeletten, welche sich ohne Veränderung an der Luft aufbewahren lassen. Die Substanz zersetzt die Lösungen der edlen Metalle. Während sie gegen verdünnte Säure ziemlich beständig ist, tritt sie mit concentrirter Salzsäure leicht in Reaction, wobei unter Wasserstoffentwicklung das Cadmium beinahe vollständig in Lösung geht. Salpetersäure zersetzt die Substanz sogleich unter Abscheidung von gelbbraunem Golde.

Die neue Legirung ist noch nicht vollständig untersucht worden, es lässt sich aber mit einiger Sicherheit voraussagen, dass sie bei starkem Erwärmen Cadmium abgeben und in das Goldmonocadmium AuCd übergehen wird, dessen Existenz Heycock und Neville¹⁾ vor Kurzem auf ähnliche Weise festgestellt haben.

Weitere Cadmiumlegirungen.

Durch metallisches Cadmium werden die Platinmetalle in lockerer Form mit einem starken Cadmiumgehalt gefällt; Platincadmium giebt schon mit verdünnter Salzsäure stürmische Wasserstoffentwicklung.

Wie sich das Cadmium zu verdünnten Bleilösungen verhält, bedarf noch der näheren Untersuchung. Man erhält hier leicht krystallisirte Abscheidungen, welche aus reinem Blei bestehen. Andererseits ist es aber auch nicht ausgeschlossen, dass es Bedingungen giebt, unter denen cadmiumhaltiges Blei abgeschieden wird. Weitere Versuche mit dem Cadmium sind von uns bisher nicht vorgenommen worden.

C. Fällung mit Zinn.

Kupferzinn.

Eine Zinnplatte beschlägt sich in Berührung mit neutraler oder angesauerter Kupfersalzlösung von grosser Verdünnung mit einer lockeren, grauen Schicht, welche aus einzelnen metallglänzenden Kryställchen gebildet ist. Die Flüssigkeit erfährt zugleich eine reich-

¹⁾ Heycock und Neville, Journ. chem. Soc. 1892, S. 906.

liche Trübung durch die Bildung basischer Zinnsalze. Für die Isolirung des krystallisirten Niederschlages ist dies jedoch ohne Bedeutung, da sich die Zinnoxyde durch Abspülen leicht beseitigen lassen. Für den Zweck der Analyse wurden 5 Präparate unter verschiedenen Bedingungen hergestellt; I aus neutraler, II und III aus angesäuertem Kupferchloridlösung, IV und V aus angesäuertem 1 procentiger Kupfersulfatlösung.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kupfer	63.4	62.5	61.9	62.6	61.3 pCt.
Zinn	36.6	37.5	38.1	37.4	38.7 »

Berücksichtigt man die Wahrscheinlichkeit einer kleinen Verunreinigung, so muss man der Ansicht sein, dass in den Krystallen das Trikupferzinn vorliegt von der Formel Cu_3Sn , welches 61.7 pCt. Kupfer und 38.3 pCt. Zinn enthalten müsste. Die Bildung der Substanz wird durch folgende Gleichung veranschaulicht: $3\text{CuCl}_2 + 4\text{Sn} = \text{Cu}_3\text{Sn} + 3\text{SnCl}_2$. Es ist nun sehr bemerkenswerth, dass unter den durch Zusammenschmelzen hergestellten Kupferzinnlegirungen die Verbindung Cu_3Sn durch ihr physikalisches Verhalten scharf hervortritt. So konnte Laurie¹⁾ die Existenz dieser Verbindung bei seinen Untersuchungen über die elektromotorische Wirkung der Legirungen nachweisen. Nach Riche²⁾ ist die Verbindung Cu_3Sn von allen Kupferzinnlegirungen durch die grösste Dichte und nach Mallet³⁾ durch die geringste Festigkeit ausgezeichnet; sie besitzt die beste Leitfähigkeit für die Elektrizität⁴⁾ und die Wärme⁵⁾, und sie erfährt in geschmolzenem Zustande keine Saigerung. Das Trikupferzinn ist den Säuren gegenüber ziemlich beständig, concentrirte Salzsäure zersetzt es aber in der Wärme unter Entwicklung von Wasserstoff, wobei rothes, noch etwas zinnhaltiges Kupfer zurückbleibt.

Andere Zinnlegirungen.

Silberzinn ist auf unserem Wege schwierig herstellbar, da es an geeigneten Silberlösungen fehlt. Man erhält in verdünnten Silbersulfatlösungen auf Zinn schwarze Niederschläge, welche reichliche Mengen metallisches Zinn enthalten; die Substanz ist aber leicht zersetzbar; daneben bilden sich stets Zinnoxyde, welche die weitere Ausfällung erschweren, sodass von quantitativen Versuchen zunächst Abstand genommen wurde.

Bei der Ausfällung mit Zinn tritt gewöhnlich nach und nach eine Blaufärbung der Silberlösung auf; dieselbe ist bedingt durch fein suspendirte Silbertheilchen, welche unserer Ansicht nach durch die reducirende Wirkung des gelösten Zinnoxydulsalzes auf die Silber-

¹⁾ Laurie, Chem. Soc. 1838, 104.

⁴⁾ Lodge, Phil. Transact. 1879.

²⁾ Riche, Compt. rend. 55, (1862.)

⁵⁾ Calvert und Johnson, Phil.

³⁾ Fehling's Handwörterb. 3, 1227.

Transact. 1858.

lösung entstanden sind. Dieselbe Erscheinung wird wahrgenommen, wenn man an Stelle von Zinn Eisen anwendet, bisweilen auch bei Anwendung von Blei.

Goldzinn erhält man durch Zersetzen einer verdünnten Goldchloridlösung durch einen Zinnstab als dunklen Niederschlag, welcher bei dem Erwärmen mit concentrirter Salzsäure kräftig Wasserstoff entwickelt. Da aber nebenbei immer etwas Goldpurpur entsteht, in welchem das Zinn im oxydirten Zustande vorhanden ist, so haben wir den Vorgang nicht weiter verfolgt.

In verdünnten Platinlösungen lässt Zinn neben schwarzer Substanz auch gelbbraune Niederschläge entstehen, welche noch der Untersuchung bedürfen.

D. Fällung mit Blei.

Von diesem Metall ist schon bei dem Zink und dem Cadmium flüchtig die Rede gewesen. Dient das Blei zum Ausfällen anderer Metalle, so kommen hier vor allen Dingen Kupfer und die Edelmetalle in Frage.

Das durch Blei aus verdünnter Lösung gefällte Kupfer ist rothbraun und stark bleihaltig, es entwickelt mit Salzsäure und sogar mit Essigsäure sogleich Wasserstoff.

Silberblei ist schwer zu isoliren, da ein Bleistab in verdünnter Silberlösung sich zwar Anfangs mit einem dunklen, offenbar bleihaltigen Beschlage umgiebt, sehr bald aber krystallisirtes Silber entsteht, welches nun seinerseits sich vermehrt.

Goldblei entsteht dagegen sehr leicht auf nassem Wege als tief schwarzer Niederschlag, welcher mit Säuren kräftig Wasserstoff entwickelt und dabei Gold hinterlässt.

Platinblei bildet sich in verdünnter Platinchloridlösung an Bleiplatten als ein krystallischer Niederschlag von hohem Bleigehalt; über seine Zusammensetzung soll später berichtet werden; durch Salzsäure ist nur ein Theil des Bleies extrahirbar.

Auch Iridiumblei ist auf ähnlichem Wege zu erhalten; dies ist darum bemerkenswerth, weil, wie aus den Untersuchungen von Deville und Debray bekannt ist, das Iridium zum Blei bei hoher Temperatur gar keine Verwandtschaft zeigt.

E. Fällung mit Kupfer und anderen Metallen.

Mit einem Kupferblech erhält man in verdünnten Silberlösungen anfangs einen dunklen Niederschlag; derselbe ist aber sehr leicht zersetzbar; es bildet sich bald vorwiegend krystallisirtes Silber; eine Legirung beider Metalle ist nicht isolirbar.

In Goldchloridlösungen erhält man eine schwarze, lockere Fällung von kupferhaltigem Gold, dasselbe giebt mit concentrirter Salzsäure

starke Wasserstoffentwicklung und verliert das Kupfer noch leichter mit Salpetersäure, ohne dass Gold in Lösung geht. Verdünnte Platinchloridlösung wird vom Kupfer leicht zersetzt; das gefällte Platin ist reich an Kupfer, welches durch Salpetersäure gelöst wird.

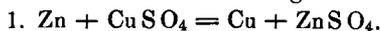
Das Quecksilber nimmt als Fällungsmittel sowohl wie als gefälltes Metall insofern eine besondere Stellung ein, als es flüssig und daher zur Bildung von Legirungen besonders befähigt ist. Ein Tröpfchen Quecksilber wächst in ganz verdünnter Silberlösung mit der Zeit zu einem schön verzweigten Bäumchen krystallisirten Silberamalgams aus, dessen chemische Zusammensetzung nicht immer die gleiche ist.

Von den übrigen Schwermetallen haben wir bis jetzt noch das Eisen flüchtig auf seine Wirkung als Fällungsmittel geprüft; dasselbe zeichnet sich dadurch aus, dass es auch in verdünnten Lösungen neutraler Salze besonders leicht Wasserstoffentwicklung herbeiführt, es verhält sich in dieser Hinsicht den Leichtmetallen sehr ähnlich. Bei der Wirkung auf Kupfer- Silber- und Goldlösungen konnten keine Legirungen isolirt werden; aus Platinlösungen wird dagegen ein stark eisenhaltiger Niederschlag erhalten, welcher bei dem Uebergiessen mit Salzsäure reichlich Wasserstoff entwickelt.

F. Erläuterungen.

Die vorstehenden Versuche haben ergeben, dass bei der Einwirkung positiver Metalle auf verdünnte Lösungen der negativen Metalle nicht nur die letzteren gefällt, sondern auch Legirungen beider Metalle, nicht selten von einfacher Zusammensetzung gebildet werden. Wie man sich diesen Vorgang zu denken hat, wird am besten an der Hand eines Beispiels erläutert. Wir wählen dazu die Einwirkung von Kupfer auf Zinklösung und stellen uns vor, der gebildete Niederschlag habe die Zusammensetzung Cu_nZn .

Entsprechend den gewöhnlichen chemischen Vorstellungen über die gegenseitige Ausfällung der Metalle wird man zunächst geneigt sein, die Reaction in zwei Phasen zu zerlegen.



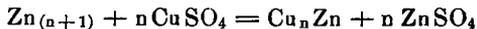
Es sollte zunächst Kupfer niedergeschlagen werden, welches sich dann mit dem ungelösten Zink zu Messing vereinigt. Diese Reaction erfolgt in der That bei Anwendung concentrirter alkalischer Kupferlösungen. Hier erhält man auf Zinkplatten einen festhaftenden kupferrothen Niederschlag, dessen an das Zink grenzender Theil sich mit diesem legiren kann¹⁾.

¹⁾ Destrem (Compt. rend. 106, S. 439) glaubt die Thatsache der Legirung aus der Gewichtsvermehrung schliessen zu können, welche eine, in eine Kupferlösung eingetauchte Zinkplatte in den ersten Secunden erfährt; wir

Bei der Anwendung verdünnter neutraler oder saurer Kupferlösungen kann jedoch eine derartige Vereinigung des gefällten Kupfers mit dem Zink nicht in merklichem Betrage vor sich gehen, weil die ausgefällte Substanz gemäss ihrer flockigen Beschaffenheit die Zinkplatte nur in wenigen Punkten berührt. Der gebildete dunkle Niederschlag haftet so wenig der Zinkplatte an, dass man ihn leicht mit einem Wasserstrahl abspülen kann.

Wenn trotzdem eine Kupfer-Zinklegirung entstanden ist, so muss das im Niederschlage vorhandene Zink aus der Platte herübergewandert sein. Bei einem flüssigen Metall, wie Quecksilber, würde man sich eine solche Wanderung wohl auf dem Wege durch das niedergeschlagene Metall denken können, bei dem festen Zink erscheint dies aber ausgeschlossen. Es bleibt daher nur noch die Möglichkeit übrig, dass das in der Legirung befindliche Zink seinen Weg durch die Flüssigkeit genommen hat.

Die in den beiden Gleichungen ausgedrückte Vorstellung von der Bildung der Legirung ist daher nachweislich unrichtig. Bei der Einwirkung von Zink auf verdünnte Kupferlösung ist das von der Platte aufgelöste Zink nicht dem niedergeschlagenen Kupfer sondern der entstandenen Legirung äquivalent; für n Atome niedergeschlagenes Kupfer müssen in unserem Falle $n + 1$ Atome Zink in Lösung gehen; das in der Legirung vorhandene Zink entstammt der bereits gebildeten Lösung. Wenn auch für die Bildung der Substanz die einfache chemische Gleichung



zweifellos richtig ist, so genügt sie nicht, die Natur des Vorganges zu erkennen, und wir stehen vor der Nothwendigkeit, eine elektrolytische Erklärung dafür suchen zu müssen.

Zum Zeichen dafür, dass unsere Vorstellung durchaus nicht neu ist, möchten wir hier eine Stelle aus N. W. Fischer's 1815 ausgeführten Untersuchungen¹⁾ über die gegenseitige Ausfällung der Metalle citiren. Fischer erwähnt bereits einige Fälle, in denen, bei Anwendung concentrirter Lösungen, das gefällte Metall grössere Mengen des zur Fällung dienenden Metalls enthielt und sagt darüber: »Die Erklärung über das Entstehen dieser festen Legirungen ist

verstehen diese Schlussfolgerung nicht, da die Platte unter allen Umständen eine kleine Gewichtsverminderung erfahren müsste, wenn das Zink darin durch Kupfer ersetzt wird. Da aber Destrem's Beobachtung gewiss richtig ist, so vermuthen wir, dass bei dem Eintauchen der Platte Oxydbildung, also Aufnahme von Sauerstoff stattfindet, welche die Gewichtsvermehrung herbeiführt.

¹⁾ Fischer, Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektrizität Berlin 1830.

folgende: Nachdem ein Theil des aufgelösten Metalls reducirt und an Stelle desselben das reducirende aufgelöst worden ist, wirkt das Metall ferner auf die Auflösung dergestalt ein, dass es beide Metalle ausscheidet, die dann als Legirung sich darstellen; daher erfolgen auch diese Verbindungen nur dann, wenn die Verwandtschaft der beiden Metalle sehr stark, die Legirung daher eine innige, chemische ist.*

Besser als in diesem einfachen Satze können die von uns beobachteten Thatsachen gar nicht wiedergegeben werden. Die Beobachtungen von Fischer sind seitdem im Einzelnen vielfach bestätigt worden, sie haben aber unseres Wissens bisher nicht zu einer systematischen Untersuchung des Gegenstandes geführt.

Indem wir nun versuchen, für diese Beobachtungen eine Erklärung zu finden, welche sich an bekannte galvanische Vorgänge anschliesst, werden wir an einige Versuche von Raoult¹⁾ erinnert. Derselbe fand, dass Gold- oder Kupferblätter im Contact mit Zink- oder Cadmiumdraht sich in concentrirten Sulfatlösungen dieser Metalle mit einem Niederschlage bedecken, welcher eine Legirung der beiden Metalle darstellt. Diese Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei 100° wesentlich schneller vor sich. Raoult unterlässt nicht hervorzuheben, dass seine Beobachtungen den Vorgängen entsprechen, welche die Technik schon längst, z. B. bei dem Verzinnen der Stecknadeln, mit Vortheil verwerthet.

Das Resultat der Versuche von Raoult ist für den Beobachter äusserst überraschend. Zum Verständniss dieser Erscheinung genügt die Annahme, dass in der Combination Zink | Zinksulfat | Kupfer, entsprechend dem allmählichen Schwinden der Potentialdifferenz, auf dem Kupfer Zink in unwägbarer Menge gefällt wird, welches am Zinkpol in Lösung geht. Hat das Kupfer dadurch an der Oberfläche die elektromotorische Beschaffenheit des Zinks erlangt, so sollte ein weiterer Niederschlag nicht erfolgen. Sind die beiden Metalle aber der Legirung fähig, so kann das Zink vom Kupfer verschluckt werden; letzteres kann jetzt wieder seine elektromotorische Wirkung bethätigen und sich mit neuen Zinktheilen umkleiden, welche wiederum aufgenommen werden. So kommt ein dauernder galvanischer Strom zu Stande, welcher durch die Flüssigkeit vom Zink zum Kupfer geht wie in der Volta'schen Säule; der Zinkpol wird dabei natürlich verbraucht.

Genau so wie hier liegen die Verhältnisse bei unseren Versuchen mit verdünnten Lösungen. Das im Sinne der gewöhnlichen Vorstellung galvanisch niedergeschlagene Kupfertheilchen befindet sich im Contact mit Zink, es ist umgeben von einer sehr concentrirten Zinksulfatlösung, während das Kupfer aus der unmittelbaren Umge-

¹⁾ Raoult, Compt. rend. 76, 156.

bung entfernt ist. Das Kupfertheilchen wird sich daher mit einer Schicht Zink umgeben, welches sich damit legirt; es wird sich mit Zink völlig sättigen, sodass es endlich die elektromotorische Kraft des Zinks erlangt. Jetzt hört die Fällung des Zinks auf. Inzwischen ist die Umgebung durch Diffusion kupferreich geworden, das Messing umgiebt sich daher wieder mit Kupfer, welches sich seinerseits wieder mit Zink legirt. Das Spiel setzt sich in dieser Weise fort, sodass endlich der ganze Niederschlag aus Messing besteht. Die Auffassung, welche wir uns für die Entstehung des Kupferzinks gebildet haben, ist nun leicht auf die übrigen von uns erwähnten Fälle zu übertragen. Besitzt das negative Metall im Sinne der elektromotorischen Wirkung ein bestimmtes Sättigungs- oder Lösungsvermögen für das positive Metall, so muss die entstandene Legirung die Zusammensetzung zeigen, welches diesem Sättigungsvermögen entspricht. Es leuchtet nun ein, dass diese Sättigungsstufen häufig mit Verbindungen nach atomistischen Verhältnissen zusammenfallen werden. So erklärt sich bei unseren Versuchen die Entstehung der Verbindungen Cu_2Cd , AuCd_3 , Co_3Sn . Das Sättigungsvermögen der Metalle kann in anderen Fällen aber unter verschiedenen Versuchsbedingungen veränderlich und namentlich vom Zustand des gefällten Metalls abhängig sein; die schwankenden Werthe, welche wir mit den schwarzen Niederschlägen erhalten haben, sind wohl zum Theil darauf zurückzuführen; unsere Silberzink- und Silbercadmiumniederschläge haben sicherlich wechselnde Mengen krystallisirten Silbers enthalten, welches, wie es scheint, keine positiven Metalle aufnehmen kann.

Unsere Vorstellung über die Bildung der Metalllegirungen auf unserem Wege steht im Einklang mit den Versuchen von Laurie¹⁾, welcher thatsächlich fand, dass manche Legirungen, z. B. Kupferzinn und Kupferzink, von einem bestimmten Gehalt an sich elektromotorisch wie das positive Metall verhalten. (Vergl. hierüber auch Ostwald²⁾). Im Einzelnen muss nun ein Anschluss an diese Arbeiten gesucht werden. Es liegt ferner auf der Hand, dass die von uns besprochenen Erscheinungen im engsten Zusammenhange stehen mit der Bildung der Legirungen an der Kathode eines elektrolytischen Bades. Wir wollen hier auf diesen Gegenstand nicht näher eingehen.

Für die Trennungen der Metalle bei der elektrolytischen Analyse spielen die Legirungen eine wesentliche Rolle, ihre Bildung macht häufig scharfe Trennungen unmöglich. Die Zusätze, welche man für die Ausführung der elektrolytischen Trennungen als zweckmässig erkannt hat, wie z. B. Salpetersäure, sind so beschaffen, dass sie einmal gebildete Legirungen zerstören würden, sodass ihre Bildung von

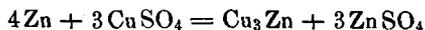
¹⁾ Laurie, Journ. chem. Soc. 1888, 104.

²⁾ Ostwald, Lehrbuch II. (2te Aufl.) 907.

vornherein verbindet ist. Unser Gegenstand steht ferner im engsten Zusammenhange mit den Untersuchungen von Le Blanc¹⁾ und von Freudenberg²⁾, welcher fand, dass zur Trennung eines Metalls von einem anderen auf elektrolytischem Wege immer eine grössere elektromotorische Kraft nothwendig ist als zur Fällung des Metalls aus seiner reinen Lösung. Die Metalle scheinen also auch in den Lösungen mit merklicher Kraft an einander zu haften.

Zur Darstellung der Legirungen auf nassem Wege wird man sich nicht immer der Metallplatten bedienen, welche für den besonderen Zweck unserer Arbeit gewählt werden mussten; viel einfacher ist es, die positiven Metalle in pulverförmigem Zustande mit den Lösungen der negativen Metalle in Berührung zu bringen. Dies Verfahren schliesst sich mehr den Operationen an, welche man sonst bei der Synthese chemischer Verbindungen vorzunehmen pflegt. Man könnte hier z. B. an die Einwirkung von pulverförmigem Jod auf Ammoniaklösung erinnern. Wie hier das Jod zum Theil in einen unlöslichen Körper, Jodstickstoff, übergeht, während ein anderer Theil sich als Jodwasserstoff löst, so ist man z. B. im Stande, aus Cadmiumpulver und Goldlösung Goldcadmium zu bilden, während ein Theil des Cadmiums dabei in Lösung geht. Aus bestimmten Mengen von Zinkstaub erhält man durch Schütteln mit verdünnten Kupfersulfatlösungen in wenigen Minuten beliebig grosse Mengen von Messing als schwarzen Niederschlag, welcher sich leicht auswaschen und unter einer Boraxdecke zusammenschmelzen lässt.

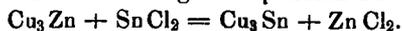
Dadurch, dass man im Stande ist, die Legirungen auf nassem Wege in der Form lockerer Niederschläge zu gewinnen, rücken sie dem Interesse des Chemikers wesentlich näher. Es zeigt sich bei unbefangener Betrachtung, dass diese Substanzen sich in ihrem Wesen nicht besonders von anderen chemischen Verbindungen unterscheiden; sie verdanken ihre Entstehung offenbar denselben Kräften, welche sich auch bei der Entstehung anderer Niederschläge bethätigen; ihre Bildung lässt sich durch bestimmte Gleichungen ausdrücken, und man wird die Wärmeeffecte messen können, welche dabei zu Tage treten. Endlich sind die Legirungen auch, wie andere chemische Verbindungen, der Umbildung auf nassem Wege fähig. Gerade so wie gefällttes Schwefelzink durch die Berührung mit Cadmiumlösung in Schwefelcadmium übergeführt wird, entsteht durch Schütteln von gefällttem Goldzink mit Cadmiumlösung Goldcadmium. Man vermag sogar auf diesem Umwege Legirungen zu erzeugen, für welche keine Analoga bekannt sind. Lässt man Zinkstaub auf Kupfersulfatlösung nach der Gleichung



¹⁾ Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 299.

²⁾ Freudenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 97.

einwirken, so entspricht der erhaltene Niederschlag in seiner Zusammensetzung der hypothetischen Legirung Cu_3Zn , und man vermag durch Umsetzung mit Zinnchlorürlösung Trikupferzinn zu erzeugen.



Die Umbildung geht in der That recht leicht von Statten; das Product hat krystallisches Gefüge und ist frei von Zink.

Wir hoffen, dass der durch unsere Versuche angedeutete Weg geeignet ist, die Kenntniss der Legirungen wesentlich zu fördern, und werden die Untersuchung in diesem Sinne fortsetzen. Kennt man erst eine grosse Zahl definirter gesättigter Legirungen, so wird es voraussichtlich möglich sein, daraus werthvolle Schlussfolgerungen auf die Natur der Metalle ableiten zu können.

II. Elektrolytische Niederschläge der Metalle aus verdünnten Lösungen.

Im Anfange unserer Mittheilung ist gesagt worden, dass die mit Zink aus verdünnter Lösung gefällten schwarzen Niederschläge der Metalle nicht identisch sind mit den an der Kathode einer elektrolytischen Zelle erhaltenen Substanzen. Dies schliesst aber nicht aus, dass die beiderseitigen Stoffe sich mit einander vergleichen lassen. Wir wollen sehen, ob z. B. für das Silber ein solcher Vergleich sich durchführen lässt. Eine Prüfung durch den Augenschein ergiebt zunächst keine Verschiedenheit; beide Niederschläge erscheinen schwarz und formlos. Hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens zeigen sie eine sehr bemerkenswerthe Uebereinstimmung: Sie gehen beide leicht in weisses, krystallisirtes Silber über. Dieser Uebergang erfolgt bei dem durch Elektrolyse erzeugten Niederschlage durch dieselben Ursachen, welche bei dem Zinksilber den Uebergang veranlassen. Die gleiche Wirkung führen nämlich herbei 1. concentr. Silberlösungen, 2. verdünnte Säuren, 3. Oxydationsmittel¹⁾. Lägen hier in chemischem Sinne analoge Verbindungen vor, so könnte man dem Silberzink Ag_nZn nur den hypothetischen Silberwasserstoff Ag_nH_2 an die Seite stellen. Bereits durch sehr sorgfältige Versuche von Poggen-dorff²⁾ ist aber der Nachweis geführt worden, dass von der Existenz einer derartigen Verbindung keine Rede sein kann, da sich das elektrolytisch gefällte schwarze Silber ohne merkbare Wasserstoff-entwicklung in Quecksilber löst.

Wenn aber auch Verbindungen von Silber und Wasserstoff in einfachen atomistischen Verhältnissen nicht existiren, so kann doch das schwarze Silber kleine Mengen von Wasserstoff occludiren³⁾.

1) An der Luft geht z. B. das schwarze elektrolytische Silber sehr leicht in weisses Silber über.

2) Poggen-dorff, Ann. 75, 337.

3) Dies entspricht der Auffassung von Braun (a. a. O.)

Der Nachweis dafür ist durch den Augenschein leicht genug zu führen.

Schlägt man das Silber an einem Kathodendraht mit grosser Stromdichte aus sehr verdünnter, schwach angesauerter Silbersulfatlösung nieder und schnellt die entstandene schwarze Flocke vorsichtig vom Drahte ab, so sinkt sie langsam dem Boden des Gefässes zu. Plötzlich wird sie weiss, indem sie in den krystallisirten Zustand übergeht. Ist dies geschehen, so kehrt sie ihren Weg um; sie steigt nun, indem sich in der Masse Wasserstoffblasen entwickeln, schnell an die Oberfläche. Durch den Austritt von Wasserstoff, der in der Flocke haften blieb, hat eine Volumenvermehrung stattgefunden, welche den Auftrieb veranlasst hat. Werden die Gasblasen an der Oberfläche der Lösung abgegeben, so erfolgt wiederum ein Untersinken.

Diese Erscheinung, welche man auch bei dem Kupfer bemerken kann, wird jedoch nur an solchen Flocken beobachtet, welche bereits mit einigen Wasserstoffblasen beladen sind und deren Volumgewicht daher im Ganzen wenig grösser ist als 1.

Hebt man den Kathodendraht, an dessen Spitze sich eine in ammoniakalischer Lösung gebildete schwarze Silberflocke befindet, aus der Flüssigkeit heraus (wodurch sie ihr Volumen erheblich verringert) und senkt sie schnell wieder in Wasser oder eine andere Flüssigkeit, so bemerkt man zugleich mit dem Weisswerden des Silbers eine kräftige Wasserstoffentwicklung. Dieselbe kann in diesem Fall freilich auch aus absorbirtem Ammonium stammen.

In jedem Falle sehen wir aus diesen Beobachtungen, dass mit dem Uebergange des schwarzen Silbers in die krystallisirte Form ein Austritt von Wasserstoff erfolgt ist, gerade so wie die Bildung von krystallisirtem Silber aus Silberzink von einem Austritt des Zinks begleitet sein muss. Qualitativ sind die beiden Niederschläge auch in diesem Sinne vergleichbar; in beiden Fällen wirkte die Gegenwart des fremden Elementes störend für die Krystallisation des Silbers.

Das aus neutralen Lösungen gefällte schwarze Silber enthält jedoch, wenn überhaupt, so wenig Wasserstoff occludirt, dass man ihn nicht wohl als die Ursache für die besondere Beschaffenheit der Substanz betrachten kann. Das eine Moment für die Vergleichbarkeit der Niederschläge geht daher hier verloren. Es bleibt nur die Vorstellung übrig, dass der schwarze elektrolytische Niederschlag eine besondere Modification des Silbers darstellt, welche einen ähnlichen Zustand besitzt wie das Silber in der Zinklegirung, insofern es wie dieses durch Anwendung bestimmter Mittel in den Zustand des weissen krystallisirten Silbers überführbar ist.

Das schwarze Silber besitzt aber, unähnlich dem Silberzink, auch die Fähigkeit, den krystallisirten Zustand freiwillig anzunehmen. Vermuthlich ist dieser Vorgang, welcher hier bei gewöhnlicher Tempe-

ratur erfolgt, wie andere Krystallisationsprocesse mit einem Verlust von Wärme verbunden.

Bei anderen Metallen, z. B. bei dem Platin, ist die schwarze amorphe Form auch bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Der Platinmohr kann isolirt und getrocknet werden; der Uebergang in die krystallisirte Form geschieht erst bei höherer Temperatur; dabei tritt aber eine solche Wärmeabgabe ein, dass das Platin in das Glühen kommt.

Bei dem Blei ist es andererseits schwierig, die schwarze Form zu beobachten. Aehnlich dem Silber verhält sich das Cadmium, an welchem man leicht einen plötzlichen Uebergang der schwarzen in die weisse Form beobachten kann.

Auch das Zink gehört zu denjenigen Metallen, welche aus verdünnten Lösungen durch den Strom im schwarzen porösen Zustande gefällt werden. Auch hier tritt schon bei dem Auswaschen mit Wasser ein freiwilliger Uebergang in den krystallisirten Zustand ein. Ein schwarzes, frisch hergestelltes Präparat, in welchem kaum erst eine Andeutung von Zinkkrystallen sichtbar war, ergab bei der Behandlung mit Salzsäure auf 0.065 g Zink 21.2 ccm Wasserstoff, also etwa die theoretische Menge; dies ist ein Beweis dafür, dass in dem schwarzen Zinkmaterial keine Wasserstoffverbindung des Zinkes vorliegt.

Der Kupferwasserstoff.

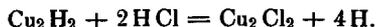
Die Kupferniederschläge verdienen eine besondere Besprechung, weil hier noch mehrfache Missverständnisse zu berichtigen sind.

Das Kupfer gehört zu denjenigen Schwermetallen, welche wie das Palladium die Fähigkeit haben, sich mit grösseren Mengen Wasserstoff zu verbinden. Der Kupferwasserstoff wurde zuerst von Wurtz¹⁾ durch Reduction von Kupfersulfatlösungen mit Hülfe von unterphosphoriger Säure gewonnen. Später zeigte Schützenberger²⁾, dass man die Reduction auch mit hydroschwefliger Säure vornehmen kann. Der Kupferwasserstoff stellt eine echte chemische Verbindung dar; Wurtz schlug dafür die Formel Cu_2H_2 vor, welche trotz der Einwände von Berthelot³⁾ von den meisten Chemikern angenommen worden ist. Die Präparate, welche man nach dem Wurtz'schen Verfahren gewinnt, stellen aber nicht immer die reine Verbindung dar; bei unseren Versuchen waren dem Kupferwasserstoff bisweilen 50 pCt. rothen Kupfers beigemischt. Der Kupferwasserstoff stellt nach Wurtz ein kermesfarbenes Pulver dar, welches durch Salzsäure leicht in Kupferchlorid und Wasserstoff zersetzt wird.

¹⁾ Wurtz, Ann. Chim. Phys. (3) 11, 250.

²⁾ Schützenberger, Compt. rend. 69, 196.

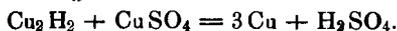
³⁾ Berthelot, Compt. rend. 89, 105 u. 1097.



Zur Orientirung über die eigenartige Verbindung haben wir noch einige andere Reactionen ausgeführt. Die Substanz löst sich unter stürmischer Gasentwicklung leicht in Cyankalium.



Kupfersulfat wird unter Bildung von krystallisirtem Kupfer und freier Schwefelsäure langsam zersetzt.



Eisenchlorid löst die Substanz unter Gasentwicklung auf; mit Goldchlorid erhält man unter starker Wasserstoffentwicklung einen schwarzen Niederschlag, welcher vermuthlich aus Goldkupfer besteht.

Kupferwasserstoff zersetzt sich nach Wurtz bei 65° unter schwacher Verpuffung in seine Bestandtheile; wir haben uns aber überzeugt, dass die Präparate bei sehr vorsichtigem Erhitzen auf 140° noch viel Kupferwasserstoff enthalten. Der Kupferwasserstoff von Wurtz ist also eine ziemlich beständige Substanz.

Poggendorff¹⁾ fand nun andererseits, dass sich das elektrolitisch abgeschiedene Kupfer stark mit Wasserstoff beladen lässt; er neigte der Ansicht zu, dass hier der von Wurtz entdeckte Kupferwasserstoff entstehe.

Nach Schoor²⁾ kann man den Kupferwasserstoff auch durch Einwirkung von metallischem Zink auf eine angesäuerte Kupfersulfatlösung darstellen; hier liegt aber ein Irrthum vor; die Wasserstoffentwicklung, welche Schoor bei der Einwirkung von Säuren beobachtet hat, stammt aus dem Zinkgehalt des Niederschlages. Ein von uns hergestelltes derartiges Präparat (aus einer Lösung von 10 g Kupfersulfat und 35 g concentrirter Schwefelsäure im Liter) ergab bei der Analyse neben 0.8 g Kupfer 0.054 g Zink, welche zu einer Wasserstoffentwicklung von ca. 20 ccm Veranlassung gaben; ein anderes Präparat (aus einer Lösung, welche im Liter 5 g Kupfersulfat und 170 g Schwefelsäure enthielt) ergab neben 0.78 g Kupfer 0.12 g Zink; man erhielt mit Salzsäure gegen 45 ccm Wasserstoff; wenn die Menge Wasserstoff ein wenig grösser war als dem Zinkgehalt entsprach, rührte dies von der Mitauflösung des Kupfers her. Die so gebildeten dunklen Niederschläge enthalten das Zink offenbar in Form der im ersten Abschnitt beschriebenen Legirungen.

Der schwarze Niederschlag, welcher sich im Daniell'schen Elemente so leicht am Zinkpol bildet, ist ebenfalls Kupferzink. Ist das Element erschöpft, so kann sich auch, wie wir gefunden haben, Kupferzink am Kupferpol niederschlagen. Auch in diesen Fällen hat man oft von der Bildung des Kupferwasserstoffs gesprochen.

¹⁾ Poggendorf, a. a. O.

²⁾ Schoor, Arch. neerland, 12, 96.

Wir haben uns ferner überzeugt, dass auch die Annahme von Poggendorff, dass der Kupferwasserstoff auf elektrolytischem Wege erhalten werden könne, unzutreffend ist. Während eine Substanz von der Zusammensetzung Cu_2H_2 auf 1 Vol. Kupfer gegen 1500 Vol. Wasserstoff erfordert, enthält das elektrolytische Kupfer, aus welcher Lösung und mit welcher Stromdichte es auch abgeschieden sei, immer nur wenige Volumina Wasserstoff occludirt. Dass aber eine solche Occlusion leicht stattfindet, kann man auf dem bei dem Silber beschriebenen Wege sichtbar machen. Auch hier giebt das während der Elektrolyse mit Wasserstoff übersättigte Metall, unähnlich dem Kupferwasserstoff, den Ueberschuss des Gases nach der Stromunterbrechung freiwillig ab; die geringe Menge, welche noch darin enthalten bleibt, entspricht den Absorptionsverhältnissen des Kupfers.

Am auffälligsten erscheint der Widerspruch, welcher in der Identificirung der beiden Substanzen liegt, angesichts ihrer verschiedenen Färbung. Während der Kupferwasserstoff, welcher sich bei der Wurtz'schen Reaction in sehr feiner Vertheilung abscheidet, stets kermesroth erscheint, ist das aus verdünnter Lösung elektrolytisch gefällte, mit Wasserstoff beladene Kupfer schwarz.

Indem das schwarze Kupfer in die rothe Modification übergeht, verliert es den grössten Theil des occludirten Wasserstoffs; der Uebergang selbst erfolgt freiwillig, wenn der Niederschlag in der Flüssigkeit suspendirt ist, jedoch wesentlich langsamer als der entsprechende Vorgang bei dem Silber; er kann andererseits durch die dort angegebenen Mittel beschleunigt werden.

Wenn wir hier von verschiedenen Modificationen der Metalle sprechen, so meinen wir damit Substanzen von verschiedenem Energieinhalt; bei dem Kupfer denken wir uns den Unterschied etwa so wie zwischen dem schwarzen Quecksilbersulfid und dem Zinnober oder zwischen gefälltem schwarzen und krystallisirtem gelben Schwefeleisen.

Der vorstehende zweite Abschnitt unserer Untersuchung hat ergeben, dass die Metalle aus ihren verdünnten Lösungen durch grössere Stromdichten im flockigen, anscheinend amorphen Zustande gefällt werden; nur auf derartige Fälle haben unsere Versuche Bezug. Andererseits giebt es aber Fälle genug, in welchen die Abscheidung des Metalls zu einer homogenen compacten Schicht, zu dem sogenannten regulinischen Metall, führt. Diese Form der Abscheidung tritt bekanntlich namentlich in Lösungen auf, welche, mit Hilfe von Cyankalium, Oxalaten, Phosphaten oder ähnlichen Salzen hergestellt sind, und in denen das Metall durch Alkali nicht fällbar ist; solche Lösungen finden mit Vorliebe in der galvanischen Praxis Verwendung. Warum die Niederschläge in dem einen Falle porös, in dem anderen compact auftreten, scheint uns trotz mancher vorhandenen Hypothesen noch immer der Erklärung bedürftig zu sein.

Ergebnisse der Untersuchung.

Abschnitt I.

1. Die Metalle haben die Fähigkeit, sich im Momente der Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur mit einander zu vereinigen.

2. Bei der Einwirkung positiver Metalle auf die verdünnten Lösungen der negativen Metalle entstehen Legirungen, deren Bildung nur elektrolytisch erklärt werden kann.

3. Die Zusammensetzung der Legirungen entspricht dem Lösungsvermögen des negativen für das positive Metall unter den Versuchsbedingungen.

4. Die auftretenden Legirungen sind gewöhnlich porös; sie können entweder schwarz und anscheinend amorph oder krystallisirt sein; im letzteren Falle entsprechen sie meist einfachen atomistischen Verbindungen.

5. Von krystallisirten Verbindungen wurden auf nassem Wege erhalten Cu_2Cd , AuCd_3 , Cu_3Sn , Platinblei.

6. Die Metalllegirungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Bildungs- und Zersetzungsweise nicht wesentlich von anderen in Wasser unlöslichen Substanzen.

7. Die Legirungen werden durch Lösungen negativer Metalle unter Abscheidung des Metalls zersetzt; dabei entstehen häufig neue Legirungen.

8. Durch Säuren werden die Legirungen unter Austritt von Wasserstoff zersetzt, indem das negative Metall blossgelegt wird; sie verhalten sich daher während der Zersetzung wie Elemente von geringer elektromotorischer Kraft. Die Zersetzung bleibt meist unvollständig, da ihr die Verwandtschaft der Metalle zu einander entgegenwirkt.

9. Die Wirkung von Oxydationsmitteln erstreckt sich zuerst auf das positive Metall der Legirung; es können hierdurch oft scharfe Trennungen erzielt werden.

Abschnitt II.

10. Die Schwermetalle können aus verdünnten Lösungen ihrer Salze durch den Strom mehr oder weniger leicht im schwarzen porösen, anscheinend amorphen Zustande gefällt werden.

11. Die Silber- und Kupferniederschläge können während des Stromdurchganges Wasserstoff occludirt enthalten, welcher nach der Stromöffnung zum grössten Theil entweicht.

12. Bei den genannten Metallniederschlägen ist ein freiwilliger Uebergang in die krystallische Form wahrnehmbar, oft von Wasserstoffabgabe begleitet.

13. Der Uebergang von der schwarzen in die krystallische Modification wird durch die Wirkung von Metallsalzen, Säuren und

Oxydationsmitteln beschleunigt; die schwarzen Metalle sind darin den Legirungen vergleichbar.

14. Das schwarze wasserstoffhaltige Kupfer ist wesentlich verschieden von dem Wurtz'schen Kupferwasserstoff.

15. Eine elektrolytische Bildungsweise vom Kupferwasserstoff existirt ebensowenig wie eine solche mit Hülfe von Zink.

16. Die in Daniell'schen Elementen häufig am Zinkpol beobachteten schwarzen Niederschläge bestehen aus Kupferzink. Wenn das Element erschöpft ist, wird der gleiche Niederschlag auch bisweilen am Kupferpol abgeschieden.

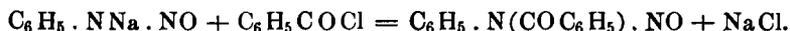
Charlottenburg, den 19. Februar 1894.

115. H. v. Pechmann und Ludwig Frobenius: Zur Kenntniss der aromatischen Diazoverbindungen und Nitrosamine.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkalische Lösungen aromatischer Diazoverbindungen entstehen, wie vor einiger Zeit kurz angedeutet wurde¹⁾, am Stickstoff benzoylirte Nitrosamine. In den folgenden Zeilen bringen wir das experimentelle Detail unserer Versuche. Die Reaction ist, wie wir vorausschicken, am einfachsten durch die Annahme zu deuten, dass in den Alkalisalzen der Diazoverbindungen das Metall an Stickstoff gebunden ist, was in folgender Gleichung zum Ausdruck kommt:



Wir haben uns überzeugt, dass Essigsäureanhydrid sich wie Benzoylchlorid verhält und acetylirte Nitrosamine liefert, z. B.:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NNa} \cdot \text{NO} + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{NO} + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

Da die so entstehenden acetylirten Nitrosamine identisch mit den Verbindungen sind, welche O. Fischer²⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Säureanilide dargestellt hat, so ist dadurch die Constitution der acetylirten Diazoverbindungen festgestellt.

Die von uns dargestellten Nitrosoanilide gleichen in ihren allgemeinen Eigenschaften natürlich den von O. Fischer beschriebenen Verbindungen. Sie sind krystallisationsfähige, in den organischen Lösungsmitteln leicht lösliche, ziemlich unbeständige Körper. Charaktere-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3505.

²⁾ Diese Berichte 9, 464; 10, 959.