

IX.

B e w e i s

der Unzulänglichkeit und Unsicherheit des von VAUQUELIN vorgeschriebenen Verfahrens, das Messing oder andere Verbindungen des Kupfers mit Zink, auf dem nassen Wege, mittelst der Abscheidung des Kupfers durch Zink zu zerlegen; hergeleitet aus der merkwürdigen Erfahrung über die Vereinigung des Kupfers mit dem Zink auf nassem Wege, u. s. f.

von

D. C. F. BUCHOLZ

in Erfurt.

E i n l e i t u n g.

Giebt es irgend eine Wissenschaft, in welcher sehr leicht scheinbare Widersprüche vorkommen können, so ist es gewiß die Chemie. Nicht selten geschah es, daß über einen und denselben Gegenstand von verschiedenen Beobachtern scheinbar gerade entgegengesetzte Erfahrungen gemacht wurden, wodurch nothwendig das Zutrauen zu der Genauigkeit oder Wahrheitsliebe des einen oder des andern, je nachdem Umstände das Urtheil des Lesers bestimmten, anfangs geschwächt werden mußte, bis ein günstiger Zufall den scheinbaren Widerspruch heben half und zeigte, daß Beyde Recht hatten, und daß der vermeintliche Widerspruch durch die vernachlässigte

läufige Angabe von Nebenumständen, z. B. der verschiedenen Temperatur, der abweichenden Concentrirung der angewandten Wirkungsmittel u. s. w. entstanden sey: indem bekanntlich dieselben Materien sehr verschiedene Erscheinungen darbieten können, wenn eine Abänderung in jenen und andern ähnlichen Umständen eintritt; nicht zu gedenken des Einflusses jener feineren Wirkungsmittel, wie des Lichtes, der electricischen Flüssigkeit u. s. w., der sich nur zu leicht den Augen selbst des genauesten Beobachters entzieht.

Einen neuen Beleg für das eben Gesagte werden meine hier mitzutheilenden Erfahrungen, verglichen mit denen Vauquelin's über denselben Gegenstand, geben.

Es ist eine schon alte Erfahrung, daß das Zink das Kupfer aus seiner Verbindung mit der Schwefelsäure trenne und in metallischem Zustande darstelle; denn schon Pott führte dieses in seinem Werke de Zinco S. 33, welches in den vierziger Jahren des 18ten Jahrhunderts erschien, an, und man hat auch diese Erfahrung ohne Ausnahme immer als richtig angesehen, ohne daran zu denken, daß besondere Umstände einen andern Erfolg herbeyführen könnten. Vauquelin gründete auf diese Erfahrung selbst eine Zerlegungsmethode des Messings und andere zinkhaltige Kupfergemische. Es findet sich diese in seiner Abhandlung in den Annales d. chimie T. XXVIII. S. 403: Note sur l'analyse du laiton, précédée de quelques reflexions sur la précipitation des métaux les uns par les autres de leurs dissolutions, par Vauquelin, übersetzt im 3ten Bande von Scherer's allgemeinem Journal der Chemie S. 331 — 340. Sie besteht in Folgendem: Man löse eine bestimmte Menge Messing in concentrirter Schwefelsäure auf, verdünne die Mischung nachher mit zwanzig Mal so viel Wasser *), und stelle eine genau gewogene
Zink-

*) In Vauquelin's Handbuch der Probierkunst, übersetzt von Wolff, wo diese Methode auch beschrieben ist S. 78 — 80, sind jedoch nur 7 — 8 Theile Wasser vorgeschrieben.

Zinkstange hinein. Das Kupfer schlägt sich schnell in metallischem Zustand nieder, und wenn es gänzlich niedergeschlagen ist, welches man an der Farbe und dem Geschmack der Flüssigkeit leicht bemerken kann, so gießt man diese ab, süßt das Kupfer mit vielem Wasser aus, läßt es trocken werden, und wiegt es. Will man nachher die Menge des Zinkoxyds durch Versuche bestimmen, so schlägt man es durch gewöhnliches kohlensaures Kali nieder, süßt den Niederschlag aus, läßt ihn an der Luft trocken werden, und einige Zeit roth glühen. Zieht man 0,31 des Gewichts vom Oxyde ab, so hat man die Menge des metallischen Zinks, welche darinn enthalten ist, wovon man nun noch die Menge des von der Zinkstange aufgelösten Zinks abzieht. Schon Roloff, der dieses Verfahren Vauquelin's prüfte, fand es nicht practisch, weil es 1) das Unangenehme habe, daß sich das Messing in der concentrirten Schwefelsäure, auch durch's Kochen, nicht klar auflöse, sondern sich als ein graues Pulver auf dem Boden des Gefäßes absetze, das sich auch bey'm Kochen mit dem zwanzigfachen Gewichte nicht auflöse, sondern einen schwarzbraunen Rückstand zurücklasse; 2) weil es ihm geschienen, als werde das Kupfer durch Zink nicht so vollkommen metallisch niedergeschlagen, als durch Eisen (S. das neue allgemeine Journal der Chemie Bd. 6. S. 439 — 444.) Was nun den ersten Einwurf Roloff's gegen Vauquelin's Zerlegungsmethode betrifft, der aus der unvollständigen Auflöslichkeit des Messings in concentrirter Schwefelsäure genommen ist, so wird dieser gehoben, wenn man die zur Auflösung des Messings bestimmte Schwefelsäure vorher mit der Hälfte oder gleichviel Wasser verdünnt, und man wird nicht nöthig haben, die von Roloff vorgeschriebene Abänderung zu befolgen, nach welcher die theure Salpetersäure zur Auflösung des Messings angewandt, und diese durch hinreichende Schwefelsäure wieder abgeschieden werden soll. Die leichtere Auflöslichkeit des Messings in mäßig verdünnter Schwefelsäure beruht auf denselben Ursachen, die ich schon 1803 in meiner Abhandlung: Über die beste Scheidung des Silbers und Kupfers von
ein-

einander und einige Verhältnisse der Schwefelsäure zu beyden Metallen in Gehlen's Neuem allg. Journ. der Chemie Bd. I. S. 149—173 entwickelt habe. Der zweyte Einwurf Roloff's aber ist gegründet; denn wirklich scheint es, daß derselbe einen ähnlichen Niederschlag erhalten habe, wie weiterhin beschrieben und als eine Verbindung von Kupfer mit Zink dargethan werden wird, und den er vielleicht, seines äußern Ansehens wegen, für nicht vollkommen desoxydirtes Kupfer hielt, da er ihn keiner weitem Untersuchung unterwarf, die ihn ohne Zweifel die eigentliche Natur dieses Niederschlags würde kennen gelehrt haben.

Die Veranlassung zu der nun folgenden Reihe von Versuchen, die mir mehrere, sowohl in Hinsicht der Theorie als der Praxis nicht unwichtige, Thatsachen darbothen und zugleich die Unzulänglichkeit der Vauquelin'schen Scheidungs-methode darthun, gab mir die Aufforderung meines verehrten Freundes, des Hrn. Professors Bernhardt, einen kupferhaltigen Zinkvitriol zu analysiren, wobey ich mich des Zinks zur Fällung des Kupfers bedienen wollte, dabey aber mit Verwunderung gewahr wurde, daß die in eine mit ohngefähr 20 Theilen Wasser gemachte Auflösung gedachten Salzes getauchte Zinkstange mit einem fast schwarzen, lockeren Ueberzug bedeckt wurde, welche Verwunderung zunahm, als der schwarze Ueberzug nach dem Abtrocknen auf Löschpapier durch Reiben mit einem Agat völlig metallglänzend und messingfarbig erschien. Natürlich wurde ich dadurch veranlaßt, mich von der Ursache dieser überraschenden Erscheinung und von den Bedingungen, unter welchen solche eintritt, durch Versuche zu unterrichten.

1ter Versuch.

In eine Auflösung aus ohngefähr 1 Theil reinem schwefelsaurem Kupfer und 20 Theilen Wasser wurde eine cylindrische Zinkstange getaucht. Schon nach einigen Minuten zeigte sich ein starker schwarzer Beschlag, der eine Zeitlang sich merklich vergrößerte.
Nach

Nach ohngefähr 10 Minuten sonderte ich die schwarze Hülle ab, trocknete sie und rieb sie mit dem Agatstäbchen; der dem Zinkstabe zunächst gewesene Theil zeigte sich mit wahrem Metallglanz und Messingfarbe, und der nach aufsenhin abgelegene neigte sich allmählig mehr ins Kupferfarbene. Ich tauchte den Zinkstab nochmals in dieselbe Auflösung und ließ ihn gegen eine halbe Stunde so. Es hatte sich hierdurch aufs Neue eine schwarze Materie abgelagert, welche zunächst beym Zink durch Poliren mit dem metallischen Glanz gelblich-graue Farbe, weiter nach aufsen aber völlige Messingfarbe annahm, die weiter durch Similor allmählig ins reine Kupferfarbene übergieng, welche letztere Farbe auch die oberste Lage des Niederschlags, ohne weiters Zuthun, zeigte, jedoch ohne bedeutenden Glanz.

2ter Versuch.

Zu einer eben solchen Auflösung von schwefelsaurem Kupfer wurden einige Tropfen rectificirter Schwefelsäure gesetzt, und eine Zinkstange hineingestellt. Jezt schlug sich wenige schwarze Materie nieder, und der Niederschlag erschien schneller rein kupferfarben, wobey sich einige Gasblasen entwickelten.

3ter Versuch.

In eine ähnliche Auflösung von schwefelsaurem Kupfer, ohne Schwefelsäurezusatz, wurde ein polirter magnetischer Eisenstab gestellt: es erschien, einer fast halbstündigen Berührung des Eisens mit der Flüssigkeit ungeachtet, nicht der mindeste Kupferniederschlag: der aber augenblicklich erfolgte, als zu der Auflösung, welche 1 Unze betrug, 8 Tropfen Schwefelsäure gesetzt wurden, und die völlige Abscheidung des Kupfers erfolgte nun unter folgenden Umständen. An den beyden Endpuncten des Magnetstabes, an dem nämlich, welcher mit der Flüssigkeit in eine Ebene fiel, und an dem, welcher zu unterst in solche eintauchte, erfolgte die Absonderung des Kupfers zuerst, legte sich aber von da über die ganze Fläche



des Eisenstabes, welches sich durch die Entfärbung der blaugrünen Flüssigkeit auf jenen beyden Puncten, und das Fortschreiten derselben von diesen bis gegen den Mittelpunct zu erkennen gab. Das Kupfer legte sich rein kupferfarben, stellenweise metallisch glänzend, ab, und der dünne Ueberzug rollte, in mehrere Blättchen zertheilt, von der davon bedeckten Eisenfläche ab, so daß er leicht vollkommen davon getrennt werden konnte. Der Eisenstab selbst schien nichts von seiner magnetischen Kraft verloren zu haben.

Aus den erzählten drey Versuchen ergibt sich also: 1) daß aus einer Auflösung des schwefelsauren Kupfers in 20 Theilen Wasser ohne Säurezusatz eine Zeit lang ein schwarzer oder schwarzbrauner, in einer Legirung von Zink und Kupfer bestehender Niederschlag erfolge, wogegen bey einem Zusatz freyer Schwefelsäure bald ein kupferfarbener sich zeigte (Erfolge, die uns schon einen Fingerzeig über den Grund der Abweichung in Vauquelin's, Roloff's und meinen Versuchen geben); 2) zeigte der Erfolg des ersten Versuchs, daß die merkwürdige Verbindung des Zinks und Kupfers auf nassem Wege auch dann Statt finde, wenn reiner und nicht zinkhaltiger Kupfervitriol zu dem Versuche angewandt wird; 3) zeigte sich der merkwürdige Umstand, daß das Eisen in schwefelsaurer Kupferauflösung, die keine freye Säure enthält, aus welcher das Zink wenigstens ein zinkhaltiges Kupfer abscheidet, nicht den mindesten Kupferniederschlag bewirke, bey etwas freyer Säure hingegen solches sogleich thue: Erfolge, die wohl nicht geradchin in der gewöhnlichen Ansicht der Verwandtschaft ihre Erklärung finden dürften.

Um die Umstände genauer auszumitteln, unter welchen sich bey der Fällung der Auflösung des schwefelsauren Kupfers Messing, oder überhaupt eine Legirung von Zink und Kupfer bilde, wurde der folgende Versuch angestellt.

4ter Versuch.

Dreyhundert Gran reines schwefelsaures Kupfer, in großen Crystallen, wie ich in allen meinen Versuchen anwendete, wurden in zwölfhundert Gran destillirtem Wasser aufgelöst, ein walzenförmiges Stück reinen ostindischen Zinks, 90 Gran schwer, hineingestellt und bey der gewöhnlichen Temperatur einige Zeit stehen gelassen. Der Erfolg hievon war, daß die Zinkstange sich bis auf 13 Gran auflöste; aber immer fiel Kupfer nieder, welches nur bis gegen das Ende seine eigene Farbe mit einer schwarzbraunen vertauschte, da es dann zinkhaltig war. Es wurde jezt in die noch blaulichgrün gefärbte Flüssigkeit eine andere Zinkstange gestellt, wobey sich nur anfänglich ein bräunlichschwarzer Niederschlag absonderte, der eine graulichgelbe metallisch glänzende Politur annahm. Dieser von den früheren so abweichende Erfolg überraschte mich sehr, und liefs mich bey nahe an der Richtigkeit meiner vorigen Beobachtungen zweifeln. Er führte die nachfolgenden Versuche herbey.

5ter Versuch.

Es wurde wieder eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer in 16 Theilen Wasser in ein cylindrisches Gläschen gegeben und ein 3 Zoll langes und eine Linie dickes Zinkstäbchen bis zur Mitte hingestellt. Gleich darauf fieng sich ein grauschwarzer Niederschlag an dasselbe zu legen an, während dessen Bildung sich viel Gasbläschen entwickelten. Als er ohngefähr einen Messerrücken dick geworden war, wurde er zum Abspülen der anhängenden Auflösung in destillirtes Wasser gebracht, hierauf abgesondert und zwischen Löschpapier getrocknet. Mit einem polirten Agatstückchen polirt, nahm er sogleich den eigenthümlichen Metallglanz einer gelben Legirung von Zink und Kupfer an, und bestätigte so wieder die Richtigkeit meiner oben erzählten Beobachtungen. Der eben erzählte Erfolg fand immer noch Statt, so oft ich den schwarzen Beschlag absonderte, das Zink aufs neue in die Auflösung tauchte, und nach einigen Minuten wieder aus der Flüssigkeit zog.

Da gewisse Umstände mich auf den Gedanken brachten, ob nicht vielleicht die verschiedenen angeführten Erfolge mit auf der Verschiedenheit der Form der Gefäße oder auf dem mehr oder weniger tiefen Hineintauchen der Zinkstangen beruhen könnten; indem diese Ungleichheit der beyden angeführten Umstände in den bisherigen Versuchen Statt gefunden hatte, so suchte ich mich durch die folgenden Versuche hierüber zu vergewissern.

6ter — 7ter Versuch.

Eine Auflösung des schwefelsauren Kupfers in Wasser, in dem Verhältniß von 1 : 4, wurde in zwey Theile getheilt, und die eine Hälfte in ein cylindrisches Gläschen, die andere Hälfte aber in ein viereckigtes gethan und in beyde ein Zinknagel gestellt. Es erfolgten jezt in beyden Gefäßen Niederschläge, die im ersten Moment des Hineintauchens schwarzbraun, hierauf schnell kupferfarben erschienen, die Zinknägel mochten flach oder tief hineingetaucht werden.

Dieser Erfolg widersprach meiner letztberührten Vermuthung und machte es in Vergleichung mit dem des 4ten Versuchs, und den im 1ten und 5ten Statt gehabten Bedingungen, sehr wahrscheinlich, daß der verschiedene Grad der Concentrirung der Auflösung des schwefelsauren Kupfers hier einen so auffallenden Einfluß habe und die Beschaffenheit der Niederschläge bestimme, und zwar so, daß sich aus einer concentrirten Auflösung reines oder sich diesem Zustande doch sehr näherndes Kupfer fälle, und also derselbe Erfolg Statt finde, als wenn eine verdünnte Auflösung mit Säure versetzt worden; aus einer gehörig verdünnten Auflösung hingegen mit Zink legirtes abgesondert werde. Die folgenden Versuche wurden nun angestellt, um sich bestimmter hierüber zu unterrichten, und zugleich den Grad der Verdünnung, bey welchem die Bildung der Legirung aus Kupfer und Zink am Besten erfolge, genauer zu bestimmen.

8ter Versuch.

1 Theil schwefelsaures Kupfer in 6 Theilen Wasser aufgelöst, mit einem Zinknagel in Berührung gesetzt, zeigte gleich beym ersten Hineintauchen einen grauschwarzen Niederschlag, auf dem sich nach und nach, binnen einigen Minuten, ein wahrer Kupferniederschlag absetzte. Dieser Erfolg war eine Zeitlang immer derselbe, wenn der Niederschlag von Zeit zu Zeit abgestossen und der Zinknagel aufs Neue mit der Auflösung in Berührung gesetzt wurde. Der schwarze Niederschlag nahm nach dem Abwaschen und Poliren Metallglanz und Farbe des Tombacks und der kupferfarbene den Glanz des metallischen Kupfers an.

9ter Versuch.

1 Theil schwefelsaures Kupfer, in 12 Theilen Wasser aufgelöst, gab unter denselben Umständen den gleichen Erfolg; doch zeigte sich der Kupferniederschlag später und der schwarze Niederschlag, besonders der vom ersten Hineintauchen, nahm beym Poliren eine mehr ins Messinggelbe spielende Farbe an.

10ter Versuch.

In einer Auflösung von 1 Theil des Salzes in 16 Theilen Wasser wurde der auffallende Erfolg erhalten, daß sich zuerst 10 Minuten lang der grauschwarze Niederschlag absonderte, der sich hierauf mit messinggelben, doch nicht metallisch glänzenden, Punkten bedeckte, wovon einige durch aufsteigende Gasblasen auf die Oberfläche der Flüssigkeit gehoben wurden. Späterhin, nach einer halben Stunde ohngefähr, erschien auch der sich auf den vorigen ablagernde, immer mehr zunehmende Kupferniederschlag.

11ter Versuch.

In einer Auflösung von 1 Th. schwefelsaurem Kupfer in 20 Th. Wasser zeigten sich folgende Erscheinungen. Es erschien an der Zinkstange

stange der schwarze Niederschlag, doch ohne messinggelbe Stellen, wie im vorigen Versuche, und als das Ganze 12 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung gestanden hatte, so zeigte sich auch hier die Oberfläche mit kupferfarbenen Stellen bedeckt, und einige zu Boden gefallene Theilchen des anfänglich schwarzen Niederschlags, die noch mit dem unteren Ende des Zinknagels in Berührung geblieben waren, hatten völlige Kupferfarbe angenommen. An dem ganzen, den Zinknagel umgebenden, Niederschlage ließen sich 3 verschiedene Schichten unterscheiden: 1) auf dem Zinknagel unmittelbar aufliegend eine schwarzgraue, die durch's Poliren eine weißgraue in's Gelbliche fallende Politur und Metallglanz annahm; 2) über dieser in der Mitte eine schwarze, die durch's Poliren tombackähnlichen, etwas in's Gelbliche fallenden Metallglanz annahm, und 3) war zu oberst der Kupferniederschlag, welche Schichtung augenscheinlich zeigte, daß nach der verschiedenen Entfernung der gehörig verdünnten Kupferauflösung von dem Zinknagel, unter übrigens gleichen Umständen, der Zinkgehalt des Niederschlags verschieden ist, so daß, wenn ein gehörig starker Ueberzug den Zink bedeckt, endlich blos Kupfer gefällt wird; so wie die Versuche 8—11 ferner auch zu erkennen geben, daß die Zeit der Erscheinung des rein kupferfarbenen Niederschlags im geraden Verhältnisse mit dem Grade der Verdünnung der Auflösung stehe, wie sich auch aus den folgenden Versuchen noch ergeben wird, welches wahrscheinlich daher kommt, daß die Zinkstangen nun nicht so schnell auf das Kupfer wirken und daher sich eher durch die hier thätigen Kräfte damit zur Legirung bilden kann.

12^{ter} Versuch.

Eine Auflösung von 1 Theil schwefelsaurem Kupfer und 28 Theilen Wasser, wie bisher mit einem Zinknagel in Berührung gesetzt, zeigte denselben Erfolg, wie im letztern Versuche, doch langsamer, und bemerkenswerth ist es, daß der schwarze Niederschlag, der durch ein Hineintauchen des Zinknagels von ein Paar Minuten

gebildet worden war, polirt völlig die Farbe und den Glanz des Messings zeigte.

13^{ter} Versuch.

In einer mit 52 Theilen Wasser heriteten Auflösung zeigten sich abermals dieselben Erscheinungen, aber noch langsamer als vorhin. Binnen den ersten (2—3) Minuten sonderte sich ein grauschwarzer Niederschlag ab, der blaß messinggelbe Farbe und Politur annahm. Bey längerer Berührung der Zinkstange mit der Auflösung zeigten sich nun allmählig die im 11^{ten} Versuche angeführten Niederschläge.

14^{ter} Versuch.

Eine Auflösung von einem Theile schwefelsauren Kupfer und 500 Theilen Wasser hatte nach $\frac{1}{4}$ Stunde Berührung mit dem Zink nur einen so geringen Niederschlag abgesondert, daß solcher kaum auf Druckpapier abgestrichen werden konnte, und das polirte Papier keinen Metallglanz annahm. Nach 3 bis 4 Stunden war etwas mehr gefällt, und dieser schwarze Niederschlag nahm polirt eine blasse Messingfarbe und Glanz an. Nachdem die mit schwarzem Messingpulver bedeckte Zinkstange noch 12 bis 15 Stunden mit der Flüssigkeit in Berührung geblieben war, so fand sie sich größtentheils mit einer schwarzen Masse bedeckt, die allen Erscheinungen nach auf der Oberfläche in wieder oxydirtem Kupfer und Zink bestand, welche Oxydation ohne Zweifel durch Vertheilung des Sauerstoffs zwischen dem aufgelösten Zinkoxyde und dem nicht aufgelösten Metalle entstand.

Diese interessante Erfolge sind gewiß so klar und in Hinsicht der Bedingungen, von welchen sie abhängen, so deutlich sich aussprechend, daß, um völliges Licht über diesen Gegenstand zu verbreiten, durch Nachweisung, wie jene Bedingungen eigentlich die angeführten Erfolge herbeyzuführen vermögen, kaum noch neue Versuche

suche nöthig seyn, sondern vielleicht schon eine aufmerksame Betrachtung aller Erscheinungen und der verschiedenen Umstände dabey dahin führen dürfte. Schon im 2^{ten} Versuch zeigte es sich, welchen Einfluß etwas freye Säure auf die Natur des Niederschlags habe. Um diesen Umstand noch näher ins Licht zu setzen, wurde der folgende Versuch angestellt.

15^{ter} Versuch.

Zu einer Auflösung von 30 Gran schwefelsaurem Kupfer in $\frac{1}{4}$ Unze Wasser wurden 5 Tropfen rectificirte Schwefelsäure getropfelt und eine Zinkstange damit in Berührung gebracht. Es sonderte sich hierdurch sogleich, unter häufiger Gasentwicklung ein schwärzlich brauner Niederschlag ab, der durch's Poliren Tombackfarbe und Metallglanz annahm; einige Minuten später aber fand Kupferniederschlag Statt. Nach Hinzufügung von noch 5 Tropfen Schwefelsäure zeigte sich an der aufs Neue hineingetauchten vorher gereinigten Zinkstange unter starker Gasentwicklung derselbe Niederschlag, der weit schneller als vorhin einem Kupferniederschlag Platz machte. Aber auffallend ist es, daß auch diese gesäuerte Auflösung, nachdem der größere Theil Kupfer ausgeschieden worden, durch eine frisch hineingetauchte Zinkstange grünlichgelbes pulverförmiges Messing fallen ließ.

Der Erfolg dieses Versuchs bestätigte nicht nur den des 2^{ten}, welcher zeigte, daß bey einer gewissen Menge freyer Säure die Bildung eines Zinkkupfers selbst dann verhindert werde, wenn auch die Auflösung des schwefelsauren Kupfers von gehörigem Grade der Verdünnung war, um ohne Säure einen Niederschlag von Zinkkupfer zu geben, sondern zeigte auch noch, daß dieser Erfolg zugleich von dem gehörigen Verhältnisse der Säure zu dem Kupfersalze abhängig sey, indem wohl sonst nicht noch aus der an Kupfer ärmer gewordenen Auflösung Messing gefällt worden wäre.

Außer den bis jetzt angeführten Versuchen sind von mir noch mehrere zur Bestätigung der angeführten Erfolge angestellt worden. Da ihre Resultate übereinstimmend mit denen der vorigen waren, so halte ich es für überflüssig, solche hier mitzutheilen, und bemerke nur noch im Allgemeinen Folgendes. Anfänglich entsteht bey dem Hineintauchen des Zinks in jede schwefelsaure Kupferauflösung, selbst die concentrirteste, wenn diese nicht zuviel freye Säure enthält, jedes Mahl ein schwarzer Niederschlag, der eine Legirung von Zink und Kupfer ist, die aber hernach bey längerer Berührung des Metallniederschlags mit der concentrirten Auflösung wieder verschwindet und einem reinen Kupferniederschlage Platz macht. Aber bey längerer Berührung dieses Niederschlags mit der Flüssigkeit entsteht nach und nach durch Theilung einer Portion Sauerstoff zwischen ihm und dem aufgelösten Zinkoxyde ein schwarzgraues Zinkoxyd mit etwas Säure. Ferner fand ich, daß, wenn auch gleich anfänglich sich aus der Auflösung (sey es, daß diese durch hinreichende Concentration oder durch Beymischung einer hinreichenden Portion freyer Säure dazu geschickt gemacht worden) reiner Kupferniederschlag erzeugte, dennoch zuletzt immer, wenn der grössere Theil Kupfer ausgeschieden worden, durch das gereinigte aufs Neue hineingetauchte Zink eine Zinkkupferlegirung gebildet werden konnte, selbst bey etwas freyer Säure, und daß sich bey dem jedesmaligen Hineintauchen des Zinks in die Kupferauflösung mehr oder weniger häufige Gasblasen entwickelten.

Da ich von der Kenntniß der Natur dieses Gases viel Aufklärung über die Theorie der erhaltenen Erfolge hoffte, so wollte ich zur Untersuchung desselben etwas davon aufzufangen versuchen.

16ter Versuch.

Es wurden 2 Drachmen schwefelsaures Kupfer in 8 Unzen Wasser aufgelöst und mit dieser Auflösung ein Glas so angefüllt, daß 2 hineingestellte Zinknägel, die 175 Gran wogen, sämtliche

Luft bis auf einige Bläschen ausschloßen; hierauf wurde eine S förmig gekrümmte enge Glasröhre eingekittet, und diese unter ein Glas mit frisch ausgekochtem destillirtem Wasser, welches in einer Wanne mit gleichem Wasser stand, geleitet. Schon nach wenigen Minuten bedeckten sich beyde Zinknägeln mit einer grossen Menge kleiner Gasbläschen, die unaufhörlich aufstiegen, sich oben sammelten und in grösseren Blasen in das übergestellte Glas übergiengen. Dabey bildeten sich die mehr angeführten Niederschläge, nämlich Anfangs der schwarze, der allmählig durch das Schwarzbraune ins Kupferfarbene übergieng. Die Entwicklung des Gases dauerte noch immerfort, als das Verschwinden der blaugrünen Farbe schon lange die völlige Ausscheidung des Kupfers angezeigt hatte; es dauerte überhaupt mäsig lebhaft 8 Tage lang fort und einzelne Gasbläschen entwickelten sich selbst noch nach längerer Zeit. Ich fieng davon überhaupt 12 Unzenmaasse, in 4 Antheilen, auf. Die beyden Zinknägeln fanden sich am Ende des Processes mit einer sehr lockern und löcherigen Masse bedeckt, die unten graues Zinkoxyd, in der Mitte wenig metallisches Kupfer und obenauf eine grauschwarze Masse enthielt, die offenbar durch Vertheilung des Sauerstoffs zwischen einer Portion anfänglich aufgelösten Zinkoxyds und der Metalllegirung, vielleicht auch durch die Wasserersetzung, mittelst des fein zertheilten Zinkkupfers entstanden war.

Betreffend nun die Natur der entwickelten Gasart, so konnte ich sie nach der damit vorgenommenen Untersuchung sämmtlich für nichts anders halten, als für ganz reines Wasserstoffgas (obwohl mir bey der Untersuchung nicht, wie ich wünschte, das Voltaische Eudiometer zu Gebot stand); denn sie war völlig geruchslos, brannte ruhig mit blauer Flamme, trübte weder durch das Schütteln vor dem Verbrennen, noch bey dem Verbrennen über Kalkwasser dasselbe, und löschte im Augenblick einen hineingetauchten glimmenden Wachsstock aus.

17ter Versuch.

Um eine zu einigen Untersuchungen hinreichende Menge von Kupferzinkniederschlag zu erhalten, wurden 500 Gran schwefelsaures Kupfer in 55 Unzen destillirtem Wasser aufgelöst, und mit einer polirten Zinkplatte in einer Porcellenschale in Berührung gesetzt. Es zeigte sich ziemlich schnell ein schwarzer Niederschlag, der anfangs alle Viertelstunden, gegen das Ende aber alle halbe Stunden mit einer Feder in destillirtes Wasser abgestrichen wurde; indem ich die Platte mit dem schwarzen Niederschlage nicht länger in Berührung lassen durfte, ohne daß sich auch metallisches Kupfer darauf niederschlug. Mit diesem Verfahren, während welchem sich beständige häufige Gasentwicklung zeigte, wurde so lange fortgeföhren, bis die Farbe der Auflösung fast keinen Kupfergehalt mehr zeigte. Es wurden dadurch beynahe 190 Gran ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags erhalten. So lange er beym Auswaschen in Berührung mit dem destillirten Wasser war, zeigten sich ununterbrochen Gasbläschen. Im noch feuchten, zwischen Fließpapier gepressten, Zustande nahm er immer eine metallische Politur und eine zwischen die des Messings und Tombacks fallende Farbe an. Völlig getrocknet sah er schwarzgrau, ins Blauliche fallend, aus, färbte beym Reiben eben so ab, und war sehr fein und locker anzuföhlen. Zu meiner Verwunderung nahm er jezt weit schwieriger durch das Poliren den Metallglanz an, als vor dem Trocknen; seine Farbe erschien jezt fast kupferfarben, ins Blauliche fallend, und man konnte sehen, daß durch eingemengte nicht metallische Theilchen die Metallpolitur erschwert und der Glanz matter und schmutziger wurde. Diese Erscheinung deutete auf eine theilweise Oxydation beym Trocknen, worüber, und zur Absonderung des Oxydes, der folgende Versuch angestellt wurde.

18ter Versuch.

Fünf Gran des schwarzgrauen getrockneten Niederschlags wurden mit 2 Drachmen Wasser übergossen und allmählig 10 Tropfen

Schwefelsäure hinzugetröpfelt. Nach einem Schütteln von einigen Minuten verwandelte sich die schwarze Farbe des Pulvers in eine röthlichbraune, ins Kupferfarbene ziehende, ohne daß sich dabey eine Spur von Gas entwickelte. Getrocknet erschien das Pulver etwas graulich, und nahm durch's Poliren mit einem Agatstückchen einen schönen, fast goldartigen Glanz und eine blasse Tombackfarbe an. Die abfiltrirte saure Flüssigkeit enthielt Kupfer und etwas Zinkoxyd. Hieraus ergab sich also, daß bey dem Trocknen des schwarzen Pulvers aus Zink und Kupfer, wahrscheinlich mittelst der durch den fein zertheilten Zustand möglichen Reaction der Kupferzinklegirung auf das Wasser, ein Antheil dieser Metalle sich oxydirt hatte, wozu vielleicht auch die Wärme, bey welcher ich das Trocknen bewerkstelligte, mitwirkte; was noch dadurch wahrscheinlicher wird, daß in den übrigen Versuchen, in welchen der Niederschlag durch Pressen zwischen Fließpapier und Ausbreiten an der Luft getrocknet worden war, derselbe durch Poliren sogleich den schönsten Metallglanz annahm.

Unter diesen Umständen war es zweckmäßig, das übrige schwarze Pulver auf gleiche Weise von dem Oxyde zu befreyen. Genugsam ausgewaschen und nach dem Pressen zwischen Löschpapier an der Luft ausgebreitet getrocknet, zeigte es nun durch's Poliren denselben Glanz und Farbe, wie die Probe, und betrug 70 Gran. Um es völlig wasserfrey zu machen, wurde es in einem Glase mit enger Mündung schnell durchgeglüht, wobey sich ein grünliches Flämmchen auf der Oberfläche zeigte, und nach dem Erkalten das Pulver fast 1 Linie oxydirt erschien, indem es violettbraun angelauten war. Es betrug jezt noch 64 Gran. Ich suchte nun durch eine Analyse die noch vorhandenen Verhältnismengen des Zinks und Kupfers in dieser Legirung auszumitteln.

19ter Versuch.

Die 64 Gran unsers Pulvers wurden durch's Sieden mit $3\frac{1}{2}$ Drachmen Schwefelsäure und 3 Drachmen Wasser aufgelöst, die
Auf-

Auflösung bis zu etwas Säureüberschuß mit Natrum neutralisirt und nun eine polirte Eisenstange damit in Berührung gesetzt. Es zeigte sich sogleich ein Kupferniederschlag, der 48 Stunden lang bis zur Entfärbung der Flüssigkeit immer zunahm und nach gehörigem Abwaschen und Trocknen 52 Gran betrug; folglich waren damit 12 Gran oder fast $\frac{1}{2}$ tel Zink verbunden, in einem Verhältnisse, wie man es bey dem Manheimer-Gold annimmt, nämlich 4:1.

So weit die Mittheilung der von mir über diesen Gegenstand angestellten Versuche. Hoffentlich werden sie hinreichend gefunden werden, um jeden Zweifel über die Wahrheit der erzählten Erscheinungen und der Bedingungen, von welchen sie abhängig sind, zu heben. Wir wollen beyde zur Uebersicht zusammenstellen und daraus eine Theorie für erstere herzuleiten versuchen.

S c h l u s s u n d U e b e r s i c h t.

- 1) Die vorzüglichsten Thatsachen, die uns die erzählten Versuche bemerken ließen, waren folgende:
 - a) Das Zink ist vermögend, aus einer Auflösung des schwefelsauren Kupfers Kupfer oder Kupferzinklegirung niederzuschlagen, je nachdem zu einem oder dem andern die nöthigen Bedingungen vorhanden sind.
 - b) Reines polirtes Eisen bewirkt in einer Auflösung des schwefelsauren Kupfers, aus welcher Zink, wenigstens Kupferzink fällt, nicht eine Spur von Kupferniederschlag, wenn nicht etwas freye Säure darinn zugegen ist.
 - c) Das Zink kann aus einer und eben derselben Auflösung des schwefelsauren Kupfers, zu verschiedenen Zeiten, Kupfer und Kupferzinklegirung fallen.
 - d) Das Zink vermag aus einer Auflösung des reinen schwefelsauren Kupfers reines Wasserstoffgas zu entwickeln.

e)

- e) Das Kupferzink wird, wenn es mit der Flüssigkeit und Zinkstange in Berührung bleibt, bisweilen zerlegt und das Zink nach und nach ausgeschieden, wie ich dieses, ausser im 11ten Versuche, noch öfter zu beobachten Gelegenheit hatte, und wie es auch aus dem schnellen Verschwinden des selbst in der concentrirtesten Auflösung des schwefelsauren Kupfers im Anfange entstehenden schwarzen Niederschlags hervorgeht.
- 2) Die Bedingungen, unter welchen diese Erscheinungen und That- sachen Statt fanden, waren folgende:
- a) Das Zink schlägt Kupfer aus einer Auflösung des schwefel- sauren Kupfers nieder, wenn die Auflösung entweder sehr concen- trirt ist, oder bey geringerer Concentration einen gehörigen An- theil freyer Säure enthält; Kupferzinklegirung aber wird durch das Zink gefällt, wenn die Auflösung des Kupfervitriols, ohne freye Säure, den gehörigen Grad der Verdünnung hat. Die momen- tane Entstehung der Legirung auch in concentrirten Auflösun- gen, wenn nicht zuviel freye Säure vorhanden ist, habe ich vorhin schon angeführt.
- b) Die Bedingung, unter welcher das Eisen aus der Auflösung des schwefelsauren Kupfers einen Kupferniederschlag bewirkt, ist die Gegenwart von etwas freyer Säure.
- c) Die Fällung von Kupfer oder von Kupferzink, und umgekehrt, aus einer und ebenderselben Auflösung des schwefelsauren Kupfers ist dadurch bedingt, daß entweder durch eine Zeitlang fortgesetzte Ausscheidung von Kupfer eine concentrirte Auflösung an Kupfer weit ärmer geworden, und die bey a) zur Fällung des Kupfer- zinks geforderte Bedingung vorhanden ist; und umgekehrt, daß das aus einer verdünnten Auflösung gefällte Kupferzink noch länger mit derselben Kupferauflösung in Berührung bleibe, wo sich dann Kupferniederschlag zeigt, der den vorigen schwarzen Niederschlag mehr oder weniger stark, nach der Dauer der Be- rührung, bedeckt.
- d)

- d) Die Entwicklung des Wasserstoffgases durch das Zink aus einer Auflösung des schwefelsauren Kupfers scheint von keiner besondern Bedingung abzuhängen; wenigstens erfolgte sie immer, die Auflösung mochte mehr oder weniger verdünnt seyn, und auch die Verschiedenheit der Temperatur bewirkte keinen bemerkbaren Unterschied in der Stärke der Entwicklung.
- e) Die Zerlegung des Kupferzinks, welche bisweilen Statt findet, wenn es noch länger mit der Flüssigkeit und dem übrig gebliebenen Zink in Berührung bleibt, scheint durch eben diese Berührung bedingt zu seyn; denn ich habe nicht bemerken können, daß durch bloßes Zusammenseyn mit der Auflösung des schwefelsauren Kupfers von derselben Concentration das Zink ausgezogen worden wäre, wenigstens nicht in derselben Zeit.
- 3) Nach dieser Uebersicht der Erscheinungen und ihrer Bedingungen nun ist der Hauptgegenstand der erzählten Versuche, die Kupferzinkbildung, immer abhängig 1) von der gehörigen Verdünnung der Auflösung des schwefelsauren Kupfers; 2) von der gehörigen Dauer der Berührung des Zinks mit letzterer und 3) von der Abwesenheit der freyen Schwefelsäure. Gegentheils aber läßt eine zu concentrirte oder zu saure Auflösung beym Hineintauchen des Zinks, wenn auch im ersten Moment ein Anflug von Kupferzink entstand, nur Kupfer fallen, und beym längern Berühren des Zinks mit der Auflösung wird das Kupferzink mit Kupferniederschlag bedeckt, auch wohl gar selbst, wenigst zum Theil, seines Zinks beraubt. In allen diesen verschiedenen Fällen aber wird immer das reinste Wasserstoffgas entwickelt.

Es fragt sich nun: was der eigentliche Grund dieser Erscheinungen sey? oder wie die gefundenen Bedingungen zur Herbeyführung derselben beytragen? Vielleicht gelingt es uns, dieses durch genauere Zergliederung der Bedingungen selbst zu finden. Wie schon mehr erwähnt, sehen wir die Kupferzinklegirung entstehen beym jedesmaligen Hineintauchen des Zinks

in jede säurefreye Auflösung des schwefelsauern Kupfers: doch nur in einer gehörig verdünnten ist die Entstehung und das Entstandene von einiger Dauer; denn in einer concentrirten ist beydes nur momentan. Wir sehen ferner, daß bey längerer Berührung des Zinks und des dadurch bewirkten Niederschlags von Kupferzink mit derselben Auflösung, woraus letzteres gefällt wurde, nicht nur allmählig Kupfer gefällt, sondern auch das Kupferzink selbst mehr oder weniger seines Zinks beraubt und als letzteres dargestellt werde. Offenbar sind hier, bey scheinbar einerley Umständen, verschiedene Ursachen thätig. Denn anders zeigt sich der Erfolg im Anfang der Berührung des Zinks mit einer und ebenderselben Auflösung, anders späterhin. Da nun durch äußere Umstände keine Veränderung in der Auflösung herbeygeführt wird, vielmehr vom Anfang bis zum Ende durch einen frisch eingetauchten Zinkstab in einer dazu schicklichen Auflösung Kupferzink entsteht, so müssen wir schliessen, daß während der Eintauchung des Zinks im Innern Veränderungen bewirkt werden, die auch eine andere Thätigkeit herbeyzuführen vermögen, als sich Anfangs zeigte. Es entsteht nun weiter die Frage, welche diese Veränderungen seyen? Diese dürfte nach unsern gewöhnlichen Vorstellungen von der chemischen Verwandtschaft schwerlich zu beantworten seyn, zu Folge welchen man wohl noch einsehen kann, daß das Zink dem aufgelösten Kupferoxyde bey der Berührung den Sauerstoff entziehe und das Kupfer metallisch abgeschieden werde, aber nicht wie im vorliegenden Falle sich das metallische Zink mit letztern vereinigen könne. Nehmen wir aber das electriche Fluidum bey der Erklärung mit zu Hülfe, so läßt sich leichter, obwohl nicht ganz ohne Schwierigkeiten, eine Antwort auf jene Frage finden. Im Augenblicke der Berührung nämlich zieht ein Theil Zink den Sauerstoff eines Theils Kupferoxyd der bedingtermassen beschaffenen Auflösung des schwefelsauren Kupfers an. Letzteres wird dadurch metallisch gefällt und das oxydirte Zink aufgelöst, gleich-

sogleichzeitig wird nun durch die desoxydirende Wirkung des electrischen Stroms an dem Orte der Kupferniederschlagung das desoxydirte Zink wieder desoxydirt und durch die gegenseitige Verwandtschaft mit dem Kupfer zur Zinklegirung verbunden. Nach hinlänglich gebildetem Kupferzink wird nun die oberrwähnte Veränderung im Innern herbeygeführt, welche eine neue Thätigkeit begründet, verschieden von derjenigen, welche den angeführten Erfolg Anfangs bewirkte. Es entsteht nämlich eine electrische Kette aus 2 festen und einem flüssigen Leiter, nämlich aus dem Zink, dem Kupferzink und der schwefelsauren Kupferauflösung, und als natürliche Folge dieser eine andere Strömung der electrischen Flüssigkeit, welches unter den obwaltenden Umständen nicht nur die Fortführung des Zinks aus der schon bestehenden Legirung bewirkt, sondern auch die reinere Abscheidung des Kupfers vom Zink, wahrscheinlich durch die nun Statt findende beschleunigte Oxydation des Zinks, um so mehr befördert, als das Kupfer an den Stellen, wo es gefällt wird, nun nicht mehr in unmittelbarer Berührung mit dem Zink ist. Was hier im Fortgange der Arbeit auf die angeführte Art Statt findet — Verhinderung der ferneren Bildung vom Kupferzink — das wird höchst wahrscheinlich bey der Eintauchung des Zinks in eine concentrirte Kupferauflösung durch ein hierbey Statt findendes anderes Verhältnifs in der electrischen Strömung bewirkt, wodurch schnelle Desoxydation des Kupfers und schnelle Oxydation und Auflösung des Zinks befördert wird. Auf gleiche Weise kann nun auch eine Auflösung des schwefelsauren Kupfers durch gegenwärtige freye Säure eine veränderte Thätigkeit des electrischen Stromes erhalten, wodurch die Vereinigung des Kupfers und Zinks verhindert wird, wobey aber zugleich die stärkere Anziehung des Zinkoxyds durch die Säure den Erfolg anders bestimmen und die Mitfällung des metallischen Zinks im Anfang des Eintauchens des Zinks verhindern kann.

Betreffend die Erklärung der bey diesen Erfolgen Statt findenden Wasserstoffgasbildung, so habe ich schon oben angeführt, daß solche auf einer electricischen Wirksamkeit beruhen dürfte, und nach reiflicher Ueberlegung aller Erscheinungen finde ich mich auch hier veranlaßt, sie vorzüglich als von der Wirkung der desoxydirenden Kraft des electricischen Stroms auf das Wasser verursacht anzusehen. Uebrigens wird es aus allen Umständen klar, daß die in dieser Abhandlung angeführten Erscheinungen wenigstens größtentheils die Wirkung der Electricität sind, und dieses gewinnt noch mehr Wahrscheinlichkeit dadurch, daß die Fällung des Kupfers durch Eisen aus einer und eben derselben Auflösung des schwefelsauren Kupfers, woraus Zink zuerst Kupferzink und später Kupfer fällt, nur dann erst möglich wird, wenn die Flüssigkeit eine schickliche Menge freye Schwefelsäure enthält; welches bey der großen Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff um so auffallender ist. Ueberhaupt scheint die Theorie der metallischen Niederschläge erst ihre völlige Deutlichkeit und Klarheit von der Anwendung der Electricitätslehre auf die Chemie erwarten zu sollen. Die bekannten Versuche mehrerer Scheidekünstler, unter andern von Ritter, Sylvester und mir über diesen Gegenstand lassen hierüber fast keinen Zweifel mehr übrig. Schliesslich geht aus allem diesem hier Mitgetheiltem nun noch für die Praxis hervor, daß man, wenn man die Absonderung des Kupfers aus einer Flüssigkeit durch Zink genau zu bewirken, und ihre Verhältnismengen zu bestimmen wünscht, die Flüssigkeit nicht zu sehr verdünnen und die nöthige Portion freye Schwefelsäure hinzumischen müsse.