

erster Linie die Kieselsäurereaction nur in gewissen Grenzen stichhaltig, ferner auch die bekannte Aufschliessung mit Phosphorsäure zur Quarzbestimmung weiter zu prüfen.

Ein Versuch, bei welchem die Temperatur allerdings eine Viertelstunde die vorgeschriebene von 200<sup>o</sup> überstieg, gab nach sechsstündiger Einwirkung von Phosphorsäure folgendes Resultat:

0.7110 Gr. äusserst fein gepulverter Bergkrystall gaben nach dem Behandeln mit Phosphorsäure:

0.6359

0.0751 Gr. Verlust = 10.5 pCt.

Dabei waren schliesslich doch klare Filtrate gewonnen, so dass der Verlust unmöglich ein mechanischer sein kann. Diese Methode, den Quarz mit Phosphorsäure getrennt zu erhalten, ist auch von E. Wolff „Chem. Untersuchung landwirth. wichtiger Stoffe“ empfohlen und daselbst S. 29 gesagt: der Quarzrückstand nimmt bei wiederholter mehrstündiger Digestion mit Phosphorsäure nur sehr unbedeutend an Gewicht ab, diese Angabe wäre wahrscheinlich anders ausgefallen, wenn der Quarzrückstand erst wieder gepulvert worden wäre. Ein hier wieder mit Phosphorsäure behandelter Quarzrückstand ohne nochmaliges Pulverisiren, verlor auch nur 2 pCt., ähnlich dem Versuche mit Phosphorsalz, in dem der feinste Quarz vorher natürlich leichter gelöst war.

### 237. A. J. C. Snyders: Die chemische Wirkung von Wasser und von Salzlösungen auf Zink.

(Eingegangen am 23. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Art der Einwirkung von Wasser und von Salzlösungen auf Blei und Zink ist noch sehr unvollkommen bekannt. Sie hat in den letzten Jahren auch deshalb ein grösseres Interesse erlangt, weil sie in enger Beziehung steht zu der Kenntniss der Schädlichkeit oder Unschädlichkeit des Trinkwassers, welches mit den genannten Metallen in Berührung kommt, wie beim Gebrauch für Wasserleitungen, Filtrirapparate u. s. w.

Die Wirkung des Wassers auf Blei wurde schon von vielen Chemikern untersucht; erst in der letzten Zeit wurde sie von Pappenheim einer ausgedehnteren Untersuchung unterworfen und das Resultat in einem ausführlichen Aufsätze veröffentlicht.<sup>1)</sup>

Eine gedrängte Mittheilung der für das Zink bis jetzt bekannten Thatsachen möge hier vorangehen.

Zink zersetzt nicht das reine Wasser, selbst nicht beim Kochen.<sup>2)</sup> Bei Gegenwart von Sauerstoff, doch ohne Kohlensäure, bildet es Oxyd-

<sup>1)</sup> Die bleiernen Utensilien für das Hausgebrauchswasser. Berlin 1868.

<sup>2)</sup> Ann. d. Hyg. publ. 17, S. 290.

hydrat<sup>1)</sup>; wenn aber zugleich Kohlensäure vorhanden ist: gewässertes basisch-kohlensaures Salz. Nach Langlois, Bouchardat u. A.<sup>2)</sup> ist das so entstandene Oxydhydrat oder Carbonat nur im Wasser suspendirt, nicht gelöst; nach Fresenius<sup>3)</sup> aber ist das basische Salz etwas löslich. Van der Burg<sup>4)</sup> fand in filtrirtem Regenwasser 0.02 Gr. Zink pro Liter aufgelöst.

Im Wasser gelöste Salze können die auflösende Wirkung befördern; so ist sie viel bedeutender im Meerwasser.<sup>5)</sup> Andere Salze aber hindern oder verringern die Auflösung des Zinks in Wasser.<sup>6)</sup> Aehnliche Resultate haben Pappenheim<sup>7)</sup> und Balard<sup>6)</sup> für Blei erhalten.

Auch kann das gelöste Salz eine Wasserzersetzung veranlassen unter Entwicklung von Wasserstoff. Post<sup>8)</sup> hat dies für gesättigte Lösungen von Chloriden der Alkalien und Erdalkalien, Lorin<sup>9)</sup> für Ammoniumsalze dargethan. Kochen beschleunigte diese Wirkung; nur Ammoniumnitrat entwickelt in verdünnter Lösung bei 50° Stickstoffoxydul.

Nach Siersch<sup>10)</sup> wird bei Chlornatriumlösung das Doppelsalz  $ZnCl_2, 2NaCl$  gebildet unter Entwicklung von Wasserstoff, Abscheidung von ZnO und Alkalischwerden der Flüssigkeit. —

Viele krystallwasserhaltige Salze entwickeln beim Kochen mit Zink Wasserstoff unter Bildung von basischen Salzen oder Oxychloriden, indem das Metall die Stelle des Wasserstoffs einnimmt. Nach Post<sup>8)</sup>, Schindler<sup>11)</sup> u. A. wirken auch Zinksalze auf ähnliche Weise auf Zink. Umsetzungen dieser Art sind auch von anderen Metallen bekannt, z. B. Magnesium in Chlormagnesium, Aluminium in Chloraluminium u. s. w.

Vielleicht ist diese Wasserzersetzung die Folge einer galvanischen Wirkung. Für diese Meinung spricht allerdings schon der Umstand, dass wenige Tropfen Platinchlorid und auch Kupferchlorid oder Silber<sup>12)</sup> die Wirkung der Ammonsalze auf Zink sehr beschleunigen.

1) Pogg. Annal. 42, S. 325.

2) Jahresber. Kopp u. Will 1865, S. 833.

3) Anl. zur quant. chem. Analyse S. 163.

4) Isis 1873, S. 119.

5) Jahresber. 1856, S. 788.

6) Jahresber, ü. d. Leist. der chem. Techn. 1874, S. 817.

7) Siehe Anmerkung 1 auf voriger Seite.

8) G. Post, Dissertat. Groningen 1872, S. 23.

9) Jahresber. Kopp u. Will 1865, S. 124.

10) Jahresber. 1867, S. 257.

11) Gmelin-Kraut Anorgan. Chem. III, S. 23.

12) Jahresber. 1853, S. 366.

Die Elektrizitätserregung bei Berührung von Metallen mit verschiedenen Flüssigkeiten ist durch viele Versuche nachgewiesen. <sup>1) 2) 3)</sup> Setzt man ein zweites Metall von mehr elektronegativer Natur, entweder als solches oder als Salzlösung, zu, so entstehen nach Untersuchungen von Marianini <sup>4)</sup>, Gladstone <sup>5)</sup>, Millon <sup>6)</sup>, Ritt-hausen <sup>7)</sup> u. A. galvanische Ströme, welche die chemische Wirkung befördern.

Doch können auch mit reinem Zink Ströme auftreten, wenn die Metalltheilchen verschiedene physikalische Beschaffenheit haben oder theilweise oxydirt sind. <sup>3)</sup>

Bei den Ammoniaksalzen sollte auch die Dissociation, welche nach Dibbits <sup>8)</sup> schon bei gewöhnlicher, stärker aber bei höheren Temperaturen auftritt, berücksichtigt werden.

Bei meinen Untersuchungen wurden das Wasser und die Salze in reinem, die Ammonsalze überdies auch in möglichst neutralem Zustande angewendet.

Die Wirkung von Wasser und von verschiedenen Salzlösungen wurde untersucht:

- 1) ohne Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure;
- 2) bei Zutritt von kohlenstofffreier Luft und
- 3) bei Zutreten gewöhnlicher Luft.

Das Zink <sup>9)</sup> (chemisch reines, schlesisches, belgisches und ein besonders für galvanische Elemente brauchbares Zink) wurde in Kochflaschen möglichst gleichen Inhalts gebracht und in jeder 400 Cc. destillirtes Wasser und eine bestimmte Menge Salz zugefügt. Die Salzlösungen hatten einen Gehalt von 10 Gr. pro Liter, die Zinkstücke in jeder Flasche eine Oberfläche von 2500 □ Mm.

Die Flaschen für die Versuche unter Zutreten gewöhnlicher Luft wurden vor Staub und Gasen geschützt. Zur Entfernung der Kohlensäure bei den Versuchen mit kohlenstofffreier Luft wurde die Flüssigkeit längere Zeit ausgekocht, das Zink in die Lösung gebracht und dann die Flasche luftdicht verschlossen mit einem Stopfen mit Natronkalkröhre.

1) Dr. O. E. J. Seyffer, Geschichtl. Darstell. des Galvan. S. 72—74.

2) Pogg. Annal. Bd. II, S. 169; Bd. XLIII, S. 229; Bd. LI, S. 125 u. 197.

3) G. Wiedemann, Die Lehre vom Galvan. 1861, S. 5.

4) Seyffer, S. 77.

5) Diese Berichte V, S. 299.

6) Pogg. Annal. LXVI, S. 449.

7) Jahresber. 1853, S. 366.

8) Pogg. Annal. CL, S. 260.

9)	Pb	Cd	As	Fe	C
Belg. Zink	1.2 pCt.	—	0.04 pCt.	Spuren	0.8 pCt.
Schles. -	0.5 -	0.09 pCt.	—	0.03 pCt.	1.1 -
Galvan. -	0.9 -	—	—	0.07 -	0.5 -

Für die Untersuchungen bei Abschluss von Sauerstoff und Kohlensäure wurde durch Glasröhren, welche in einem hermetisch schliessenden und tüchtig mit Siegelack bestrichenen Stopfen eingefasst waren, reiner, sauerstofffreier Wasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet, bis aller Sauerstoff ausgetrieben war. Um den Wasserstoff sauerstofffrei zu erhalten, wurde das Gas nach dem Waschen durch eine Lösung von Natriumhydrosulfit geleitet (nach Schützenberger) und dann die Zu- und Abführungsröhren zugeschmolzen.

Die Ammonsalze wurden in kleinen Röhrchen von dünnem Glase abgewogen, in die Flüssigkeit gebracht und erst nach dem Durchleiten des Wasserstoffs und Abschmelzen der Gasleitungsröhren zerbrochen.

Jedes Mal wurden vier Flaschen auf gleiche Weise eingerichtet und nach 1, 2, 8 und 14 Tagen das aufgelöste Zink in der filtrirten Flüssigkeit bestimmt. Nach 14 Tagen wurde auch etwa abgeschiedenes Zinkoxyd bestimmt.

Die Bestimmung des Zinks geschah colorimetrisch mit Ferrocyanalkalium unter Zufügung von etwas verdünnter Essigsäure oder Salzsäure. Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Reagentien führten zu dieser Wahl. Die Zinkbestimmung nach Kieffer mit Ferrocyanalkalium, die Methoden von Schaffner-Deus mit Schwefelnatrium und Kobaltpapier und von A. Renard waren bei den hier auftretenden sehr verdünnten Zinklösungen unbrauchbar. Für die colorimetrische Bestimmung zeigten die Versuche, dass Cyankalium und Schwefelwasserstoff nicht die Empfindlichkeit von Ferrocyanalkalium besitzen. Dieses Reagens veranlasst noch eine deutliche Trübung in einer Lösung von 3 Mgr. Zink pro Liter, und nach längerer Zeit auch in mehr verdünnten Lösungen. Ein Unterschied von 3 Mgr. pro Liter war deutlich zu erkennen, wenn der Gehalt der Zinklösung nicht grösser war als 40 Mgr. pro Liter. In concentrirteren Lösungen wurde das Zink durch Gewichtsanalyse bestimmt.

Die im Folgenden mitgetheilten Zahlen beziehen sich immer auf 400 Cc. Lösung und bedeuten Milligramme Zink. —

#### I. Zink und reines Wasser.

Ohne Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur kein Zink gelöst (vgl. S. 1). Das Zink war nach 14 Tagen noch völlig blank, trat kohlenstofffreie Luft zu, so wurde schon am ersten Tage Zink gelöst und Zinkoxyd abgeschieden; nach 1 Tag gelöst 1.2 Mgr., nach 2, 8 und 14 Tagen je 3.6 Mgr. Abgeschieden Oxyd nach 14 Tagen 3.5 Mgr.

Zink wird also bei Gegenwart von kohlenstofffreiem Sauerstoff oxydirt; das Hydroxyd löst sich, wird aber zum Theil abgeschieden. Das Löslichkeitsmaximum trat schon am zweiten Tage ein. Durch Versuche wurde nachgewiesen, dass in der filtrirten Flüssigkeit das

Zinkhydroxyd gelöst und nicht suspendirt war. Unreines Zink gab gleiche Resultate. Konnte gewöhnliche Luft zutreten, so war ebenfalls das gleiche Maximum (3.6 Mgr.) nach 2 Tagen erreicht. Ueberschuss von Kohlensäure löste etwas mehr auf (6 Mgr.), wahrscheinlich als Hydrocarbonat.

## II. Zink und Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Sehr wichtig war es vor allen anderen Versuchen die Wirkung von gesättigten Salzlösungen auf Zink kennen zu lernen. Ueber diese haben schon Post, Lorin, Siersch u. A. ausführliche Versuche angestellt, für Chloride der Alkalien und alkalischen Erden und für die Ammonsalze (vgl. S. 1). Ich bestimmte deshalb nur die Wirkung für die von ihnen nicht untersuchten Salze:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und fand, dass diese Salze alle schon bei normaler Temperatur Zink auflösen unter Entwicklung von Wasserstoff; die Chloride und Sulfate (besonders  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgCl}_2$ ) am stärksten,  $\text{MgSO}_4$  und die Nitrate am wenigsten. Erhöhung der Temperatur, namentlich Kochen, beschleunigte die Wirkung sehr.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aber entwickelte  $\text{N}_2\text{O}$ , stärker beim Kochen und besonders mit einem längere Zeit aufbewahrten Salze.

Aus den nachstehenden Versuchen ohne Sauerstoff und Kohlensäure folgt, dass auch verdünnte Salzlösungen Zink auflösen, wahrscheinlich unter Freiwerden von Wasserstoff. Für eins der Salze ( $\text{NaCl}$ ) wurde dies noch näher nachgewiesen; mit einer Lösung von 10 Gr. pro Liter konnten nach 21 Tagen 1.5 Cc. Wasserstoff aufgefangen werden.

## III. Löslichkeit des Zinkhydroxyds in den Salzlösungen.

Diese wurde mit den 1proc. Salzlösungen und frisch bereitetem kohlenstofffreiem Zinkhydroxyd bestimmt unter den nöthigen Vorsichtsregeln.

Zinkcarbonat war nur löslich in  $\text{MgSO}_4$  und den Ammonsalzen. Vom Hydroxyd wurden pro Liter aufgelöst (als Zn berechnet):

	in $\text{NaCl}$	$\text{KCl}$	$\text{CaCl}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{BaCl}_2$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4$
Mgr. Zn	51	43	57.5	65	38	37.5	27
Temp.	$18^\circ$	$20^\circ$	$16^\circ$	$16^\circ$	$18^\circ$	$20^\circ$	$21^\circ$
	in $\text{KNO}_3$	$\text{NaNO}_3$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Mgr. Zn	17.5	22	25	0	95	77	88
Temp.	$15.5^\circ$	$15.5^\circ$	$21^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$20^\circ$	$20^\circ$

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass kohlenstofffreies Zinkoxyd am meisten von den Chloriden, am wenigsten von den Nitraten gelöst wird und dass die Ammonsalze eine sehr energisch auflösende Wirkung haben. In Carbonaten war das Hydroxyd, wie das basische Zinkcarbonat unlöslich.

Aus Versuchen mit NaCl ergab sich weiter, dass bei steigender Temperatur und bei steigender Concentration der Salzlösung die Menge des aufgelösten Hydroxyds grösser wird, am meisten zwischen 20° und 50° und bei einer Concentration von 1—10 pCt.

In den Salzlösungen löst sich also ein Theil des gebildeten Oxyds auf. Nach Siersch entsteht, wenn Zink auf NaCl-Lösung einwirkt,  $ZnCl_2, 2NaCl$ . Nun wurde die Flüssigkeit bei den Versuchen ohne Sauerstoff und Kohlensäure immer alkalisch gefunden und enthielt also zu gleicher Zeit:  $ZnCl_2, NaCl$  und  $NaOH$ . Es wäre deshalb wahrscheinlich, dass das Doppelsalz  $ZnCl_2, 2NaCl$  in verdünnter Lösung durch  $NaOH$  bis zu einer bestimmten Grenze nicht zersetzt wird.

Durch vorsichtiges Zutropfen einer sehr verdünnten Natronlösung von bekanntem Gehalt zu einer Lösung des Doppelsalzes unter tüchtigem Rühren und Schütteln wurde dieser Schluss bestätigt und zwar konnte von  $NaOH$  desto mehr zugefügt werden, je grösser die Verdünnung war. Von  $NaOH$  konnte zugefügt werden bei einem Gehalt der Zinklösung (als zu 0 berechnet) von:

	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{1000}$
NaOH . . . . .	5.26 aeq.	7.49 aeq.	11 aeq.	75 aeq.
in einem Volum von	40.5 Cc.	81 Cc.	405 Cc.	4.05 Liter
Mehr Kochsalz verzögerte die Zersetzung wenig.				

#### IV. Zink mit Salzlösungen ohne Sauerstoff und Kohlensäure.

Diese Versuche wurden ausgeführt mit den 1 proc. Salzlösungen nach der S. 2 angegebenen Methode. Nach 14 Tagen wurde auch bei den meisten Versuchen die Alkalinität der schnell filtrirten Flüssigkeit bestimmt durch Titriren eines bestimmten Volums mit verdünnter Schwefelsäure. Die Resultate nach 1, 2 und 8 Tagen sind der Ausführlichkeit wegen nicht mit aufgenommen. Nur sei erwähnt, dass bei allen untersuchten Salzen die Menge des gelösten Zinks mit der Dauer der Wirkung zunahm. Nach 1 Tag war immer nur wenig, nach 14 Tagen die folgenden Mengen aufgelöst. Die Zahlen, auch diejenigen für die Alkalinität, bedeuten Milligramme Zink.

	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>
Aufgelöst . .	11.2	14.8	15.2	17.2	13.2	12	8.8
Alkalinität . .	9.76	8	—	—	—	6.4	6.7
Abgeschieden	3.8	1.6	1.9	1.9	1.6	3.2	Spuren
Temperatur .	16—18°	14—25°	16—20°	16—20°	12—17°	14—25°	14—25°
	KNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
Aufgelöst . .	6.8	6	8	24	31.6	26	0
Alkalinität . .	schwach	schwach	schwach	11	15	13.4	—
Abgeschieden	Spuren	0	Spuren	0	0	0	0
Temperatur .	10—16°	10—16°	15—20°	13—17.5°	13—16.5°	13—17.5°	12—17°

Resultate für die übrigen Carbonate ( $K_2CO_3$  und  $(NH_4)_2CO_3$ ) und für  $Na_2HPO_4$  wie für  $NaHCO_3$ .

Die Alkalinität ist also nahezu der Menge des gelösten Zinks äquivalent, wenn wir berücksichtigen, dass die Fehler der Analyse bei der Berechnung von 50 oder 100 Cc. auf 400 Cc. sehr vergrößert werden. Nur bei den Ammonsalzen war sie ungefähr die Hälfte. —

Die Chloride wirken also am stärksten auflösend, dann folgt  $K_2SO_4$ . Die Nitrate und  $MgSO_4$  haben die schwächste Wirkung. Sehr stark ist sie für Ammonsalze. Die Resultate stimmen also überein mit denen, welche für gesättigte Lösungen erhalten sind (II.).

Mit Lösungen von Nitraten wurden noch Versuche angestellt zum Zweck, die Bildung von Reductionsprodukten zu untersuchen. Gladstone und Tribe haben durch ihre Untersuchungen dargethan, dass das Kupfer-Zink-Paar die Nitrate reducirt.<sup>1)</sup> Ich fand, dass auch reines Zink auf Nitrate reducirend wirkt, doch unter gleichzeitiger Entwicklung von Spuren von Wasserstoff. Eine gesättigte Lösung von Kalisalpeter, bei Abschluss der Luft mit Zink in Berührung, zeigte deutlich nach 8 Tagen einen Gehalt an Nitrit und auch Spuren von Ammoniak.

Auch mit einer Lösung von 1 pCt. konnten nach 8 Tagen Spuren von Nitriten in der Flüssigkeit entdeckt werden.

Durch die Carbonate und  $Na_2HPO_4$  wurde kein Zink gelöst und kein Oxyd abgeschieden.

In 14 Tagen war das Löslichkeitsmaximum nicht erreicht (vgl. III). Bei den Chloriden und  $K_2SO_4$  wurde das Zinkhydroxyd zum Theil abgeschieden; wurde aber die Flasche mit NaCl-Lösung wiederholt geschüttelt, so blieb es gelöst. Bei den schwächer wirkenden Nitraten und  $MgSO_4$  wurden nur Spuren abgeschieden.

Aus den folgenden Zahlen für NaCl:

	nach 8 T.	14 T.	20 T.	25 T.	Temp.
Aufgelöst	7.2—6.9 Mgr.	14.4—16 Mgr.	22.4—23.2 Mgr.	23.2 Mgr.	} 18—22°
Abgeschieden	0	0	2—2.4	6—6.8	

geht hervor, dass das Maximum erreicht wird und zwar nach etwa 20 Tagen.

Die Zahlen für das gelöste Zink zeigen schliesslich ein bestimmtes Verhältniss zu den oben mitgetheilten Löslichkeitszahlen (vgl. III.).

#### V. Unreines Zink mit Salzlösungen ohne Sauerstoff und Kohlensäure.

In NaCl wurden gelöst nach 14 Tagen von schles. und galvan. Zink resp. 13.6 und 12 Mgr., Alkalinität 13.68 und 12.04 Mgr.; abgeschieden 4 und 4.8 Mgr. Temp. 16—18°. Geringe Mengen von anderen Metallen beschleunigen die Wirkung also nur wenig.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, Heft 4.

## VI. Einfluss des Sauerstoffs auf Zink in Chlornatriumlösung.

Bei diesen Versuchen konnte nur Sauerstoff, keine Kohlensäure, zutreten (II.). Schon am ersten Tage war das Zink angegriffen und oxydirt.

Nach 14 Tagen wurde gefunden:

	Reines Zink		Schles. Zink		Galvan. Zink		Belg. Zink
	Ohne O	Mit O	Ohne O	Mit O	Ohne O	Mit O	Mit O
Aufgelöst	11.2	21.6	13.6	28	12	28	28.0
Abgesch.	3.8	5.5	3.2	9.6	3.8	8.8	8.8
Temper.	16—18°	12—18°	16—18°	11—18°	16—18°	11—18°	11—18°

Für unreine Zinksorten schreitet die Oxydation also etwas schneller fort.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen für reines Zink und Chlornatriumlösung ohne Sauerstoff (IV.), so geht hervor, dass bei Zutritt von Sauerstoff zwei verschiedene Wirkungen stattfinden; einmal die Wasserzersetzung unter Bildung von Zinkoxyd und zweitens die Oxydation durch freien Sauerstoff, welche die Auflösung beschleunigt.

Die Lösung ist bald gesättigt mit Hydroxyd; dann geht aber, wie Versuche lehrten, die Oxydation weiter und es setzt sich Zinkhydroxyd ab.

Das blanke Zink wird durch die Salzlösung angegriffen und durch die Veränderung der Oberfläche befördert das Salz die Oxydation:

	Aufgelöst	Abgeschieden	Temp.
nach 8 Tagen	13.6—14.3	10.8—12	18—22°
- 14 -	18—20	18.8—20	-
- 20 -	21.2	24.4—26	-
- 25 -	21.2	28—29.6	-

## VII. Einfluss der Kohlensäure der Luft auf Zink in Chlornatriumlösung.

Die Untersuchungen mit verschiedenen Zinksorten wurden wiederholt mit NaCl-Lösung von 1 pCt. bei Zutritt gewöhnlicher Luft. Aus diesen Versuchen ging hervor, dass durch Bildung von etwas Zinkcarbonat auf dem Zink die Auflösung sich einigermaßen verringert. Von reinem Zink mit Luft ohne Kohlensäure wurden nach 14 Tagen aufgelöst 21.5 Mgr., mit gewöhnlicher Luft nur 18 Mgr.

Die übrigen Zinksorten gaben ähnliche Resultate.

## VIII. Wirkung von Luft und Salzlösungen auf Zink.

Die Versuche mit verschiedenen Salzlösungen wurden nun wiederholt unter Zutritt gewöhnlicher Luft. —

Bei den Chloriden wurde die Flüssigkeit schon am ersten Tage trübe und die Bildung von Oxyd nahm stark zu. Nach 14 Tagen:

	Aufgelöst	Abgeschieden	Temperatur
Na Cl	18	viel	11—16°
K Cl	16.4	15.1	14—25°
Ba Cl <sub>2</sub>	18	17	12—16°.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen in IV. erhaltenen, so ergibt sich, dass der Sauerstoff der Luft das Zink oxydirt und mehr Oxyd gelöst wird; dass aber mehr Oxyd gebildet wird als gelöst bleiben kann.

Die Salzlösung befördert die Oxydation, denn Wasser und Luft gaben in 14 Tagen nur 3.2 Mgr. an abgeschiedenem Oxyd, ausser den 3.6 Mgr. gelösten Zinks.

Kaliumsulfat gab ähnliche Resultate: bei 12—14° nach 14 Tagen aufgelöst 14 Mgr.; abgeschieden 14.5 Mgr.

Magnesiumsulfat aber löste wenig Zink auf und beförderte die Oxydation nur wenig.

Desgleichen die Nitrate KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> und Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; das Zink blieb nahezu blank, nur Spuren von Oxyd wurden abgeschieden. Es scheinen also die Nitrate die Oxydation durch freien Sauerstoff nur wenig zu befördern, denn es wurden in 14 Tagen:

durch die Salzlösung für sich	durch Sauerstoff für sich	durch die Salzlösung und Sauerstoff
6—8 Mgr. aufgelöst	3.6 Mgr. aufgelöst	8—12 Mgr. aufgelöst
	3.5 - abgeschieden	3.1—5.1 - abgeschieden.

Durch Vergleichung mit den Löslichkeitszahlen (III.) erhellt, dass nach etwa 14 Tagen das Maximum an aufgelöstem Zink erreicht wird.

Weiter ergab sich noch, dass in einer mit Zinkhydroxyd gesättigten Lösung die Oxydation fortfährt, aber nur sehr langsam. In mit Zinkhydroxyd gesättigten, vor der Kohlensäure der Luft geschützten Lösungen von NaCl und KNO<sub>3</sub> wurde blankes Zink gebracht; die Lösungen trübten sich und nach 14 Tagen hatten sich in der NaCl-Lösung nur 2.6 Mgr., in der Lösung von KNO<sub>3</sub> nur Spuren von Zinkoxyd abgesetzt, also viel weniger als bei dem am Schluss des VI. mitgetheilten Versuch, wo das Zink in der gesättigten Lösung (nach 20 Tagen) schon angegriffen war. Es scheint mir also, dass die Salzlösung nicht als solche die Oxydation befördert, sondern nur dadurch, dass sie das Zink angreift und diesem eine Oberfläche mittheilt, auf welche der freie Sauerstoff leichter einwirken kann.

Für die Carbonate und für Natriumphosphat wichen die Resultate wenig ab von denen, welche unter Abschluss der Luft erhalten wurden. Es wurde kein Zink gelöst, die Lösung bleibt völlig klar und nur auf dem Zink bildete sich eine Spur von Oxyd. Darin war CO<sub>2</sub> und bei dem Phosphat auch P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthalten. Es bildet sich also bei Zutritt von Sauerstoff eine dünne Schicht unlöslichen Carbonats oder Phosphats auf dem Zink und diese schützt das Metall

vor weiterer Einwirkung des Sauerstoffs. Es löste sich nichts, weil, wie sich gezeigt hatte, das Zinkhydroxyd in diesen Flüssigkeiten völlig unlöslich war.

Bei den Ammonsalzen wurde ebenfalls mehr Zink gelöst, wie ohne Zutreten der Luft; es bildete sich mehr Oxyd, aber dieses wurde gleich gelöst; die Lösung blieb auch nach längerer Zeit klar. Es wurden hier gelöst in:

$\text{NH}_4\text{Cl}$  32.4,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  42.8,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  30.4 Mgr.

Auch hier ist also der Einfluss der Dissociation sichtbar.

### IX. Einfluss der Temperatur.

Folgende Zahlen lehren, wie schon aus allen bisher mitgetheilten Versuchen hervorgeht, dass auch die Temperatur starken Einfluss hat.

Nach 14 T.	NaCl		$\text{K}_2\text{SO}_4$			$\text{NH}_4\text{NO}_3$	
Temperatur	1-5, 11-16.5, 22-33°	1-5, 11-16.5, 22-33°	1-5, 11-16.5, 22-33°	1-5, 11-16.5, 22-33°	1-5, 11-16.5, 22-33°	1-5, 11-16.5, 22-33°	1-5, 11-16.5, 22-33°
Aufgelöst	6	18	22	4	14	20	13.2 27.6 36.

Auch blieb bei 1—5° das Metall mehrere Tage blank, bei 22—33° wurde schon am ersten Tage viel Oxyd abgesetzt.

### X. Einfluss des Concentrationsgrades der Salzlösungen.

Aus den in II. und III. mitgetheilten Versuchen ergibt sich schon, dass die Wirkung zunimmt bei steigender Concentration. Für einige Salze wurden noch Versuche genommen mit Lösungen von 1 pCt.,  $\frac{1}{100}$  pCt. und  $\frac{1}{200}$  pCt.

Salze	NaCl			$\text{K}_2\text{SO}_4$		
Gr. Salz pr. Lt.	10	0.1	0.05	10	0.1	0.05
Aufgelöst. . . .	18	14.4	12	14	6.8	6.8
Abgeschieden .	viel	viel	wenig	viel	wenig	wenig
Temperatur . .	11—16, 16—17,	16—16.5°		14—25, 12—14°		
Salze	$\text{NH}_4\text{NO}_3$			$\text{K}_2\text{CO}_3$		
Gr. Salz pr. Lt.	10	0.1	0.05	10	0.1	0.05
Aufgelöst. . . .	30.4	10.8	10	0	2.4	3.6
Abgeschieden .	Spuren	mehr		Spuren	wenig	mehr
Temperatur . .	13—17.5°	12—14°		14—16°	16—18°	

Die Resultate für  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  stimmten überein mit denen für  $\text{NaCl}$ , für die übrigen Carbonate und für das Phosphat mit denen für  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Bei Kaliumnitrat war die Wirkung für 1 pCt. und  $\frac{1}{100}$  pCt. wenig verschieden. Die Wirkung nimmt also nicht der abnehmenden Concentration proportional ab.

Die Wirkung der Lösungen von  $\frac{1}{100}$  und von  $\frac{1}{200}$  pCt. zeigt nur einen sehr geringen Unterschied; nur bleibt bei Ammoniumnitrat das Zink in der meist verdünnten Lösung nicht mehr blank, weil das durch freien Sauerstoff gebildete Oxyd nicht mehr aufgelöst wird.

Für die Carbonate und das Natriumphosphat war diese Versuchsreihe sehr belehrend. In den verdünnteren Lösungen dieser Salze wurde nicht, wie bei den übrigen Salzen, weniger, sondern mehr Zink aufgelöst wie in den concentrirten. Bei concentrirten Lösungen blieb die Flüssigkeit klar, bei verdünnteren trübte sie sich und zwar wurde desto mehr Oxyd abgeschieden, je verdünnter die Lösung war. In diesen verdünnten Lösungen können also die Moleküle Zinkhydroxyd (oder -phosphat) präcipitirt zu werden. Nach etwa 2 Tagen wurden 3.6 Mgr. Zink aufgelöst, also gerade so viel als Wasser für sich auflöst (I.). Die Flüssigkeit trübte sich nun auch, weil das Carbonat oder Phosphat das Metall nicht mehr vor Oxydation schützten.

### XI. Wirkung von Brunnenwässern auf Zink.

Die Salze, welche zu den mitgetheilten Untersuchungen dienten, können, wenige ausgenommen, in Brunnenwässern oder Meerwasser enthalten sein.

Die Versuche wurden aber noch für einige Brunnenwasser wiederholt und zwar wurden 4 Brunnenwasser untersucht, von welchen zwei im Gehalt an Carbonaten und zwei mehr im Gehalt an Sulfaten, Chloriden und Nitraten verschieden waren.

Die Wassersorten hatten folgende Zusammensetzung:

	Milligramme pro Liter			
	I	II	III	IV
Fester Rückstand (110°) . . . . .	280	629	1220	550
Härte nach Clark . . . . .	99	230	330	80
Chlor . . . . .	27	21	129	151
Schwefelsäure . . . . .	42	72	299	81
Salpetersäure . . . . .	14	20	61	117
Ammon . . . . .	höchst gering	Spuren	Spuren	4.5

Es konnte bei diesen Versuchen gewöhnliche Luft zutreten. Die Resultate waren wie folgt: Aufgelöst wurden:

bei I 6, bei II 2.4, bei III 0, und bei IV 12.4 Mgr.

- I wenig, - II und - III Spuren - - IV viel Oxyd abgeschieden.

Also bei I (mit geringem Salzgehalt) lösten die Chloride, Sulfate und Nitrate 6 Mgr. Zink auf. Bei IV (mit ungefähr gleichem Gehalt an Carbonat, aber viel mehr Chlorid, Sulfat und Nitrat) ist die Wirkung zweimal stärker wie bei I. Bei II und III (mit mehr Carbonat) wurden von dem Zink nichts oder jedenfalls nur Spuren gelöst, sogar wenn, wie bei III, der Gehalt an Chloriden u. s. w. ebenso gross war wie bei I und bei IV.

Die Löslichkeit des Zinks in Brunnenwasser wird also bedingt durch das Verhältniss, das zwischen der Menge der Carbonate (und

Phosphate) und derjenigen der Chloride, Sulfate, Nitrate besteht. Unter den letzteren Salzen sind die Ammonsalze die schädlichsten, dann folgen die Chloride der alkalischen Erden, die Chloride und Sulfate der Alkalien. Harte Brunnenwasser wirken nicht auf Zink; weiche Wasser können einen nachtheiligen Einfluss haben. Auch im Regenwasser wird ein Gehalt an Ammonsalzen schädlich wirken.

## XII.

Die Versuche von Millon, Lorin, Siersch und Post lehrten, dass gesättigte Lösungen von Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden, ohne Zutritt von Sauerstoff, Zink auflösen unter Entwicklung von Wasserstoff. Meine Versuche mit starken Lösungen von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  haben diese Thatsache bestätigt.

Aus den Untersuchungen mit verschiedenen Chloriden in verdünnter Lösung ging hervor, dass Zink, auch in chemisch reinem Zustande, selbst in verdünnteren Lösungen (1 pCt.) ohne Zutritt von Sauerstoff sich löst; dass die gelöste Menge mit der Dauer der Wirkung zunimmt und wenigstens für Chlornatrium zeigte sich, dass diese auflösende Wirkung auch bei verdünnten Lösungen von einer Wasserstoffentwicklung begleitet ist.

Diese Resultate und die Thatsache, dass Platinchlorid, Kupfer oder Silber die Wirkung sehr befördern (vgl. I.), berechtigen nach meiner Ansicht zu dem Schluss, dass Zink in gesättigten wie auch in verdünnten Lösungen von Chloriden aufgelöst wird in Folge einer galvanischen Wirkung, und zwar kann diese auftreten entweder durch die Gegenwart von anderen Metallen, oder auch, wie bei reinem Zink, durch die verschiedene physikalische Beschaffenheit der Metalltheilchen.

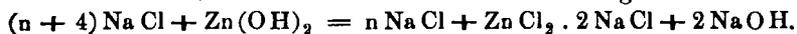
Dass unreines Zink oder Zink mit anderen Metallen gemischt galvanische Ströme liefern kann bei Berührung mit Salzlösungen und dadurch das Wasser oder Salzlösungen zersetzt werden können, geht aus den Versuchen von Gladstone und L. Meyer hervor (vgl. II.). Marianini fand (II.), dass Chloride in Berührung mit Metallcombinationen die stärksten Ströme liefern, dann die Sulfate und die Nitrate die schwächsten.

Nun geht aus meinen Untersuchungen, und auch aus denen meiner Vorgänger für gesättigte Lösungen, hervor, dass auch Zersetzung stattfindet beim Gebrauch von reinem Zink. Auch bei reinem Zink können die Bedingungen erfüllt sein für das Entstehen von Strömen, wenn die Metalltheilchen eine verschiedene physikalische Beschaffenheit haben, wie Untersuchungen von Davy, de la Rive, Ritchie (II.) gelehrt haben. Unn dies wird der Fall sein bei Abwesenheit von Sauerstoff.

Ohne hier die physikalische Seite des Processes näher zu berühren, beruht, vom chemischen Standpunkte betrachtet, die Wirkung dar-

auf, dass eine concentrirte oder verdünnte Lösung von Chloriden der Alkalien oder alkalischen Erden, ohne Zutritt von freiem Sauerstoff, mit Zink Wasserstoff entwickelt und Zinkoxyd wird gelöst. Die Flüssigkeit wird alkalisch und die Alkalinität correspondirt ausser bei den Ammonsalzen ungefähr mit dem aufgelösten Zinkoxyd. Eine kleine Menge Zinkoxyd kann also mit  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{MgCl}_2$  in Lösung bestehen und diese Menge hängt ab von der Verdünnung der Flüssigkeit, von der Temperatur und in geringerem Maasse von dem Ueberschuss des Chlorids.

Wahrscheinlich kann man sich die Sache wie folgt vorstellen:



$\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bilden mit  $\text{ZnCl}_2$  ebenso Doppelsalze; für diese ist die Erklärung dieselbe und die Resultate waren auch ziemlich gleich für  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$ .  $\text{MgCl}_2$  wirkt stärker, wahrscheinlich wegen der Neigung dieses Salzes zur Bildung eines Oxychloridas und von wässerigem  $\text{MgCl}_2$  zur Dissociation.  $\text{CaCl}_2$ , welches ebenfalls ein Oxychlorid bildet, wirkt gleichfalls etwas stärker. Es ist übrigens unzweifelhaft, dass Lösungen von Salzen, welche in der Lösung mit Krystallwasser verbunden sind oder Oxychloride bilden, leichter Wasserstoff mit Zink entwickeln.

Kaliumsulfat (und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in gesättigter Lösung) gab gleiche Resultate, wie die Chloride; die Erklärung sollte demnach dieselbe sein. —  $\text{MgSO}_4$  wirkt schwächer in allen Beziehungen.

Die Nitrate wirken auf gleiche Weise, aber alle Erscheinungen traten in weniger starkem Maasse auf.

Alkalicarbonat, -hydrocarbonat und -phosphat gaben sehr besondere Resultate; es wurde kein Zink gelöst und Nichts abgeschieden. Zinkhydroxyd war völlig unlöslich in diesen Salzlösungen (III.). Wenn also das Zinkoxyd, welches sich bei der Zersetzung des Wassers oder eines Salzes bilden würde, mit der Säure der Salzlösung ein unlösliches Zinksalz bildet, so findet keine Zersetzung statt.

Ammonsalze wirken stark auflösend auf Zink; das Metall bleibt blank; auch war die Löslichkeit in den 1 proc. Salzlösungen viel grösser (III.). Die Wirkung ist stärker wie bei den Salzen der fixen Alkalien: erstens weil das Zinkoxyd diese Salze leichter zersetzt und zweitens weil die Ammonsalze in ihren Lösungen bis zu einem bestimmten Grade dissociirt sind.

Es ist also nach meiner Ansicht erlaubt, folgende Schlüsse zu ziehen:

1) Zink zersetzt Salzlösungen in concentrirtem, wie in verdünntem Zustande ohne Zutritt von Sauerstoff unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinkoxyd.

2) Die Löslichkeit des Zinkoxyds in den Salzlösungen beschleunigt die Wirkung.

3) Zinkoxyd löst sich in Salzlösungen von 1 pCt. Gehalt und in noch mehr verdünnten Lösungen. Die Löslichkeit ist bei verschiedenen Salzen verschieden; bei Ammonsalzen ist sie am grössten. Sie scheint bedingt zu sein durch die Bildung von freiem Alkali, insoweit dieses mit einem Zinkdoppelsalz in Lösung bestehen kann, bei bestimmter Concentration und Temperatur. In Carbonaten ist Zinkhydroxyd wie Zinkcarbonat unlöslich. Die Löslichkeit des Zinkoxyds wird grösser mit steigender Concentration und mit steigender Temperatur.

4) Ist die Salzlösung mit Zinkoxyd gesättigt, so geht die Zersetzung noch weiter, aber das dann gebildete Zinkoxyd bleibt ungelöst. In dieser Hinsicht sind nur noch wenig Versuche angestellt; ich werde mich bemühen, später durch neue Versuche diese Sache zur Klarheit zu bringen.

5) Bei Zutritt von kohlensäurefreiem Sauerstoff wird das Zinkoxyd schneller gelöst, weil das Zink zugleich oxydirt wird. Das Salz befördert diese Oxydation, aber nicht als solches, sondern nur, weil es die Oberfläche verändert. Aus dies wird durch andere Versuche näher untersucht werden müssen.

6) Bei Zutritt der Kohlensäure der Luft wird die auflösende Wirkung einigermaassen verzögert wegen der Bildung von etwas basisch kohlensaurem Zink auf dem Metall.

7) Die zersetzende und auflösende Wirkung ist am stärksten für die Chloride und für Kaliumsulfat, schwächer für die Nitrates der Alkalien und des Bariums und für Magnesiumsulfat.

8) Auf Lösungen von Alkalicarbonat und von Natriumphosphat wirkt das Zink bei Abschluss der Luft nicht ein. — Tritt Sauerstoff hinzu, so wird bei Lösungen von 1 pCt. Gehalt gleichfalls wenig Zink gelöst, weil das Zink, von dem gebildeten Zinkcarbonat oder -phosphat geschützt wird. In mehr verdünnten Lösungen aber wird etwas Zinkoxyd gelöst.

9) Die Wirkung wird stärker bei zunehmender Temperatur. Bei 0° ist sie sehr gering.

10) Ammonsalz-Lösungen nehmen mehr Zink auf als die Lösungen der Salze der fixen Alkalien. Das Zink bleibt blank und es wird Nichts abgeschieden, wenn auch Sauerstoff Zutritt.

11) Harte Brunnenwasser wirken nicht auf Zink, selbst bei grösserem Gehalt an Chloriden und Sulfaten. Weiche Wasser lösen desto mehr auf, je mehr die Menge der Chloride, Sulfate und Nitrates diejenige der Carbonate und Phosphate übertrifft.

Zutphen, Laboratorium der Realschule.