

Über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen isländischem Doppelspat und einigen Säuren.

Von

W. Spring.¹⁾

Ich habe vor Kurzem die Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen mineralischen Säuren und Marmor bestimmt.²⁾ Das Ergebnis war, wie man sich erinnert, ein sehr einfaches: die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur nach einer Exponentialformel zu, deren Basis 2 ist; sie ist ferner unabhängig von der chemischen Natur der angewandten Säure.

Der Marmor ist nicht in seinen einzelnen Teilen gleichförmig, weil man nicht selten in ihm mehr oder weniger harte Parteen antrifft; daher hielt ich es für nötig, obiges Resultat zu bestätigen, indem ich mich diesmal eines mehr homogenen Körpers bediente, nämlich des isländischen Doppelspats. Ich vermochte so einem Einwurf zu begegnen, welcher meiner ersten Arbeit gemacht werden konnte, dass nämlich die benutzten Marmorproben nicht notwendig unter einander vergleichbar und daher die aus den Beobachtungen gezogenen Schlüsse mit einer Unsicherheit behaftet seien.

Die zur Messung der Geschwindigkeit der Einwirkung von Mineralsäuren auf Doppelspat benutzte Methode ist dieselbe, deren ich mich beim Marmor bedient habe. Ich kann mich daher darauf beschränken, in betreff der technischen Ausführung auf jene Arbeit zu verweisen.

Der Doppelspat wurde nicht nur in seinen Spaltflächen, sondern auch in seinen beiden krystallographischen Hauptrichtungen geprüft; zu diesem Zweck wurde der Krystall parallel und senkrecht zur Hauptaxe geschnitten, um so die Flächen, welche dem Angriff der Säuren ausgesetzt werden sollten, von den verlangten Dimensionen zu erhalten. Man hat also drei Fälle zu untersuchen.

1) Nach dem französischen Manuskript deutsch von W. Nernst.

2) Diese Zeitsch. 1, 209. 1887.

1. Spaltflächen.

Der Versuch lehrt, dass alle Spaltflächen des Körpers unter sonst gleichen Bedingungen sich gleich schnell auflösen. Die unten stehende Tabelle giebt die Resultate wieder, welche ich nach mehreren übereinstimmenden Versuchsreihen mit zehnpromentiger Chlorwasserstoffsäure bei den Temperaturen 15°, 35° und 55° erhielt.

Das Volum der angewendeten Säure wurde jedesmal so bemessen, dass 522 cc trockener Kohlensäure, bezogen auf Normaldruck und die Temperatur von 15°, erzeugt werden konnten, d. h. die Reaktion hört wie bei den Messungen am Marmor nach Entwicklung von 522 cc Gas auf.

Ich habe in der letzten Kolumne der Tabelle zur leichteren Vergleichung die am Marmor nach successiven Entwicklungen von 25 cc CO_2 beobachteten Geschwindigkeiten angeführt.

Spaltflächen.

Entwickelte CO_2 in cc	Reaktionsgeschwindigkeit von Doppelspat bezogen auf 1 qmm Oberfläche			Dasselbe für Marmor 15°
	15°	35°	55°	
0	—	—	—	—
25	0.00115	0.00234	0.00552	0.00182
50	0.00106	0.00219	0.00488	0.00178
75	0.00098	0.00205	0.00412	0.00161
100	0.00091	0.00184	0.00349	0.00151
125	0.00082	0.00167	0.00307	0.00144
150	0.00074	0.00150	0.00271	0.00136
175	0.00067	0.00133	0.00243	0.00127
200	0.00061	0.00118	0.00216	0.00120
225	0.00055	0.00109	0.00190	0.00114
250	0.00044	0.00088	0.00165	0.00106
275	0.00036	0.00079	0.00140	0.00107
300	0.00031	0.00065	0.00116	0.00094
325	0.00027	0.00055	0.00092	0.00082
350	0.00016	0.00034	0.00069	0.00075
375	etc.	0.00018	0.00042	etc.
400	—	etc.	0.00018	—

Die Prüfung der in dieser Tabelle niedergelegten Ergebnisse wird sehr erleichtert, wenn man sich mit Hilfe obiger Zahlen Kurven zeichnet, welche zu Abscissen die entwickelten Volumina CO_2 und als Ordinaten die dazu gehörigen Geschwindigkeiten besitzen. Man erkennt alsdann folgendes:

a) Die Linien, welche die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei den Temperaturen 15° und 35° vorstellen, sind nach den ersten 50 cc

und 75 cc CO_2 bis zur Entwicklung von etwa 350 cc nahezu Gerade. Es variiert also in dem bezeichneten Gebiet die Geschwindigkeit der Einwirkung proportional dem Gehalt an Säure. Hingegen ist dem für die Temperatur von 50° nicht mehr so: die Linie ist gekrümmt und zwar ist die konkave Seite der Kurve nach oben zu gewendet, d. h. in diesem Falle nimmt die Geschwindigkeit schneller ab als die Konzentration.

Es ist klar, dass die Resultate jetzt nicht mehr durch eine Exponentialformel wiedergegeben werden können, welche beim Marmor anwendbar war. Selbst wenn man die Geschwindigkeiten bei 15° und 35° vergleicht, so sieht man, dass sie nicht genau im Verhältnis 1:2 stehen: das Mittel der für alle untersuchten Punkte berechneten Verhältnisse ist 2.04.

b) Bei allen drei Temperaturen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Entwicklung von 350 cc CO_2 so schnell ab, dass man sie in der Praxis bei 15° und 35° nach den ersten 400 cc, bei 55° nach den ersten 425 cc CO_2 als Null betrachten kann. Die Konzentration der Säure ist dann resp. auf 2.34 und 1.86% gesunken. Ich habe mich direkt davon überzeugt, dass der Doppelspat nur mit der grössten Langsamkeit von zweipromentiger Salzsäure angegriffen wird.

Dies Resultat erschien um so sonderbarer, als etwas Ähnliches am Marmor nicht hat beobachtet werden können. Wie man sich erinnert, setzte sich da die Reaktion bis zum vollständigen Säureverbrauch fort. Noch mehr, nachdem die Säure sich durch den Verlauf der Reaktion geschwächt hatte, bemerkte man im Gegenteil eine Zunahme der Geschwindigkeit. Ich schrieb diese Vermehrung teils der Bildung von Salzen, welche, wie Ostwald gezeigt hat, die Einwirkung der Säure beschleunigen, teils der Eigentümlichkeit des Marmors zu, von schwachen oder geschwächten Säuren unregelmässig angegriffen zu werden. So zerkrümelt sich sozusagen der Marmor vollkommen bei der Auflösung vermittelt organischer Säuren. Unter diesen Umständen bleibt die dem Angriff der Säuren ausgesetzte Oberfläche nicht mehr konstant. Da der Doppelspat dieser Zerkrümelung widersteht und da er andererseits bei der Schwächung der Säure eine schnelle Abnahme der Geschwindigkeit zeigt, so scheint mir, dass die bei der Auflösung des Marmors beobachtete Anomalie nur ein zufälliges Ergebnis ist, welches durch den unregelmässigen Angriff verdünnter Säuren veranlasst ist.

c) Bei allen drei Temperaturen ist unter sonst gleichen Bedingungen die Geschwindigkeit der Auflösung beim Doppelspat kleiner als beim Marmor.

So erhält man nach Entwicklung von 100 cc CO_2 , bezogen auf ein qmm Oberfläche, folgende Geschwindigkeiten:

Temperatur	Geschwindigkeit		Verhältnis
	Doppelspat	Marmor	
15°	0.00091	0.00154	1.69
35°	0.00184	0.00390	1.73
55°	0.00349	0.00619	1.77

Der Unterschied wächst langsam aber regelmässig mit der Temperatur. Wie die Rechnung zeigt und zur Übersicht bemerkt werden möge, wäre bei 171° die Geschwindigkeit der Auflösung des Marmors doppelt so gross wie die des Spates, wenn man bei dieser Temperatur arbeiten könnte.

Doch kehren wir zu den Reaktionsgeschwindigkeiten des Doppelspats bei den Temperaturen 15° und 35° zurück; da diese der Konzentration der Säure proportional sind, so können sie besser mit den Auflösungs- geschwindigkeiten des Marmors verglichen werden.

Wenn man die Linien, welche die Geschwindigkeiten für Doppelspat und Marmor darstellen, sich zeichnet, so sieht man, dass man für die gleiche Temperatur gerade Parallele erhält. Der Beweis für diese That- sache findet sich in der ersten Tabelle; in der That gelangt man von den Werten für die Geschwindigkeit beim Kalkspat zu denen beim Marmor dadurch, dass man zu jenen 0.00060 hinzuzählt.

Das Gesetz der Löslichkeit ist also bei derselben Temperatur ein gleiches für Doppelspat und Marmor; doch beginnt die Reaktion beim Doppelspat erst bei einer Konzentration der Salzsäure von 2.34%. Dieser Gehalt an Säure ist notwendig, damit die Widerstandsfähigkeit des Doppelspats überwunden werden kann, oder besser, um eine schon früher benutzte Ausdrucksweise zu wiederholen, die Reaktion verlangt, um in Gang gebracht werden zu können, die anfängliche Gegenwart einer bestimmten Menge Säure (2.34%), eine Menge, welche wahrscheinlich mit der Kohäsion des Doppelspats in Beziehung steht.

d) Beim Spat wie beim Marmor verläuft die Reaktion, wenn man nicht eine besondere Vorsicht anwendet, nicht am Anfang am schnellsten, wo der Gehalt an Säure am grössten ist, sondern erst dann, wenn etwa 50 cc bis 75 cc CO_2 entwickelt worden sind. Diese Thatsache ist beson- ders bei niederen Temperaturen auffallend.

Der erste Gedanke, welcher zur Erklärung dieser Eigentümlichkeit entsteht, ist der, dass die Kohlensäure anfänglich von der Säurelösung absorbiert wird, bis diese gesättigt ist, und dass sie dann erst in dem Masse, wie dies erreicht wird, teilweise austritt. Versuche, welche zur Be- stätigung dieser Ansicht am Marmor ausgeführt wurden, liessen die Frage

ohne sichere Antwort,¹⁾ beim Doppelspat hingegen habe ich mich über- zeugen können, dass wirklich die anfängliche Verzögerung der Reaktion durch die Auflösung der Kohlensäure veranlasst wurde. Man verfährt, um sich dessen zu versichern, passend nicht in der Weise, dass man die Flüssigkeit durch einen Strom CO_2 sättigt — wie ich es beim Marmor gethan habe — sondern man bereitet sich eine Säurelösung von einer etwas höheren als der benutzten Konzentration (12 statt 10%) und lässt diese Lösung auf Doppelspat einwirken, bis die Konzentration auf 10% gesunken ist. Man erhält alsdann eine Flüssigkeit, welche sich genau in den verlangten Versuchsbedingungen befindet, und beobachtet, wenn man eine präparierte Doppelspatfläche hineinbringt, wirklich, dass die anfäng- liche Reaktionsgeschwindigkeit die grösste ist. Dies beweisen übrigens die Zahlen, welche sich in der Tabelle der Resultate vorfinden.

e) Die Geschwindigkeit der Auflösung von Doppelspat parallel seinen Spaltflächen ist in Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Salpetersäure von äquivalentem Gehalt die gleiche. Dies Resultat ist analog dem am Marmor beobachteten. Bei der Bromwasserstoffsäure übersteigt die Ge- schwindigkeit um so mehr die der genannten Säuren, je grösser ihre Kon- zentration ist und der Unterschied verschwindet in dem Maasse, als die Säure sich vermindert. Es folgen die mit dieser Säure bei der Temperatur von 35° erhaltenen Resultate, verglichen mit Chlorwasserstoff.

Entwickelte CO_2	Geschwindigkeit		Differenz
	HBr	HCl	
0	—	—	—
50	0.00302	0.00219	0.00083
100	0.00250	0.00184	0.00066
150	0.00197	0.00150	0.00047
200	0.00150	0.00118	0.00032
250	0.00107	0.00088	0.00019
300	0.00068	0.00065	0.00003
350	0.00036	0.00034	0.00002
400	etc.	etc.	—

2. Die Flächen parallel zur Axe geschnitten.

Ich habe genau unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet; die in der folgenden Tabelle niedergelegten Resultate sind also unmittelbar mit den früheren vergleichbar.

¹⁾ Siehe weiter unten den Grund zu dieser Unsicherheit.

Längsschnitte.

Entwickelte CO_2 in cc	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf 1 qmm		
	15°	35°	55°
0	—	—	—
25	0.00112	0.00355	0.00782
50	0.00103	0.00310	0.00625
75	0.00094	0.00275	0.00521
100	0.00087	0.00240	0.00442
125	0.00080	0.00208	0.00391
150	0.00072	0.00180	0.00347
175	0.00067	0.00162	0.00313
200	0.00057	0.00142	0.00272
225	0.00051	0.00122	0.00250
250	0.00040	0.00102	0.00202
275	0.00036	0.00086	0.00179
300	0.00030	0.00070	0.00149
325	—	0.00056	0.00114
350	—	0.00042	0.00082
375	—	—	—
400	—	—	—
etc.	—	—	—

Aus dem Vergleich dieser Geschwindigkeiten mit den bei den Spaltflächen erhaltenen ersieht man:

a) Bei der Temperatur von 15° lösen sich die parallel zur Axe geschnittenen Flächen mit merklich gleicher Geschwindigkeit auf wie die Spaltflächen. Bei steigender Temperatur verschwindet die Gleichheit, und man findet bei 35° und 55° bei jenen eine resp. 1.23 und 1.28 Mal grössere Geschwindigkeit (im Mittel).¹⁾

b) Hieraus folgt notwendig, dass bei den parallel geschnittenen Flächen die Reaktionsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur nicht durch eine einfache Exponentialformel dargestellt werden kann.

c) Schliesslich ist hier die die Änderung der Geschwindigkeit darstellende Linie bei der Temperatur von 15° wie bei den Spaltflächen merklich eine Gerade, wird aber darüber eine mehr und mehr ausgesprochene Kurve. Mit anderen Worten, es nimmt hier oberhalb einer bestimmten Temperatur die Geschwindigkeit nicht mehr proportional mit der Temperatur ab.

¹⁾ Diese Mittelwerte wurden berechnet, indem man die einer gleichen Entwicklung von CO_2 entsprechenden Geschwindigkeitswerte von der Entwicklung von 95 cc bis zu 300 cc mit einander verglich.

3. Die Flächen senkrecht zur Axe geschnitten.

Entwickelte CO_2 in cc	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf 1 qmm		
	15°	35°	55°
0	—	—	—
25	0.00128	0.00400	0.00754
50	0.00117	0.00375	0.00751
75	0.00107	0.00320	0.00643
100	0.00100	0.00273	0.00532
125	0.00091	0.00247	0.00459
150	0.00082	0.00221	0.00404
175	0.00076	0.00193	0.00357
200	0.00065	0.00167	0.00311
225	0.00058	0.00140	0.00268
250	0.00046	0.00115	0.00225
275	0.00040	0.00095	0.00187
300	0.00034	0.00074	0.00143
325	0.00028	0.00051	0.00106
350	—	0.00035	0.00069
375	—	—	0.00035
400	—	—	—
etc.	—	—	—

Wie man sieht, sind in diesem dritten Fall die Reaktionsgeschwindigkeiten noch grösser als in dem vorhergehenden.

Wenn man sich die Kurven, welche die Veränderung der Geschwindigkeit für die drei Temperaturen darstellen, zeichnet, so macht man folgende Bemerkungen:

a) Bei 15° nimmt die Geschwindigkeit proportional der Konzentration ab; die Linie ist eine Gerade wie im Falle der Spalt- oder parallel geschnittenen Flächen; nur ist der Winkel derselben grösser.

b) Bei der Temperatur von 35° und besonders 55° nimmt die Geschwindigkeit anfänglich sehr langsam bis zu einem Punkte, welcher ungefähr der Entwicklung des zehnten Teiles der überhaupt möglichen Kohlensäure entspricht, ab, sinkt sodann schneller, um schliesslich, nachdem etwa $\frac{1}{8}$ der Säure sich verzehrt hat, in die Gerade überzugehen, welche für beide Temperaturen die Proportionalität mit der Konzentration zum Ausdruck bringt. Anstatt, mit anderen Worten, wie im vorhergehenden Falle konkave Kurven zu erhalten, sind dieselben anfänglich konvex, werden sodann vermittelst eines Inflexionspunktes konkav und gehen schliesslich in eine Gerade über.

Die Geschwindigkeit nimmt also, ebenso wie ich es beim Marmor konstatiert habe, trotz der Schwächung der Säure während einer bestimmten Zeit zu und die Thatsache lässt sich durchaus nicht durch eine Auf-

lösung von CO^2 im Verlauf der Reaktion erklären, weil ich immer in der Weise gearbeitet habe, dass ich die Flüssigkeit in der oben angegebenen Weise mit CO^2 sättigte.

Möglicherweise ist beim Marmor der Grund zur Induktion der Reaktionsgeschwindigkeit in dem Umstande zu suchen, dass in einer Schnittfläche sich eine Anzahl von Krystallen vorfindet, welche senkrecht zu ihrer Axe geschnitten sind.

c) Bildet man schliesslich, um die Reaktionsgeschwindigkeiten der Quer- und Längsschnitte mit einander zu vergleichen, die Quotienten von den ersteren durch die entsprechenden letzteren bei den drei Temperaturen und nimmt das Mittel, so erhält man:

	15°	35°	55°
Verhältnis der Geschwindigkeiten	1.13	1.15	1.14

oder als Generalmittel 1.14. Nun stehen aber die Brechungsquotienten für die beiden genannten Schnitte im Verhältnis 1:1.115, sie führen also zu einem Verhältnis, welches sich nur um 2.25% vom obigen unterscheidet.

Dies merkwürdige Ergebnis weist darauf hin, dass zwischen chemischer Aktivität und optischer Elastizität eine Beziehung besteht. Indessen darf man nicht vergessen, dass diese Beziehung wohl kaum eine unmittelbare sein kann, weil das Brechungsvermögen eines Körpers in umgekehrter Abhängigkeit von der Dichte steht und letztere, wenigstens für dieselbe Substanz, eine einfache Funktion der Härte ist.