

thetisches d-Nikotin 2 mg. Auch bei intravenöser Injektion an Kaninchen ist 1-Nikotin giftiger als d-Nikotin.

Anderseits kennen wir auch optische Isomere, die pharmakologisch als gleichwertig anzusehen sind. So berichtet Ladeenburg<sup>11</sup>), daß nach Versuchen von F a l c k synthetisches, inaktives Propylpiperidin sich pharmakologisch bei Kaninchen und Mäusen ebenso verhält wie natürliches Coniin, welches bekanntlich rechtsdrehend ist.

Ebenso verhalten sich der natürliche d-Campher (Japan-Campher), der l-Campher und der synthetische i-Campher. Eingehende Untersuchungen an Froschherzen, Bakterien usw. haben diese Frage, die während des Krieges praktisch sehr wichtig geworden war, da uns der Bezug von Japan-Campher unmöglich wurde, dahin beantworten lassen, daß hier das optische Verhalten gegenüber dem polarisierten Licht für die pharmakologische Wirkung ohne Bedeutung ist<sup>12</sup>.

Zu recht interessanten Ergebnissen kommt man beim Vergleich einiger Chlorderivate des Methans, Äthans und Äthylens. Diese Verbindungen wirken, soweit sie löslich sind, auf das Zentralnervensystem, und zwar erst auf das Großhirn, dann auf das Rückenmark und schließlich auf das verlängerte Mark. Es handelt sich dabei um eine reversible Lähmung dieser Organe, d. h. um eine Narkose. Sie besitzen aber auch noch andere Wirkungen. Bringen wir Blutkörperchen in Berührung mit wässrigen Lösungen dieser Stoffe, so tritt der Blutfarbstoff aus den Körperchen heraus. Wir bezeichnen diesen Vorgang als Hämolyse. Weiter wirken sie auf das Herz und auf Mikroorganismen, z. B. Hefezellen und Bakterien. Für wässrige Lösungen können für alle diese Körper die Grenzkonzentrationen, die gerade noch einen bestimmten Wirkungsgrad zeigen, festgestellt werden. Es zeigt sich nun, daß derjenige Körper, der am stärksten z. B. narkotisch wirkt, keineswegs auch in bezug auf die anderen Wirkungen das gleiche Verhalten zeigt. Ordnet man die hierher gehörigen Körper nach dem Grade ihrer Wirkung, so ergeben sich folgende Reihen:

Steht an	Hämolyse	Narkose	In bezug auf: die Wirkung auf das iso- lierte Frosch- herz	Die Hef- gärung	Die Wirkung auf Bakterien
1. Stelle	Tetrachlor- methan $CCl_4$	Hexachlor- äthan $CCl_3$ $CHCl_3$	Pentachlor- äthan $CCl_3$ $CHCl_2$	Tetrachlor- äthan $CHCl_2$ $CHCl_3$	Hexachlor- äthan $CCl_3$ $CHCl_3$
2. "	Tetrachlor- äthan $CHCl_2$ $CHCl_3$	Pentachlor- äthan $CCl_3$ $CHCl_2$	Tetrachlor- äthan $CHCl_2$ $CHCl_3$	Chloroform $CHCl_3$	Tetrachlor- äthylen $CCl_3$ $CHCl_2$
3. "	Chloroform $CHCl_3$	Tetrachlor- äthan $CHCl_2$ $CHCl_3$	Tetrachlor- methan $CCl_4$	Äthyliden- chlorid $CH_3$ $CHCl_2$	Pentachlor- äthan $CCl_3$ $CHCl_2$
			Trichlor- äthylen $CHCl$ $CCl_3$		
4. "	Äthyliden- chlorid $CH_3$ $CHCl_2$	Tetrachlor- äthylen $CCl_2$ $CCl_3$	Trichlor- äthylen $CHCl$ $CCl_2$	Äthyliden- chlorid $CH_2Cl$ $CH_2Cl$	Tetrachlor- methan $CCl_4$
5. "	Äthylendi- chlorid $CH_2Cl$ $CH_2Cl$	Äthyliden- chlorid $CH_3$ $CHCl_2$	Äthyliden- chlorid $CH_3$ $CHCl_2$	Dichlorme- than $CH_2Cl_2$	Trichlor- äthylen $CHCl$ $CCl_2$
6. "	Dichlor- methan $CH_2Cl_2$	Tetrachlor- methan $CCl_4$	Dichlor- äthylen $CHCl$ $CHCl$		Dichlor- äthylen $CHCl$ $CHCl$
7. "		Chloroform $CHCl_3$	Chloroform $CHCl_3$		Äthyliden- chlorid $CH_3$ $CHCl_2$
			Äthylendi- chlorid $CH_2Cl$ $CH_2Cl$		
8. "		Dichlor- äthylen $CHCl$ $CHCl$	Äthylendi- chlorid $CH_2Cl$ $CH_2Cl$		Tetrachlor- äthan $CHCl_2$ $CHCl_3$
9. "		Dichlorme- than $CH_2Cl_2$	Dichlorme- than $CH_2Cl_2$	Äthylendi- chlorid $CH_2Cl$ $CH_2Cl$	
				Chloroform $CHCl_3$	
10. "				Dichlorme- than $CH_2Cl_2$	

<sup>11</sup>) Annal. de Chemie, 247, 1888.

<sup>12</sup>) Joachimoglu, Arch. f. exp. Phathol. u. Pharmakol., 80, 259 [1917].

Es seien noch einige Beispiele aus anderen Kapiteln der Pharmakologie angeführt. M o r g e n r o t h hat gefunden, daß die Eigenschaft des Chinins, Trypanosomen abzutöten, durch Hydrierung gesteigert wird. Man darf aber auch hier aus diesem Beispiel keine allgemeine Regel aufstellen, denn bei der Hydrierung eines anderen Alkaloids, nämlich des Strychnins, zeigt sich, daß man zu einem schwächer wirkenden Körper gelangt.

Eigentümlich ist das Verhalten einer Reihe von Tetramethylammoniumbasen. Sie wirken curareartig. Injiziert man einem Frosch eine minimale Menge einer dieser Verbindungen, so kommt es zu einer allgemeinen Lähmung, und wenn man den Nerven der unteren Extremität freilegt und mit dem elektrischen Strom reizt, so kann man feststellen, daß die Leitung zwischen Nerven und Muskel unterbrochen ist, während bei einem Körper, der das Zentralnervensystem lähmt, die Erregbarkeit vollkommen erhalten ist. Diese Wirkung ist zum ersten Male für das amerikanische Pfeilgift Curare gleichzeitig von C l a u d e B e r n a r d in Frankreich und K ö l l i k e r in Deutschland festgestellt worden. Man spricht allgemein bei einer derartigen Wirkung von einer Curarewirkung. Das Chlorid des Trimethylamins, d. h. die tertiäre Base, zeigt keine Curarewirkung, während die Salze des Tetramethylammoniums und Tetraäthylammoniums diese Wirkung besitzen. Auch der wirksame Stoff des Curare, das Curarin, ist nach B o e h m eine quartäre Base. Die entsprechenden Verbindungen des Arsen, Antimons, Phosphors und Schwefels zeigen eine Curarewirkung. Wir hätten hier also eine experimentell gut gestützte Regel, wonach Verbindungen basischen Charakters mit einer bestimmten Konstitution unabhängig von dem Element, d. h. einerlei, ob es sich um Stickstoff-, Arsen- oder Antimonverbindungen handelt, eine bestimmte Wirkung zeigen. Man darf auch hier nicht glauben, daß nur diese Körper curareartig wirken, denn auch Campher und andere Verbindungen mit ganz anderer Konstitution zeigen dieselbe Wirkung. Für das pharmakologische Verhalten spielen auch die physikalischen Eigenschaften, Löslichkeit in Wasser, in Fetten usw. eine hervorragende Rolle, die bei der Aufstellung der chemischen Konstitutionsformel nicht berücksichtigt werden. Eine Verbindung zum Beispiel, die in Wasser vollkommen unlöslich ist und auch im tierischen Körper keine derartige Veränderung erleidet, daß daraus eine lösliche Verbindung entsteht, wird keinerlei pharmakologische Wirkungen zeigen.

Aus der chemischen Konstitution eines Körpers darf man für das pharmakologische Verhalten nur mit Vorsicht Schlüsse ziehen. Freilich haben die Überlegungen in dieser Richtung fraglos einen großen heuristischen Wert gehabt. Die Forschung muß weiter auf diesem Wege gehen. Vielleicht wird man später, wenn ein genügendes Tatsachenmaterial vorliegt, einen etwas klareren Einblick in diese Dinge gewinnen.

[A. 290.]

## Über die Eisenlösung sauerstofffreier, natürlicher Wässer im Rohrnetz<sup>1)</sup>.

Von J. TILLMANS und B. KLARMANN.

Mitteilung aus dem städt. Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie Frankfurt a. M.  
(Eingeg. 11./12. 1922.)

Im Jahre 1912 veröffentlichte der erste von uns zusammen mit O. Heublein<sup>2)</sup> eine Arbeit über die kohlensäuren Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. Wir gelangten zur Aufstellung des Begriffes der aggressiven Kohlensäure. In neuester Zeit hat J. M. Kolthoff eine wertvolle Ergänzung<sup>3)</sup> unserer Arbeit gebracht, in dem er den Weg gezeigt hat, wie die aggressive Kohlensäure für alle beliebigen Wässer rechnerisch aus den gefundenen Analysendaten abgeleitet werden kann. Die Zerstörung von Hochbehältern, Kanälen und anderen Bauwerken, die in einem Angriff der aggressiven Kohlensäure besteht, ist damit vollkommen geklärt.

Nun ist diese Frage der Zerstörung von Betonlement gewiß von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Indessen ist die Frage der Zerstörung von Eisenrohren, in denen das Trinkwasser bei zentralen Wasserversorgungen geleitet werden muß, von noch viel größerer praktischer Bedeutung, weil die Summen, die in diesen Werten angelegt sind, ein Vielfaches höher sind, als die für kalkhaltige Bauwerke. Es ergab sich also sogleich die Frage, ob die aggressive Kohlensäure auch als aggressiv für Eisen anzusehen sei oder nicht. Im Jahre 1912 hat sich der erste von uns in einem Vortrage, den er auf der Naturforscher-Versammlung in Münster i. W.<sup>4)</sup> gehalten hat, schon ausführlich über diese Frage verbreitet. Schon in diesem Vortrage wurde darauf hingewiesen, daß die Praktiker,

<sup>1)</sup> Vergl. die Inauguraldissertation von B. Klarmann: Über die Einwirkung kohlensäurehaltiger Wässer auf metallisches Eisen; Frankfurt am Main.

<sup>2)</sup> Gesundheits-Ing. 1912 Nr. 34.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel, 41, 97 [1922].

<sup>4)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1913, Nr. 15 u. 16.

insbesondere die Frankfurter Wasserfachmänner, die Meinung vertreten, daß ein Wasser, welches keine kalkaggressive Kohlensäure aufweist, auch dem Eisen nicht gefährlich werden kann. Hier nach wären kalkaggressive Kohlensäure und eisenaggressive Kohlensäure als praktisch identisch anzusehen. Es wurde schon damals darauf hingewiesen, daß dieser Parallelismus vom Standpunkte des Chemikers aus nicht ohne weiteres verständlich wäre; es wurde aber versucht, die Erfahrungen der Praxis mit der Theorie in folgender Weise in Einklang zu bringen: Wenn ein Wasser, welches keine kalkaggressive Kohlensäure enthält, wohl aber eine nicht unbeträchtliche Menge der sogenannten zugehörigen Kohlensäure, mit Eisen in Berührung gebracht wird, so ist zunächst nicht einzusehen, warum die zugehörige Kohlensäure, wenn sie auch keinen Kalk zu lösen vermag, nicht doch Eisen in Form von Eisenhydrocarbonat lösen soll. Wenn das aber der Fall ist, so wird das Gleichgewicht zwischen der Bicarbonat- und der freien Kohlensäure gestört. Die Folge ist, daß kohlensaurer Kalk aus dem Wasser ausfallen muß, der sich nun in kristallinischer Form auf die Stellen des Rohres niedersetzt, auf welche der Angriff des Wassers erfolgte. Da die Rohre stets gestrichen sind, so wird dies der Fall sein an Stellen, wo der Anstrich nicht deckt. Diese Stellen müssen also nach und nach mit kohlensaurem Kalk zugekittet werden. Das nachtretende Wasser, welches ja keine kalkaggressive Kohlensäure aufweist, kann den so abgelagerten kohlensauren Kalk nicht wieder lösen. Er bleibt also an den Stellen als Schutzschicht vorhanden, und so muß der Angriff allmählich aufhören, wenn die Stellen zugekittet sind. Direkte Versuche haben gezeigt, daß kalkunaggressive Wässer sowohl auf Eisen wie auf Blei glitzernde Kristalle von kohlensaurem Kalk absetzen. Enthält das Wasser aber aggressive Kohlensäure, so wird die zugehörige Kohlensäure beim Angriff auf das Eisen nicht unterschritten. Es entfällt also die Möglichkeit der Abscheidung des kohlensauren Kalks, und damit muß der Angriff immer weiter gehen.

Wahrscheinlich wird in manchen Fällen das Aufhören des Angriffes in dieser Weise zu erklären sein. Es fragt sich aber nun, wie lange es dauert, bis diese Schutzschicht zur Ausbildung gelangt. Wenn darüber vielleicht Jahre vergehen, so können für die Wasserwerke sehr unangenehme Zeiten kommen. Bei hohen Gehalten an zugehöriger Kohlensäure scheint dieses der Fall zu sein; denn es sind von zwei Forschern, Prof. Noll in Hamburg<sup>5)</sup> und Prof. Klut<sup>6)</sup> in Berlin Beobachtungen bekanntgegeben worden, bei denen Wässer, welche keine aggressive Kohlensäure enthielten, doch Eisen zu lösen vermochten. Es kann hinzugefügt werden, daß der erste von uns selbst vor einigen Jahren in Süddeutschland ein Wasser beobachtet hat, welches 140 mg gebundene und etwa 80 mg freie Kohlensäure im Liter enthielt, nach der Kurve also gerade im Gleichgewicht war und trotzdem stark eisenlösend wirkte. In allen drei genannten Fällen handelte es sich um sauerstofffreie Wässer.

Jedenfalls waren alle diese Überlegungen und Beobachtungen für uns die Veranlassung, näher zu studieren, wie die Eisenlösung in sauerstofffreiem Wasser überhaupt vor sich geht und welche Zusammenhänge mit der kalkaggressiven Kohlensäure vorhanden sind oder wie sich die erwähnten Beobachtungen der Praktiker vom wissenschaftlichen Standpunkte aus erklären lassen.

Daß es sich bei der ganzen Frage um praktisch überaus bedeutungsvolle Vorgänge handelt, braucht nicht näher auseinandergesetzt zu werden. Es handelt sich vor allem um das Problem der Vereisenung des Wassers im Rohrnetz, ein Vorgang, der in doppelter Richtung von den Wasserwerken gefürchtet wird, einmal wegen der allmählichen Auflösung der Rohre; dann aber auch vielleicht in noch höherem Maße wegen der unangenehmen Verschlechterung der Wasserqualität, indem das Wasser alle gefürchteten Eigenschaften eisenhaltigen Wassers erhält. Wir werden im nachfolgenden zuerst unsere Überlegungen und die Versuche schildern und daran anschließend auseinandersetzen, welche Schlüsse aus den gewonnenen wissenschaftlichen Ergebnissen für die Praxis sich ergeben.

### Theorie der Eisenauflösung.

#### Statik.

Entsprechend seiner Stellung in der linken Hälfte der elektrochemischen „Spannungsreihe“ entwickelt Eisen auch mit den schwächsten Säuren Wasserstoff. Über die Triebkraft des Vorganges erhält man Auskunft, wenn man die von Nernst entwickelte osmotische Theorie galvanischer Stromerzeugung zu Rate zieht. Aus ihr läßt sich als notwendige Bedingung der Auflösung folgende Ungleichung (Temp. 18°) ableiten:

$$E_h^{\circ} + 0,029 \log [Fe] \text{ Volt} < E_h^{\circ} + 0,058 \log [H] \text{ Volt}, \text{ worin } E_h^{\circ} = -0,43$$

<sup>5)</sup> Gesundheitsingenieur 1917, S. 216.

<sup>6)</sup> Hygienische Rundschau, 1916, Nr. 24, S. 797.

das Normalpotential des Eisens,  $E_h^{\circ} = 0$  das Normalpotential des Wasserstoffs bedeutet.

Die elektromotorische Kraft, mit der die Auflösung des Eisens einsetzt, ist also gleich der Differenz der durch die jeweiligen Ionenkonzentrationen festgelegten Potentiale, wobei die Lösungsdrücke als konstant angenommen sind.

An dem Beispiel eines sehr schwach sauren Wassers sei die Anwendung vorstehender Formel gezeigt:

Ein Wasser mit der Wasserstoffionenkonzentration  $1,5 \cdot 10^{-7}$  (Sörensen-Stufe 6,82) stehe mit chemisch reinem Eisen in Berührung. Die Flüssigkeit enthalte bereits  $1 \text{ mg} = 1/50000 = 10^{-4,75}$  Grammion Eisen im Liter gelöst. Folglich gilt:

$$E = 0 + 0,058 \log (10^{-6,82}) - [-0,43 + 0,029 \log (10^{-4,75})] E = 0,17 \text{ Volt.}$$

Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt, daß die zur Auflösung drängende elektromotorische Kraft im Anfang recht beträchtlich ist, obwohl die Säurestufe des Wassers nur wenig vom „Neutralpunkt“ entfernt liegt.

Besonders interessant ist hier die Frage, wie groß die Ionenkonzentration des Eisens bei gleichbleibender Acidität — oder umgekehrt, wie groß der Wasserstoffionengehalt bei gleichbleibender  $Fe^{2+}$ -Konzentration sein müßte, damit der Angriff unterbliebe, d. h. damit  $E=0$  würde.

Wir erhalten dann:

$$\text{I. } 0,058 \log (10^{-6,82}) = -0,43 + 0,029 \log (10^{-x})$$

oder wenn

$$\text{II. } 0,058 \log (10^{-y}) = -0,43 + 0,029 \log (10^{-4,75}).$$

Für Gleichung I folgt:

$$x = -1,187$$

also  $[Fe^{2+}] = \text{rund } 15,4$ .

Für Gleichung II folgt:

$$y = 9,78$$

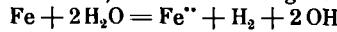
$$[H^+] = 10^{-9,8}$$

$$[OH^-] = 10^{-4,2}$$

oder in Worten: Elektromotorisches Gleichgewicht wird herrschen, wenn das Metall in eine Lösung taucht, die 15,4 Mole Fe-Ion und  $10^{-6,82}$  Mole  $H^+$ -Ionen im Liter enthält. Derselbe Zustand besteht, wenn  $10^{-4,75}$  Mole  $Fe^{2+}$ -Ionen und  $10^{-9,8}$   $H^+$ -Ionen zusammen vorliegen. Der erste Fall ist wegen der beschränkten Löslichkeit der Eisensalze natürlich praktisch nicht zu verwirklichen. Bemerkenswert ist für die zweite Lösung die ziemlich stark alkalische Reaktion von  $[OH^-] = 10^{-4,2}$  normal. Man findet diesen Wert, indem man die zu rund  $10^{-14}$  angenommene Dissoziationskonstante des Wassers durch die Wasserstoffionenkonzentration dividiert.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei neutralem Wasser. Auch hier betätigt das Eisen seinen elektrolytischen Lösungsdruck.

Jedoch muß dabei noch einer gewissen Verwicklung gedacht werden. In reinem luftfreiem Wasser, in dem der Angriff nach der Gleichung:



erfolgt, ist der Endpunkt der Reaktion nicht nur durch den  $H^+$ -Ionengehalt, sondern auch durch die Größe des Löslichkeitsproduktes von Ferrohydroxyd  $Fe(OH)_2$  bestimmt. Ist es sehr klein, so daß sein Wert überschritten wird, so wird der Vorgang dadurch kein Ende finden, daß von jenem Augenblick an festes Ferrohydroxyd sich ausscheidet, und die nunmehr fehlenden Eisenionen von dem Metall nachgeliefert werden. Liegt dagegen sein Wert in der Nähe des elektromotorischen Gleichgewichts oder ist er noch größer, so wird die Reaktion zum Stillstand kommen müssen, wenn durch Veredlung des Eisenpotentials und Verunedlung des Wasserstoffpotentials die Triebkraft erloschen ist. Über die Rolle des Ferrohydroxyds kann noch keine Entscheidung getroffen werden, da die Literaturangaben<sup>7)</sup> über die Größe seines Löslichkeitsproduktes stark von einander abweichen.

#### Kinetik.

Die Geschwindigkeit der Auflösung und die Gesetzmäßigkeit ihres Verlaufes ist weniger am Eisen als an anderen Metallen, besonders am Zink<sup>8)</sup>, untersucht worden.

Mit Guldberg und Waage<sup>9)</sup> können wir als reaktionsbeeinflussende Bedingungen aufzählen: 1. die Zeit; 2. die Natur und Menge der Säure; 3. die Natur und Oberfläche des Metalles; 4. die Temperatur und 5. die fremden Stoffe.

<sup>7)</sup> H. E. Müller, „Das Eisen und seine Verbindungen“, Dresden und Leipzig 1917.

<sup>8)</sup> Ausführl. Lit.-Zusammenstell. bei M. Centnerszwer und J. Sachs, Ztschr. f. physikal. Chem. 87, 692 [1914].

<sup>9)</sup> Untersuch. über die chem. Affinitäten (Christiania 1867). Ostwalds Klassiker Nr. 104, S. 47.

Alle Versuche, die bisher über Metallauflösung angestellt wurden, ergaben, daß es sehr schwierig ist, wiederholbare, eindeutige Versuchsbefunde zu schaffen. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Forderung, die „wahre Natur“ des Metalles, d. h. sein elektrochemisches Verhalten unbeeinflußt von fremden Beimengungen und Verunreinigungen zu prüfen. Sie liegt ferner in dem Umstande, daß das Metall zumeist physikalisch nicht einheitlich ist, daß entweder seine natürliche kristallinische Struktur oder die Folgen mechanischer Bearbeitung, die sich in Form von Spannungen und anderen Dichteänderungen äußern können, die Bedingung einheitlicher Oberflächenbeschaffenheit bei dem Säureangriff unerfüllt lassen.

Bei dem Eisen kommt hinzu, daß es, wie Förster<sup>10)</sup> zeigte, in Berührung mit wässrigen Elektrolyten zu einer Eisenwasserstofflegierung wird, so daß man eigentlich nicht das Verhalten des reinen Metalles, sondern das einer Legierung kennenlernt.

Über die elektromotorisch ungleiche Beschaffenheit ein und derselben Eisenplatte an verschiedenen Stellen haben Cushman und Gardner<sup>11)</sup> lehrreiche Versuche angestellt.

Trotz der geschilderten Hemmnisse hat das Studieren der Reaktionskinetik an Metallen zur Auffindung einer gewissen Gesetzmäßigkeit oder wenigstens Regel geführt, die von ähnlichen Systemen her bereits bekannt war.

In heterogenen Systemen gilt nämlich in vielen Fällen (das nach seinem Entdecker so genannte) Boguski'sche Gesetz. Es lautet:

Die Geschwindigkeit des Umsatzes ist erstens der Größe der Berührungsfläche  $O$  von festem Stoff und Lösungsmittel, zweitens der Konzentration der Säure proportional:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot t \cdot O (a - x)$$

wenn  $a$  den Säuretiter zur Zeit  $t = 0$  und  $a - x$  den Titer zur Zeit  $t$  bezeichnet, da  $x$  Äquivalente des festen Stoffes in Lösung gegangen sind.  $K$  bezeichnet den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion. Eine theoretische Erklärung für diese Gleichung, die in ihrer Form an eine homogene Reaktion erster Ordnung erinnert, ist von Nernst<sup>12)</sup> gegeben worden.

Nun kann man bei der Auflösung eines Metalles in Säuren gewöhnlich zwei Phasen der Reaktion unterscheiden. Während der sogenannten „Induktionsperiode“ steigt die Lösungsgeschwindigkeit häufig von Null zu einem Höchstwerte an. Daß die Induktionskurve auch eine ganz andere Form haben kann, wie z. B. bei dem Chrom, sei hier nur gestreift. Während der zweiten Phase klingt das Tempo der Reaktion ab und bleibt hierbei der Konzentration der freien Säure proportional, wie Spring und van Aubel<sup>13)</sup> zuerst bemerkten.

Besonders wertvoll sind in dieser Hinsicht Versuche von Centnerszwer und J. Sachs<sup>14)</sup> an gewalztem und gegossenem Zink, dessen Induktionsperiode bereits vorüber war. Sie finden innerhalb ein und desselben Versuches eine durchaus befriedigende Konstanz für den erwähnten Koeffizienten  $K$ , selbst wenn nicht gerührt wurde. Jedoch ergibt sich bei dem Übergang von einer Versuchsreihe zur anderen, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks rascher wächst als die Konzentration der Säure. Eine vollständige Deutung dieser Erscheinung steht noch aus. Hervorzuheben ist, daß die meisten Metalllösungsversuche der Literatur mit starken Säuren ausgeführt wurden.

Es ist noch die Frage zu erörtern, wie sich das Geschwindigkeitsmaximum, zu dem die Induktionsperiode führt, erklären läßt. Wahrscheinlich liegt der Grund darin, daß während des ersten Stadiums die verunreinigenden Fremdmetalle, die zu reaktionsbeschleunigenden Lokalelementen Veranlassung geben, bloßgelegt werden. Sind so sämtliche auf einer bestimmten Fläche vorhandenen chemisch inhomogenen Stellen mit der Säure in Berührung, so ist der Höhepunkt der Lösungsgeschwindigkeit erreicht. (De la Rive).

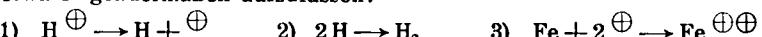
Nur erwähnt sei, daß Erikson-Aurèn und Palmaer<sup>15)</sup> versucht haben, die Theorie der Lokalelemente nach quantitativer Richtung so auszubauen, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit berechnen läßt.

Faßt man nunmehr den Auflösungsvorgang des Eisens in Kohlensäure, über den quantitative Untersuchungen bislang nicht vorlagen, näher ins Auge, so erscheint die Frage berechtigt, ob der bei den starken Säuren — wenn auch nicht ungetrübt — zutage tretende einfache Zusammenhang zwischen Lösungsgeschwindigkeit und Säurekonzentration auch hier nachweisbar sei.

Da die den Säuren gemeinsame, eigentümliche chemische Wirkung auf die der  $H^+$ -Ionen zurückzuführen ist, so machen wir in Anlehnung an das Gesetz von Boguski als einfachste Annahme die folgende:

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in Kohlensäure ist in jedem Augenblick eine gradlinige Funktion der  $H^+$ -Ionenkonzentration und der Oberfläche.

Man hätte dann die bei der Eisenlösung auftretenden Vorgänge etwa folgendermaßen aufzufassen:



Gleichung 2 und 3 verlaufen mit sehr großer Geschwindigkeit, Gleichung 1 würde langsam verlaufen und die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmen.

Um diesen Satz in eine Formel zu kleiden, ist folgendes zu beachten: Denken wir uns eine wässrige Kohlendioxydlösung, die kein kohlensaurer Salz enthalten soll, so ist, wenn wir die zweite Dissoziationsstufe wegen ihrer Kleinheit vernachlässigen, der Wasserstoffionengehalt durch den Ausdruck:

$$[H^+] = K \cdot \sqrt{CO_2}$$

gekennzeichnet. Dies ergibt sich aus der Überlegung, daß in dem Gleichgewicht:

$$\frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1$$

die Anteile  $[H^+]$  und  $[HCO_3^-]$  in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Demnach ist  $[H^+] = [HCO_3^-] = [H^{+2}]$ . Hieraus folgt obige Formel. Bringt man nun Eisen in die Lösung hinein, so erleidet die Acidität der Flüssigkeit dadurch einen gewaltigen Sturz, daß nicht nur Wasserstoffionen durch Entladung entfernt werden, sondern daß das immer mehr zunehmende Eisensalz (genauer die Menge der  $HCO_3^-$ -Ionen) den Zerfall des gespaltenen Säureanteils zurückdrängt. Die Formel  $[H^+] = K \cdot \sqrt{CO_2}$  gilt also nur für ganz kurze Zeit, nämlich für den ersten Anfang des Angriffes. Die weitere rechnerische Betrachtung soll daher nur die Zeit berücksichtigen, wo sich bereits genügend Eisensalz gebildet hat. Eine etwaige Induktionsperiode kommt also in den später anzuführenden Messungsergebnissen nicht zum Ausdruck. Ihre Beobachtung war auch deshalb unmöglich, weil die Bestimmung der an und für sich recht kleinen Reaktionsgeschwindigkeit erst nach größeren Zeiträumen vorgenommen werden konnte.

Wir betrachten die bekannten Gleichungen:

$$I. \quad \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + CO_2} = K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$$

und

$$II. \quad \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 = 6 \cdot 10^{-11} \quad (\text{Auerbach})$$

Die zweite Zerfallstufe dürfen wir hier ohne Bedenken außer acht lassen. Wir lösen I nach  $H^+$  auf:

$$H^+ = K_1 \cdot \frac{[H_2CO_3] + CO_2}{[HCO_3^-]}$$

Ist eine nicht zu geringe Bicarbonatmenge vorhanden, so ist der gespaltene Anteil  $[H_2CO_3]$  so klein, daß er gegenüber dem ungespaltenen von verschwindendem Einfluß ist. Wir verstehen also unter dem Ausdruck  $[H_2CO_3] + [CO_2]$  die Konzentration des gelösten Kohlendioxyds; ferner unter  $[HCO_3^-]$  die Konzentration der Bicarbonat-Ionen des gebildeten Ferroalzes, wobei wir die von der Säure selbst gelieferten  $HCO_3^-$ -Ionen vernachlässigen.

Sei  $2a$  die Zahl der zur Zeit 0 vorhandenen  $CO_3^{2-}$ -Moleküle und  $x$  die Zahl der zur Zeit  $t$  aufgelösten Moleküle Eisen. Dann beträgt die Menge der  $H^+$ -Ionen nach unseren Überlegungen:

$$[H^+] = K_1 \cdot \frac{2a - 2x}{2x}$$

oder

$$[H^+] = K_1 \cdot \frac{a - x}{x}$$

in Worten: Die Wasserstoffionenkonzentration ist dem Säuregehalt direkt, der Konzentration des Salzes umgekehrt proportional.

Mithin gilt für die Auflösungsgeschwindigkeit nach unserer Annahme direkter Proportionalität für jeden Augenblick:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot \frac{a - x}{x}$$

wo  $K$  den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion bedeutet. Da wir die gewählte Oberfläche als konstant und zugleich als Einheit ansehen wollen, tritt sie in der Gleichung nicht auf.

Der Sinn von  $K$  ergibt sich, wenn man  $x$  gleich  $\frac{1}{2}a$  setzt, dann wird  $\frac{dx}{dt}$  gleich  $K$ ;  $K$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit für den Augenblick, wo die Hälfte des überhaupt lösbarer Eisens in Lösung gegangen ist. Aus den oben genannten Gründen stellen wir die Formel für 2 Zeiten  $t_1$  und  $t$  auf, um genügend Bicarbonatkohlensäure in

<sup>10)</sup> Abhandl. d. D. Bunsengesellsch. Nr. 2 [1909]. Vgl. auch Liebreich, Rost und Rostschutz. Braunschweig 1914.

<sup>11)</sup> E. Liebreich a. a. O.

<sup>12)</sup> Theoret. Chem., 8.—10. Aufl., S. 657.

<sup>13)</sup> Ann. Chim.-Phys. 11, 505 [1887].

<sup>14)</sup> a. a. O.

<sup>15)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. 39, 1 [1901]; 45, 182 [1903]; 56, 689 [1906].

Lösung zu haben und damit die einfache Rechnung der H aus der Bicarbonat- und freien CO<sub>2</sub> durchführen zu können.

Wir integrieren nun unter der Annahme, daß die Oberfläche sich nicht verändert, eine Bedingung, die annähernd erfüllt wird, wenn im Versuch genügend große Flächen verwendet werden, ziehen die beiden Gleichungen voneinander ab und erhalten:

$$K = \frac{1}{t_1 - t} \left[ \log \frac{a - x}{a - x_1} \cdot 2,3026 + x - x_1 \right]^{10}$$

Ebenso ist es möglich, den Einfluß beliebiger (nicht zu geringer) Calciumbicarbonatmengen auf die Auflösungsgeschwindigkeit zu verfolgen.

Sei 2a die Zahl der zur Zeit 0 vorhandenen Kohlendioxymoleküle, b die Zahl der Kalkmoleküle, die von vornherein gegeben sind und x die zur Zeit t aufgelösten Moleküle Eisen. Dann muß gelten:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \cdot \frac{a - x}{x + b}$$

wo K den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion bedeutet.

Wir integrieren wieder unter der Voraussetzung, daß die Oberfläche unverändert bleibt und erhalten:

$$K_1 = \frac{1}{t} \left[ (a + b) \log \frac{a}{a - x} \cdot 2,3026 - x \right]$$

Waren die soeben gemachten Annahmen richtig, so müßten sich durch Einsetzung der im Versuch zu den Zeiten t, t<sub>1</sub>... ermittelten Werte x, x<sub>1</sub>... konstante Zahlen für K und K<sub>1</sub> ergeben.

Wie sich später zeigen wird, ist dies in der Tat der Fall.

Zunächst sei jedoch die Versuchsanordnung beschrieben, die eine experimentelle Prüfung der Formeln ermöglichte.

#### Versuchsanordnung.

Bei der Aufgabe, das Verhalten reinen Eisens in wässrigen Kohlendioxylösungen zu verfolgen, war es unumgänglich notwendig, die Lösungen zunächst von dem darin enthaltenen Sauerstoff zu befreien. Nach L. W. Winkler<sup>17)</sup> enthält 1 l Wasser bei 15° unter Atmosphärendruck 10,1 mg Sauerstoff gelöst. In der Gasvolumetrie bedient man sich des Hilfsmittels, daß man durch Kochen die gelösten Gase austreibt. Dies Verfahren war hier nicht anwendbar, weil die Kohlensäure bei Temperatursteigerung als Anhydrid ebenfalls entweicht. Ferner erhob sich die Frage, wie eine etwa luftfrei gemachte Lösung von der Atmosphäre abzuschließen sei. Denn wenn auch die Mengen des sich bildenden Wasserstoffes sehr gering waren, so durften sie doch nicht durch völliges Verschließen der betreffenden Gefäße im Wasser zurückgehalten werden. Die genannten Hindernisse ließen sich auf die nachfolgend beschriebene Weise überwinden.

#### Das Material.

##### Das luftfreie Wasser.

Eine etwa 10 l fassende tubulierte Flasche ist durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen.

Durch die eine Bohrung führt eine kurz unter dem Flaschenhals abschneidende Glasröhre, die mit einer Saugpumpe in Verbindung steht. Durch die zweite Bohrung geht eine andere bis fast auf den Boden der Flasche reichende Glasröhre, die oberhalb des Stopfens mit einem Gabelstück mittels Gummischlauchstück verbunden ist. Durch den einen Ast der Gabel kann Kohlensäure, durch den anderen Stickstoff eingeleitet werden. Beide Gase werden — mit Reduziventil versenen — eisernen Bomben entnommen. Ehe der Stickstoff in die große Flasche eintritt, passiert er zwei Waschflaschen, von denen die erste mit einer frisch bereiteten alkalischen Hydrosulfatlösung (nach Franzen) gefüllt ist, um beigemengten Sauerstoff zu entfernen, während die zweite eine verdünnte schwefelsaure Lösung von Kaliumpermanganat enthält. Der Tubus der großen Flasche umschließt einen durchbohrten, fest eingedrehten Gummistopfen, in dem eine nach unten gebogene Glasröhre steckt. Der Verschluß wird durch Gummischlauchstück und Quetschbahn gebildet. Die Fortsetzung der gebogenen Glasröhre ist ein gerades Rohr, durch welches das Wasser in Flaschen gefüllt werden kann.

Man beginnt den Versuch damit, daß man der mit destilliertem Wasser bis in die Nähe des Halses gefüllten Flasche Stickstoff in langsamem Strom zuführt, während man gleichzeitig mittels der Pumpe mäßig stark anaugt. In diesem Zustand beläßt man den Apparat  $\frac{1}{2}$  Stunde. Durch die Druckverminderung und die Nachfuhr des fremden Gases wird der Sauerstoff vollkommen oder bis auf Spuren aus der Lösung entfernt. Hieran überzeugt man sich dadurch, daß man in dem so gewonnenen Wasser eine Sauerstoffbestimmung nach Winkler ausführt.

Nachdem die angegebene Zeit verstrichen ist, schwächt man den Stickstoffstrom und läßt Kohlendioxid ausperlen. Nach einigen Minuten wird das Saugen und das Zuleiten von Stickstoff unterbrochen, wobei darauf zu achten ist, daß in diesem Augenblick kein Unterdruck in der Flasche herrscht. Das Einleiten der Kohlensäure wird je nach der Konzentration, die man zu erhalten wünscht, entsprechend lange fortgesetzt.

Vor der Abnahme des Wassers quetscht man die Verbindungen zu den Bomben und zur Pumpe ab. In dem Maße nun, wie man durch den Tubus Wasser austreten läßt, muß man aus einem mit Stickstoff gefüllten Gasometer durch das kurze Rohr von oben indifferentes Gas nachströmen lassen. Wichtig ist, daß die Temperatur des Wassers nicht höher ist als diejenige, die es nach seiner Abfüllung in Flaschen im Verlauf der Beobachtungszeit behalten soll.

#### Das Eisen.

Als Versuchsmaterial kam reinstes Eisen des Handels in Form von feinstem Klavierdraht (Ferrum metallicum in filis, Merck) zur Anwendung. Die Dicke dieses Drahtes beträgt 0,2 mm. An Fremdbestandteilen können außer Kohlenstoff noch Mangan, Kupfer, Phosphor, Schwefel, Silicium vorhanden sein, deren Summe gewöhnlich einige Zehntel Prozente ausmacht<sup>18)</sup>.

Für die Versuche wurden 1, 2 oder 3 m des ausgespannten Drahtes abgemessen und auf der analytischen Wage auf gleiches Gewicht austariert. Dann folgte das Aufwickeln zu gleichmäßigen Spiralen auf einem Glasstab. Der endgültigen Verwendung ging eine sorgfältige Reinigung mit absolutem Alkohol und Äther sowie Trocknen in den Flaschen voraus.

#### Die Flaschen.

Gewählt wurden enghalsige, längliche Flaschen aus gewöhnlichem durchsichtigen Glase mit dem gleichen Rauminhalt von etwa 285 ccm. Ihr Verschluß bestand in gutem, einmal durchbohrten Gummistopfen, in den etwa 6 cm lange, mit dem Stopfen abschneidende Glasröhren steckten. Diese Röhren waren oben zu 50 cm langen Capillaren ausgezogen. In die so vorbereiteten Flaschen wurden die Drahtspiralen eingesetzt. Von besonderer Wichtigkeit war hierbei, daß die Spirale in dem gesamten Raum gleichmäßig verteilt wurde, und daß ihre Windungen möglichst gleichmäßig weit voneinander entfernt waren. Alle unnötigen Berührungen der Windungen untereinander und mit der Glaswandung mußten vermieden werden, damit jede Stelle des Metalles von dem Wasser benetzt werden konnte.

#### Die Versuche.

Dreißig oder mehr der so vorbereiteten Flaschen werden durch kräftiges Durchblasen mit Stickstoff von aller Luft befreit; man stülpt sie dabei um, da der Stickstoff etwas leichter als Luft ist, und verschließt sie alsdann mit Stopfen. Bei dem nun folgenden Einfüllen des sauerstofffreien, kohlendioxhydaltigen Wassers, ist darauf zu achten, daß die einströmende Flüssigkeit — ruhig, doch nicht zu langsam vom Boden aufsteigend — nicht durch unvorsichtiges Behandeln Kohlendioxid verliert. Nach einem Übersprudeln des in kurze Berührung mit der Luft tretenden Wassers setzt man den Capillarenstopfen auf, dreht ihn fest in den Hals ein, wobei die verdrängte Flüssigkeit durch die Capillare emporspritzt. Dann wird die Spitze des Haarröhrchens abgeschmolzen und die Flaschenserie in einen Thermostaten (fließendes Wasserbad von konstanter Temperatur) eingesetzt.

Die überaus schwache, oft kaum wahrnehmbare Wasserstoffentwicklung beginnt erst nach Stunden. Dies erklärt sich dadurch, daß ein Teil des Gases entsprechend seiner Löslichkeit im Wasser gelöst bleibt (1 l Wasser löst bei 0° etwa 1,9 mg H<sub>2</sub>). Ein weiterer Teil wird sich vielleicht — nach der Anschauung von Förster — mit dem Eisen legieren oder etwaige Spuren von Sauerstoff zu Wasser reduzieren. Nach etwa 8—10 Stunden haben wir meist zuerst die Spitzen der Capillaren abgebrochen. Von da ab blieben die Haarröhren während der ganzen Versuchszeit offen.

Auf diese Weise wurde erreicht, daß der Wasserstoff einen Ausweg ins Freie fand, während zugleich die Möglichkeit eines Abdunstens der Kohlensäure auf ein Mindestmaß beschränkt wurde. Ferner war hiermit ein Schutz gegen den Sauerstoff der Luft gefunden. Die Eisensalzlösungen, mit denen wir arbeiteten, blieben infolgedessen 8—14 Tage lang völlig klar; das Eisen behielt seinen Glanz fast unverändert oder nahm höchstens eine dunklere Färbung an.

<sup>18)</sup> Skrabal, Ztschr. f. analyt. Chem. 42, 399 [1903].

(Fortsetzung folgt.)

<sup>17)</sup> Über die genauen Rechnungen vgl. die Dissertation.

<sup>17)</sup> Ber. der deutsch. Chem. Ges. 34, 1408 [1901].