**4. Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf
metallisches Natrium bei niederen Temperaturen;
von E. Dorn und B. Völlmer.¹⁾**

1. In der Sitzung der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 11. Januar 1895 führte Hr. Altschul einen Versuch von Hrn. Raoul Pictet an, nach welchem bei -80° Natrium ruhig und unbeweglich in Salzsäure liegen bleibt, während bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich eine heftige, explosionsartige Reaction eintritt.

Wir haben diesen Versuch mit gleichem Erfolge wiederholt und daraus Veranlassung genommen, uns mit dem Verhalten von Salzsäure und Natrium bei niederen Temperaturen in mehrfacher Hinsicht zu beschäftigen.

2. Electriche Leitungsfähigkeit der Salzsäure.

Die zu allen Versuchen benutzte Salzsäure hatte bei $18,0^{\circ}$ das auf Wasser von 4° bezogene specifische Gewicht 1,1211 und somit den Procentgehalt 24,3.²⁾ Zum Vergleich wurde auch eine Lösung von 1,56 Proc. Chlorlithium in reinem Methylalkohol untersucht.

Das *Widerstandsgefäß* war eine U-förmig gebogene Röhre von etwa 7 mm Durchmesser, an welche weitere Cylinder von 2 cm lichter Weite und 5,5 cm Länge angeschmolzen waren. Die platinirten ebenen Electroden füllten fast den ganzen Querschnitt aus und wurden von Platindrähten getragen, welche in dem Verschlussdeckel aus Ebonit in verschiedener Höhe festgeklammert werden konnten.

Für zwei Stellungen der Electroden wurde die Widerstandscapacität mit concentrirter Kochsalzlösung und mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,222 ermittelt zu

a) $8933 \cdot 10^{-6}$

b) $8823 \cdot 10^{-6}$.

1) Ein Theil der Resultate wurde am 22. Februar 1896 der Naturforschenden Gesellschaft in Halle vorgelegt.

2) Eine concentrirtere Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 erstarrte bei -80° .

Die Stellung a) fand Verwendung bei der methylalkoholischen Lösung und den Versuchen 2. und 8. (vgl. u.); die anderen Versuche sind mit der möglichst tiefen Stellung a) ausgeführt.

Die Widerstandsmessungen geschahen mit Wechselströmen und Telephon. Der Platiniridiumdraht der Messbrücke war sorgfältig calibriert; als Vergleichswiderstand diente ein gut abgeglicher Satz von $10 \times 10 + 9 \times 100 + 1000$ Ohm und Graphitwiderstände, welche jedesmal verificirt wurden.

Die Temperaturen über 0 wurden an einem hier berichtigten Quecksilberthermometer abgelesen, die Temperaturen unter 0 an einem Alkoholthermometer, für welches bis -68° eine Correctionstabelle in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ermittelt war. Die Correction bei -68° ist auch für Temperaturen von nahe -80° als gültig angenommen worden.

Der Berechnung der Correction für den herausragenden Faden liegt die Formel für das Volumen eines 99.3 proc. Alkohols zu Grunde ¹⁾

$$V_t = V_0 (1 + 0,0_2 1033 t + 0,0_6 145 t^2).$$

Neben dem herausragenden Faden des Alkoholthermometers wurde ein „Fadenthermometer“ von Niehls angebracht. Ist *A* dasjenige Stück des herausragenden Fadens, welches sich mit dem Quecksilbergefaß des Fadenthermometers deckt, *B* das höher gelegene Stück von Zimmertemperatur, *t* die Temperatur des Bades, *t*₁ die Ablesung am Fadenthermometer, *t*₂ die Zimmertemperatur, so lautet die Formel für die Correction (in welcher auch die Ausdehnung des Glases berücksichtigt ist)

$$c = A [(0,0_2 1033 - 0,0_4 25)(t - t_1) + 0,0_6 145 (t^2 - t_1^2)] \\ + B [(0,0_2 1033 - 0,0_4 25)(t - t_2) + 0,0_6 145 (t^2 - t_2^2)].$$

Für *t* wurde zunächst die Angabe des Alkoholthermometers eingesetzt und *c* angenähert ermittelt, worauf dann für eine zweite Näherung der damit verbesserte Werth von *t* benutzt werden konnte.

Es war bei

Versuch	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>c</i> =	-2,6°	-2,8°	-3,1°	-3,7°	-3,2°	-0,5°	-0,4°	-0,4°

1) Landolt und Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. 2. Aufl. p. 104.

Die tiefen Temperaturen wurden in Versuch 3 und 4 mit Eis und Kochsalz, in 5 mit Eis und Salzsäure hergestellt. Für 6 und 7 wurde in Aether nach Bedarf feste Kohlensäure eingeworfen, für 8, 9, 10 fand eine breiartige Mischung von fester Kohlensäure mit Aether Verwendung.

Das Widerstandsgefäß stand bei Versuch 1, 2, 4, 6 bis 10 unmittelbar in dem zur Temperaturhaltung dienenden Bade (1 und 2 destillirtes Wasser; bei 4 war das Gefäß aussen gefettet); bei 3 und 5 befand sich in der Kältemischung zunächst ein Alkoholbad.

Die Constanz der Temperatur liess sich in sehr befriedigender Weise herstellen. So schwankte selbst unter den schwierigen Verhältnissen von Versuch 6 die Temperatur in 4 Min. nur um $0,05^\circ$ auf und ab.

Nachstehende Tabelle vereinigt die Versuchsergebnisse.

Die vorletzte Columnne enthält noch die nach der Formel

$$\lambda = 10^{-8} [5065,0 + 95,753 t + 0,2706 t^2 - 0,002084 t^3]$$

berechneten Werthe der Leitungsfähigkeit, die letzte die Abweichung von beob. und ber. in Procenten.

Versuch	Temperatur t	Widerstand Siemens-E.	Leitfähigkeit $\lambda = 10^{-8} \times$		Differenz Proc. beob.-ber.
			beob.	ber.	
1	18,09	128,3	6875	6877,4	— 0,04
2	14,51	137,4	6503	6536,3	— 0,51
3	— 15,2	239,6	3680	3679,4	+ 0,02
4	— 20,4	273,3	3228	3241,9	— 0,43
5	— 28,0	339,1	2600	2641,7	— 1,90
6	— 47,7	658,3	1340	1339,5	+ 0,04
7	— 58,8	1115	791	794,0	— 0,38
8 ¹⁾	— 79,1	4155	215	215,5	— 0,23
9	— 80,9	4560	193	192,9	+ 0,05
10	— 82,2	4870	181	189,0	+ 0,55

Die Leitungsfähigkeit bei Versuch 1 ist etwa 0,5 Proc. grösser, als aus den Angaben von Hrn. F. Kohlrausch²⁾ folgen würde.

Um von der Aenderung der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur eine Anschauung zu geben, ist unter Benutzung

1) Mittel aus zwei Beobachtungen bei — 78,9 und — 79,3°.

2) Kohlrausch, Pogg. Ann. 159. p. 258. 1876.

obiger Formel für einige Temperaturen der „relative Temperaturcoefficient“

$$\frac{d\lambda}{dt} / \lambda$$

berechnet.

t	+ 18°	0°	— 20°	— 40°	— 60°	— 80°
$\lambda \cdot 10^8$	6864	5065	3275	1801	744,2	203,6
$\frac{d\lambda}{dt} / \lambda$	0,0151	0,0189	0,0252	0,0356	0,0548	0,0611.

Die 1,56 proc. Lösung von Chlorlithium ergab

Temperatur	Leitungsfähigkeit
14,12°	82,5 · 10 ^{—8}
— 78,4°	10,12 · 10 ^{—8} .

Auffallend ist die starke Abnahme des Leitungsvermögens bei Salzsäure: dasselbe sinkt auf etwa 1/35 gegen 1/8,2 bei der Chlorlithiumlösung in Methylalkohol.

3. *Reibungscoefficient*. Stellt man sich auf den Boden der Dissociationshypothese von Arrhenius, so könnte man den Grund hierfür suchen entweder in einer Abnahme der Anzahl der dissociirten Moleküle oder in einer Zunahme der Bewegungshindernisse, welche sie bei der tiefen Temperatur auf ihrer Wanderung finden.

Wenngleich die innere Reibung nicht ohne weiteres als Maass für diese Bewegungshindernisse angesehen werden kann, so durfte man doch hoffen, aus Reibungsversuchen wenigstens einen Anhalt für die Beurtheilung zu gewinnen.

Wir haben daher die innere Reibung für unsere Salzsäure und die Lösung von Chlorlithium in Methylalkohol bestimmt.

Der Reibungsapparat, eine Abänderung der bekannten Einrichtung von Ostwald ¹⁾, ist in Fig. 1 dargestellt.

Das eigentliche Capillarrohr c setzt sich nach unten in ein Ansatzrohr a von 2,5 mm Durchmesser und 100 mm Länge fort. Nach oben folgt auf die Capillare

1) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physik.-chemischer Messungen p. 195. 1893.

eine Erweiterung e von etwa 10 mm Durchmesser, dann eine erste Kugel k_1 , ein Rohr b von etwa 5 mm Durchmesser und 100 mm Länge, eine zweite Kugel k und noch ein Rohr d von etwa gleichen Abmessungen wie b . Oberhalb und unterhalb beider Kugeln sind zur schärferen Volumabgrenzung Einschnürungen mit ringsum eingezätzten Marken (m und m_1 bei k) angebracht.

Mit Hülfe eines über a geschobenen Gummistopfens wird die Röhre in den Hals des bis jenseits k_1 reichenden Gefäßes G eingesetzt, in welches Wasser oder eine Kältemischung gebracht werden kann. In G befindet sich ein Thermometer.

Das untere Ende von a taucht in ein Gläschen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Sollte die Reibung bei Zimmertemperatur bestimmt werden, so wurde mit Hülfe einer Luftpumpe die Flüssigkeit bis über m aufgesogen und dann die Zeit gemessen, während welcher das Volumen von k zwischen m und m_1 unter dem eigenen Drucke der Flüssigkeitssäule ausfloss.

Um bei den tiefen Temperaturen die Versuchsdauer nicht über die zulässigen Grenzen wachsen zu lassen, musste ein stärkerer Druck angewendet werden.

Zu diesem Zwecke wurde das Rohr d mit einem Ende einer vierfach verzweigten Röhre verbunden, deren andere Enden mit einer starkwandigen Flasche F von etwa 1 l Inhalt, einem andererseits offenen Quecksilbermanometer und einer Saug- bez. Druckpumpe communicirten.

War die Flüssigkeit mit Hülfe der Luftpumpe aufgesogen, so wurde durch die Druckpumpe ein genügender Druck hergestellt. Die Capacität der Flasche genügte, um während des Versuches den Druck bis auf etwa $\frac{1}{2}$ Proc. constant zu halten.

Da die Kugel k_1 und die Erweiterung e innerhalb der Kältemischung sich befanden und während des Aufsaugens schon die Kältemischung eingebracht war, so war damit gewährleistet, dass die Flüssigkeit mit der richtigen Temperatur in die Capillare eintrat.

Dass die Röhre lang und eng genug war, um dem Poiseuille'schen Gesetz zu genügen, zeigte folgender Versuch mit destillirtem Wasser.

Durch Auswägung mit Quecksilber wurde durch je drei Beobachtungen bei 20° erhalten:

Radius der Capillare $r = 0,01751$ cm

Volumen der Kugel $h : v = 1,170$ ccm.

Die Abgrenzung der Capillaren war durch das Anblasen der weiteren Theile etwas verwischt, doch ist die Länge $l = 14,9$ cm auf etwa $\frac{1}{2}$ Proc. als sicher zu betrachten.

Die Druckhöhe (von der Mitte zwischen den Marken m und m_1 bis zur Wasseroberfläche im Gläschen) war $h = 39,25$ cm. die Temperatur $T = 15,59^\circ$, die Ausflusszeit $t = 138$ sec.

In der Formel für den Reibungscoefficienten in absolutem Maasse ¹⁾

$$(1) \quad \eta = \frac{\pi r^4 p}{8 v l} t$$

ist demnach der Druck

$$p = g s h$$

($g = 981$ cm sec⁻², s Dichte des Wassers für $15,59^\circ = 0,9991$) anzusetzen. Es ergibt sich

$$\eta = 0,01124 \text{ cm}^{-1} \text{ g sec}^{-1},$$

während die von Hrn. O. E. Meyer aus Poiseuille's Beobachtungen abgeleitete Formel (l. c. p. 394) auf

$$\eta = 0,01126$$

führt.

Bei dieser genauen Uebereinstimmung können die späteren Beobachtungen ohne Weiteres nach (1) berechnet werden.

In der Nähe der Zimmertemperatur wurde erhalten im Mittel aus je zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden, fast identisch verlaufenden Versuchen:

	Temp.	Ausfluss- zeit	Druckhöhe	Dichte	Reibungs- coefficient
HCl 24,3 Proc.	15,64°	179,3 sec	39,2 cm	1,120	0,01635
LiCl 1,56 „	15,56	121,0 „	39,15 „	0,8098	0,00797

Für die tiefen Temperaturen setzt sich der Druck zusammen aus dem Ueberdruck am Manometer und dem Druck der Flüssigkeitssäule, welche wieder in einen oberen kalten

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.

und einen unteren wärmeren Theil zerfällt. Auf eine genaue Abgrenzung dieser Theile kommt es wenig an, da der Quecksilberdruck weit überwiegt. Uebrigens sind die Dichten der Flüssigkeit den dilatometrischen Versuchen des nächsten Abschnittes entnommen. Angegeben ist der Druck in Centimeter Wasser von 4°.

HCl 24,3 Proc.

Temperatur	Ausflusszeit	Druck	Reibungs- coefficient
— 79,4°	675 sec	628,2 cm	(0,8786)
— 79,3	721,5 „	602,4 „	0,9007
— 79,3	922,5 „	470,5 „	0,8994
— 79,1	909 „	474,7 „	0,8941

LiCl 1,56 Proc. in Methylalkohol.

— 79,3	77,5 „	441,2 „	0,0708
— 79,3	169 „	201,1 „	0,0706

Bei der Chlorlithiumlösung ist die Reibung auf das 8,9 fache gestiegen, etwa der Widerstandsvermehrung (8,2) entsprechend; bei der Salzsäure ist die Reibung etwa auf den 55 fachen Betrag gewachsen, also erheblich stärker als der Leitungswiderstand (35).

Hierdurch wird es wahrscheinlich, dass an der Steigerung des Widerstandes mehr die Erschwerung der Bewegung der Ionen als die Herabsetzung der Dissociation theilhaftig ist.

4. Dichtigkeit.

Obwohl der Einfluss der Dichtigkeit auf die Reibungsversuche bei niederen Temperaturen nur von geringer Bedeutung war, haben wir doch dilatometrische Versuche angestellt, nachdem für Zimmertemperatur die Dichte mit dem Pyknometer ermittelt war.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, theilen wir nachstehend die Ergebnisse mit.

HCl (24,3 Proc.)		1,56 Proc. LiCl in CH ₃ O	
Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
17,3	1,1215	15,62	0,8098
— 16,0	1,137	— 16,0	0,8371
— 78,4	1,174	— 78,4	0,8957

5. Electromotorische Kraft der Combination Na | HCl | Pt.

Die Herstellung eines Elementes Na | HCl | Pt gelang folgendermaassen.

Auf dem Boden eines Reagensglases von etwa 2 cm Weite wurde metallisches Natrium im trockenen Wasserstoffstrom zum Schmelzen gebracht. Zur Herstellung einer isolirten Zuleitung war ein bis auf etwa 3 mm in ein Glasröhrchen eingeschmolzener Platindraht in das Natrium eingesenkt.

Die Oberfläche des Natriums wurde noch mit Hülfe einer scharf abgeschnittenen Glasröhre blank geschabt.

Das Natrium wurde in der Mischung von Kohlensäure- und Aether abgekühlt, ebenso eine genügende Menge Salzsäure in einer Röhre mit dünn ausgezogener Spitze. Diese wurde nach Erreichung der niedrigen Temperatur durch Aufdrücken auf das Natrium abgebrochen, sodass die Salzsäure über das Natrium sich schichtete. Endlich wurde ein Platindraht in die Salzsäure eingesenkt, der durch eine seitliche Oeffnung eines unten zugeschmolzenen Röhrchens geführt war, um die Berührung mit dem Natrium zu verhindern.

Die Messung der electromotorischen Kraft geschah mit einem Quadrantelectrometer der Mascart'schen Form durch Vergleichung mit einem Latimer Clark-Element.

Wegen der Explosionsgefahr wurde die Temperatur des Kältebades nicht direct gemessen; sie kann sich aber nicht merklich von -80° entfernt haben.

Zum Vergleich wurde noch ein Element $\text{Zn}|\text{HCl}|\text{Pt}$ beobachtet, bei welchem das Zink und das Platin in getrennten, durch einen Heber verbundenen Gläschen sich befanden, sodass beide Seiten getrennt abgekühlt werden konnten. Das Zink war amalgamirt.

Die electromotorische Kraft des Latimer Clark-Elementes ist berechnet nach

$$E = 1,4336 - 0,0010(t - 15) \text{ internationale Volt.}$$

Folgende Tabelle vereinigt die Beobachtungen. In der zweiten Reihe steht die (doppelte) Ablenkung, in der dritten die electromotorische Kraft.

		Scalentheil	Volt
Latimer Clark	12,6°	250,2	1,436
Na HCl Pt	— 80	524,4	3,018
Zn, HCl Pt	13	251,3	1,450
„ „ nur Zn	— 80	202,7	1,172
„ „ beide Metalle	— 80	204,7	1,187
„ „ nur Pt	— 80	254,4	1,479

Bei dem Element $\text{Zn}|\text{HCl}|\text{Pt}$ wird also durch Abkühlung des Zinks die electromotorische Kraft erheblich herabgesetzt, durch Abkühlung des Platins ein wenig erhöht. Es ist also die electromotorische Kraft des $\text{Na}|\text{HCl}|\text{Pt}$ -Elementes trotz der tiefen Temperatur eine recht erhebliche. Der „Lösungsdruck“ des Natriums (im Sinne der Auffassung von Hrn. Nernst) ist demnach bei -80° noch bedeutend, und in einem Nachlassen desselben kann der Grund für das Ausbleiben der chemischen Wirkung kaum gesucht werden.

Ein Versuch, die gefundenen electromotorischen Kräfte mit den Wärmetönungen der chemischen Vorgänge in Beziehung zu setzen, begegnet zunächst der Schwierigkeit, dass thermochemische Messungen bei tiefen Temperaturen nicht vorliegen, ferner ist zu beachten, dass beide Ketten nicht „umkehrbar“ sind.

Der Bildung von NaCl aus seinen Bestandtheilen entsprechen 976 K ($K = 100\text{ g-Cal.}$).¹⁾ Der Wärmeverbrauch bei Auflösung kann nicht in Rechnung gesetzt werden, da er von Concentration und Temperatur stark abhängig ist; er ist aber wahrscheinlich nicht bedeutend. Andererseits folgt aus den Angaben von Berthelot²⁾ für die Entbindung der Gase H und Cl aus einer $24,3\text{ proc.}$ wässrigen HCl -Lösung $374,5\text{ K}$ als Wärmeverbrauch.

Den übrig bleibenden $601,5\text{ K}$ entspricht eine electromotorische Kraft von

$$\frac{60150 \cdot 4,19}{96540} = 2,611\text{ Volt.}$$

Da bei Bildung und Lösung von $\frac{1}{2}\text{ZnCl}_2$ 564 K frei werden, so bleiben nach Abzug von $374,5\text{ K}$ übrig $189,5\text{ K}$, zu denen $0,822\text{ Volt}$ gehören würden.

Die beobachteten electromotorischen Kräfte sind weit höher.

Wollte man die Lösungswärme von HCl in H_2O nicht in Rechnung setzen (was uns aber nicht gerechtfertigt scheint), so wäre der Wärmeverbrauch 220 K (statt $376,5$), die Wärmetönungen für die beiden Elemente wären 756 bez. 344 und die electromotorische Kraft $3,28$ bez. $1,49\text{ Volt}$, also höher, als beobachtet.

1) Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl. 2. 1. p. 234. 1893.

2) Ostwald, l. c. p. 103.

Aus den Messungen an den beobachteten Elementen $\text{Na}|\text{HCl}|\text{Pt}$ und $\text{Zn}|\text{HCl}|\text{Pt}$ ergibt sich durch einfache Subtraction (für -80°) die electromotorische Kraft des *umkehrbaren* Elementes $\text{Na}|\text{HCl}|\text{Zn}$ als 1,831 Volt. Den Wärmestönungen entspräche der nahe übereinstimmende Werth 1,789 Volt.

6. Mehrfache Gründe machten uns wahrscheinlich, dass bei -80° die *chemische Wirkung* der Salzsäure auf das Natrium *nicht aufgehoben*, sondern nur stark verlangsamt sei. In dieser Vermuthung wurden wir bestärkt durch das Auftreten von Glasblasen an dem amalgamirten Zink bei -80° nach etwa 5 Minuten.

Daher unternahmen wir mehrere Versuche, die längere Zeit mit Natrium in Berührung gewesene Salzsäure abzusaugen und auf Chlornatrium zu untersuchen.

Vier Versuche endeten mit einer Explosion nach 10 bis 30 Minuten; endlich gelang ein Versuch, bei dem wir ein Stück besonders reines Natrium benutzten und durch Beschwerung mit einem Glasrohr auf dem Boden der Salzsäure hielten.

Es waren ungefähr 5 ccm Salzsäure und ein Stückchen Natrium von den Dimensionen etwa $11 \times 9 \times 5$ mm verwendet. In 0,991 g der nach 12 Minuten abgezogenen Flüssigkeit fanden wir 7,4 mg NaCl. Uebrigens gaben 10,39 g der Salzsäure, welche nicht mit Natrium in Berührung gewesen war, nach Abdampfen und Glühen 0,5 mg Rückstand.

Dass eine chemische Wirkung vor sich ging, zeigten auch Gasblasen, welche während des Absaugens in der engen Pipettenröhre auftraten, obwohl die Spitze in der Flüssigkeit stand.

Man wird somit nicht von einem Aufhören, sondern nur von einer starken Verlangsamung der chemischen Reaction zwischen Salzsäure und Natrium bei -80° sprechen können ¹⁾, welche durch die verringerte Leitfähigkeit und die grosse Zähigkeit der Salzsäure begreiflich wird.

Halle, Juni 1896.

1) Auch die Explosionen deuten darauf hin: die durch die Reaction erwärmte Salzsäure steigt nach oben, *schwimmt* nun das Natrium, so kommt es mit dieser wärmeren Säure in Berührung und trotz des Kältebades kann die Temperatur sich soweit erheben, dass die Reactionsgeschwindigkeit gross wird.