Über die Geschwindigkeit der Auflösung von Zinkblende und Bleiglanz in verdünnter Schwefelsäure.

Von

FELIX ROSENKRÄNZER.

Mit 4 Figuren im Text.

Im Zusammenhang mit Versuchen über die Theorie der Flotationsprozesse wurde auch die Frage nach der Angreifbarkeit sulfidischer Erze durch verdünnte Mineralsäuren, insbesondere durch verdünnte Schwefelsäure, aufgerollt und an Zinkblende- und Bleiglanzproben einer experimentellen Untersuchung unterworfen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung möge, da sie für die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen von einigem Interesse sind, im folgenden kurz berichtet werden.

Experimentelles.

Als Versuchsmaterial dienten vier Zinkblenden von verschiedener Herkunft sowie Clausthaler Bleiglanz.¹ Die nötigen Angaben über Herkunft und Zusammensetzung der Erze sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	Bezeichnung u. Herkunft des Erzes	Mineralog. Aussehen	Chemische Zusammensetzung:									Summa %
			SiO ₂	Pb	Cd	Cu	Fe	Zn	Mn	CaO	S	
1	{ Clausthaler Zinkblende	{ derb, dunkelbraun }	2.87	11.41	0.09	0.50	3.59	52.52	0.18	—	28.77	99.93
2	{ Clausthaler Bleiglanz	{ derb, röt- lichbleigrau }	0.32	85.71 ²	—	—	0.20	0.51	—	—	13.26 ²	100.00
3	{ Blende v. Pi- cos de Europa, Spanien	{ hellgelb u. halb- durchsichtig, sog. Honigblende }	0.20	—	—	—	0.57	66.54 ²	—	—	32.69 ²	100.00
4	{ Blende der Grube Berzelius bei Bensberg	{ derb, dunkel- braunins blei- graue }	11.00	14.89	Spur	—	3.45	43.43	0.36	0.88	25.03	99.04
5	{ Christophit v. Breitenbrunn i/Sa.	{ samtschwarz, spröde u. äuß. feinverwachs. }	18.97	Spur.	0.20	Spur.	16.00	36.15	0.98	—	27.65	99.95

¹ Den Direktionen der Gruben Berzelius bei Bensberg und St. Christoph bei Breitenbrunn i/Sa. bin ich für die freundliche Zusendung des Versuchsmaterials zu Dank verpflichtet.

² Diese Zahlen sind nur aus der Differenz bestimmt.

Durch mechanische Zerkleinerung und Siebung wurden die Erze in Fraktionen von verschiedener Korngröße zerlegt und der Durchmesser der Körner gleich dem arithmetischen Mittel aus den lichten Maschenweiten der beiden Siebe gesetzt, zwischen die die Fraktion eingeschlossen war. Dann wurden abgewogene Mengen der Fraktionen mit abgemessenen Mengen verdünnter (1.25 %iger, 0.125 %iger oder 0.0125 %iger) Schwefelsäure bei konstanter Temperatur während einer bestimmten Zeit geschüttelt, und schließlich die Menge des in die Flüssigkeit übergegangenen Schwefelwasserstoffs ermittelt. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Erze geschah in Flaschen aus weißem Glase, die mit gut passenden Kautschukstopfen verschlossen waren. Da die entwickelte Schwefelwasserstoffmenge in allen Fällen nur sehr gering und die Flaschen fast vollständig mit der verdünnten Säure angefüllt waren — auf 400 ccm Flüssigkeit kann ein Luftvolumen von nur etwa 4 ccm —, so konnten die Spuren von Schwefelwasserstoff, die in den Gasraum übergangen und bei den Analysen nicht mitgemessen wurden, unbedenklich vernachlässigt werden. Bei den bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuchen wurden die Proben in einem Schüttelapparat mäßig rasch (40—50 Umdrehungen in der Minute) geschüttelt, bei den bei anderer Temperatur durchgeführten Versuchen, bei denen die Flaschen in schmelzendem Eise oder in Gefäßen mit warmem Wasser von konstant gehaltener Temperatur standen, wurde nur in angemessenen Zeitabständen mit der Hand geschüttelt. Kontrollversuche bei Zimmertemperatur ergaben, daß beim Schütteln mit der Hand und beim Schütteln im Schüttelapparat gleiche Resultate erhalten werden.

Die Menge des bei der Reaktion entstandenen Schwefelwasserstoffs wurde nach einem bereits früher beschriebenen Verfahren¹ durch Umwandlung des in aliquoten Teilen der Reaktionslösung enthaltenen Schwefelwasserstoffs in Methylenblau, und dessen kolorimetrische Auswertung im WOLFFschen Kolorimeter ermittelt. Der dieser bis zu einer Grenzverdünnung von etwa 1:100 Millionen (0.01 mg = 10 µg H₂S/lit) brauchbaren Bestimmungsmethode anhaftende relative Fehler beträgt im allgemeinen nicht mehr als 2 % und steigt erst bei einer Verdünnung von etwa 1:20 Millionen

¹ WERNER MECKLENBURG u. FELIX ROSENKRÄNZER, Über eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Schwefelwasserstoffmengen; *Z. anorg. Chem.* 86 (1914), 143 ff.

(50 μ g H_2S /lit) und darunter auf etwa $\pm 10\%$. Wegen aller Einzelheiten des Verfahrens sei auf die obengenannte Arbeit verwiesen.

Da eine durch das Schütteln hervorgebrachte, wenn auch geringe Trübung der Reaktionslösungen sich beim Kolorimetrieren recht unangenehm bemerkbar machte — selbst über Nacht schwand sie nicht völlig —, so wurden die Erze, bevor sie zu den Versuchen Verwendung fanden, gründlich mit Wasser gewaschen; die störende Trübung trat dann nicht mehr auf.

Zunächst wurden Versuche mit Clausthaler Blende angestellt, wobei sich folgende Gesetzmäßigkeiten zeigten:

1. Die entwickelte Schwefelwasserstoffmenge ist direkt proportional der Zeitdauer der Reaktion, oder mit andern Worten, die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt bis zum Ende des Versuchs konstant (vgl. Tabelle 2 u. 3, sowie 4, 5, 6 u. 7. Aus diesen Tabellen sind auch alle notwendigen Angaben über die angewandten H_2SO_4 -Konzentrationen, über Korndurchmesser, Zeit und Temperatur zu ersehen.)

2. Der Angriff der Sulfide ist der Schwefelsäurekonzentration direkt proportional. Von 1.25%iger Schwefelsäure wird die Blende zehnmal so stark angegriffen wie von 0.125%iger, und von 0.125%iger wieder zehnmal so stark wie von 0.0125%iger Säure (vgl. Tabelle 4, 5, 6 u. 7).

3. Bildet man das Verhältnis zweier unter gleichen Bedingungen aus Korngröße 1 bzw. 2 und Korngröße 3 entwickelten Schwefelwasserstoffmengen, so zeigt sich, daß dieses Verhältnis konstant und zwar gleich dem umgekehrten Verhältnis der Quadrate der Korndurchmesser ist (vgl. Tabelle 8 u. 9). Mit anderen Worten: Die entwickelten Schwefelwasserstoffmengen sind der Ober-

Tabelle 2.

Aus 10 g ZnS der Korngröße 2 (Durchmesser 0.90 mm) wurden von 1.25%iger H_2SO_4 entwickelt bei $\vartheta = 20^\circ C$:

Nach Stunden	μ g H_2S	Reaktionsgeschwindigkeit μ g H_2S /Std.
$\frac{1}{2}$	21	42.0
1	42	42.0
$1\frac{1}{2}$	64	42.7
2	85	42.5
$2\frac{1}{2}$	106	42.4
3	129	43.0
$3\frac{1}{2}$	148	42.2
4	169	42.3
$4\frac{1}{2}$	191	42.4

fläche der Zinkblendekörner direkt proportional. Bestätigt wird dies Ergebnis besonders durch die später bei verschiedener Temperatur und auch mit wechselnden absoluten Mengen¹ ausgeführten Versuche, deren Ergebnisse weiter unten in Tabelle 13 und 14 aufgeführt sind; auch hier zeigt sich Proportionalität zwischen der Stärke des Angriffs und der Größe der Oberfläche.

Tabelle 3.

Aus 10 g ZnS der Korngröße 1 (Durchmesser = 1.13 mm) wurden entwickelt bei 80°:

Nach Stdn.	Von 1.25 % iger H ₂ SO ₄		Von 0.125 % iger H ₂ SO ₄		Von 0.0125 % iger H ₂ SO ₄
	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S	
¹ / ₂	180 μ g	= 360 μ g/Std.	19 μ g	= 38.0 μ g/Std.	—
1	357	= 357	36.8	= 36.8	—
¹ / ₂	545	= 363.3	56.6	= 37.7	—
2	755	= 377.5	76	= 38.0	—
² / ₂	940	= 376.0	95	= 38.0	—
3	1172	= 390.7	115	= 38.3	—
³ / ₂	1323	= 378.0	132	= 37.7	undeutl. Reaktion
4	1510	= 377.5	152	= 38.0	15 μ g H ₂ S
⁴ / ₂	1660	= 368.8	167	= 37.1	15 „
	Mittel: 377.6		Mittel: 37.7		

Tabelle 4.

Aus 10 g ZnS der Korngröße 2 (Durchm. 0.90 mm) wurden entw. bei 20° C:

Durch H ₂ SO ₄ von	Bei einer Einwirkungsdauer von			
	¹ / ₂ Std.	² / ₂ Std.	⁴ / ₂ Std.	
1.25 %	60*	109	193	μ g H ₂ S
0.125	—	undeutl. Reakt.	20	
0.0125	—	—	—	
Entwick. H ₂ S-Menge	40*	43.6	42.9	Mittel: 42.2 μ g/Std.

* Wert wohl fehlerhaft (zu niedrig).

Tabelle 5.

Aus 10 g ZnS der Korngröße 3 (Durchm. 0.75 mm) wurden entw. bei 20° C:

Durch H ₂ SO ₄ von	Bei einer Einwirkungsdauer von			
	¹ / ₂ Std.	² / ₂ Std.	⁴ / ₂ Std.	
1.25 %	95.5	157	283	μ g H ₂ S
0.125	äuß. schwache, nicht mehr melß. Reakt.	15	29	
0.0125	—	—	—	
Entwick. H ₂ S-Menge	63.7	62.8	62.9	Mittel: 63.1 μ g/Std.

¹ Da 10 g Erz bei der geringen Angreifbarkeit durch die Säure mitunter etwas zu wenig war, so wurden größere Mengen angewendet; die Proportionalität des Angriffs mit der Oberfläche blieb auch hier erhalten.

Tabelle 6.

Aus 10 g ZnS der Korngröße 1 (Durchmesser 1.13 mm) wurden entwickelt bei $\vartheta = 80^\circ \text{ C}$:

Durch H_2SO_4 von	Bei einer Einwirkungsdauer von			
	$1\frac{1}{2}$ Std.	$2\frac{1}{2}$ Std.	$4\frac{1}{2}$ Std.	
1.25 %	545	940	1660	$\mu \text{ g H}_2\text{S}$
0.125	53	93	164	"
0.0125	—	—	15	"
Reaktions- geschwin- digkeit bei	1.25 % ig. S.	363.3	376	$\mu \text{ g H}_2\text{S/Std.}$
	0.125 % ig. S.	35.3	37.2	"
			368.8	
			36.4	

Tabelle 7.

Aus 10 g ZnS der Korngröße 3 (Durchmesser 0.75 mm) wurden entwickelt bei $\vartheta = 80^\circ \text{ C}$:

Durch H_2SO_4 von	Bei einer Einwirkungsdauer von			
	$1\frac{1}{2}$ Std.	$2\frac{1}{2}$ Std.	$4\frac{1}{2}$ Std.	
1.25 %	1185	2030	3650	$\mu \text{ g H}_2\text{S}$
0.125	119	202	363	"
0.0125	—	18	33	"
Reaktions- geschwin- digkeit bei	1.25 % ig. S.	790.0	812.0	$\mu \text{ g H}_2\text{S/Std.}$
	0.125 % ig. S.	79.3	80.8	"
			811.1	
			80.6	

Tabelle 8.

Korngrößenverhältnis (3):(2).

(Die nach Tabelle 4 und 5 entwickelten H_2S -Mengen verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der Korndurchmesser.)

$$\text{Theorie: } \frac{0.75^2}{0.90^2} = 0.695.$$

$$\frac{60}{95.5} = 0.629$$

$$\frac{109}{157} = 0.695$$

$$\frac{193}{283} = 0.682$$

Tabelle 9.

Korngrößenverhältnis (3):(1).

(Die nach Tabelle 6 und 7 entwickelten H_2S -Mengen verhalten sich umgekehrt wie die Quadrate der Korndurchmesser.)

$$\text{Theorie: } \frac{0.75^2}{1.13^2} = 0.440.$$

$$\frac{545}{1185} = 0.460 \quad \frac{53}{119} = 0.445$$

$$\frac{940}{2030} = 0.458 \quad \frac{93}{202} = 0.460$$

$$\frac{1660}{3650} = 0.455 \quad \frac{164}{363} = 0.452$$

Es ist also die entwickelte Schwefelwasserstoffmenge y :

1. direkt proportional der Zeitdauer Z der Reaktion,
2. „ „ „ Schwefelsäurekonzentration $[\text{H}_2\text{SO}_4]$,
3. „ „ „ Oberflächengröße O , und endlich
4. „ „ „ absoluten angewandten Menge M des Sulfids, insofern als ja bei einem gleichkörnigen Präparat die Oberfläche der Gewichtsmenge proportional ist, d. h. es ist:

$$y = f \cdot Z \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot O \cdot M,$$

worin f einen Proportionalitätsfaktor bedeutet, der außer den Maßeinheiten noch den bisher unberücksichtigt gebliebenen Temperatureinfluß, sowie möglicherweise eine von den besonderen Eigenschaften des Sulfids abhängige Konstante enthält.

Die Versuche, die den Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln sollten, führten zu den in den Tabellen 10,

Tabelle 10.

Aus 10 g ZnS der Korngröße 1 (Durchmesser = 1.13 mm) wurden entwickelt von 1.25% iger H_2SO_4 in $1\frac{1}{2}$ Stunden:

Bei $\vartheta = ^\circ \text{C}$	$y \mu \text{g H}_2\text{S}$	$\ln y$	Temperaturkoeffizient α
0	16.7*	2.833	0.045
20	42	3.738	0.029
30	56	4.025	0.055
40	97	4.575	0.040
50	145	4.977	0.055
60	251	5.525	0.0415
70	380	5.940	0.036
80	545	6.301	

Mittel: 0.043

* Mittel aus 3 Bestimmungen: 16, 17 und 17.

Tabelle 11.

Aus 10 g ZnS der Korngröße 3 (Durchmesser = 0.75 mm) wurden entwickelt von 1.25% iger H_2SO_4 in $1\frac{1}{2}$ Stunden:

Bei $\vartheta = ^\circ \text{C}$	$y \mu \text{g H}_2\text{S}$	$\ln y$	Temperaturkoeffizient α
0	37.5	3.624	0.047
20	95.5	4.559	0.037
30	138	4.927	0.042
40	210	5.347	0.044
50	326	5.787	0.052
60	548	6.306	0.047
70	874	6.773	0.038
80	1278	7.153	

Mittel: 0.044

11 u. 12 zusammengestellten und durch die Fig. 1 u. 2 graphisch wiedergegebenen Ergebnissen.

Tabelle 12.

Aus 20 g ZnS der Korngröße 2 (Durchmesser = 0.90 mm) wurden entwickelt von 0.125% iger H_2SO_4 in $2\frac{1}{2}$ Stunden:

Bei $\vartheta = ^\circ \text{C}$	$y \mu \text{g H}_2\text{S}$	$\ln y$	Temperaturkoeffizient α
0	9	2.197	
20	22	3.091	0.045
30	32	3.466	0.0375
40	48	3.871	0.041
50	76	4.331	0.046
60	127	4.844	0.051
70	200	5.298	0.045
80	294	5.684	0.0385

Mittel: 0.043

Aus Tabelle 10 und 11 folgt:

Tabelle 13.

Korngrößenverhältnis (3):(1).

Theorie: 0.440.

$$\begin{aligned} \frac{17}{37.5} &= 0.453 \\ \frac{42}{95.5} &= 0.440 \\ \frac{56}{138} &= 0.406 \\ \frac{97}{210} &= 0.462 \\ \frac{145}{326} &= 0.445 \\ \frac{251}{548} &= 0.458 \\ \frac{380}{874} &= 0.435 \\ \frac{545}{1278} &= 0.426 \\ \text{Mittel: } 0.4406 \end{aligned}$$

Aus Tabelle 11 und 12 folgt unter Berücksichtigung der Proportionalität zwischen der entwickelten H_2S -Menge und der Zeitdauer der Reaktion, der Schwefelsäurekonzentration und der absoluten Menge der angewandten Zinkblende:

Tabelle 14.

Korngrößenverhältnis (3):(2).

Theorie: 0.695.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{5} \cdot 10 \cdot \frac{22}{95.5} &= 0.692 \\ \cdot \cdot \cdot \frac{32}{138} &= 0.681 \\ \cdot \cdot \cdot \frac{48}{210} &= 0.686 \\ \cdot \cdot \cdot \frac{76}{326} &= 0.700 \\ \cdot \cdot \cdot \frac{127}{548} &= 0.696 \\ \cdot \cdot \cdot \frac{200}{874} &= 0.686 \\ \cdot \cdot \cdot \frac{294}{1278} &= 0.690 \\ \text{Mittel: } 0.690 \end{aligned}$$

Trägt man die Logarithmen der unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedener Temperatur entwickelten Schwefelwasserstoffmengen als Funktion der Temperatur auf Millimeterpapier

auf (Fig. 3), so erhält man parallele Gerade¹. Hieraus folgt, daß der Einfluß der Temperatur sich unabhängig von der Korngröße nach einer Exponentialfunktion ändert, deren allgemeine Gleichung lautet:

$$y = e^{a\vartheta+b} = k \cdot e^{a\vartheta}.$$

Hierin bedeutet: y die entwickelte H_2S -Menge, e die Basis des natürlichen Logarithmensystems, ϑ die Temperatur in Celsiusgraden, a und k noch näher zu bestimmende Konstanten.²

Fig. 1. Die aus 10 g Clausthaler Blende (Korngröße 1 u. 3) bei einer Einwirkungs-dauer von $1\frac{1}{2}$ Stunden durch 1.25%ige H_2SO_4 entwickelte Menge H_2S (y) als Funktion der Temperatur ϑ .

Fig. 2. Die aus 20 g Clausthaler Blende (Korngröße 2) bei einer Einwirkungs-dauer von $2\frac{1}{2}$ Std. durch 0.125%ige H_2SO_4 entwickelte Menge H_2S (y) als Funktion der Temperatur ϑ .

¹ Die Abweichungen zeigen nicht den geringsten Gang, sondern verteilen sich unregelmäßig auf beide Seiten der Geraden; außerdem liegen sie innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen.

² In ähnlicher Weise hat bereits früher SPRING, *Zeitschr. phys. Chem.* 1 (1887), 209, den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit formuliert.

Aus $y = k \cdot e^{a \vartheta}$ folgt für $\vartheta = 0^{\circ}$:

$$y_0 = k,$$

d. h. die Konstante k ist gleich der bei 0°C entwickelten Schwefelwasserstoffmenge und natürlich für jede Versuchsreihe verschieden.

Fig. 3. Die nat. Logarithmen ($\ln y$) der nach Tabelle 10, 11 u. 12 entwickelten Schwefelwasserstoffmengen als Funktion der Temperatur ϑ . Versuche der Tabelle 10: x; Versuche der Tabelle 11: •; Versuche der Tabelle 12: +.

Für a ergibt sich: $a = \frac{\ln y_1 - \ln y_2}{\vartheta_1 - \vartheta_2}$, wo y_1 und y_2 die bei den

Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 erzeugten Schwefelwasserstoffmengen bedeuten. Die nach dieser Formel berechneten Werte von a sind in den Tabellen mit angeführt; sie stimmen nicht nur innerhalb einer Versuchsreihe hinreichend überein¹, sondern haben, wie die Paralle-

¹ a läßt sich auch nach der Formel $a = \frac{\ln y - \ln k}{\vartheta}$ berechnen, wobei die Konstanz der Werte bedeutend besser ist, doch gibt die im Text angeführte

lität der drei Geraden in Fig. 3 erkennen läßt und wie auch zu erwarten war, für die drei Versuchsserien innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Wert; als allgemeines Mittel ergibt sich a zu 0.0434.

Die Konstante $k = y_0$ der Gleichung ist, wie wir oben gesehen haben:

1. der Zeitdauer Z der Reaktion,
2. der Schwefelsäurekonzentration $[H_2SO_4]$,
3. der Oberfläche O und
4. der angewandten Gewichtsmenge M des Sulfids direkt proportional, d. h. es ist, wenn die bereits erwähnte Einheits- und Materialkonstante mit c bezeichnet wird, die entwickelte Schwefelwasserstoffmenge

$$y = c \cdot Z \cdot [H_2SO_4] \cdot O \cdot M \cdot e^{a \cdot Z}.$$

Tabelle 15.

Aus 20 g Bleiglanz der Korngröße 1 (Durchmesser = 1.13 mm) wurden von 0.125%iger H_2SO_4 bei 80° C entwickelt:

Nach Stdn.	$\mu g H_2S$	Reaktionsgeschwindigkeit $\mu g H_2S/Std.$
$\frac{1}{2}$	—	—
1	—	—
$1\frac{1}{2}$	10	6.66
2	13	6.50
$2\frac{1}{2}$	16.5	6.60
3	20	6.66
$3\frac{1}{2}$	21*	(6.00*)
4	27	6.75
$4\frac{1}{2}$	30	6.66

Mittel: 6.64

* Wert wohl fehlerhaft und deshalb bei der Berechnung des Mittels nicht berücksichtigt.

Tabelle 16.

Aus 20 g Bleiglanz der Korngröße 3 (Durchmesser = 0.75 mm) wurden in $2\frac{1}{2}$ Stdn. von 1.25%iger Säure entwickelt:

Bei $\theta = ^\circ C$	$y \mu g H_2S$	$\ln y$	Temperaturkoeffizient a
0	11	2.398	
20	27.5	3.314	0.046
30	40	3.689	0.0375
40	60	4.094	0.0405
50	95	4.554	0.046
60	159	5.069	0.0515
70	250	5.521	0.045
80	375	5.927	0.0405

Mittel: 0.044

Formel, wie schon E. BRUNNER, *Zeitschr. phys. Chem.* 47 (1904), 52 bemerkt, ein weit richtigeres Bild von der wirklichen Übereinstimmung, da sie kleine Abweichungen, die durch die zweite Formel verwischt werden, viel deutlicher hervortreten läßt.

Ganz analog sind, wie die vorstehenden Tabellen 15, 16 und 17, zeigen, die an Clausthaler Bleiglanz und an Zinkblenden anderer Herkunft erhalten worden sind.

Auch beim Bleiglanz ist nach Tabelle 15 die entwickelte Schwefelwasserstoffmenge proportional der Zeitdauer der Reaktion, die Reaktionsgeschwindigkeit also konstant. Weiter ist y der Schwefelsäurekonzentration proportional, denn aus 20 g Bleiglanz der Korngröße 2 wurden in 5 Stdn. bei $\vartheta = 60^\circ \text{C}$ von 0.125% iger Säure 22, von 1.25% iger dagegen 219 μg Schwefelwasserstoff entwickelt. Ein Angriff durch 0.0125% ige Säure konnte selbst unter den günstigsten Versuchsbedingungen nicht mehr einwandfrei nachgewiesen werden. Ferner ist die entwickelte Schwefelwasserstoffmenge auch hier proportional der Oberfläche des Sulfids. Berechnet man nämlich (mit Berücksichtigung der angeführten Gesetzmäßigkeiten) aus der nach Tabelle 15 bei $2\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung und 80°C und der nach Tabelle 16 bei derselben Temperatur gefundenen Schwefelwasserstoffmenge das Oberflächenverhältnis von Korn 3 : Korn 1, so findet man:

$$\frac{10 \cdot 16.5}{375} = 0.440,$$

genau wie die Theorie es fordert.

Auch der Temperatureinfluß ändert sich beim Bleiglanz, wie Tabelle 16 zeigt, in gleicher Weise wie bei der Zinkblende nach einer Exponentialfunktion, ja es ist sogar der Temperaturkoeffizient der Reaktion bei beiden Sulfiden innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche, $a = 0.044$ beim Bleiglanz, $a = 0.043$ bei der Clausthaler Zinkblende.

Tabelle 17.

Entwickelte Schwefelwasserstoffmenge.

Angew. Gewichts- mengeing	Korngröße (Durch- messer)	Z in Std.	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ in %	ϑ $^\circ \text{C}$	Blende von Picos de Europa	Blende von Berzelius- Bensberg	Christophit
10	1 (1.13 mm)	$1\frac{1}{2}$	0.125	50	7.5 ¹ $\mu\text{gH}_2\text{S}$	26 $\mu\text{gH}_2\text{S}$	33 $\mu\text{gH}_2\text{S}$
10	1 (1.13 „)	$2\frac{1}{2}$	1.25	20	33 „	120 „	153 „
10	2 (0.90 „)	$1\frac{1}{2}$	1.25	20	31 „	111 „	146 „
10	2 (0.90 „)	$1\frac{1}{2}$	0.125	40	7.5 ¹ „	26 „	33 „
10	3 (0.75 „)	$1\frac{1}{2}$	1.25	0	19 „	67 „	86 „
10	3 (0.75 „)	$1\frac{1}{2}$	0.125	30	— „	25 „	32 „
10	3 (0.75 „)	$4\frac{1}{2}$	0.125	20	14 „	50 „	63 „

¹ Bei diesen Versuchen kamen 20 g Erz zur Verwendung; die erhaltenen Zahlen wurden nach Division durch 2 in die Tabelle aufgenommen.

Endlich wurden noch mit einigen uns zur Verfügung stehenden Zinkblenden anderer Herkunft die in der vorstehenden Tabelle 17 verzeichneten Versuche ausgeführt.

An diese experimentellen Daten knüpfte sich folgende Überlegung: Wenn die oben für hiesige Blende und Bleiglanz gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch für diese Erze gelten, so muß die aus den angeführten Versuchsergebnissen berechnete Temperaturkurve einen konstanten α -Wert liefern (der indes nicht mit den früheren übereinzustimmen braucht und selbst bei den verschiedenen Erzen noch verschieden sein kann); ergibt umgekehrt die Rechnung nach obiger Annahme einen konstanten α -Wert, so müssen auch die Voraussetzungen der Rechnung, d. h. die für Clausthaler Blende und Bleiglanz bewiesenen Gesetzmäßigkeiten Gültigkeit haben. Es wurden also sämtliche in der vorstehenden Tabelle 17 enthaltenen Zahlen unter den angegebenen Voraussetzungen auf die Menge H_2S umgerechnet, die aus 10 g Blende von der Korngröße 3 in $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei der Einwirkung von 1.25%iger Schwefelsäure bei den verschiedenen Temperaturen entwickelt werden, und aus den erhaltenen Daten die Temperaturkoeffizienten α nach der früher angegebenen Formel berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind zu Tabelle 18 zusammengestellt:

Tabelle 18.

$\frac{t}{t_0}$	y für Blende vom Picos de Europa	Temperaturkoeffizient α	y für Bensberger Erz	Temperaturkoeffizient α	y für Christophit	Temperaturkoeffizient α
0	19 $\mu\text{gH}_2\text{S}$	0.044	67 $\mu\text{gH}_2\text{S}$	0.045	86 $\mu\text{gH}_2\text{S}$	0.045
20	45.5 $\left\{ \begin{array}{l} 45 \\ 46.7 \end{array} \right.$ "		163.5 $\left\{ \begin{array}{l} 163.5 \\ 161 \\ 166 \end{array} \right.$ "		210 $\left\{ \begin{array}{l} 208 \\ 212 \\ 210 \end{array} \right.$ "	
30	— "		250 "		320 "	
40	108.5 "	0.0435	377 "	0.041	478 "	0.040
50	170 "	0.045	590 "	0.045	750 "	0.045
		0.044		0.043		0.043

Die Übereinstimmung dieser α -Werte unter sich und mit den früher gefundenen Werten ist so gut, daß kein Zweifel an der Gültigkeit der besprochenen Gesetzmäßigkeiten auch für diese Erze mehr statt hat.

Um dies Ergebnis auch sinnfällig zu machen, wurde nun noch, soweit dies nötig war, je eine Temperaturkurve sämtlicher fünf untersuchter Erze auf gleiche Bedingungen (10 g Erz, Korngröße 3,

1.25%ige Schwefelsäure, $1\frac{1}{2}$ Std.) umgerechnet und in ein und dasselbe Koordinatensystem eingetragen (vgl. Fig. 4).

Ein Blick auf die verschiedenen so erhaltenen Kurvenzüge lehrt, daß diese Kurven „affin“ sind, d. h., daß die eine, die abgeleitete Kurve¹, als aus der anderen, der Einheitskurve, durch Ver- n -fachung der Ordinaten hervorgegangen gedacht werden kann. Fassen wir insbesondere die Temperaturkurve der Clausthaler Blende willkürlich als „Einheitskurve“ auf, so erhält man die übrigen, wenn man die Ordinaten der Einheitskurve der Reihe nach beim Christophit mit $n = 2.278$, beim Bensberger Erz mit $n = 1.780$, bei der Blende von Picos de Europa mit $n = 0.5056$ und beim Clausthaler Bleiglanz mit $n = 0.0875$ multipliziert. Diese Zahlen n , die „Konstanten der abgeleiteten Kurven“, geben ohne weiteres an, wieviel mal rascher als die Clausthaler Zinkblende die verschiedenen Erze unter beliebigen, aber gleichen Versuchsbedingungen (gleiche Korngröße, gleiche Schwefelsäurekonzentration, gleiche Temperatur usw.) angegriffen werden.

Fig. 4. Die aus 10 g Erz verschiedener Herkunft (Korngröße 3) in $1\frac{1}{2}$ Stdn. durch 1.25%ige H_2SO_4 entwickelte Menge H_2S (y) als Funktion der Temperatur θ .

Theoretisches.

Zum Schluß ist die Frage zu erörtern, ob und inwieweit die hier an den sulfidischen Erzen gefundenen Gesetzmäßigkeiten mit den Ergebnissen übereinstimmen, die durch die Untersuchungen von NOYES und WHITNEY, von NERNST und BRUNNER u. A. für die heterogenen Reaktionen gewonnen worden sind.²

¹ Die Bezeichnungen wie bei WERNER MECKLENBURG: Über affine Adsorptionskurven, *Zeitschr. phys. Chem.* **83** (1913), 609.

² Vgl. hierzu: NERNST, „Theoretische Chemie“, VII. Aufl., Stuttgart 1913, S. 610ff., wo auch die erforderlichen Literaturnachweise zu finden sind.

Nach NOYES und WHITNEY wird die Geschwindigkeit heterogener Reaktionen, die sich ja nur in der Grenze zwischen dem festen Körper und der Flüssigkeit abspielen können, durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher der in der Flüssigkeit enthaltene wirksame Stoff an den festen Körper herandiffundiert. Voraussetzung für diese „Diffusionstheorie der heterogenen Reaktionen“ ist die Annahme, daß sich in der Grenzschicht selbst die eigentliche chemische Reaktion mit einer im Vergleich zu der ja verhältnismäßig kleinen Diffusionsgeschwindigkeit großen Geschwindigkeit abspielt. Trifft diese Voraussetzung zu, so ist die gemessene „Reaktionsgeschwindigkeit“ in Wirklichkeit eine Diffusionsgeschwindigkeit. Daß dies in der Tat der Fall ist, ist an zahlreichen Beispielen erwiesen worden. So fand u. a. BRUNNER¹ bei seinen auf Veranlassung von NERNST angestellten Versuchen, daß die Geschwindigkeit der Auflösung von Magnesiumoxyd durch Säuren in erster Linie nicht von der Stärke der Säuren, sondern von ihrer Diffusionsgeschwindigkeit in der Lösung abhängt, und VAN NAME und seine Mitarbeiter² stellten fest, daß die Geschwindigkeit der Auflösung verschiedener Metalle, Hg, Cu, Ag, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, in wässriger Jodjodkaliumlösung unter gleichen Bedingungen die gleiche, also unabhängig von der chemischen Natur der Metalle ist und ferner³, daß eine Veränderung der inneren Reibung wässriger Jodjodkaliumlösungen durch Zusatz von Alkohol oder Rohrzucker, durch die ja die Diffusionsgeschwindigkeit geändert wird, eine entsprechende Änderung in der Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle zur Folge hat, ein Ergebnis, wie es auch schon von JABLONZYNSKI und JABLOWSKI⁴ bei Versuchen über die Auflösung von Magnesia und Marmor in alkoholhaltiger Salzsäure erhalten worden war.

Bei der Zersetzung sulfidischer Erze durch Schwefelsäure käme nach der Diffusionstheorie als die „Reaktionsgeschwindigkeit“ bestimmender Faktor allein die Diffusionsgeschwindigkeit der Säure in Frage. Man sollte also erwarten, daß sich die verschiedenen Erze unter gleichen Bedingungen mit gleicher Geschwindigkeit lösen, während die relativen Lösungsgeschwindigkeiten in Wirklich-

¹ E. BRUNNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **47** (1904), 52.

² R. G. VAN NAME und GRAHAM EDGAR, *Zeitschr. phys. Chem.* **73** (1910), 97.
— VAN NAME und BOSWORTH, *Am. Journ. Sci.* [4] **32**, 207.

³ R. G. VAN NAME und D. U. HILL, *Z. anorg. Chem.* **86** (1914), 279.

⁴ R. JABLONZYNSKI und ST. JABLOWSKI, *Zeitschr. phys. Chem.* **75** (1910), 503.

keit zwischen 0.0875 beim Clausthaler Bleiglanz und 2.278 beim Christophit schwanken.

Die Deutung dieses nach der Theorie nicht erwarteten Ergebnisses könnte man zunächst in der Umkehrbarkeit der beiden Reaktionen

suchen. Indessen beweist die strenge Proportionalität zwischen der Schwefelwasserstoffentwicklung und der Reaktionsdauer, daß die zur Rückbildung der Sulfide führenden Gegenreaktionen keinen Einfluß haben, und ein etwa in der Grenzschicht selbst auftretendes stationäres Gleichgewicht könnte die Reaktionsgeschwindigkeit als solche bei der großen Geschwindigkeit, mit der die nach der einfachen Reaktionsgleichung hier allein in Betracht zu ziehenden Ionenreaktionen zu verlaufen pflegen, kaum beeinflussen; auch wäre in diesem letzten Falle die Proportionalität zwischen dem Angriff der Erze und der Schwefelsäurekonzentration nicht verständlich.

Unter diesen Umständen muß also der Schluß gezogen werden, daß nach den bisher vorliegenden Versuchsdaten die Geschwindigkeit der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zinkblende und Bleiglanz nicht von der Diffusionstheorie der Geschwindigkeit heterogener Reaktionen umfaßt wird. Dieser Schluß stimmt mit der Beobachtung überein, daß die Geschwindigkeit der Reaktion nicht, wie es bei den durch Diffusionsvorgänge beherrschten heterogenen Reaktionen der Fall ist, durch Verstärkung des Schüttelns oder Rührens beeinflußt wird: Durch starke Durchmischung des in Reaktion befindlichen Systems wird wohl — infolge einer Verkleinerung des Diffusionsweges — die Diffusion begünstigt, aber das ist für die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ohne Bedeutung, wenn sie durch die Diffusionsgeschwindigkeit überhaupt nicht bestimmt wird.

Ähnliche Anomalien sind auch schon in anderen Fällen, so z. B. bei der Auflösung von Arsenik in Wasser, beim Schmelzen des Quarzes und bei der Kristallisation aus wässriger Lösung, beobachtet worden. Da nun bei den Reaktionen in heterogenen Systemen die Diffusion unter allen Umständen eine Rolle spielen muß, so wird man die Deutung derartiger Anomalien wohl meist darin zu suchen haben, daß die von NOYES und WHITNEY gemachte Annahme, nach der die Geschwindigkeit der eigentlichen chemischen Reaktion sehr groß gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit ist, bei ihnen nicht zutrifft. So ist z. B. bei der Auflösung von Arsenik

in Wasser nach BRUNNER¹ eine langsam verlaufende Hydratation und beim Schmelzen des Quarzes nach NERNST ein Depolymerisationsvorgang in Betracht zu ziehen. In ähnlicher Weise dürfte es sich auch beim Angriff auf Zinkblende und Bleiglanz durch verdünnte Schwefelsäure um eine, der eigentlichen Umsetzungsreaktion zu Sulfat und Schwefelwasserstoff vorausgehende langsam verlaufende Lösung des Erzes handeln, deren Ursache vielleicht, worauf auch die Gleichheit des Temperaturkoeffizienten a für die verschiedenen Erze deutet, in allmählicher Hydrolyse zu suchen ist. In der Tat hat WEIGEL² bei seinen Versuchen, die Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in Wasser zu bestimmen, festgestellt, daß die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes sowohl beim Bleiglanz als auch bei der Zinkblende erhebliche Zeit erfordert, nämlich je nach der Herkunft des Erzes beim Bleiglanz 20—23, bei der Zinkblende 5—7 Stdn. Nach WEIGELS Angaben löst sich die Zinkblende von SANTANDER vier- bis fünfmal schneller als Bleiglanz, während nach unseren Daten das Verhältnis für Clausthaler Bleiglanz und die der Santanderblende sehr nahe stehende Blende von Picos de Europa $0.0875 : 0.5056 = 1 : 5.8$ ist, also ein ganz ähnliches Verhältnis.

Die Frage, warum die Lösungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Erze so verschiedene Werte haben, läßt sich zurzeit nicht beantworten. Eine einfache Beziehung zwischen der Lösungsgeschwindigkeit und der in Tabelle 1 dieser Mitteilung verzeichneten Zusammensetzung der Erze ist nicht mit Sicherheit zu erkennen und läßt sich auch aus den Angaben von WEIGEL, der mit natürlichen und synthetischen Erzen von großer Reinheit, leider aber unbekannter Korngröße arbeitete, nicht entnehmen. Die von WEIGEL festgestellten Lösungsgeschwindigkeiten gehen nicht einmal den von ihm festgestellten Löslichkeiten parallel, ein Umstand, der wohl nur zum Teil durch verschiedene Korngröße der verwendeten Erze zu deuten ist. Die weiter oben durch den Buchstaben n bezeichnete relative Lösungsgeschwindigkeit ist also eine auf andere Größen bislang nicht mit Sicherheit zurückführbare individuelle Konstante der verschiedenen Erze.

¹ E. BRUNNER, *Zeitschr. phys. Chem.* 51 (1905), 494.

² OSKAR WEIGEL, „Über das Verhalten von Schwermetallsulfiden in wässriger Lösung“, *Nachr. d. K. Gesellsch. d. Wiss. z. Göttingen, Mathem.-Physikal. Klasse*, 8. Dez. 1906.

Clausthal, Chemisches Laboratorium der Bergakademie, 5. Mai 1914.