

Ein Beitrag zur Kenntniss der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Marmor und Salzsäure.

Von

J. J. Boguski.

Seit der Zeit, da ich über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft die ersten Mittheilungen veröffentlicht hatte¹⁾, sind schon viele Jahre vergangen. Sehr viele Versuche hatte ich über denselben Gegenstand im Laufe dieser langen, achtjährigen Zeitperiode angestellt, indessen wollte ich immer eine beträchtlichere Anzahl experimenteller Daten und eine grössere Genauigkeit in denselben erlangen, und habe deshalb meine Resultate deutsch nicht publiziert.

In erster Linie drängte sich mir selbstverständlich die Frage auf: in welcher Weise wird der Geschwindigkeitskoeffizient k durch Temperaturänderungen beeinflusst. Dieselbe Frage ist neuerdings von Herrn W. Spring zum Gegenstand einer schönen Untersuchung gewählt worden.

Im allgemeinen bestätigen die von Herrn Spring erhaltenen Resultate die von mir gefundenen gesetzmässigen Beziehungen, und wenn in der Grösse des Koeffizienten k eine Differenz zwischen unseren Angaben besteht, so lässt sich dieselbe leicht durch die Verschiedenheit unserer Methoden und der Marmorgattung erklären.

Ich besitze gegenwärtig nur wenige Daten (solche, die sich aus 54 Versuchen ergeben); da ich jedoch durch die Ergebnisse der schönen Untersuchung des Herrn Spring unterstützt worden bin, so glaube ich hier einiges über den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit des zwischen Marmor und Salzsäure stattfindenden Vorganges in Kürze mittheilen zu dürfen. Diese Resultate, die ich schon vor fünf Jahren in polnischer Sprache²⁾ gedruckt und 1881 in der Versammlung polnischer

¹⁾ Diese Mittheilungen, so wie alle anderen in der genannten Zeitschrift, waren kurz und summarisch gefasst. Eine genaue Beschreibung der befolgten experimentellen Methode und der Resultate habe ich in „Kosmos“, Zeitschrift d. Vereins polnischer Naturforscher in Lemberg publiziert. Kosmos, erster Jahrgang p. 528 bis 549 und 575 bis 590.

²⁾ Ognisko, Warschau 1882, p. 251 bis 265.

Naturforscher und Ärzte in Krakau vorgetragen habe¹⁾, lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1) Die Oberfläche des Marmors ändert sich in sehr merkwürdiger Weise durch die Einwirkung der Säuren. Findet die Reaktion bei 0° C. statt, so bleibt die Oberfläche matt und scharf, ohne Glanz, und es kann ein feines Pulver mit dem Finger abgenommen werden²⁾. Bei 20° C. wird die Oberfläche glatt, hat jedoch keinen Glanz, und bei 50° C. wird sie durch Einwirkung der Säuren in eine glatte, sehr glänzende, einer polierten Marmorfläche gleichkommende, verwandelt. Dies könnte vielleicht eine technische Anwendung finden. Dabei sei weiter bemerkt, dass die von mir benutzten Marmorstücke von schönstem weissen Karrarmarmor bekannten Ursprunges waren, und zwar war die weichere Sorte: Betulio, die härtere: Serovazza.

Aus diesem Verhalten der Oberfläche folgt nun, dass Resultate, die sich auf verschiedene Temperaturen beziehen, nicht direkt untereinander vergleichbar sind, da die Grösse der Marmorfläche mit Temperaturwechsel stark veränderlich, nämlich bei niedrigerer Temperatur viel grösser ist, als bei höherer³⁾.

2) Ohne auf Genauigkeit Anspruch zu erheben, will ich noch folgendes Ergebnis, welches ich erhalten habe, anführen. Bei einer Temperatur von etwa 19° bis 21° C. ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der Salzsäure proportional, bei der Temperatur 0° C. steigt sie jedoch langsamer und bei 50° C. steigt sie rascher als die Konzentration.

Bezeichnet v die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{d(CO_2)}{dt}$, und y die Konzentration, so ist die Gleichung:

$$v = ky$$

für etwa 20° C. richtig, für 50° C. muss der Exponent der Potenz von y grösser als eins, und für 0° C. kleiner als eins angenommen werden.

Diese Thatsache wird durch folgende Belege bewiesen.

¹⁾ Dziennik III Zjazdu Lekarzy i Przyrodników Nr. 6, p. 64; siehe auch Beiblätter z. Pogg. Ann. Band VIII, Litteraturübersicht p. 23, Märzheft 1884.

²⁾ In den organischen Säuren (Ameisen- und Essigsäure) wird die Oberfläche des Marmors ebenfalls matt und scharf bei 20°. Ich hatte vorausgesetzt, von der Analogie geleitet, dass bei höheren Temperaturen die Wirkung regelmässig verlaufen werde, dies hat sich jedoch (wenigstens für Essigsäure) nicht bewährt.

³⁾ Infolgedessen wird man in der Formel $v = k \cdot 2^{\frac{t}{20}}$ die Konstanten 2 und 20 zu vergrössern, resp. zu vermindern haben, und zwar im Verhältnis, welches der Verminderung der Oberfläche entsprechen müsste. Nur dann wird die Formel den wahren Einfluss der Temperatur ausdrücken.

Tabelle 1.
A. Temperatur circa 50° C.

I	II	III	IV	V	VI
---	----	-----	----	---	----

Kugel Nr. 3 (Serovazza)

29	50° — 48°	2.97	0.000339	180 ^s	0.0312
27	49°4 — 47°4	8.57	0.000334	120 ^s	0.0347
21	50°5 — 50°2	14.92	0.000499	60 ^s	0.0450
25	50° — 49°6	22.70	0.000558	60 ^s	0.0505
23	50°2 — 50°3	22.90	0.000569	60 ^s	0.0527

Kugel Nr. 4 (Serovazza)

30	50° — 47°6	3.03	0.000372	180 ^s	0.0365
28	49°8 — 50°2	7.83	0.000358	120 ^s	0.0331
22	49°7 — 49°2	15.48	0.000477	60 ^s	0.0436
26	50° — 45°	23.51	0.000587	60 ^s	0.0515
24	50° — 50°	23.06	0.000620	60 ^s	0.0566

Parallelepipedon Nr. 1 (Betulio)

16	50°2 — 49°3	9.02	0.00045	60 ^s	0.0453
17	50° — 48°	12.9	0.00039	60 ^s	0.0384
10	50°3 — 49°8	13.3	0.00050	60 ^s	0.0491
8	50° — 47°	16.6	0.00047	120 ^s	0.0477
14	51°6 — 51°8	17.7	0.00058	60 ^s	0.0588
12	50°6 — 49°7	20.8	0.00059	60 ^s	0.0599

Parallelepipedon Nr. 2 (Betulio)

18	49°6 — 48°	16.3	0.00042	60 ^s	0.0432
15	51°3 — 50°6	17.4	0.00062	60 ^s	0.0812
11	50° — 50°7	20.7	0.00054	60 ^s	0.0647
13	50°9 — 50°8	25.9	0.00058	60 ^s	0.0733
9	48°6 — 45°4	27.7	0.00049	120 ^s	0.0634

B. Temperatur circa 20° C.

Parallelepipedon Nr. 1 (Betulio)

4	21°6 — 21°2	14.2	0.00019	120 ^s	0.0175
3	20°4 — 20°4	16.3	0.00022	120 ^s	0.0210
5	20°3 — 20°2	23.9	0.00018	120 ^s	0.0163
7	20°5 — 20°2	24.0	0.00017	120 ^s	0.0165

Parallelepipedon Nr. 2 (Betulio)

6	20° — 19°2	27.1	0.000174	180 ^s	0.0201
---	------------	------	----------	------------------	--------

C. Temperatur circa 0° C.

Kugel Nr. 3 (Serovazza)

35	+ 0°2 — + 2°6	7.4	0.000076	600 ^s	0.00707
31	+ 1°4 — + 1°0	7.5	0.000061	600 ^s	0.00566
41	— 0°4 — + 0°6	33.5	0.000068	180 ^s	0.00623
51	+ 0°6 — + 0°6	50.1	0.000065	120 ^s	0.00595
47	— 0°4 — + 0°4	69.1	0.000052	60 ^s	0.00482

Die Spalte IV enthält die Werte für $\frac{7}{4}$ km. Diese Zahlen sind nicht vergleichbar für verschiedene Marmorstücke (siehe Berl. Ber. IX und X).

I	II	III	IV	V	VI
Kugel Nr. 4 (Serovazza)					
32	0° — + 0°7	7.5	0.000078	600 ^s	0.00711
36	0° — + 2°6	7.7	0.000076	600 ^s	0.00694
42	— 0°6 — + 0°6	34.7	0.000069	180 ^s	0.00648
46	— 0°2 — + 0°6	44.5	0.000070	60 ^s	0.00686
52	+ 0°6 — + 0°6	52.0	0.000059	120 ^s	0.00553
48	0° 0°	71.5	0.000060	60 ^s	0.00559
Parallelepipedon Nr. 5 (Betulio)					
37	— 0°6 — + 0°4	11.6	0.000124?	180 ^s	0.00503
45	+ 0°4 — + 0°4	32.3	0.000079	120 ^s	0.00661
53	+ 0°6 — + 0°6	38.1	0.000081	120 ^s	0.00684
49	0° 0°	78.9	0.000073	60 ^s	0.00661
Parallelepipedon Nr. 6 (Betulio)					
34	+ 0°3 — + 1°2	11.5	0.000088	300 ^s	0.00723
38	— 0°5 — + 0°4	23.8	0.000071	180 ^s	0.00611
44	+ 1° — + 1°	24.4	0.000082	180 ^s	0.00696
54	0° 0°	38.4	0.000074	120 ^s	0.00631
50	0° 0°	78.9	0.000074	60 ^s	0.00630

In der ersten Spalte sind die Nummern des Versuches enthalten; in der zweiten die zu Anfang und zu Ende des Versuches beobachtete Temperatur; in der dritten die mittlere Konzentration für 1 Liter¹⁾; in der vierten das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit (in Gramm für 60^s und für ein Quadratcentimeter der Oberfläche des Marmors) und der Konzentration; in der fünften die Dauer der Einwirkung in Sekunden.

Einige Einzelheiten der von mir befolgten Methode mögen hier Platz finden. Meine Marmorstücke hatten die Kugelgestalt. Mit einem Salleronschen Mikrometer wurden drei senkrechte Durchmesser der Kugel vor jedem Versuche genau gemessen, worauf der Mittelwert zur Berechnung der Oberfläche diente. Meine Kugeln hatten 3.7 bis 5.0 cm Durchmesser.

Hierauf bereitete ich die Säurelösung, die ich stets in solcher Menge benutzte, dass

$$\text{das Volumen der Säure} = (\sqrt{4\pi r^2})^3$$

sei, wo r den Halbmesser der benutzten Kugel bedeutet. Damit war stets eine Einheit der wirksamen Oberfläche mit einer Volumeinheit der Säure zusammengebracht. Die thatsächlich in der benutzten Lösung befindliche Säuremenge konnte ich demnach als Konzentration ansehen²⁾. Der Salz-

¹⁾ D. h. Mittelwert aus der anfänglichen und endlichen Konzentration.

²⁾ Dadurch wird auch die von mir benutzte „Konzentration“ mit der „aktiven Masse“ von Guldberg und Waage identisch. Die in der Tabelle gegebenen Konzentrationen bedeuten die ClH -Menge in Gramm für ein Liter.

säuregehalt der Lösung wurde durch Titrieren bestimmt. Alsdann wurden die Lösung und die (abgewogene) Marmorkugel auf die gewünschte Temperatur gebracht, die Kugel auf einem Platindrahte befestigt und für ein gegebenes Zeitintervall in die Säurelösung eingetaucht. Die Lösung wurde während der Einwirkung tüchtig umgerührt. Nach beendetem Versuche wurde die Kugel gewaschen, getrocknet und abermals gewogen.

Herr Spring hat gezeigt, dass die Einwirkung erst regelmässig vor sich geht, nachdem viele Sekunden seit dem Anfange der Reaktion verflossen sind. Nun dauerten meine Versuche nur 60s bis 180s (in einzelnen Fällen, nämlich bei niedriger Temperatur, bis 600s), und ziehen wir diese von Herrn Spring entdeckte, sehr wichtige Thatsache in Betracht, so haben wir meine zweite Behauptung als zweifelhaft, oder wenigstens als weiterer Kontrolle bedürftig hinzustellen.

Die Voraussetzung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzsäure auf Marmor mit der Konzentration proportional sich ändert, führt zu einem interessanten Schlusse.

Aus

$$d[CO_2] = -\frac{1}{4} dy$$

und

$$d[CO_2] = k y dt$$

wird durch Integration erhalten

$$Y_t = Y_0 \cdot e^{-\frac{1}{4} kt}, \quad (1)$$

wo unter Y_t und Y_0 die Konzentration zur Zeit t resp. zur Zeit 0 (zum Anfangsmoment) verstanden wird. Ist nach der Zeit t der n -Teil der anfänglichen Säuremenge in der Reaktion verwandelt worden, so wird

$$Y_t = Y_0 - \frac{Y_0}{n} \quad (2)$$

zu setzen sein, und deshalb

$$Y_0 - \frac{Y_0}{n} = Y_0 e^{-\frac{1}{4} kt},$$

woraus

$$\frac{n-1}{n} = e^{-\frac{1}{4} kt}$$

und

$$t = -\frac{1}{k} \cdot \log. nat. \left(\frac{n-1}{n} \right) \quad (3)$$

folgt.

Diejenige Zeit, nach welcher der n -Teil der in Lösung

befindlichen Säure bereits eingewirkt hat, ist von der anfänglichen Konzentration Y_0 unabhängig¹⁾.

Nach der Formel (3) habe ich folgende Tabelle für 20° C. berechnet, wobei k als der Mittelwert aller meiner Versuche angenommen ist.

Tabelle 2. Salzsäure bei 20° C.

$n =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20
Zeit, nach welcher der n -Teil der Säure bereits eingewirkt hat.	∞	170m 33s	99m 46s	7m 4s	5m 29s	4m 29s	3m 47s	3m 16s	2m 53s	2m 35s	1m 5s

Anmerkung: Für Experimente, bei welchen in eine Volumeinheit eine Oberflächeneinheit getaucht ist.

Direkte Versuche in dieser Richtung anzustellen, schien mir überflüssig zu sein, da unser Satz lediglich eine einfache Folgerung aus der Gleichung $v = ky$ ist. Zwischen den Zahlen dieser Tabelle und den von Herrn Spring mitgeteilten findet man keine Übereinstimmung, was wohl durch die kurze Dauer meiner Versuche, sowie durch Verschiedenheit der Marmorsorte und der Temperatur zu erklären ist.

Dass in dergleichen Versuchen die Geschwindigkeit der chemischen Einwirkung selbst thatsächlich gemessen wird, kann wohl niemand zugeben, und es scheint eher wahrscheinlich zu sein, dass die Geschwindigkeit der molekularen Wirkung unendlich viel diejenige übersteigt, mit welcher sich die Moleküle der Säure im unwirksamen Lösungsmittel bewegen. Wechselt die Temperatur, so ändern sich sowohl die Geschwindigkeit der molekularen Bewegung, als die Zähigkeit (viscosity) des Lösungsmittels, und von diesen beiden Faktoren muss ja die Anzahl solcher Moleküle, die in der Zeiteinheit die Oberflächeneinheit des Marmors treffen, bedingt sein. Daraus ist a priori zu ersehen, was auch Herr Spring gefunden hat, dass die Einwirkungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur rascher als die Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur steigen muss.

Ich habe mich durch folgenden Versuch vom Einflusse überzeugt, der von der Zähigkeit des Lösungsmittels auf den Verlauf der Reaktion geübt

¹⁾ Wäre der Koeffizient k für ClH genau bekannt, so könnte man das Molekulargewicht einer Säure durch Bestimmung der Zeit, nach welcher z. B. die Hälfte der Säure in Reaktion mit einer bestimmten Marmorsorte ausgewirkt hat, auf Grund der Formel (3) annähernd bestimmen. Dies ist jedoch nur theoretisch möglich.

wird. Drei gleichkonzentrierte Lösungen von Salzsäure wurden bereitet. Die erste enthält 100 ccm Glycerin (spez. Gew. 1.255 bei 14°5 C.) und 100 ccm wässrige 15-prozentige Salzsäure. Die zweite besteht aus 100 ccm destilliertem Wasser und 100 ccm derselben Säure. Die dritte ist aus 100 ccm Weingeist (95.7 Prozent Alkohol, spez. Gew. 0.828 bei 12°5 R.) und ebensoviel wässriger 15-prozentiger Salzsäure zusammengesetzt. Alle diese Lösungen enthalten in der Volumeinheit die gleiche Anzahl Moleküle (die kleine Kontraktion ist vernachlässigt worden), und alle haben die gleiche Konzentration.

Ich tauchte in gleiche Volumen dieser Lösungen bei gleicher Temperatur gleiche Marmorstücke von parallelepipedischer Form in demselben Augenblicke ein, und sammelte nach einiger Zeit das entwickelte Gas in graduierten Glocken.

Auf diese Weise habe ich folgendes erhalten:

Zeit in Sekunden, in welcher sich 1 ccm CO_2 entwickelte		
Aus Glycerinlösung	Aus Wasserlösung	Aus Alkohollösung
—	13 ^s	7.5 ^s
—	13 ^s	7.5 ^s
—	10 ^s	7 ^s
—	9.3 ^s	—
—	28 ^s	28 ^s
62 ^s	30 ^s	—
—	30 ^s	—
—	33 ^s	—
—	—	28 ^s
72 ^s	—	—

Die Daten, welche sich in ein und derselben Zeile befinden, beziehen sich auf denselben Augenblick. Wir sehen, dass die Zähigkeit der Flüssigkeit einen grossen Einfluss ausübt.

Warschau, Physikalisches Laboratorium des Museums für Gewerbe und Agrikultur. September 1887.