

woraus sich ergibt:

Procente Rohrzucker	Milligr.-Moleküle per Kilogr.	Depression Grad	Molecular- Depression
0.4473	13.08	0.026	19.9
0.8218	24.03	0.047	19.5
1.115	32.6	0.066	20.2
1.613	47.16	0.102	21.6
3.073	89.9	0.193	21.5
5.64	164.9	0.367	22.3
11.72	347.2	0.797	23.3

Von einem Ansteigen der Depressionsconstante von circa 9 pCt. ab, Concentration bis zum doppelten Werthe, wie bei den Traube'schen Versuchen, war also nichts zu beobachten. Die Zahlen verlaufen völlig normal und nehmen im Gegentheil mit steigender Verdünnung um einen geringen Betrag regelmässig ab.

Amsterdam, den 27. Mai 1891.

### 286. Jul. M. Weeren: Grund der Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes in Säuren.

[Metallurgisches Laboratorium der technischen Hochschule.]

(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Seitdem im Jahre 1830 De la Rive<sup>1)</sup> die Beobachtung machte, dass chemisch reines Zink in verdünnter Schwefelsäure fast vollkommen unlöslich sei, ist diese ebenso interessante als räthselhafte Erscheinung mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, jedoch bis jetzt ohne jede befriedigende Erklärung geblieben. Eine vermehrte Wichtigkeit erhielt diese Frage noch dadurch, dass man ein gleiches Verhalten auch bei andern chemisch reinen Metallen, sowie andern Säuren beobachtete. Nur die Salpetersäure greift die Metalle auch im chemisch reinen Zustande meistens ganz beträchtlich an.

Da man gefunden hatte, dass dieselben Metalle, die im chemisch reinen Zustande in den Säuren fast unlöslich waren, sich im unreinen Zustande stets mehr oder minder schnell in denselben Säuren auf-

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. XIX, 221.

lösten, so wurde durch diese Thatsache die Aufmerksamkeit der Forscher auf die verunreinigenden Substanzen gelenkt, und die Anhänger der Contacttheorie erkannten bald, dass ihnen in diesem entgegengesetzten Verhalten der reinen und der verunreinigten Metalle eine gewichtige Stütze gegen die steten Angriffe der Anhänger der chemischen Theorie erstanden sei.

Nach der Contacttheorie entsteht in einem geschlossenen Stromkreise (Zn, Pt,  $H_2SO_4$ ) der elektrische Strom dadurch, dass zunächst durch die Berührung der beiden Metalle eine elektrische Potentialdifferenz entsteht. Diese sucht sich durch die Säure hindurch auszugleichen. Da nun aber ein Elektrolyt — hier die Schwefelsäure — den elektrischen Strom nicht leiten kann, ohne selbst zerlegt zu werden, so wird erst durch den vom Zink durch die Schwefelsäure zum Platin laufenden Strom eine Zersetzung der Säure bewirkt. Der abgespaltene Wasserstoff wird am Platin frei, und das Säureradical verbindet sich vermöge seiner frei gewordenen Affinitäten mit dem Zink zu Zinksulfat. In Kürze: die Zinkauflösung ist nach der Contacttheorie als eine Folge des vom Zink zum Platin laufenden elektrischen Stromes anzusehen, der durch den elektrischen Gegensatz der beiden Metalle entstanden ist; die Auflösung des Zinkes muss unterbleiben, solange keine elektrische Differenz vorhanden ist. Das unreine Zink muss sich demnach in Säuren lösen, das reine nicht.

Die Contacttheorie schien somit das Räthsel in einfacher und natürlicher Weise zu lösen, und die Folge davon war, dass diese Erklärung fast allgemeinen Anklang fand.

Mit dieser Erklärung stehen nun die Thatsachen in Widerspruch, dass die chemisch reinen Metalle von verdünnter kochender Schwefel- oder Salzsäure, sowie von kalter Salpetersäure meistens ziemlich leicht gelöst werden. Diese Gründe, sowie Erwägungen allgemein chemischer Natur bestimmten mich, die bisherige Anschauungsweise, als eine zur völligen Klarlegung der in Frage stehenden Erscheinungen ungenügende, aufzugeben und die Ursache für die Unlöslichkeit chemisch reiner Metalle in Säuren anderswo zu suchen. Meinen fortgesetzten Bemühungen gelang es schliesslich, eine ebenso einfache als umfassende Erklärung für die vorliegenden Erscheinungen zu finden. Diese, sowie der experimentelle Beweis ihrer Richtigkeit, sind der Gegenstand der nachstehenden Abhandlung.

Ich behaupte, dass das chemisch reine Zink, sowie andere chemisch reine Metalle in Säuren deshalb unlöslich, respective schwerlöslich sind, weil sie im Augenblick des Eintauchens in die Säure sofort von einer verdichteten Wasserstoff-Atmosphäre umgeben werden, die unter normalen Verhältnissen ein weiteres Angreifen der Säure

unmöglich macht. Es sei mir gestattet, etwas ausführlicher auf diese Beziehungen einzugehen. Taucht man ein Stück chemisch reines Zink in verdünnte Schwefelsäure, so findet im ersten Augenblick ein Angriff der Säure auf das Zink statt; es bilden sich Zinksulfat und Wasserstoff, beide jedoch nur in sehr geringen Mengen. Der freigewordene Wasserstoff, der an der ganzen von der Schwefelsäure benetzten Oberfläche des Zinkes auftritt, wird nämlich durch die Attractionskräfte<sup>1)</sup> desselben verdichtet und mit grosser Zähigkeit festgehalten. Er umgiebt das Metall mit einer zwar sehr dünnen, aber doch überall zusammenhängenden, sehr widerstandsfähigen Hülle von verdichtetem Wasserstoffgas und verhindert hierdurch die fernere Einwirkung der Säure auf das Metall. Diese unmessbar dünne, infolgedessen unsichtbare Wasserstoffschicht, die das in der Schwefelsäure liegende Zink wie mit einem dichten Mantel umgiebt, ist allein, wie ich im weiteren Verlaufe dieser Untersuchung durch zahlreiche Versuche zeigen werde, die Ursache der Unlöslichkeit, resp. Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes in verdünnten Säuren.

Von einer absoluten Unlöslichkeit kann aus verschiedenen Gründen nicht die Rede sein, wenn man erwägt, dass sowohl die verschiedene Dichtigkeit der Oberfläche, als auch minimale Spuren von fremden Metallen, die wir auch im chemisch reinen Zink annehmen dürfen, zu sehr schwachen localen Strömen Veranlassung geben müssen, die natürlich von einer geringen Auflösung des Zinkes begleitet sind.

Es bleibt, bevor der experimentelle Beweis von der Richtigkeit der hier vorgetragenen Theorie erbracht wird, noch das exceptionelle Verhalten der Salpetersäure gegen chemisch reine Metalle zu erklären übrig; ausserdem ist die Frage zu beantworten, warum das unreine Zink in verdünnter Säure löslich ist. Beides findet durch die dieser Abhandlung zu Grunde liegende Theorie eine befriedigende Erklärung.

Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zink je nach der Concentration der Säure  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  entstehen. Es bildet sich am Zink zunächst Wasserstoff, der jedoch im nascirenden Znstande von der überschüssigen Salpetersäure zu Wasser oxydirt wird, während sie selbst zu den vorgenannten Stickstoffverbindungen reducirt wird. Wo nun werden diese letzteren sich bilden? —

Jedenfalls nicht direct auf der Zinkoberfläche; von dieser sind sie durch jene Wasserschicht getrennt, welche durch die Oxydation des nascirenden Wasserstoffes entstanden ist. Ist diese Wasserschicht,

---

<sup>1)</sup> Es sei hier auf die Absorptionerscheinungen der Gase durch feste Körper hingewiesen.

welche das Zink umgiebt, auch sehr dünn, so genügt sie doch, die Attraktionskräfte zwischen Metall und dem gebildeten Gase aufzuheben. Das Zink wird also beim Behandeln mit Salpetersäure niemals von einem schützenden Gasmantel umgeben, sondern ist vielmehr stets auf seiner gesammten Oberfläche den Angriffen der Salpetersäure ungeschützt preisgegeben.

Aehnlich sind die Verhältnisse beim unreinen Zink bei der Behandlung mit Schwefelsäure. Der gebildete Wasserstoff wird nämlich nicht am Zink selbst frei, sondern an den verunreinigenden Beimengungen, die elektronegativer als das Zink sind, abgeschieden. Infolge dessen bleibt die eigentliche Zinkoberfläche stets vollkommen gasfrei, sodass sich Metall und Säure fortgesetzt ungestört umsetzen können. Dasselbe tritt ein, sobald chemisch reines Zink in der Säure mit einem elektronegativeren Metall, z. B. Platin berührt wird.

---

#### Experimenteller Theil.

Bei allen Versuchen wurde erstrebt, durch geeignete Mittel die verdichtete Hülle von Wasserstoff vom Zink zu entfernen und hierdurch dasselbe in der Schwefelsäure löslich zu machen. Es gelang dies sowohl auf physikalischem wie auch auf chemischem Wege.

Zu den Versuchen wurde ein Zink verwandt, welches nach einer sorgfältigen Analyse als frei von Unreinheiten angesehen werden konnte; dem zu Folge zeigte es auch nur eine sehr geringe Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure. Das Zink war in Stangenform gegossen und besass eine ungefähre Länge von 6 cm; bei 6 mm Durchmesser wog jedes Stück ca. 12 g. Sämmtliche Versuche wurden mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Das Zink wurde niemals mit den Fingern berührt, um jede Spur von Fett zu vermeiden. Vor jedem Versuche legte ich das betreffende Zinkstück einige Augenblicke in eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Platinschale, wusch es dann mehrfach mit destillirtem Wasser, trocknete rasch und möglichst vollständig zwischen Filtrirpapier und erwärmte es kurze Zeit in einem Trockenofen auf 80—90° C. Dann kam es zum Erkalten in einen Exsiccator und hierauf sofort auf die Wage. In derselben Weise wurde das Zinkstück nach jedem Versuche gewaschen, getrocknet und gewogen.

Neben den Versuchen mit chemisch reinem Zink wurden Parallelversuche mit unreinem Zink angestellt und hierbei die gleichen Bedingungen wie beim reinen Zink eingehalten.

Die angewandte Schwefelsäure war chemisch rein und hatte bei allen Versuchen dieselbe Concentration, ihr spec. Gewicht war bei 18° C. 1.0575 (1 : 20).

## I. Physikalische Versuchsmethoden.

## a. Vorversuche.

Meine ersten Versuche, die Wasserstoff-Hülle vom Zink zu entfernen, waren sehr einfach und primitiv. Ich rieb das in der Säure liegende chemisch reine Zinkstück kräftig mit einem reinen Borstenpinsel, um hierdurch die verdichtete Wasserstoffschicht in ihrem Zusammenhange zu zerstören. Die Wirkung war zwar keine beträchtliche; immerhin löste sich aber stets mehr Zink in der Säure, wenn dasselbe mit dem Pinsel bearbeitet wurde, als wenn das Zinkstück eine gleich lange Zeit in der Säure sich selbst überlassen blieb. Einen gleich günstigen Erfolg erzielte ich durch schnelles, heftiges Aufstossen und Bewegen des Zinkstückes in dem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glasgefäss. Indessen nahm ich sehr bald von diesen beiden Versuchsmethoden wieder Abstand, weil sie mir zu wenig zuverlässige Resultate gaben und ich ausserdem andere, exactere und vollkommenere Methoden ausfindig machte.

## b. Versuche im luftverdünnten Raum.

Da bekanntlich feste und flüssige Körper im luftverdünnten Raum den grössten Theil der absorbirten Gase abgeben, so versuchte ich, ob der luftverdünnte Raum auf die Löslichkeit des chemisch reinen Zinkes irgend welchen Einfluss habe. Die diesbezüglichen Versuche bestätigten in glänzendster Weise meine Erwartung und ergaben zugleich einen sicheren Beweis für die Richtigkeit meiner Theorie. Ein starkwandiger Glaskolben, durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, diente als Recipient. In der einen Durchbohrung befand sich ein gebogenes Glasrohr, welches an eine gut functionirende Wasserluftpumpe angeschlossen war, in der zweiten ein kleiner Glashahn. Die Pumpe war noch mit einem mit Quecksilber gefüllten, U-förmig gebogenen Glasrohr verbunden, um stets die Grösse der Luftverdünnung feststellen zu können.

## 1. Versuche mit chemisch reinem Zink.

Der Glaskolben wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) zum Theil gefüllt, sodann das vorher genau gewogene Zinkstück hineinfallen gelassen und nun, nachdem der Kolben verschlossen war, die Wasserluftpumpe in Thätigkeit gesetzt. Mit zunehmender Luftverdünnung wurde die anfänglich kaum wahrnehmbare Gasentwicklung immer kräftiger und war schliesslich bei 10 mm Quecksilberdruck eine recht lebhaft zu nennen. Beim Oeffnen des Glashahnes hörte sie sofort fast gänzlich auf. Nach 30 Minuten wurde der Versuch beendet und das Zinkstück in der vorerwähnten Weise gewaschen, ge-

trocknet und gewogen. Das Resultat war, dass sich bedeutend mehr Zink gelöst hatte, als sich unter normalem Druck gelöst haben würde.

Die Versuche wurden nun in der Weise angestellt, dass 6 gleich grosse Zinkstücke auf ihre Löslichkeit zunächst unter normalem Drucke, dann bei 10 mm Quecksilberdruck geprüft wurden. Die Dauer eines jeden Versuches 30 Minuten; Temperatur der verdünnten Schwefelsäure (1 : 20) 17—18° C.

Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in der nachfolgenden Tabelle:

Nummer des Zink- stückes	Löslichkeit des Zinkes		Verhältniss von a zu b
	a. unter normalem Druck	b. im luftverdünnten Raum	
1.	0.0040 g	0.0315 g	1 : 8
2.	0.0052 »	0.0287 »	1 : 5.5
3.	0.0059 »	0.0583 »	1 : 10
4.	0.0039 »	0.0211 »	1 : 5.4
5.	0.0043 »	0.0452 »	1 : 10.5
6.	0.0069 »	0.0145 »	1 : 2
Mittlere Löslichkeit	0.0050 g	0.0331 g	1 : 6.6

Diese Zahlen zeigen in evidenten Weise, dass sich unter sonst gleichen Bedingungen im luftverdünnten Raum stets bedeutend mehr Zink in der Schwefelsäure aufzulösen vermag, als unter dem Druck der Atmosphäre. Diese überraschende Thatsache kann nur durch die im Vorstehenden aufgestellte Theorie erklärt werden und bildet umgekehrt einen wichtigen Beleg für ihre Richtigkeit. Die in gleicher Weise mit unreinem Zink angestellten Vergleichsversuche sind eine fernere Bestätigung.

## 2. Versuche mit unreinem Zink.

Diese Versuche ergaben, dass die Löslichkeit des unreinen Zinkes<sup>1)</sup> im luftverdünnten Raum fast dieselbe ist wie unter dem Drucke der Atmosphäre. Dauer eines jeden Versuches 30 Minuten; Temperatur der verdünnten Schwefelsäure (1 : 20) während des Versuches 17—18° C.

<sup>1)</sup> Es wurde gewöhnliches Zinkblech verwandt.

Nummer des Zink- stückes	Löslichkeit des Zinkes		Verhältniss von a zu b
	a. unter normalem Druck	b. im luftverdünnten Raum	
1.	1.2347 g	0.9965 g	1 : 0.8
2.	1.3136 »	0.8921 »	1 : 0.68
3.	1.5591 »	1.2036 »	1 : 0.77
4.	1.1088 »	1.4058 »	1 : 1.27
5.	1.2780 »	1.3006 »	1 : 1.02
6.	1.5592 »	1.4391 »	1 : 0.92
Mittlere Löslichkeit	1.3422 g	1.2063 g	1 : 0.89

Dieses entgegengesetzte Verhalten des unreinen Zinkes, dass sich nämlich im luftverdünnten Raum durchschnittlich nicht mehr Zink in der Säure auflöst, als unter dem Drucke der Atmosphäre, war nach der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Anschauung zu erwarten. Da sich beim unreinen Zinke, wie schon oben gezeigt wurde, eine verdichtete Gashülle um das Zink nicht bilden kann, so muss auch jegliche Druckverminderung ohne wesentlichen Einfluss auf die Zinkauflösung bleiben.

#### c. Versuche in der Siedetemperatur der verdünnten Schwefelsäure.

Viele chemisch reine Metalle, die bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwer in Säuren löslich sind, werden von den kochenden Säuren meistens ziemlich leicht gelöst. So wird auch das chemisch reine Zink von verdünnter kochender Schwefelsäure schnell und leicht gelöst. Diese Thatsache erklärt man bis jetzt ganz allgemein als eine directe Folge der Wärme, da ja chemische Prozesse um so schneller und energischer zu verlaufen pflegen, je mehr die Wärme gesteigert wird.

Diese Erklärung ist für die hier vorliegende Kategorie von Processen in dieser Allgemeinheit nicht richtig. Zahlreiche Versuche, die ich zu diesem Zwecke anstellte, zeigten mir in unzweideutigster Weise, dass die Wärme als solche, wenngleich sie natürlich nicht ganz ohne Einfluss ist, ganz und gar nicht die Ursache der Leichtlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes in verdünnter kochender Schwefelsäure ist, dass vielmehr nur das Kochen der Säure, welches aus später zu besprechenden Gründen fast seinen gesammten Ausgang von dem in der Säure liegenden Zinkstück nimmt, hierfür von maassgebender Bedeutung ist.

## 1. Versuche mit chemisch reinem Zink.

Um dies zu beweisen, wurde die Löslichkeit des chemisch reinen Zinkes bei verschiedenen Temperaturen der Säure festgestellt und zwar zwischen 0—100° C. Bei allen zwischen 70—100° ausgeführten Versuchen wurde auf den Lösungskolben ein Rückflusskühler aufgesetzt, um ein Entweichen von Wasserdampf, wodurch die Concentration der Säure eine andere geworden wäre, zu verhindern. Die gefundenen Zahlen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Schwefelsäure 1:20. Dauer eines jeden Versuches 30 Minuten. Die gelösten Zinkmengen sind in Milligramm angegeben.

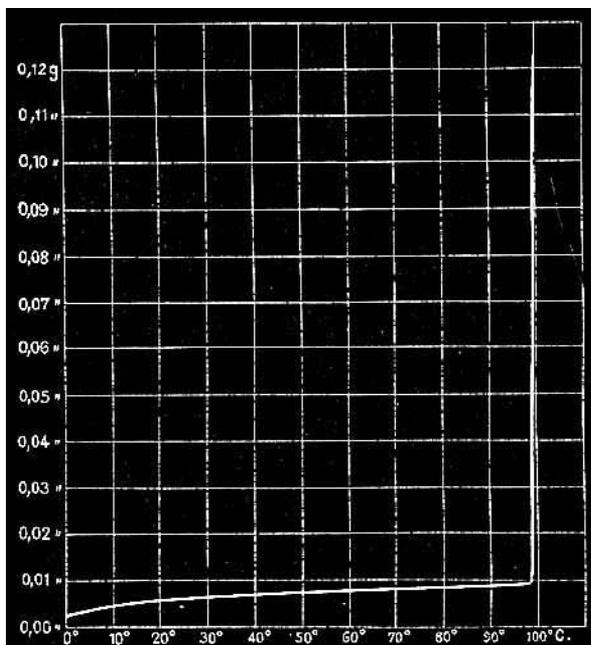
Temperatur der Säure in Grad C.	Nummer der Zinkstücke						Mittlere Lös- lichkeit
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
0°	2.5 mg	2.1 mg	1.7 mg	2.0 mg	1.9 mg	2.2 mg	2.1 mg
10°	3.5 »	4.2 »	2.8 »	3.3 »	3.1 »	3.6 »	3.4 »
20°	3.8 »	4.5 »	4.7 »	5.9 »	5.8 »	4.9 »	4.9 »
30°	6.8 »	5.3 »	4.8 »	5.5 »	6.0 »	6.1 »	5.6 »
40°	6.6 »	6.3 »	5.9 »	6.3 »	6.2 »	6.5 »	6.3 »
50°	7.4 »	6.8 »	6.2 »	7.0 »	6.9 »	7.1 »	6.9 »
60°	7.8 »	7.6 »	6.9 »	7.3 »	7.2 »	7.5 »	7.4 »
70°	8.1 »	7.9 »	7.2 »	7.7 »	7.5 »	7.9 »	7.7 »
80°	8.4 »	7.9 »	7.5 »	8.3 »	8.1 »	8.8 »	8.2 »
90°	8.8 »	8.5 »	7.8 »	8.7 »	8.1 »	8.2 »	8.4 »
95°	8.9 »	8.7 »	8.2 »	8.8 »	8.3 »	8.9 »	8.6 »
98°	9.8 »	8.8 »	8.3 »	9.6 »	9.2 »	10.0 »	9.3 »
100°	151.2 »	115.4 »	97.4 »	125.5 »	113.9 »	129.1 »	122.1 »

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Löslichkeit die Zinkes von 0—98° C. langsam aber regelmässig zunimmt; dann aber steigt sie mit dem Eintreten des Kochens plötzlich ganz ausserordentlich. Während sich nämlich bei 98° C. durchschnittlich nur doppelt soviel Zink löst, als bei 18° C., löst sich bei 100° C. im Mittel 13mal soviel Zink als bei 98° C. Man darf also schon aus diesem überraschenden Umstande folgern, dass das Kochen der Säure in irgend einer Weise einen so überaus günstigen Einfluss auf die chemische Umsetzung haben muss.

Zur besseren Veranschaulichung sind die in der Tabelle zusammengestellten Löslichkeitsverhältnisse graphisch durch eine Curve dargestellt.

Der Verlauf der Curve ist bis 98—99° C. ziemlich normal; dann findet ein plötzliches, bedeutendes Ansteigen der Curve statt, die von

98—99° C. bis 100° C. fast senkrecht verläuft. Wäre nun die bei steigender Temperatur der Säure zunehmende Löslichkeit des Zinkes allein eine directe Folge der Wärme, so müsste die Curve bis 100° C. und weiter regelmässig verlaufen, d. h. es dürfte sich bei 100° C. nicht wesentlich mehr Zink lösen als bei 98° C.



Dies ist auch thatsächlich der Fall, sobald nur das Kochen der Säure durch einen geringen Ueberdruck verhindert wird. Die Versuche wurden in einem sehr starkwandigen Glaskolben ausgeführt, der vollständig in ein mit concentrirter Kochsalzlösung gefülltes Becherglas tauchte. Dieses wurde constant auf einer Temperatur von 101,5° C. erhalten. Sobald die verdünnte Schwefelsäure (1:20) in dem Glaskolben zu kochen begann, wurde derselbe einen Augenblick herausgenommen, das Zinkstück hineingeworfen und der Kolben verschlossen. In dem Stopfen befand sich ein Glashahn, durch welchen durch kräftiges Blasen ein genügender Ueberdruck in dem Glaskolben erzeugt wurde, der das Kochen der Säure gänzlich verhinderte. Diese ganze Procedur nahm nur wenige Sekunden in Anspruch. Der Glaskolben wurde hierauf sofort wieder in die heisse Salzlösung gesetzt und 30 Minuten darin gelassen. Dann wurde er in kaltes Wasser getaucht, hierin einige Augenblicke gelassen und nun das Zinkstück rasch herausgenommen, gewaschen, getrocknet und gewogen. In den

meisten Fällen ergab sich eine etwas geringere Löslichkeit als bei 98° C., offenbar war der Ueberdruck noch zu stark gewesen.

Nummer des Zink- stückes	Bei 100° C. gelöste Zinkmengen		Verhältniss von a zu b
	a. das Kochen der Säure wird verhindert	b. die Säure kocht	
1.	0.0091 g	0.1512 g	1 : 17
2.	0.0060 »	0.1154 »	1 : 19
3.	0.0052 »	0.0914 »	1 : 19
4.	0.0089 »	0.1255 »	1 : 14
5.	0.0102 »	0.1139 »	1 : 11
6.	0.0071 »	0.1291 »	1 : 18
Mittlere Löslichkeit	0.0078 g	0.1221 g	1 : 16

## 2. Versuche mit unreinem Zink.

Es dürfte mir wohl kaum der Einwand gemacht werden, dass durch den angewandten Ueberdruck das chemische Umsatzvermögen des Zinkes und der Schwefelsäure gehindert worden sei. Uebrigens zeigen die gleichen Versuche mit unreinem Zink, dass der angewandte Ueberdruck hierauf gar keinen Einfluss hat. Beim unreinen Zink lösten sich stets fast gleiche Mengen in der Säure, mochte diese kochen oder das Kochen in der angegebenen Weise verhindert werden.

Nummer des Zink- stückes	Bei 100° C. gelöste Zinkmengen		Verhältniss von a zu b
	a. das Kochen der Säure wird verhindert	b. die Säure kocht	
1.	5.9877 g	6.0105 g	1 : 1.11
2.	5.8724 »	5.7348 »	1 : 0.99
3.	6.3900 »	5.9182 »	1 : 0.93
4.	5.7592 »	6.1208 »	1 : 1.06
5.	6.0912 »	5.9940 »	1 : 0.98
6.	6.0059 »	5.9239 »	1 : 0.99
Mittlere Löslichkeit	6.0177 g	5.9504 g	1 : 0.99

Nachdem durch vorstehende Versuche der Beweis erbracht worden ist, dass die bedeutende Löslichkeit des chemisch reinen Zinkes in kochender verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) keine directe Folge der Wärme sein kann, bleibt mir noch übrig dieses interessante Verhalten zu erklären. Schon oben wurde bemerkt, dass das gesammte Kochen

der Säure seinen Ausgang von dem Zinkstück nehme, dass von diesem ein dichter Strom von Wasserdampfbläschen aufsteigt, während sich von dem Boden des Glaskolbens selbst nur vereinzelte Blasen ablösen. Es ist dies übrigens eine bekannte Thatsache; Wasser sowie jede andere Flüssigkeit kocht in Metallgefäßen bei etwas niedrigerer Temperatur als in solchen von Glas. Befindet sich also in einem Glasgefäße ein Metallstück, so muss das Kochen seinen Ausgang von dem letzteren nehmen. Erinnern wir uns nun, dass das Zinkstück in der Schwefelsäure von einer verdichteten Gashülle umgeben ist, so liegt auf der Hand, dass diese Gasschicht durch die sich beim Kochen am Zink bildenden und losreissenden Wasserdampfbläschen fortwährend zerrissen und mit fortgeführt werden muss. Sofort greift die Säure die unverhüllt liegenden Theile des Zinkes an; der sich bildende Wasserstoff wird zwar das Metall wieder zu umhüllen suchen, allein die unausgesetzt sich loslösenden Wasserdampfbläschen zerstören im selben Augenblick diese Hülle und führen das Wasserstoffgas mit sich fort. Dieser Vorgang, der sich in raschester Folge auf der ganzen Zinkoberfläche abspielt, so lange die Säure kocht, ist der einzige Grund der Leichtlöslichkeit des Zinkes in kochender Schwefelsäure und weist zugleich in stringentester Weise auf das thatsächliche Vorhandensein einer unsichtbaren das Metall schützenden Gashülle hin.

In gleicher Weise liefern die Parallel-Versuche mit unreinem Zink einen indirecten Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, wie die vorstehende Tabelle zeigt.

Nach diesen Versuchen, die sämmtlich ganz unverkennbar auf die Anwesenheit einer das chemisch reine Zink einhüllenden und deshalb schützenden Schicht von Wasserstoff als einzigen Grund für die Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes hindeuten, ja ohne eine solche Annahme gar nicht erklärt werden können, sei mir gestattet, noch einige Versuche mitzuthellen, bei welchen durch chemische Mittel jene unsichtbare Gasschicht entfernt und das Zink hierdurch leicht löslich gemacht wurde.

## II. Chemische Versuchsmethoden.

War die Annahme, dass eine das Zink vollständig einhüllende Wasserstoffschicht der einzige Grund der Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes in Säuren sei, richtig, so konnte das Metall in einfachster Weise dadurch leichtlöslich gemacht werden, dass der Schwefelsäure stark oxydirende Substanzen, wie Wasserstoffsperoxyd oder Chromsäure zugefügt wurden, indem diese den sich um das Zink lagernden Wasserstoff in statu nascendi zu Wasser oxydirten. Hierdurch musste stets eine vollkommen gasfreie Metalloberfläche geschaffen werden und das Zink nunmehr in der Schwefelsäure leichtlöslich sein. In dieser Weise angestellte Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Folgerung.

## 1. Versuche mit chemisch reinem Zink.

## a. Versuche mit Chromsäure.

Zu je 100 ccm der verdünnten Schwefelsäure (1:20) wurden 10 g krystallisirte Chromsäure gefügt. Dauer eines jeden Versuches 30 Minuten; Temperatur der Säure während des Versuches 18—19° C.

Nummer des Zink- stückes	Löslichkeit des Zinkes		Verhältniss von a zu b
	a. In verdünnter Schwefelsäure allein	b. In verdünnter Schwefelsäure + Chromsäure	
1.	0.0040 g	0.9120 g	1 : 228
2.	0.0052 »	0.8292 »	1 : 159
3.	0.0059 »	0.8514 »	1 : 144
4.	0.0039 »	0.9396 »	1 : 241
5.	0.0043 »	0.8765 »	1 : 204
6.	0.0069 »	0.8131 »	1 : 119
Mittlere Löslichkeit	0.0050 g	0.8703 g	1 : 175

## b. Versuche mit Wasserstoffsperoxyd.

Diese Versuche ergaben noch günstigere Resultate. Es wurden gleiche Theile verdünnte Schwefelsäure (1:20) und Wasserstoffsperoxyd (spec. Gewicht = 1.150) mit einander gemischt. Es wurden dieselben Bedingungen wie bei den vorhergehenden Versuchen eingehalten.

Nummer des Zink- stückes	Löslichkeit des Zinkes		Ver- hältniss von a zu b
	a. in verdünnter Schwefelsäure allein	b. in verdünnter Schwefelsäure + Wasserstoffsperoxyd	
1.	0.0040 g	1.2430 g	1 : 311
2.	0.0052 »	2.3845 »	1 : 459
3.	0.0059 »	1.5749 »	1 : 265
4.	0.0039 »	0.9381 »	1 : 256
5.	0.0043 »	2.0794 »	1 : 484
6.	0.0069 »	1.9009 »	1 : 275
Mittlere Löslichkeit	0.0050 g	1.5301 g	1 : 306

## 2. Versuche mit unreinem Zink.

Auch bei diesen Versuchen zeigte das unreine Zink ein anderes Verhalten, wie das reine Metall.

## a. Versuche mit Chromsäure.

Versuchsbedingungen wie beim chemisch reinen Zink.

Nummer des Zink- stückes	Löslichkeit des Zinkes		Ver- hältniss von a zu b
	a. in verdünnter Schwefelsäure allein	b. in verdünnter Schwefelsäure + Chromsäure	
1.	1.2347 g	8.8636 g	1 : 7.2
2.	1.3136 »	7.9841 »	1 : 6.1
3.	1.5591 »	9.2978 »	1 : 5.9
4.	1.1088 »	8.1443 »	1 : 7.3
5.	1.2780 »	8.4209 »	1 : 6.6
6.	1.5592 »	9.5210 »	1 : 6.1
Mittlere Löslichkeit	1.3422 g	8.7053 g	1 : 6.5

## b. Versuche mit Wasserstoffsperoxyd.

Versuchsbedingungen wie beim chemisch reinen Zink.

Nummer des Zink- stückes	Löslichkeit des Zinkes		Ver- hältniss von a zu b
	a. in verdünnter Schwefelsäure allein	b. in verdünnter Schwefelsäure + Wasserstoffsperoxyd	
1.	1.2347 g	3.8742 g	1 : 3.1
2.	1.3136 »	4.6931 »	1 : 3.6
3.	1.5591 »	4.9709 »	1 : 3.2
4.	1.1088 »	4.5781 »	1 : 4.1
5.	1.2780 »	4.7341 »	1 : 3.7
6.	1.5592 »	5.1092 »	1 : 3.3
Mittlere Löslichkeit	1.3422 g	4.6599 g	1 : 3.5

Aus nahe liegenden Gründen müssen beim unreinen Zink die beigefügten Oydationsmittel die Zinkauflösung steigern, indem durch sie der den chemischen Umsatz verzögernde locale Polarisationsstrom, der dem Hauptstrom entgegengesetzt gerichtet, von den verunreinigenden Bestandtheilen zum Zink zurückzufließen sucht, vernichtet wird. In dessen stehen die so erhaltenen Werthe doch in gar keinem Verhältniss

zu den relativ sehr hohen Zahlen, welche die gleichen Versuche beim chemisch reinen Zink ergaben.

Es sei hiermit die Reihe der Versuche geschlossen, die ausnahmslos die in dieser Arbeit aufgestellte Behauptung bestätigen. Zur grösseren Uebersicht sind die verschiedenen, in der Arbeit zerstreuten Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Hierbei ist sowohl beim chemisch reinen, als auch beim unreinen Zink die bei 18° C. in verdünnter Schwefelsäure (1:20) gelöste Menge Zink als Einheit gewählt.

Art des Versuches	Chemisch reines Zink		Unreines Zink	
	gelöste Menge	Ver- hältniss	gelöste Menge	Ver- hältniss
Verdünnte Schwefelsäure allein .	0.0050 g	1	1.3422 g	1
Derselbe Versuch im Vacuum . .	0.0331 »	6.6	1.2063 »	0.89
Derselbe Versuch bei 100° C. und Kochen der Säure . . . . .	0.1221 »	24.4	5.9504 »	4.4
Derselbe Versuch bei 100° C. und verhindertem Kochen . . . . .	0.0078 »	1.6	6.0177 »	4.5
Schwefelsäure + Chromsäure . .	0.8703 »	175.0	8.7053 »	6.5
Schwefelsäure + Wasserstoffsupper- oxyd . . . . .	1.5301 »	306.0	4.6599 »	3.5

Die hier mitgetheilten Thatsachen dürften einiges Interesse beanspruchen, da sie nicht nur beim Zink und verdünnter Schwefelsäure obwalten. Aehnliche Resultate wurden auch beim Cadmium, Cobalt, Nickel, Eisen und Aluminium erhalten. Das Aluminium, welches sonst von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure kaum oder gar nicht angegriffen wird, löste sich im Vacuum in jeder dieser beiden Säuren ziemlich leicht. Ebenso löste es sich in einer vollkommen neutralen Eisenchloridlösung im Vacuum ziemlich leicht, indem es die Eisenchloridlösung unter Wasserstoffentwicklung zu Eisenchlorür reducirte; bei gewöhnlichem Luftdrucke ging dieser Process sehr viel langsamer vor sich. Aehnliche Beispiele würden sich noch viele finden.

Ferner wäre es interessant, zu untersuchen, ob allein das Wasserstoffgas die Fähigkeit besitzt, sich im nascirenden Zustande auf Metallen zu verdichten und diese hierdurch für Säuren unangreifbar zu machen, oder aber, ob auch anderen Gasen diese Eigenschaft zukommt. Würde sich Letzteres nicht bestätigen, so wäre man zu der Annahme berechtigt, dass der metallische Charakter des Wasserstoffs bei diesen Adhäsionserscheinungen eine mehr oder minder wichtige Rolle spielt, und dass hier vielleicht ein Uebergang zu der Palladium-Wasserstoffverbindung vorliegt.