

9. J. G. Boguski u. N. Kajander: Ueber die Geschwindigkeit der chemischen Reaction.

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Zweite Mittheilung.

Vor Kurzem ¹⁾ wurde von einem von uns nachgewiesen, dass die Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung beim Auflösen von car-rarischem Marmor in Salzsäure in höchst einfacher Abhängigkeit von der Concentration der letzteren sich befindet. Aus den Versuchen ging hervor, dass die Menge in unendlich kurzem Zeitraum sich entwickelnder Kohlensäure in directem Verhältniss zur Concentration der Salzsäure in demselben Zeitraume steht, und die Grösse des in der Gleichung

$$d[\text{CO}_2] = k y dt$$

eingefügten Coëfficienten k gleich 0.044 ± 0.003 bei 20° und Atmosphärendruck war.

Die erhaltenen Resultate bewogen uns nun mit den Untersuchungen in dieser Richtung und zwar mit der Einwirkung anderer Säuren auf Marmor, fortzufahren. Wir begannen mit der homologen Reihe der Fettsäuren, in der Voraussetzung, dass mit der regelmässigen Veränderlichkeit in der Grösse ihres Moleculargewichtes eine eben solche Veränderlichkeit in der Grösse des Coëfficienten k stattfinden würde. Die mit Ameisen- und Essigsäure erhaltenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenfassen.

Die Einwirkung obiger Säuren auf Marmor entzieht sich, in Folge ihrer Unregelmässigkeit, jeder genaueren Verfolgung. Beim Eintauchen einer vorher mit Salzsäure geglätteten Marmorplatte in jede dieser beiden Säuren wird die Oberfläche rauh, und kleine Splitterchen, die sich vom Marmor loslösen, dienen als neue Quellen zur Kohlensäureentwicklung. Hierdurch wird nun jeder Versuch zur Untersuchung der Schnelligkeit der Reaction unmöglich gemacht, da eine Hauptbedingung, die Beständigkeit der Grösse der die Kohlensäure entwickelnden Oberfläche, nicht eingehalten werden kann. Quantitative Untersuchungen ergaben, dass hier keine solche Regelmässigkeit existirt, wie bei der Einwirkung von Salzsäure. So erhielten wir z. B. für Essigsäure, anstatt einer constanten Grösse, Zahlen, welche in den Grenzen zwischen 0,00042 und 0,0000741 lagen.

Diese Resultate bewogen uns, die Versuche mit den Fettsäuren fallen zu lassen, und uns wieder den Mineralsäuren zuzuwenden, namentlich der Salpeter- und der Bromwasserstoffsäure. Die Untersuchungsmethode blieb dieselbe, wie sie der eine von uns bei den ana-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1646.

logen Versuchen mit Salzsäure anwandte, daher führen wir, ohne uns auf Wiederholungen einzulassen, in nachfolgender Tabelle die erhaltenen Resultate an, unter Hinzufügen folgender Punkte:

- 1) Die Temperatur in allen Versuchen war circa 20° .
- 2) Die anfängliche Concentration (y_0) in jedem Versuche war eine verschiedene, und zwar 9 bis 42.
- 3) Die Zeitdauer der Einwirkung von 2' bis 10'.
- 4) Durch M wird Modulus bezeichnet, im Bruche bedeutet der Zähler das verdoppelte Moleculargewicht der entsprechenden Säure, der Nenner das Moleculargewicht der Kohlensäure:

Salpetersäure		Bromwasserstoffsäure	
No. des Versuchs	$\frac{126}{44} kM$	No. des Versuchs	$\frac{162}{44} kM$
1	0.0194	5	0.0178
2	0.0196	6	0.0181
3	0.0177	7	0.0179
4	0.0190	8	0.0196
5	0.0172	9	0.0194
6	0.0185	10	0.0196
7	0.0177	11	0.0184
8	0.0157	12	0.0186
9	0.0166	15	0.0198
10	0.0159	16	0.0172
11	0.0171	17	0.0178
12	0.0158		
Im Mittel	0.0175		0.0185

Vergleichen wir nun die im Mittel für $\frac{126}{44} kM$ und $\frac{162}{44} kM$ erhaltenen

Zahlen mit den früher aus den Versuchen mit HCl für $\frac{73}{44} kM$ resultirenden, so finden wir, dass dieselben im Bereiche der Beobachtungsfehlergrenzen unter einander gleich sind, und folglich der Coëfficient k für diese drei Säuren ihrem Moleculargewicht umgekehrt proportional ist.

Auf der Gleichung:

$$d[\text{CO}_2] = ky dt$$

basirend, woraus die Schnelligkeit der Reaction,

$$v = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = ky$$

hervorgeht, kommen wir zum Schluss, dass bei der Einwirkung verschiedener Säuren von gleicher Concentration auf

Marmor die Schnelligkeit der Kohlensäureentwicklung in umgekehrtem Verhältnisse zum Moleculargewichte der entsprechenden Säure steht.

Es ist selbstverständlich, dass dieser Ausspruch nur für die Säuren, welche den drei Beobachtungen zu Grunde gelegt worden, (ClH , BrH , NO_3H) gelten kann.

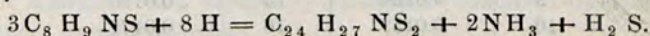
St. Petersburg, im December 1876.

10. August Bernthsen: Ueber die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Benzothiamid.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn).

(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich einer vor längerer Zeit begonnenen Untersuchung über die Natur der Thiamide war von mir das Verhalten des durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid gewonnenen Phenylacetothiamids, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, gegen Natriumamalgam geprüft worden. Es hatte sich dabei eine Substanz gebildet, von der hier nur mitgetheilt sei¹⁾, dass sie bei $107\frac{1}{2} - 108^\circ$ schmilzt, in Alkohol wenig, in Chloroform leicht löslich ist, daraus in farblosen Blättchen krystallisirt und mehrfachen Analysen zufolge die Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NS}_2$ besitzt. Ihre Bildung entspricht der Gleichung:



Dies Resultat liess es als wünschenswerth erscheinen, entsprechende Versuche mit anderen leichter zugänglicher Thiamiden anzustellen.

Wird Benzothiamid, $\text{B}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so scheidet sich unter geeigneten Bedingungen ein fester Körper in gelblichen Flocken ab.

Derselbe scheint ein Gemisch zweier einander sehr ähnlicher Substanzen zu sein, von welchen die in überwiegender Menge entstehende die in Chloroform löslichere ist. Die Chloroformlösung Beider wird durch absoluten Alkohol gefällt, und es scheiden sich voluminöse weisse oder gelbliche, auch röthlich gefärbte, feste Flocken der Substanzen aus. Dieselben konnten bisher nur in amorphem Zustand erhalten werden.

Das Hauptprodukt löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, sehr wenig oder gar nicht in Alkohol, Aether und Wasser. Es erweicht bei 85° zu einer teigigen Masse und ist auch bei 105° noch

¹⁾ Wegen des Näheren sei auf eine demnächst in Liebigs Annalen, Bd. 184, Heft 3 erscheinende ausführliche Abhandlung verwiesen.