

Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur.

Von
W. SPRING.

Dafs die Chloride der schweren Metalle¹ in der Wärme durch Wasserstoff reduziert werden, ist eine längst bekannte Thatsache. Schon im Jahre 1844 empfiehlt PÉLIGOT² die Reduktion jener Verbindungen zur Darstellung reiner Metalle, da man, wie DUMAS³ bemerkt, die Chloride, ihrer Krystallisationsfähigkeit halber, reiner erhalten kann, als die Oxyde, die gewöhnlich durch Fällung dargestellt werden und infolgedessen viele Verunreinigungen einschließen. Auch lassen sich, nach BERZELIUS,⁴ manche Chloride leichter als die entsprechenden Oxyde reduzieren. PÉLIGOT macht auch in einer Notiz die Bemerkung, dafs die durch Reduktion der Chloride von Eisen, Nickel und Kobalt erhaltenen Metalle sich im krystallinischen Zustande befinden. Dennoch ist, meiner Ansicht nach, die Aufmerksamkeit nicht genügend auf ein interessantes Faktum gelenkt worden, nämlich dafs die Reduktion der flüchtigen Chloride von derjenigen der Oxyde insofern verschieden ist, dafs die Natur der reduzierten Metalle eine andere ist, was ja für das Studium der physikalischen Eigenschaften der Metalle und zur Erläuterung des betreffenden Reduktionsprozesses nicht ohne Interesse sein mufs. Jenes etwas eingehender zu betrachten, ist die Absicht folgender Zeilen.

Inwiefern ist die Reduktion der Chloride von der der Oxyde verschieden? Bei der Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff erhält man, wenn die Temperatur die des Schmelzpunktes des Metalles nicht erreicht hat, das Kupfer als feines Pulver von lockerer Beschaffenheit und niemals als dichte glänzende Masse, wie man es durch Schmelzen darstellen kann. Ganz anders verhält es sich bei

¹ Und auch die der leichten Metalle. Ich habe selbst, wie man sich vielleicht erinnern wird, durch Einwirkung von Wasserstoff in der Rotglut auf ein im Platinschiffchen geschmolzenes Kaliumchlorid eine Legierung von Kalium und Platin dargestellt. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 324 (1885).

² *Compt. rend.* 19, 670.

³ " " " 671.

⁴ BERZELIUS *Jahresber.* (1844) 136.

der Reduktion des Kupferchlorids, wenn man Sorge trägt, dafs das Wasserstoffgas im geringen Überschufs über das in einem schwer-schmelzbaren Rohre vorhandene und durch Wärme sich im Verflüchtigungszustande befindende Salz geleitet wird. Unter diesen Umständen lagert sich das Kupfer an die Wände des Rohres, da, wo die Reduktion stattfindet, und auch etwas weiter als reiner Metallspiegel an. Wird die Reduktion längere Zeit durchgeführt, so ist der metallische Ansatz so dicht und fest, dafs man ihn aus dem Glasrohr, in Form eines wirklichen Kupferrohres von grosser Widerstandsfähigkeit herausziehen kann. Ich habe auf diese Weise Kupferbleche, die über 120 g wogen, erhalten.

Sehr lehrreich ist die mikroskopische Untersuchung des metallischen Ansatzes. Zu diesem Zweck darf selbstverständlich jener Ansatz kein dicker sein. Die Reduktion wird unterbrochen, sobald sich eine dünne Schicht an den Wänden des Rohres abgesetzt hat. Man erkennt sehr leicht unter dem Mikroskop, dafs jene Schicht aus würfelförmigen, oder oktaedrischen, in der Richtung ihrer krystallographischen Axe zusammenhängenden Krystallen besteht, so dafs man das Metall, wenn die Schicht nicht allzudicht ist, für durchsichtig halten könnte.

In einer dieser dünnen Schichten bildeten die Krystalle feine symmetrische, geordnete Linien, so dafs das Ganze das haarförmige Gefüge wie mehrere gediegene Metalle besafs.

Sobald die Kupferschicht etwas dichter ist, bekommt sie an der Seite, die während der Reduktion nicht mit dem Glase in Berührung war, ein mattes Aussehen; man erkennt leicht, dafs der Mangel an Glanz an solchen Stellen durch die Anhäufung der Krystalle verursacht wird. Wird die Reduktion bei bestimmter Temperatur durchgeführt, so dafs die Menge des verflüchtigten Chlorids nur eine geringe war, so erhielt ich einen Ansatz von haarförmigem Kupfer, der dem haarförmigen Metalle von Cornomxilles sehr ähnlich war. Diese Kupferhaare haben einen polygonalen Schnitt, und man erkennt unter dem Mikroskop, dafs sie aus Krystallen, in der Richtung derselben Axe aneinander gelagert, bestehen.

Diese Thatsachen haben wohl für den Mineralogen gewisses Interesse, denn die Bildung von gediegenem Kupfer könnte einem ähnlichen Prozess wie der oben beschriebene ihren Ursprung verdanken.

Die Chloride anderer schwerer Metalle verhalten sich wie das Kupferchlorid. Eisenchlorid und Chlorür geben gute Resultate,

nur ist die Reduktion schwerer durchzuführen. Ich erhielt eiserne Kugeln, indem ich die Reduktion in einem aus schwerschmelzbarem Glase bestehenden Kugelrohr ausführte, das Rohr zerbrach und den Inhalt vollständig herausbrachte. Auch in diesem Falle setzt sich das Metall als feine krystallinische Schicht an die Wände des Rohres, die allmählich durch Anlagern von neuen Schichten dichter wird.

Um mich von der Reinheit des Eisens zu überzeugen, habe ich dasselbe in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Es bildet sich nur Eisenoxyd und keine Spur Wasser, was natürlich das Entstehen einer Wasserstoff- oder hydrochloren Verbindung ausschließt.

Die Chloride anderer schwerer Metalle, des Kobalts, Nickels, Chroms, Urans, Wolframs und des Silbers wurden ebenfalls der Reduktion im Wasserstoffstrom unterworfen. Es ergaben sich folgende Resultate.

Das Chlorsilber, welches bei einer niedrigeren Temperatur, als die, bei welcher es sich verflüchtigt, reduziert wurde, lieferte keinen Metallspiegel, sondern eine krystallinische aufgeblasene Masse, deren Höhlungen auf der inneren Fläche mit gut ausgebildeten Krystallen besetzt war. Das Ganze hatte den Anschein, als ob das Chlorsilber verflüchtigt war, aber die Dämpfe nicht vom Platze getragen wurden. Die Reduktion der Kobalt- und Nickelchlorüre verläuft in ähnlicher Weise, wie die des Eisenchlorides. Da die Salze verflüchtigt waren, lagerte sich an das Glas eine glänzende, leicht abnehmbare krystallinische Metallschicht. War das Salz nicht verflüchtigt, so erhielt man die reduzierten Metalle nur als Pulver, aber dennoch krystallinisch.

Bei den Chloriden der anderen Elemente verläuft die Reduktion nicht so schön, insofern man das Metall aus dem Rohr nicht zusammenhängend herausnehmen kann. Es bildet sich aber auch hier ein metallischer Spiegel, was schon WÖHLER¹ für das Wolfram und das Molybdän, BERZELIUS² und FREMY³ für das Chrom beobachtet haben.

Ich gehe nun zur Hauptfrage dieser Notiz über: Wie läßt sich die Bildung der festen krystallinischen Metallschichten am besten erklären?

¹ *Ann. d. Chem.* 95, 255.

² *BERZELIUS Jahresber.* (1844) 136.

³ *Compt. rend.* 44, 633.

Aus den Versuchen geht hervor, daß jene krystallinischen Schichten sich nur da bilden, wo die Chloride der Metalle in Dampfform übergeführt waren, was, meiner Ansicht nach, zu dem Schlusse führt, daß die krystallinischen Anlagerungen deshalb entstehen, weil die Metalle selbst, nachdem der Wasserstoff das Chlor des Chlorids vertrieben hat, sich einige Zeit in Dampfform befinden.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf die Oxyde, welche ja aus einer festen und nicht dampfförmigen Masse bestehen, findet die Reduktion so statt, daß die gebildeten Metallpartikelchen am Orte ihrer Reduktion verbleiben und sich nicht zu einer festen Schicht aneinander lagern.

Nun sind aber die Metalle bei einer viel höheren Temperatur flüchtig als diejenige, welche zur Reduktion der Chloride notwendig ist; man muß also voraussetzen, daß die Metalle sich in einem besondern Zustande befinden, ebenso wie man es bei den Lösungen von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd in ihren resp. Chloriden annehmen muß. Entfernt man die Chloride des Eisens und Aluminiums durch Dialyse, so verbleiben die Oxyde in demselben Zustande, und man hat es mit kolloidalen Lösungen zu thun.

Ebenso behält das aus dampfförmigem Eisenchlorid durch Wasserstoff reduzierte Metall, einige Zeit die Dampfform, und man hat es also mit einem, im Vergleich mit dem eigentlichen Dampf, „allotropischen (?)“ Zustande zu thun. Das Metall wäre dann in atomistischem und nicht molekularem Zustande, wie dieses ja bei den freien Ionen in den Lösungen der Fall ist.

Durch die Kondensation der metallischen Dämpfe entstehen Krystalle, die man als ein wirkliches Sublimationsprodukt betrachten kann, da sie sich bei einer Temperatur tief unter derjenigen des Schmelzpunktes bilden.

Vor einigen Monaten veröffentlichte Herr SCHÜTZENBERGER in den *Compt. rend.* 113, 15 eine kurze Abhandlung über die Verflüchtigung des Nickels unter dem Einflusse des Chlorwasserstoffes und schreibt jene Thatsache der Bildung eines Nickelhydrochlorids zu (NiHCl). Es ist möglich, daß auch solche Verbindungen für das Eisen, Kupfer etc. bestehen und dieselben auch bei der Reduktion der Chloride anwesend sein können. Sie bringen aber ebensowenig eine Erklärung für die Bildung der krystallinischen Metallschichten bei der vollständigen Reduktion der Chloride, als für die Flüchtigkeit der Chloride selbst.

Zwischen dem Moment, in welchem das Nickelhydrochlorür sich in Ni und HCl zerlegt, und demjenigen, in dem das Nickel krystallinisch wird, muß sich das Metall vorübergehend in Dampfform befinden, denn die Metallschicht setzt sich nur an die Wandfläche des Rohres ab. Auch bildet sich kein metallischer Niederschlag, wie es der Fall sein würde, wenn das Metall sich nicht eine kurze Zeit im Dampfzustande bewegen würde.

Ich erlaube mir noch einen Versuch zu erwähnen, der für die Möglichkeit des Gas- und auch des flüssigen Zustandes der Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkte der Metalle liegenden Temperatur spricht, und den Herr COLON¹ auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat:

Silber, Platin und Goldblättchen wurden in zugeschmolzenen Röhren mit einer konzentrierten Chlorwasserstofflösung auf 150° erhitzt. Die Metalle wurden aufgelöst und die betreffenden Chloride durch den aus den Metallen selbst und HCl entstehenden Wasserstoff reduziert; sie verwandelten sich in mikroskopische Krystalle, die sich an den Wänden der Röhren anlagerten. Man darf wohl annehmen, daß bei diesem Versuche selbst das Platin sich während einiger Zeit im flüssigen Zustande befindet, um alsdann in die krystallinische Form überzugehen.

Jene Betrachtungen, sowie der Gebrauch, den man von den oben beschriebenen Metallplatten zum Studium der physikalischen Eigenschaften der Metalle machen kann, haben mich bestimmt, vorstehende Zeilen, obschon manches darin bekannt ist, zu veröffentlichen.

Schließlich spreche ich Herrn OLIVIER für die Ausführung genannter Versuche meinen besten Dank aus.

Lüttich, chemisches Institut, im Januar 1892.

¹ *Ann. soc. geolog. Belg.* 17, 80 (1890).