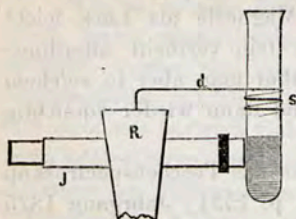


Die zu beobachtenden Flüssigkeiten hält man im Reagensglase, welches an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen mittels 2 Fingern gefasst wird, dicht vor die Oeffnung *q*. Noch bequemer

Fig. 4.



ist zum Halten der Gläser ein Drath *d* (Fig. 4), der in dem Kork des das Spectroskop *J* tragenden Retortenhalters *R* steckt und am andern Ende eine Spirale *s* trägt. Gewöhnliche Bunsen'sche Spectralapparate eignen sich, weil durch die Vergrößerung im Fernrohr eine sehr starke Lichtschwächung erfolgt, zu diesen Beobachtungen nicht so gut. Man kann sie aber sofort verwendbar machen, wenn man das Fernrohr heraus schraubt und mit dem Auge direct in das Prisma sieht. Man erblickt dann ein sehr helles und zu Absorptions-Versuchen trefflich geeignetes Spectrum, wenn Lampen- oder Himmelslicht in das Spaltrohr fällt.

Berlin, im October 1876.

#### 446. Joseph Georg Boguski: Ueber die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge.

(Eingegangen am 14. November.)

Vor sechs Jahren veröffentlichte F. Hurter <sup>1)</sup> seine theoretischen Anschauungen über die Geschwindigkeit der chemischen Reaction zwischen Zink und Schwefelsäure. Die Hurter'sche Publication enthält aber keine experimentellen Daten und drückt ganz *a priori* aus, dass die in einem Zeitmomente gelöste Zinkquantität dem in Lösung enthaltenen Schwefelsäurehydrat direct proportional ist.

Auf diesen Grundsatz gestützt stellt F. Hurter eine mathematische Formel auf, in welcher der Coëfficient  $\alpha$  enthalten ist, der nach seiner Meinung die Energie der chemischen Wirkung charakterisirt. Es lässt sich aber sehr leicht beweisen, dass der Werth von  $\alpha$  keine constante Grösse für eine und dieselbe Reaction bei constanten Bedingungen ist, folglich diese Energie auch nicht charakterisiren kann.

Ich beschäftigte mich seit einiger Zeit mit demselben Gegenstande und habe jetzt bereits einige positive Resultate erhalten. Da aber in der chemischen Literatur und auch in der Hurter'schen Publication

in der Höhe der Oeffnung *O* (Fig. 2) in der Richtung des Strahles *Bm* (Fig. 3) und bewegt den Spiegel bis man, dicht daran vorbeisehend in der vorderen Fläche des Prismas *P* die Lichtquelle als Spiegelbild erblickt.

<sup>1)</sup> Chemical News, Vol. 22, No. 569, p. 193.

eine genaue und strenge Definition der Geschwindigkeit der Reaction fehlt, so bin ich gezwungen zuerst diese Definition zu geben.

Bezeichnen wir nämlich mit  $u$  die Menge des sich bei der Reaction in der Zeit  $t$  neu bildenden Körpers und mit  $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$  die Bedingungen, bei welchen diese Reaction vor sich geht, so können wir voraussetzen, dass:

$$u = f(a_1, a_2, a_3 \dots a_n, t).$$

Der erste Differentialquotient:

$$\frac{du}{dt} = \int^1 (a_1, a_2, a_3 \dots a_n, t)$$

bezeichnet nach meinen Anschauungen die Geschwindigkeit der Reaction bei den Bedingungen  $a_1, a_2, a_3 \dots a_n$ . Die Geschwindigkeit der Reaction untersuchen heisst für diese Reaction die Gestalt von den Functionen  $u$  und  $\frac{du}{dt}$  finden.

Es ist selbstverständlich, dass eine solche Untersuchung nur dann möglich wäre, wenn man alle einzelnen Bedingungen  $a_1, a_2 \dots a_n$  genau messen und durch Zahlen ausdrücken könnte. Die Grösse der Oberfläche, auf welcher reagirende Körper zusammentreffen, ist eine von den wichtigsten Bedingungen. Daraus folgt, dass es nur dann möglich ist, die Geschwindigkeit der Reaction zu bestimmen, wenn wir die Oberflächen der in die Reaction eintretenden Körper genau messen können. Solche genaue Messungen sind nur möglich bei Einwirkung von Flüssigkeiten auf Metalle und Salze.

Die Concentration der Säurelösungen bei einem und demselben Versuch ist eine in der Zeit veränderliche Grösse; je grösser die Menge vom gelösten Körper wird — je kleiner die Concentration der Säure, man muss also zuerst den Einfluss der Concentration untersuchen und dann zu anderen Bedingungen übergehen.

Um aber die Beziehungen zwischen Concentration der Lösungen und Geschwindigkeit der Reaction zu finden, ist es nothwendig, den Sinn des Wortes „Concentration“ streng zu definiren. Bis jetzt wurde durch „Concentration“ nur der procentische Gehalt der Lösungen ausgedrückt. Eine solche Auffassung eignet sich sehr gut zu praktischen Zwecken, besitzt aber keine wissenschaftliche Bedeutung. In dieser und in meinen folgenden Arbeiten wird das Wort „Concentration“ die Zahlen ausdrücken, welche für die Lösungen durch die Formel:

$$D \cdot \frac{1}{M} \cdot \frac{p}{100} \dots \dots \dots (1)$$

gegeben sind, wo  $D$  das spec. Gewicht der Lösung,  $p$  den procentischen Gehalt an gelöstem Körper und  $M$  das Molekulargewicht dieses Körpers bezeichnet.

Es ist selbstverständlich, dass die durch die Formel (1) gegebenen



Zahlen der Anzahl von Molekülen des gelösten Körpers, welche sich in einer Volumeinheit der Lösung befinden, direct proportional sind. Nehmen wir bei unseren Versuchen für eine Volumeinheit  $V$  Cubiccentimeter an, so wird der durch die Formel:

$$V D \frac{1}{M} \frac{p}{100} = y$$

ausgedrückte Werth die Concentration beim Versuch bezeichnen, welchen ich  $\eta$  nennen werde.

Ich habe schon darauf aufmerksam gemacht, dass bei einem und demselben Versuche der Werth von  $\gamma$  eine veränderliche Grösse ist, welche dennoch in einem unendlich kleinen Zeitmomente constant bleibt.

Was den Einfluss der Concentration  $y$  auf die Geschwindigkeit der Reaction betrifft, so kann man in diesem Falle zweierlei voraussetzen, nämlich:

- 1) Die Menge des in einem unendlich kleinen Zeitmomente neu gebildeten Körpers ist der Concentration  $y$  in demselben Momente proportional, und
- 2) Diese Menge ist der Anzahl von Molekülen der Säure, welche mit der Flächeneinheit des festen Körpers zusammentreffen, proportional.

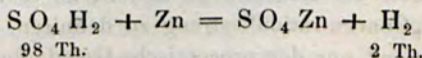
Untersuchen wir diese beiden Voraussetzungen an einem einzelnen Beispiele, nämlich an der Reaction zwischen Zink und Schwefelsäure und nehmen wir an, dass eine Oberflächeneinheit von Zink in eine Volumeneinheit von Schwefelsäurelösung getaucht ist.

Die erste Voraussetzung für diese Reaction wird durch die Differentialgleichung:

$$d[\text{H}_2] = k_y dt, \quad (1)$$

ausgedrückt, in welcher  $d[H_2]$  die Quantität des in einem unendlich kleinen Zeitmomente  $dt$  entwickelten Wasserstoffes bezeichnet;  $k$  ist hier der Proportionalcoefficient.

### Die chemische Formel



drückt aus, dass einem Theile entwickelten Wasserstoffes 49 Theile verbrauchten Schwefelsäurehydrats entsprechen, was man analytisch:

$$[H_2] = -\frac{1}{49} [S O_4 H_2] = -\frac{1}{49} y \dots \dots (2)$$

schreiben kann.<sup>1)</sup>

Differencirt man die Gleichung (2), so erhält man:

$$d[\text{H}_2] = -\frac{1}{49} dy \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Die chemischen Formeln in Klammern drücken hier die Gewichtsmengen der entsprechenden Verbindungen aus.

Combinirt man Gleichungen (1) und (3), so resultirt:

$$\frac{dy}{y} = -49 k dt.$$

Integrirt man an beiden Seiten zwischen entsprechenden Grenzen:

$$\int_{y_0}^{y_t} \frac{dy}{y} = -49 k \int_0^t dt \dots \dots \dots (4)$$

so kann man  $y_t$  bestimmen. Setzt man für  $y$  in die Gleichung (1) den Werth von  $y_t$  aus der Gleichung (4), wechselt man die Zeichen und integrirt zwischen entsprechenden Grenzen:

$$\int_0^t d[H_2] = k y_0 \int_0^t e^{-\frac{1}{49} k t} dt$$

so erhält man:

$$[H_2] = \frac{1}{49} y_0 \left(1 - e^{-\frac{1}{49} k t}\right) = \frac{1}{49} (y_0 - y_t).$$

Aus diesen Gleichungen kann man den Werth von  $k$  bestimmen<sup>1)</sup>:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{49} \cdot \frac{1}{M} \log \cdot \text{vul } \frac{y_0}{y_t}.$$

Die Richtigkeit der durch die Gleichung (1) ausgedrückten Hypothese kann man experimentell prüfen, indem man  $k$  aus den Experimenten bestimmt, wobei  $t$ ,  $y_0$  und  $y_t$  verschieden sind, der Hypothese nach aber  $k$  stets constant erhalten werden muss.

Um die zweite Hypothese in einer Gleichung auszudrücken, denken wir uns, dass in der Volumeinheit der Säurelösung  $y$  Moleküle von Säure sich befinden, also man hat:

$$\sqrt[3]{y} = y^{\frac{1}{3}} \text{ auf eine Längeneinheit und}$$

$$(\sqrt[3]{y})^2 = y^{\frac{2}{3}} \text{ auf eine Flächeneinheit.}$$

Dieser Grösse,  $y^{\frac{2}{3}}$ , muss, der zweiten Hypothese nach, die Quantität des während des Zeitdifferentialen sich entwickelnden Wasserstoffes proportional sein, also

$$d[H_2] = k y^{\frac{2}{3}} dt.$$

Diese Gleichung, combinirt mit der Gleichung:

$$d[H_2] = -\frac{1}{49} dy,$$

gibt als endliches Resultat die hypothetischen Formeln:

$$[H_2] = \frac{1}{49} \left\{ y_0 - (y_0^{\frac{1}{3}} - 49 k t)^3 \right\}$$

<sup>1)</sup> In diesen Gleichungen ist  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen und  $M$  das Modul.



und

$$k = \frac{3(y_0^{\frac{1}{3}} - y_t^{\frac{1}{3}})}{49 t}.$$

Diese zweite Hypothese schien mir anfangs viel zweckmässiger und richtiger als die erste, weil ich nicht voraussetzen konnte, dass die Schwefelsäuremoleküle, welche in einer grossen Entfernung von der Zinkoberfläche sich befinden, einem Einfluss auf die Quantität des während des Zeitdifferentialies sich entwickelten Wasserstoffes ausüben konnten. Die zweite Hypothese reducirt sich auf die erste, wenn man annimmt, dass die chemische Energie in einer gewissen Entfernung  $\lambda$  zur Wirkung kommt, dann befinden sich in der Wirkungssphäre

$$y^{\frac{2}{3}} \lambda y^{\frac{1}{3}} = \lambda y$$

Moleküle, welches, wie man sieht, mit der ersten Hypothese in Einklang steht.

Noch im vorgangenen Jahre versuchte ich eine dieser Voraussetzungen experimentell zu bestätigen. Eine grosse Reihe von Versuchen mit Zink, Cadmium, Aluminium einerseits und Schwefel- und Salzsäure anderseits, führten mich zu keinem Resultate, weil die Metalloberfläche im Laufe des Versuches ihre Grösse sehr bedeutend ändert. In Folge dessen gab ich die Versuche mit Metallen und Säuren auf.

Beispielsweise will ich hier den Werth von  $k$  aus einigen Versuchen mit Zink und Schwefelsäure anführen:

No. d. Vers.	Zeit $t$	Constante	
		nach 1. Hyp.	nach 2. Hyp.
2	5'	0.00579	0.012
3	5'	0.00965	0.026
4	5'	0.01956	0.046

Solche unconstanten Resultate bewogen mich, einen Körper zu suchen, welcher im Laufe des Versuches die Oberfläche nach Möglichkeit wenig ändert. Als solcher Körper erwies sich der carrarische Marmor, woher ich diesen Körper der Untersuchung über die Schnelligkeit der Reaction zu Grunde legte.

Da alle bei der Wechselwirkung zwischen carrarischem Marmor und Salzsäure erhaltenen Zahlenwerthe vollständig eine der obigen Voraussetzungen bestätigen, so scheint es mir nicht überflüssig, vor Mittheilung der Endresultate eine kurze Beschreibung der Untersuchungsmethode selbst zu geben.

Die parallelopipeden Marmorplatten wurde mittelst eines Mikrometers, welcher noch die hundertsten Theile eines Millimeters angab, gemessen, woraus die Grösse der Oberfläche derselben berechnet wurde, und nun liess sich mit Leichtigkeit jenes Flüssigkeitsvolumen bestimmen, welches nöthig war damit eine gewisse Oberflächeneinheit in einer gewissen Einheit des Volumens eingetaucht sei, nämlich

$$lg \text{ (Einheit vol.)} = \frac{2}{3} lg \text{ (Einheit Oberfl.)} . . . . . (1)$$

Die Concentration der Salzsäure wurde volumetrisch vermittelst Aetznatrons bestimmt, auf diese Weise die Grösse von  $y_0$  festgestellt, und darauf die Säure in der nach Formel 1 angegebenen Quantität in ein Becherglas gegossen. Die vorher gewogene Marmorplatte wurde mittelst eines dünnen Glasstäbchenhalters in die Säure getaucht. Die Dauer der Einwirkung wurde nach dem jede halbe Secunde schlagenden Johansen'schen Chronometer (Nr. 1139) bestimmt. Am Ende des Versuches wurde das Marmorstückchen eiligst aus der Säure entfernt, in reines Wasser gebracht, ausgewaschen, getrocknet und neuerdings gewogen. Aus der Gewichtsabnahme wurde das Quantum der entwickelten Kohlensäure und verbrauchten Salzsäure bestimmt, wo sich dann die Grösse  $y_0$  finden liess. Der Controlle wegen wurde dieselbe in vielen Versuchen unmittelbar durch Titration bestimmt. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen erlauben uns für jeden besonderen Versuch die Grösse  $k$  zu bestimmen.

Aus unten beigefügter Tabelle ist ersichtlich, dass in den Grenzen der Beobachtungsfehler  $k$  eine constante Grösse für die erste Voraussetzung ist, und in Folge dessen die erste Hypothese als Ausdruck für die in facto existirende Abhängigkeit der Schnelligkeit der Reaction von der Concentration der Säurelösungen angenommen werden muss.



Numer des Versuchs	Anfangs-temperatur	Endtemperatur	Anfangs-concentration $Y_0$	Endconcentration $Y_t$	Dauer der Reaction	Quantum der entwickelten Kohlensäure	$\frac{1}{4} k M^1)$ Constante nach 1. Hypothese
1	21°.05	21°.38	7.8282	6.2233	5'	0.9673	0.0190
2	20°.90	31°.13	7.8282	6.3345	5'	0.9003	0.0184
3	20°.48	20°.65	7.8282	6.4327	5'	0.8411	0.0170
4	20°.43	20°.55	6.4327	5.1558	5'	0.7696	0.0192
7	20°.45	20°.60	7.8282	5.1558	10'	1.6064	0.0181
8	21°.31	21°.50	17.2279	15.9117	2'	1.8031	0.0172
9	21°.62	21°.81	17.2279	15.8764	2'	1.8514	0.0177
10	21°.28	21°.43	15.9117	14.6466	2'	1.7733	0.0179
11	21°.40	21°.54	15.8764	14.6493	2'	1.6810	0.0174
12	21°.24	21°.46	17.2279	14.6466	4'	1.5558	0.0176
13	21°.52	21°.71	17.2279	14.6493	4'	1.5542	0.0176
14	21°.53	21°.70	14.6466	13.6463	2'	0.6029	0.0153
15	21°.47	21°.60	14.6493	13.4821	2'	0.6775	0.0180
18	21°.36	21°.58	17.2279	13.6463	6'	2.1587	0.0168
19	21°.22	21°.47	17.2279	13.4821	6'	2.2317	0.0177
20	22°.10	22°.20	21.5349	20.4845	1'	0.6331	0.0178
21	22°.75	23°.30	21.5349	19.7068	2'	1.1489	0.0165
22	21°.05	21°.37	20.4845	18.5444	2'	1.1693	0.0185
24	21°.40	21°.60	18.5444	17.4247	2'	0.6748	0.0136
25	22°.85	23°.20	24.9796	23.0056	2'	1.1904	0.0178
26	22°.75	23°.15	24.9796	22.9158	2'	1.2439	0.0183
27	21°.20	21°.45	23.0056	21.1662	2'	1.1086	0.0180
28	21°.20	21°.45	22.9158	21.1499	2'	1.0643	0.0174
5	20.48	20°.85	66.6873	64.5926	1'	1.2625	0.0138
6	21.68	22°.05	66.6873	64.4973	1'	1.3215	0.0145

und so weiter.

Im Mittel (aus 53 Versuchen)  $\frac{1}{4} k M = 0.01765$  und folglich  $k = 0.0444$ .

Auf Grundlage dieser Zahlen und im Zusammenhang mit dem oben Gesagten können wir annehmen, dass die Quantität der aus dem Marmor in einem bestimmten Zeitmoment entwickelten Kohlensäure direct proportional ist der Concentration, welche die Säure im selben Zeitmomente hat.

Die namhaften Abweichungen von der mittleren Grösse  $\frac{1}{4} k M$  in den einzelnen Versuchen sind hauptsächlich von der Schwierigkeit einer genauen Messung der Plattenoberfläche abhängig.

Zum Schluss will ich noch beifügen, dass das Volum der Säurelösung in jedem Versuche annähernd gleich  $\frac{1}{2}$  Liter war, die Oberfläche der Marmorplatten hingegen circa 6500 Quadratmillimeter betrug.

St. Petersburg, im Juli.

<sup>1)</sup>  $M$  bezeichnet das Modul.