

# Über die Geschwindigkeit der Einwirkung des bleihaltigen Zinks auf einige Säuren bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen.

Von

W. Spring und Edm. van Aubel.<sup>1)</sup>

(Mit 4 Holzschnitten.)

Schon vor längerer Zeit hat A. de la Rive gezeigt,<sup>2)</sup> dass die Geschwindigkeit der Auflösung des Zinks in Schwefelsäure von verschiedener Konzentration in weitestem Masse mit dem Grade der Reinheit des Metalls veränderlich ist.

Nach diesem Forscher beruht die bestimmende Ursache des chemischen Vorganges nicht in der relativen Verwandtschaft des Zinks zu den Elementen der Säure, sondern in einer wahren Elektrolyse, welcher die saure Flüssigkeit durch die Elektrizität unterliegt, die durch die Berührung des Zinks mit den fremden Stoffen, welche es fast immer enthält, hervorgerufen wird.

Nach Barbot<sup>3)</sup> rühren die Unterschiede der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Schwefelsäure nicht ausschliesslich von der Unreinheit des Metalls her. Diese Beobachtung wird durch die Untersuchungen von Mahier<sup>4)</sup> und Begemann<sup>5)</sup> bestätigt.

Neuerdings hat Kajander<sup>6)</sup> sich die Aufgabe gestellt, die Veränderlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des Magnesiums mit Säuren nach Massgabe ihrer Natur und der äusseren Umstände zu bestimmen.

Hält man die Untersuchungen von Kajander mit den Arbeiten zusammen, welche er mit Boguski<sup>7)</sup> über die Lösungsgeschwindigkeit des Marmors in den Säuren ausgeführt hat, und welche durch einen von uns neuerdings bestätigt und vervollständigt worden sind, so sieht man, dass unsere Kenntnisse über die Ursache der Veränderlichkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Zinks noch unsicher und häufig widersprechend sind.

<sup>1)</sup> Auszug aus einer demnächst in den Ann. de chim. et de phys. erscheinenden Arbeit. Nach dem Manuskript übersetzt von W. O. <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. 43, 425. 1830. <sup>3)</sup> Percy u. Knapp, Metallurgie 1, 486. <sup>4)</sup> Berzelius Jahresber. 24, 132. 1843. <sup>5)</sup> Percy u. Knapp, l. c. <sup>6)</sup> Berl. Ber. 14, 2050 und 2676. 1881 (Ausz.). <sup>7)</sup> Berl. Ber. 9, 1442; 1599; 1646; ib. 10, 34.

Auch ist es erforderlich, diese Untersuchungen auf eine genügende Anzahl von Metallen auszudehnen, um die Faktoren genau bezeichnen zu können, welche von der chemischen Natur der Stoffe unabhängig sind, und welche daher unmittelbar in eine rationelle Formel eingehen können.

Wenn die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf das Zink von der Elektrolyse der Säure bestimmt wird, so liegt es nahe zu denken, dass die Lösung des Metalls, d. h. die Bildung des Zinksulfats die vorgängige Bildung eines Zinkoxyds bedingt, welches weiterhin auf die Säure einwirkt, um sie zu neutralisieren. Es würde mit anderen Worten das Zinkmetall, wie wir es im freien Zustande kennen, sich in einem allotropischen Zustande befinden, der sich jeder anderen Wirkung, als einer Oxydation oder einem ähnlichen Vorgange widersetzt. Das Zink müsste einen vorgängigen depolymerisierenden Einfluss erfahren, um wieder von neuem sich im chemischen Wirkungskreise befinden zu können.<sup>1)</sup> Verhält es sich wirklich so, so müsste die Bildung eines Salzes durch Auflösung des Zinks in einer Säure auf eine Weise hervorgerufen werden können, die verschieden ist von der unmittelbaren Bildung des Salzes, in dem Sinne, als hier weniger die Verwandtschaft des Metalls zum Halogen (oder den entsprechenden Gruppen wie  $SO^4$  etc.) in Betracht kommt, als die vorgängige Depolymerisierung des Metalls, welches in den Bestand der Säuren (oder möglicherweise ihres Lösungswassers) eintritt.

Wir haben die experimentelle Bewährung dieser Schlüsse unternommen und teilen hier die Ergebnisse mit, die wir mit Zink und den vier Säuren Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationsgraden erhalten haben.

Wir bemerken von vornherein, dass die Ergebnisse unserer Untersuchungen nur zum Teil die Schlüsse von de la Rive bestätigen. Wir haben zwei sehr verschiedene Perioden der Erscheinung unterscheiden können. Die erste, welche das in Gang setzen des Vorganges umfasst (wir nennen sie die der Induktion), hängt mit den elektrischen Zuständen des Systems zusammen. Die zweite Periode, mit welcher der chemische Vorgang abschliesst, ist von diesen Zuständen unabhängig und zeigt einfache Erscheinungen, welche denen ähnlich sind, die Kajander und der eine von uns bei der Auflösung des Marmors in einigen Säuren beobachtet hat.

<sup>1)</sup> Es würde etwas ähnliches vorgehen, wie das, was man am Kohlenstoff beobachtet. Vgl. Bemerkungen über die allotropen Zustände der Kohle von W. Spring, Bull. de l'Ac. de Belgique (3) 5, 501.

### I. Beschreibung der benutzten Methode.

Das Verfahren ist im Prinzip dasselbe, welches der eine von uns beim Studium der Lösungsgeschwindigkeit des Marmors<sup>1)</sup> angewandt hat. Wir werden mit einigen Worten daran erinnern.

Man nimmt ein Volum Säure von bekanntem Gehalt, welches gerade ausreicht, dass der durch Zink daraus entwickelte Wasserstoff unter Normaldruck und mit Rücksicht auf die Spannung des Wasserdampfes ein bestimmtes Volum  $V$  einnimmt.

Man taucht das Metall, dessen Oberfläche bekannt ist, in die Säure und fängt den sich entwickelnden Wasserstoff in einer Glocke auf, welche in aliquote Teile von  $Q$  geteilt ist. Wir nennen einen dieser Teile  $q$  und setzen  $q = \frac{Q}{20}$ .

Mittelst eines Chronographen werden nun die Zeiten  $t_1, t_2, t_3 \dots$  aufgezeichnet, welche zur Entwicklung je eines Volums  $q$  erforderlich sind; die Quotienten  $\frac{q}{t_1}, \frac{q}{t_2} \dots$  stellen dann die Geschwindigkeiten  $v_1, v_2 \dots$  des Vorganges in korrespondierenden Phasen dar.

Um bei verschiedenen Temperaturen zu arbeiten, benutzen wir Wasserbäder in gewöhnlicher Weise.

Das Verfahren ist von dem de la Rives und Kajanders wesentlich verschieden. Der erste mass die Reaktionsgeschwindigkeit nur in dem Augenblick, wo sie ihren höchsten Wert erreicht hatte. Kajander seinerseits bestimmte die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Säuren und Magnesium, indem er dieses vor und nach einer Einwirkung von bestimmter Dauer wog. Er bestimmte also auch nicht die Beschaffenheit des Vorganges während seiner ganzen Dauer.

Nach unserer Methode kann man im Gegenteil dem Vorgange Schritt für Schritt folgen, vom Augenblick an, wo die Konzentration der Säure die ursprüngliche ist, bis zur vollständigen Erschöpfung, und man kann leicht den Einfluss feststellen, welchen die Vermehrung des Salzes nach Massgabe der Auflösung des Metalls in der Säure möglicherweise ausübt.

Dieser Punkt hat seine Bedeutung, weil die elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit sich beständig ändert, indem die Menge der Säure ab- und die des Salzes zunimmt.

Man stellt schliesslich die Ergebnisse graphisch dar, indem man als Abscissen die Werte  $q$  und als Ordinaten die entsprechenden Geschwindigkeiten  $v$  einträgt.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. I, 209.

meter und eine Bodenstärke von etwa zwei Millimeter besass. Derselbe wurde mittelst Wachs derart in die Höhlung eines grossen Korks *BB* eingesetzt, dass nur seine Grundfläche frei war. Der Hohlraum des Cylinders war mittelst eines Korkes und mit Hilfe von Siegelack mit einer Kapillarröhre in Verbindung gesetzt.

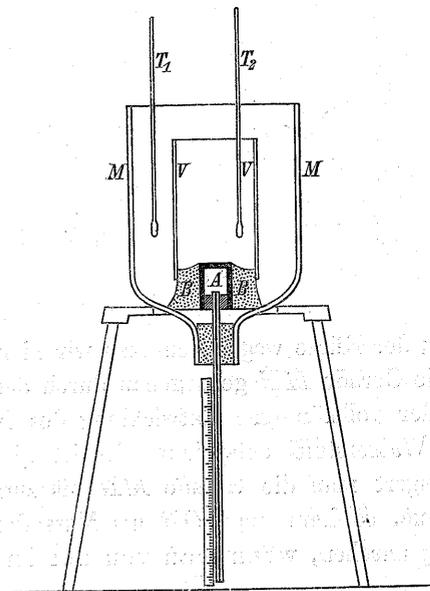


Fig. 2

Der Kork *BB* trug einen Glaszylinder *V*, welcher die Säure enthielt; die Glocke *MM* enthielt Wasser, welches bestimmt war, die Temperatur der Säure während des Vorganges nach Möglichkeit unverändert zu erhalten. Zwei verglichene Thermometer  $T_1$  und  $T_2$  gaben die Temperaturen der beiden Abteilungen an.

Mit Hilfe dieses Apparates haben wir uns überzeugt, dass während der Auflösung des Zinks in einer Säure das Metall und die Flüssigkeit sich ungleich erwärmen, und zwar um so mehr, je grösser das Volum der benutzten Säure, je beträchtlicher die Konzentration und je höher die gemeinsame Temperatur ist.

## 2. Einfluss der Masse des benutzten Zinks.

Aus den vorstehenden Thatsachen geht notwendig hervor, dass unter gleichen Verhältnissen der nutzbaren Oberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Gewicht des benutzten Metalls sich ändern muss. Der Versuch bestätigt diesen Schluss und zeigt dazu, dass die Form der metallischen Oberfläche einen merklichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

## 3. Neue Komplikation. Benutzung von Zinkkugeln.

Um diesen Verhältnissen Rechnung zu tragen und ihrem störenden Einfluss zu entgehen, musste das Studium der Einwirkung der Säuren auf das Zink auf sehr verdünnte Lösungen und hinreichend niedrige Temperaturen beschränkt werden, wobei eine metallische Oberfläche zu benutzen war, welche beständig derselben geometrischen Definition entsprach. Wir haben indessen unsere Versuche noch auf hinlänglich konzentrierte Säuren und hinlänglich hohe Temperaturen ausgedehnt, um uns zu vergewissern, ob die Änderungen der Geschwindigkeit denen der elektrischen Leitfähigkeit folgten, und um unsere Ergebnisse mit denen von Kajander am Magnesium zu vergleichen.

Hier entstand nun eine neue Schwierigkeit: das Wachs, mit welchem die Zinkzylinder zur Begrenzung der angreifbaren Oberfläche umgeben waren, schmolz infolge der Temperaturerhöhung während der Reaktion. Wir mussten deshalb auf den Gebrauch konstanter Oberflächen verzichten und beispielsweise Kugeln von Zink benutzen.

## 4. Geschwindigkeitsdiagramm für Kugeln von Zink.

Das Diagramm der Geschwindigkeit nach Ablauf der Induktionsperiode ist nicht mehr eine Gerade, sondern eine Kurve, welche man leicht berechnen kann, wenn man, wie wir gethan haben, ein Volum der Säure benutzt, welches genau zur Lösung der Kugel genügt. Man findet alsdann leicht die Gleichung

$$V = V_0 A^{-\frac{2}{3}} (A - C)^{\frac{2}{3}} \text{ oder } VA^{\frac{2}{3}} = V_0 (A - C)^{\frac{2}{3}},$$

wo  $V$  und  $V_0$  die Geschwindigkeit nach der Zeit  $t$  und zu Anfang,  $A$  die Konzentration der Säure zu Anfang und  $C$  die nach der Zeit  $t$  verbrauchte Menge bedeutet.

Wenn man nun die Geschwindigkeit  $V_0$  für die Konzentration  $A$  als bekannt annimmt, welche das Volum  $ON$  (Fig. 3) Wasserstoff liefert, so kann man  $V_0 = OR$  setzen und die Kurve  $RPSN$  durch Anwendung der obigen Gleichung konstruieren. Diese Kurve ersetzt die Gerade  $RN$ , welche dem Falle entspricht, wo die metallische Oberfläche konstant bleibt.

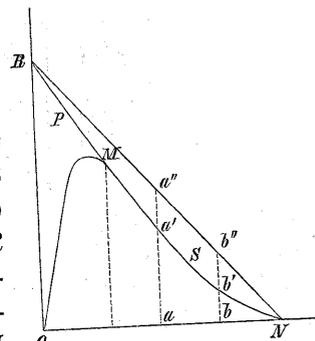


Fig. 3

Thatsächlich beobachtet man allerdings infolge der Induktion nicht

den Bogen  $RM$ , sondern den Bogen  $OM$ , indem  $OM$ , statt wie in Fig. 1 in eine Gerade überzugehen, in die Kurve  $RPSN$  übergeht. Wir werden die Kurven, welche wie  $RPSN$  berechnet und konstruiert sind, in der Folge Leitkurven nennen.

Nach diesem kann man von einem Punkt der Kurve zum korrespondierenden Punkte der Geraden durch folgende Bemerkung gelangen: da die Oberfläche zweier Kugeln sich wie die Quadrate, und ihre Volume wie die Kuben ihrer Radien verhalten, so ist

$$\frac{4}{3} \pi r_1^3 = v, \text{ gleich dem Volum der Kugel zu Anfang,}$$

$$\frac{4}{3} \pi r_n^3 = \frac{v}{n}, \text{ gleich dem Volum nach der } n^{\text{ten}} \text{ Epoche}$$

$$\text{und daher } r_n = r_1 \sqrt[3]{\frac{1}{n}}, \text{ woraus offenbar}$$

$$s_1 = s_n (\sqrt[3]{n})^2.$$

#### 5. Einwirkung des Zinks auf eine siedende Lösung von Zinkchlorür.

Berzelius hat mitgeteilt, dass das Zink auf eine siedende Lösung von Chlorzink unter Bildung von Oxychlorür und Entwicklung von Wasserstoff einwirkt. Wir haben uns daher gleich von vornherein überzeugt, dass unter unseren Versuchsbedingungen diese Thatsache nicht in Betracht kommt.

#### V. Tabellen der Versuchsergebnisse.

In einer ersten Versuchsreihe haben wir die Reaktionsgeschwindigkeit des Zinks mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure unter den angegebenen Bedingungen untersucht; der Gehalt war:

<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HJ</i>	Volum der benutzten Säure
5%	11.1%	17.5%	70 cc, 75
10%	22.2%	35.0%	35 cc, 36
15%	33.3%	52.5%	23 cc, 6

Die Gehalte waren so berechnet, dass die Lösungen in jedem der drei Fälle gleich viel Molekel der drei Säuren enthielten. Die Anfangstemperaturen waren 15°, 35° und 55°, sie standen also um gleiche Zwischenräume von 20° von einander ab.

In den folgenden Tabellen giebt die erste Spalte das Volum des entwickelten Wasserstoffs in Kubikzentimetern an, die anderen Spalten enthalten die Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. die Quotienten der zur Entwicklung von 50 ccm Wasserstoff erforderlichen Zeiten durch 50.

#### Chlorwasserstoffsäure.

	15°			35°			55°		
	5%	10%	15%	5%	10%	15%	5%	10%	15%
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0.070	0.166	0.470	0.108	0.590	1.132	0.280	1.453	2.083
100	0.114	0.324	1.111	0.205	0.960	2.500	0.510	1.923	4.545
150	0.153	0.471	1.210	0.267	1.086	2.212	0.724	1.975	5.000
200	0.180	0.568	1.210	0.300	1.100	1.940	0.810	1.794	3.846
250	0.200	0.610	1.160	0.320	1.055	1.725	0.800	1.615	3.333
300	0.205	0.610	1.062	0.318	0.960	1.518	0.734	1.464	2.857
350	0.210	0.581	0.921	0.310	0.865	1.328	0.660	1.320	2.389
400	0.205	0.520	0.783	0.298	0.760	1.132	0.587	1.175	2.000
450	0.198	0.450	0.670	0.280	0.670	1.000	0.530	1.055	1.712
500	0.185	0.375	0.565	0.260	0.582	0.872	0.470	0.943	1.428
550	0.165	0.325	0.486	0.235	0.500	1.750	0.407	0.820	1.228
600	0.142	0.275	0.412	0.205	0.432	0.642	0.351	0.690	1.041
650	0.118	0.232	0.352	0.172	0.362	0.543	0.298	0.581	0.860
700	0.100	0.195	0.291	0.140	0.300	0.449	0.241	0.475	0.714
750	0.082	0.160	0.245	0.115	0.243	0.365	0.198	0.394	0.582
800	0.063	0.128	0.192	0.095	0.200	0.300	0.158	0.310	0.469
850	0.050	0.093	0.145	0.072	0.157	0.228	0.125	0.240	0.365
900	0.032	0.068	0.102	0.056	0.120	0.180	0.095	0.185	0.275
950	0.020	0.047	0.070	0.041	0.087	0.130	0.067	0.130	0.196
1000	0.012	0.030	0.044	0.032	0.060	0.088	0.038	0.080	0.122
1050	0.008								
1100	0.002								
1145	Ende der Reaktion								

#### Bromwasserstoffsäure.

	15°			35°			55°		
	11.1%	22.2%	33.3%	11.1%	22.2%	33.3%	11.1%	22.2%	33.3%
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0.121	0.403	1.100	0.210	1.041	4.11	0.581	3.571	
100	0.277	1.100	3.333	0.540	3.125	12.50	1.560	5.62	6.248
150	0.378	1.923	4.812	0.942	4.167	9.70	2.272	6.202	
200	0.414	2.272	5.00	1.162	4.545	8.30	2.272	5.65	16.664
250	0.427	2.272	4.411	1.353	4.167	7.25	2.100	5.00	
300	0.416	2.120	3.846	1.353	3.650	6.45	1.923	4.545	9.090
350	0.390	1.923	3.333	1.165	3.200	5.55	1.762	4.15	
400	0.360	1.613	2.777	1.043	2.720	4.32	1.600	3.575	6.400
450	0.331	1.316	2.270	0.750	2.340	4.05	1.408	3.125	5.450
500	0.305	1.316	2.00	0.760	1.940	3.37	1.245	2.670	4.535
550	0.274	0.926	1.785	0.665	1.580	2.75	1.045	2.260	3.766
600	0.242	0.746	1.429	0.565	1.255	2.20	0.890	1.890	3.100
650	0.219	0.571	1.136	0.465	0.975	1.72	0.730	1.535	2.390
700	0.190	0.434	0.862	0.370	0.766	1.35	0.600	1.150	1.774
750	0.167	0.331	0.649	0.300	0.600	1.02	0.440	0.890	1.354
800	0.142	0.245	0.442	0.220	0.445	0.720	0.332	0.658	0.980
850	0.114	0.177	0.305	0.165	0.340	0.500	0.245	0.475	0.714
900	0.094	0.130	0.203	0.119	0.242	0.366	0.170	0.335	0.502
950	0.072	0.092	0.125	0.077	0.165	0.250	0.105	0.235	0.350
1000	0.045	0.062	0.076	0.045	0.100	0.155	0.075	0.155	0.235
1050									
1100									
1145	Ende								

	Jodwasserstoffsäure.								
	15°			35°			55°		
	17.5%	35.0%	52.5%	17.5%	35.0%	52.5%	17.5%	35.0%	52.5%
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0.050	0.155	0.185	0.062	0.115	0.302	0.030	0.182	2.500
100	0.090	0.265	0.615	0.118	0.215	1.355	0.063	0.357	3.333
150	0.122	0.868	1.065	0.156	0.285	2.275	0.112	0.532	4.545
200	0.145	0.454	1.185	0.185	0.345	2.500	0.162	0.675	4.166
250	0.165	0.518	1.140	0.202	0.400	2.500	0.215	0.877	3.571
300	0.172	0.534	1.050	0.212	0.450	2.160	0.260	1.020	3.090
350	0.178	0.515	0.945	0.220	0.486	1.920	0.286	1.087	2.575
400	0.170	0.470	0.830	0.222	0.500	1.612	0.305	1.111	2.185
450	0.157	0.412	0.725	0.218	0.520	1.318	0.308	1.050	1.851
500	0.142	0.355	0.615	0.210	0.500	1.090	0.305	0.965	1.562
550	0.130	0.310	0.515	0.200	0.480	0.890	0.295	0.835	1.280
600	0.114	0.265	0.420	0.185	0.440	0.720	0.275	0.706	1.090
650	0.100	0.225	0.340	0.175	0.365	0.575	0.252	0.590	0.908
700	0.087	0.192	0.275	0.155	0.305	0.454	0.224	0.495	0.742
750	0.072	0.154	0.215	0.135	0.255	0.375	0.200	0.388	0.616
800	0.058	0.122	0.175	0.108	0.205	0.310	0.165	0.324	0.491
850	0.042	0.092	0.140	0.086	0.160	0.240	0.130	0.245	0.385
900	0.027	0.066	0.100	0.064	0.116	0.185	0.095	0.192	0.294
950							0.068	0.135	0.215
1000								0.076	0.140
1050									
1100									
1145	Ende								

## VI. Besprechung der Ergebnisse.

### 1. Chlorwasserstoffsäure. Leitkurve.

Bei gleicher Temperatur scheint zwischen der Gesamtdauer der Lösung der Zinkkugeln und der Konzentration der Säure keine Beziehung zu bestehen. Das folgt unmittelbar aus den Zahlen der vorstehenden Tabellen, wie aus der Betrachtung der entsprechenden Kurven. Bei dieser Rechnungsweise fasst man indessen zwei sehr verschiedene Epochen des chemischen Vorganges zusammen: die erste, während welcher die Geschwindigkeit grösser wird, trotzdem der Gehalt der Säure abnimmt, und die zweite, während welcher die Geschwindigkeit und der Gehalt gleichermaßen abnehmen. Wir haben die erste die Epoche der Induktion genannt: sie scheint in keinem einfachen Zusammenhange mit der Konzentration zu stehen und macht daher ihren Einfluss auf das Schlussergebnis geltend.

Man kann sich graphisch dessen vergewissern, dass in jedem der untersuchten Fälle der Zweig der Kurve, welcher der zweiten Epoche entspricht, die Form hat, welche sich mit einer Kugel unter der Voraussetzung ergibt, dass die Geschwindigkeit proportional der Konzentration abnimmt.

Bestimmt man graphisch die Anfangsgeschwindigkeiten, d. h. die Geschwindigkeiten, welche stattfinden würden, wenn man der Auflösung eine konstante, der Kugeloberfläche zu Beginn der Reaktion gleiche Oberfläche von Zink unterwirft, wobei von der Induktionszeit, während welcher die Temperatur sich noch nicht ausgeglichen hat, abgesehen wird, so findet man, dass die Anfangsgeschwindigkeiten sich bei gegebener Temperatur sehr annähernd wie die Konzentrationen der Säuren verhalten.

### 2. Salzsäure. Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit.

Für diese Untersuchung stellten wir Lösungen von Salzsäure und Chlorzink her, die mehr und mehr Salz und dementsprechend zunehmend weniger Säure enthielten, indem wir von gemessenen Volumen zehnpromzentiger Säure ausgingen und darin Zink auflösten, bis das Volumen des entwickelten Wasserstoffs den verschiedenen, auf der Abscissenaxe unserer Kurven verzeichneten Punkten entsprach. Es ist klar, dass auf diese Weise am besten die Umstände wiederhergestellt wurden, welche während der chemischen Vorgänge der Auflösung des Zinks eintreten.

Aus unseren Bestimmungen folgt, dass die elektrische Leitfähigkeit, wenn sie möglicherweise einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit während der Induktionszeit besitzt, jedenfalls keinen merklichen Einfluss in der zweiten Epoche erkennen lässt.

Gegenüber den Behauptungen von de la Rive war es nützlich zu untersuchen, ob nicht die elektrische Leitfähigkeit einen Einfluss während der Induktionszeit ausübe. Dazu massen wir, wie die Reaktionsgeschwindigkeit an Zinkcylindern in 15-prozentiger Chlorwasserstoffsäure bei der konstanten Temperatur von 36° sich änderte, wenn man durch chemische Fällung auf dem Metall einen leichten Überzug von Platin, Blei, Kupfer oder Gold erzeugte.

Es schien uns, dass wenn thatsächlich die Induktion von einem elektrolytischen Vorgange abhängt, die Reaktionsgeschwindigkeit während der Induktion von einem Falle zum anderen sich nach Massgabe der elektromotorischen Kraft der benutzten Metallpaare ändern müsse.<sup>1)</sup>

Man findet, dass das Diagramm der Induktion sich vollständig verändert hat. Die Geschwindigkeit beginnt mit einem grossen Wert, darauf nimmt sie ab, geht durch ein Minimum und steigt, um in die Gerade

<sup>1)</sup> Möglicherweise findet auch eine thermoelektrische Wirkung statt; indem sich zwischen dem Metall und der sauren Flüssigkeit, oder zwischen den verschiedenen Teilen des Metalls selbst Temperaturungleichheiten ausbilden.

überzugehen, welche die Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Konzentration angiebt.

Daraus folgt klar, dass die Epoche der Induktion die ist, während welcher die Säure durch eine langsame Wirkung auf der Oberfläche des Metalls eine Anzahl galvanischer Elemente erzeugt, indem sie das Blei, welches in kleiner Menge in unserem Versuchsmaterial enthalten ist, frei legt. Dass in den letzten Versuchen die Geschwindigkeit geringer wird, und durch ein Minimum geht, rührt aller Wahrscheinlichkeit nach daher, dass der freiwerdende Wasserstoff die Teilchen des fremden Metalls abhebt und so die Zahl der wirkenden Elemente vermindert.

Die Beobachtungen von de la Rive scheinen daher bestätigt zu werden; man wird sich ohnedies erinnern, dass bei seiner Versuchsmethode die Messungen sich nicht über die Epoche der Induktion hinaus erstrecken. Indessen ist die Frage nicht so einfach, wie sie scheint.

Die Reaktionsgeschwindigkeit müsste in der That ihren grössten Wert mit dem Metall haben, welches bei der Berührung mit Zink die grösste elektromotorische Kraft entfaltet, und von einem zum anderen in der Ordnung der Spannungsreihe abnehmen, doch dies findet nicht statt. Das Blei giebt zu Anfang die grösste Geschwindigkeit, darauf folgen Platin, Gold und Kupfer. Bestimmt man andererseits für jeden der vier Fälle die „Anfangsgeschwindigkeit“, so sieht man, dass die vorige Reihenfolge nicht erhalten bleibt. Platin geht voran, darauf folgen Gold, Blei und Kupfer, während doch das Blei sich am Ende der Reihe befinden müsste.

Wir müssen daher unabhängig von jeder anderen möglichen Hypothese annehmen, dass der Vorgang der Lösung eines Metalls in einer Säure nicht ausschliesslich die Folge einer elektrolytischen Wirkung ist, obwohl diese eine bedeutsame Rolle bei der Erscheinung spielt.

### 3. Einfluss der inneren Reibung der Flüssigkeit.

Wir haben diese Frage nicht besonders studiert, sondern gedenken später auf sie zurückzukommen. Wir bemerken nur gegenwärtig, dass die Ergebnisse von Kajander<sup>1)</sup> zeigen, dass wenn die innere Reibung der fortlaufend entstehenden Lösungen von Chlorzink als Faktor in die Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, ihre Wirkung nicht anders merklich wird, als wenn durch einen besonderen Zusatz die Menge des Salzes, welches sich während der Reaktion bildet, vermehrt wird.

<sup>1)</sup> l. c. p. 2055.

### 4. Einfluss der Temperatur.

Man kann diesen Einfluss leicht kennen lernen, wenn man für jede Konzentration der Säure die Kurven aus den Temperaturen als Abscissen und den Anfangsgeschwindigkeiten als Ordinaten konstruiert (Fig. 4). Man erhält auf diese Weise drei Kurven, welche wahrscheinlich asymptotisch zur Temperaturaxe verlaufen.

Sie zeigen das bemerkenswerte, dass sie in einen gemeinsamen Punkt zu konvergieren scheinen, welcher  $60^{\circ}$  und  $70^{\circ}$  unter dem Nullpunkt des Thermometers belegen ist, so dass wenigstens praktisch eine Temperatur existiert, bei welcher die Wechselwirkung zwischen Zink und Salzsäure Null ist, welche Konzentration diese auch besitze. Ist es verwegen, daran zu erinnern, dass that-

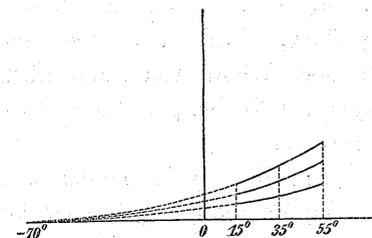


Fig. 4

sächlich das Zink sich in durch Kälte verflüssigtem Chlorwasserstoff nicht auflöst, und dass der Verflüssigungspunkt desselben von  $-70^{\circ}$  nicht weit entfernt ist?

Man sieht übrigens, dass der Einfluss der Temperatur ausgesprochener ist für eine Säure von höherer Konzentration. Die Erscheinungen am Zink haben daher nicht die Einfachheit, welche der Marmor unter ähnlichen Umständen erkennen lässt.

### 5. Chlorwasserstoffsäure von hoher Konzentration.

Nach F. Kohlrausch besitzt die wässrige Lösung der Chlorwasserstoffsäure ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit bei einem Gehalt von 21%. Es war infolge der Arbeiten von Kajander und de la Rive interessant, nachzusehen, ob eine Säure von diesem Konzentrationsgrade auch das Zink schneller löst, als jede andere.

Die Messungen der entwickelten Gasvolumen haben uns gezeigt, dass eine Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit in merklichem Grade nicht besteht.

### 6. Bromwasserstoffsäure.

Diese Säure liefert sehr sonderbare Ergebnisse. Man bemerkt zunächst eine bedeutend viel grössere Reaktionsgeschwindigkeit, als bei der Salzsäure; sodann zeigt sich eine Proportionalität derselben mit der Konzentration erst bei relativ geringen Konzentrationen.

Aus unseren Untersuchungen folgt, dass bei der Bromwasserstoffsäure die Reaktion viel leichter als bei der Chlorwasserstoffsäure eintritt; in der Folge wirkt die entwickelte Wärme ihrerseits beschleunigend, so dass der Vorgang lawinenartig verläuft.

Durch einen besonderen Versuch haben wir die Richtigkeit dieser Anschauung bestätigt.

Wir verfahren so, dass wir die Temperatur des Metalls so konstant als möglich erhielten. Zu diesem Zweck wurde ein Zinkcylinder so vorgerichtet, wie zu den Versuchen mit konstanter Oberfläche, so dass er nur noch Wände von 1 mm Stärke besass. In das Innere liess man einen gegen den Boden gerichteten Strahl kalten Wassers von konstanter Temperatur eintreten.

Auf diese Weise fanden wir, dass bei der Bromwasserstoffsäure die Epoche der Induktion äusserst kurz ist, worauf die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der Säure wird. Diese Beziehung zeigt sich aber nur, wenn man die erforderlichen Massnahmen trifft, dass eine Temperaturerhöhung des Metalls sie nicht verdecken kann.

Allgemein ist übrigens zu bemerken, dass die Epoche der Induktion um so kürzer ist, je grösser die Energie der Reaktion ist. Dieser Satz bestätigt sich überall, welches auch die Natur der Säure, ihre Konzentration und Temperatur sein mag.

#### VII. Jodwasserstoff.

Hier beobachtet man Erscheinungen, die zum Teil im Gegensatz zu denen an der Bromwasserstoffsäure stehen. Die Geschwindigkeit ist zu Anfang, d. h. während der Induktion, kleiner, als bei der Chlorwasserstoffsäure. Besonders gross ist der Unterschied bei geringen Konzentrationen und niedrigen Temperaturen. Nach Ablauf der Induktionsepoche aber ist die Reaktionsgeschwindigkeit beider Säuren fast vollständig gleich.

#### VIII. Allgemeine Betrachtungen.

In einer oben erwähnten Arbeit hat einer von uns gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Einwirkung der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sowie anderer Säuren auf Marmor gleich gross sind. Beim Zink verhält es sich nicht so, wie wir eben sahen: die Bromwasserstoffsäure reagiert viel leichter, als die anderen.

Wir wissen die Ursache dieses Verhaltens nicht, doch scheint es uns unmöglich zu sein, dasselbe auf die Umstände zurückzuführen,

welche auf den ersten Blick die Hauptrolle zu spielen scheinen und welche sind:

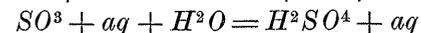
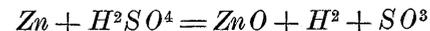
1. Die elektrische Leitfähigkeit der Säuren;
2. Die Neutralisationswärmen der Säuren;
3. Die Löslichkeit der Zinkhaloidsalze in Wasser.

#### IX. Schwefelsäure.

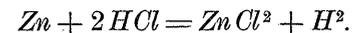
Wir haben festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit dieser Säure so klein ist, dass es nicht mehr möglich ist, dieselbe bei Konzentrationen, welche 5 bis 10%  $HCl$  entsprechen, mit Genauigkeit zu messen. Wir haben unsere Versuche deshalb auf eine Säure von 20·14%, äquivalent 15%  $HCl$ , beschränkt. Ausserdem giebt das Zink, wenn es nicht mit einem fremden Metall überzogen ist, eine Induktionszeit, welche mehrere Stunden dauern kann. Daher haben wir gearbeitet, indem wir die Zinkoberfläche mit einer dünnen Schicht von Blei überzogen, indem wir sie einen Augenblick mit einem Pinsel in Berührung gebracht haben, welcher mit einer verdünnten Lösung von Bleiacetat getränkt war.

Die Beschaffenheit der Erscheinung bleibt dieselbe wie bei der Salzsäure, nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr 27 Mal geringer, als mit dieser Säure. Dieser enorme Unterschied lässt vermuten, dass die Auflösung des Zinks in Schwefelsäure ein Vorgang von anderer Beschaffenheit ist, als die in den Halogenwasserstoffsäuren. Möglicherweise geht auch hier die chemische Verwandtschaft gar nicht als Faktor ein, und die Bildung des Zinksulfats ist der Elektrolyse allein überlassen, während bei den Halogenwasserstoffsäuren die Verwandtschaft des Halogens zum Zink den vorwiegenden Einfluss hat.

Wenn es wirklich sich so verhält, so würde das Zinksulfat wesentlich, wie wir es am Eingange dieser Abhandlung gesagt haben, durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das durch Elektrolyse gebildete Zinkoxyd entstehen nach den Formeln:



Bei der Chlorwasserstoffsäure hätte man unmittelbar



#### X. Einige Bemerkungen über das schwarze Blei.

Da die Induktion der chemischen Wirkung hauptsächlich durch das Blei hervorgerufen zu werden scheint, so haben wir einen Cylinder von

destilliertem Zink kräftig mit einem Bleistabe gerieben, um uns zu überzeugen, ob die Teilchen des weichen Metalls, mit welchen man auf diese Weise das Zink überzieht, ebenso wirken, wie das schwarze Blei, welches durch die Wirkung des Bleiacetats niedergeschlagen wird.

Es war kein Vergleich möglich zwischen beiden Arten der Wirkung. Trotzdem zeigte die Analyse des schwarzen Bleis, dass wir mit reinem Blei zu thun hatten.

Rührt unter diesen Umständen der Unterschied der elektromotorischen Kraft allein von dem Verteilungszustande des Bleis her, oder stellt das schwarze Pulver einen allotropischen Zustand des Metalls dar? Das ist eine Frage, welche den Gegenstand einer besonderen Arbeit bilden könnte.

Es soll noch bemerkt werden, dass, wenn man mit Hülfe eines Spatels das schwarze Blei auf Zink ausbreitet, man dasselbe gleichfalls „induziert“. Ferner amalgamiert Quecksilber das schwarze Blei mit der grössten Leichtigkeit und löst es auf. Diese Thatsache trägt möglicherweise zur Klärung der Frage bei, warum amalgamiertes Zink der Wirkung verdünnter Säuren widersteht. Sie erledigt die Erklärung von d'Almeida,<sup>1)</sup> nach welcher das amalgamierte Zink ebenso löslich wäre, wie gewöhnliches, aber die Eigenschaft besitzen soll, auf seiner Oberfläche eine unendlich dünne Schicht von Wasserstoff zurückzuhalten, welche die Berührung zwischen Metall und Säure verhindert. Man hätte so auch den Grund für die Amalgamation des Zinks in galvanischen Säulen.

---

<sup>1)</sup> Jahresber. f. Ch. 1861, 274.