

## Über eine Zunahme chemischer Energie an der freien Oberfläche flüssiger Körper.

Von

W. Spring.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Mit 2 Holzschnitten.)

Wenn man ein Blättchen Kalkspat der Einwirkung verdünnter Säure (10prozent.  $HCl$ ) aussetzt, so bleibt die Angriffsfläche nicht völlig eben während der Auflösung. Ist die Dauer der Reaktion kurz, so ist die Deformation der Oberfläche geringfügig und hat keinen merklichen Einfluss auf die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, wovon ich mich habe überzeugen können;<sup>1)</sup> aber wenn die Säure während einer längeren Zeit einwirkt, so findet man an Stelle der ursprünglich ebenen Oberfläche eine mehr oder weniger tief durchfurchte, welche infolge dessen der Säure eine grössere Angriffsfläche bietet und Störungen bei der Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführt.

Ich nahm mir vor, nach der Ursache dieser Deformationen zu suchen. Ich glaube sie einem Faktor zuschreiben zu müssen, der die Aufmerksamkeit, wenigstens so viel mir bekannt, noch nicht auf sich gezogen hat, nämlich einer Zunahme chemischer Energie an der freien Oberfläche der Flüssigkeiten.

Ich erlaube mir schon jetzt die Thatsachen mitzuteilen, auf welche sich der soeben ausgesprochene Satz stützt, da sie mir schon an und für sich beweisend scheinen. In einer späteren Arbeit werde ich ausführlich meine Untersuchungen über diesen merkwürdigen Gegenstand mitteilen.

1. Man bemerkt, dass, wenn die Angriffsfläche des Kalkspats in einer Säure (10prozent.  $HCl$ ) vertikal steht, dann die Deformation in der Weise sich vollzieht, dass die Furchen der neuen Oberfläche immer vertikal und niemals horizontal oder in einer anderen Richtung verlaufen.

2. Stellt man die Angriffsfläche horizontal oder selbst schräg, so dass

die bei der Reaktion sich entwickelnden Kohlensäureblasen den Kalkspat ungehindert verlassen können und entweichen, so findet keine Furchenbildung statt. Man beobachtet vielmehr die Entstehung von Ätzfiguren, wie sie von F. Exner untersucht sind.

Wenn aber die Neigung der Angriffsfläche dergestalt ist, dass die Gasblasen an derselben entlang gleiten und längs derselben aufsteigen müssen, bevor sie frei werden, so erhält man wiederum Furchen, deren Richtung die der grössten Neigung der Kalkspatfläche befolgt.

3. Diese Thatsachen führen zur Vermutung, dass die Furchen dem Vorbeiziehen der  $CO_2$  an dem Spat und nicht einem Mangel an Homogenität des Krystalls ihre Entstehung verdanken; ich tauchte daher ein Kalkspatblättchen in die Salzsäure, blies auf dies Blättchen einen Kohlensäurestrom, welcher einer Glasröhre von etwa 1 mm Weite entwich und brachte diese dem Blättchen so nahe, dass der Gasstrom vollständig, wenigstens anscheinend, den Kontakt der Säure verhinderte. Die Versuchsanordnung ist auf nebenstehendem Holzschnitt dargestellt, auf welchem  $SS$  einen Querschnitt des Kalkspatblättchens und  $T$  die Glasröhre, welche den Kohlensäurestrom liefert, bedeutet.

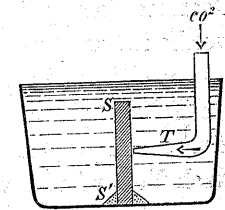


Fig. 1.

Die Wirkung ist augenscheinlich: die dem Anprall des Gases ausgesetzte Stelle löst sich mit solcher Energie, dass im Verlauf einiger Minuten ein Blättchen von 2 mm Dicke durchbohrt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erscheint dort, wo die gasförmige Kohlensäure den Kalkspat berührt, drei- oder viermal grösser wie dort, wo die Salzsäure allein wirkt, wenigstens nach der Dicke der in der gleichen Zeit gelösten Schicht zu schliessen.

4. Man muss sich fragen, ob die Kohlensäure chemisch wirksam oder nur physikalisch in ihrer Eigenschaft als Gas an dem Phänomen sich beteiligt. Um diese Frage zu beantworten, habe ich in anderen Versuchen die  $CO_2$  durch Luft und Wasserstoff ersetzt. Die Wirkung war durchaus die gleiche und man hat es also mit einer physikalischen Wirkung zu thun.

5. Nachdem dies festgestellt ist, muss man prüfen, ob die Auflösung des Kalkspats nicht dadurch beschleunigt wird, dass der Durchgang des Gases durch die Flüssigkeit infolge der Strömungen beständig die mit dem Spat in Reaktion tretende Säure erneuert. Aus diesem Grunde habe ich die Einwirkung untersucht, welche in Ruhe befindliche Gasblasen auf die Auflösung des Kalkspats ausüben. Zu diesem Ende habe ich den oberen Querschnitt eines Kalkspatblättchens mit einer dünnen Schicht von

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 2, 13.

Wachs überzogen, welche die Angriffsfläche um 1—2 mm überragte, wie man auf beigezeichnetem Holzschnitt (Fig. a) sieht. Die bei der Reaktion

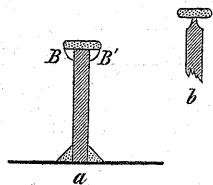


Fig. 2.

sich entwickelnde  $CO_2$  bildet in wenigen Augenblicken eine Blase, welche bei  $B$  und  $B'$  durch den Wachsrand festgehalten wird, indem der von unten emporsteigende Überschuss an Gas, wie leicht einzusehen, ungehindert entweicht.

Unter diesen Bedingungen löst sich der Kalkspat in der Weise, dass er die in Fig. b gezeichnete Form annimmt, d. h. dass er sich dort, wo die

Gasblasen festgehalten werden, mit einer grösseren Geschwindigkeit aushöhlt. Man sieht also, dass die dünne Säureschicht, welche unter der Gasblase den Spat benetzt, viel energischer wirkt, als diejenige Schicht, welche in Zusammenhang mit der Flüssigkeit keine freie Oberfläche besitzt.

6. Dieser Versuch wurde in folgender Weise variiert. Ich tauchte ein Kalkspatprisma von einigen Millimetern Dicke dergestalt in die Salzsäure, dass eine Hälfte desselben ausserhalb der Flüssigkeit sich befand. Nach Verlauf von wenigen Minuten war das Prisma an der Oberfläche der Flüssigkeit entzweigeschnitten und die untere Hälfte fiel in der Säure zu Boden. Dieser Versuch zeigt klar, dass die Oberfläche der Säure eine grössere chemische Energie besitzt, als die Masse der Flüssigkeit selber.

7. Nach diesen Versuchen schien eine Prüfung angezeigt, ob man bei Auflösungen, die nicht von eigentlichen chemischen Wirkungen begleitet sind, in gleicher Weise eine Vermehrung der Lösungsenergie einer Flüssigkeit auf der freien Oberfläche beobachten kann. Ich habe daher in reines Wasser Krystalle von Weinsäure, Zucker, Natriumkarbonat dergestalt eingetaucht, dass ein Teil der Krystalle aus der Flüssigkeit hervorragte. Jedesmal wurde der Krystall an der Oberfläche des Wassers im Verlauf einer gewissen Zeit entzweigeschnitten. Der nicht eingetauchte Teil war nicht von einer ebenen, sondern ziemlich unregelmässigen Fläche begrenzt, welche von der grösseren zerstörenden Wirkung des Flüssigkeitsmeniskus ein deutliches Zeugnis ablegte.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ich habe weder in den „Fortschritten der Physik“ noch im „Jahresbericht für Chemie“ eine Erwähnung einer ähnlichen Thatsache gefunden. Indessen befindet sich etwas in Comptes rendus 63, 269: „Herr Cl. Meunier richtet an die Akademie eine Notiz über die lösenden Eigenschaften der Oberfläche von Flüssigkeiten. Diese Notiz hat zum Gegenstand, dass an der Oberfläche der Flüssigkeiten sich eine sehr dünne Schicht befindet, die begabt ist 1) mit einer grösseren Dichte als das Innere, 2) mit einer grösseren lösenden Energie.“ Weitere Einzelheiten finden sich nicht vor.

### Schlussfolgerungen.

Aus der Gesamtheit der mitgetheilten Thatsachen kann man wohl schliessen, dass eine Säure viel energischer an der freien Oberfläche auf einen festen Körper einwirkt, den sie zu lösen vermag. Die Oberfläche einer Flüssigkeit wäre also nicht nur mit anderen physikalischen Eigenschaften als das Innere begabt, sondern sie würde hiernach auch der Sitz einer vermehrten chemischen Energie sein. Vielleicht könnte man von einer chemischen Oberflächenspannung sprechen, wie man von einer physikalischen Oberflächenspannung spricht.

Man muss sich indessen fragen, ob diese Unterscheidung, die naturgemäss dem Geiste sich aufdrängt, nicht rein subjektiver Natur ist, und ob nicht aus den unter 7. aufgeführten Versuchen folgt, dass zwischen dem Vorgang, vermöge dessen eine chemische Auflösung sich vollzieht, und dem, welcher zu einer physikalischen Auflösung führt, kein wesentlicher Unterschied zu machen ist. Andernfalls würde man schwierig einen Grund finden, warum das Wasser auf einen Zuckerkrystall ebenso wirkt, wie die Salzsäure auf den Kalkspat. Es scheint mit anderen Worten die Lösung der chemischen Affinität durch denselben Vorgang sich zu vollziehen, wie die Lösung der Kohäsion eines festen Körpers. Der Beantwortung der Frage, welches die Ursache der soeben beschriebenen Phänomene sein kann, bieten sich noch unübersteigliche Schwierigkeiten.

Wenn man nämlich den Grund der Zunahme des Lösungsvermögens einer freien Oberfläche in den Bewegungen sucht, deren Sitz die Oberfläche sein würde, so könnte man die Sache in zwei verschiedenen Weisen auffassen. Erstens könnte man ein grösseres Diffusionsvermögen des in der Oberfläche sich lösenden Körpers annehmen, was darauf hinauskommt, dass daselbst eine schnelle Erneuerung der wirksamen Masse sich vollzieht. Zweitens könnte man eine grössere Intensität aller molekularen Bewegungen auf der Oberfläche der Flüssigkeit annehmen, was darauf hinaus käme, dass die Vorgänge in der freien Oberfläche so vor sich gehen, als ob daselbst eine höhere Temperatur herrsche, wie im Innern der Flüssigkeit. Aber man sieht leicht, dass keine dieser Hypothesen annehmbar ist.

Nach der ersten Annahme müsste die Oberfläche einer Flüssigkeit besondere Bewegungen zeigen, die, so viel ich weiss, nie nachgewiesen sind, und nach der zweiten müsste die Oberfläche einer Flüssigkeit eine andere Temperatur haben, als das Innere, was noch schwieriger zugeben sein würde.

Es verlangen daher diese Phänomene noch eine Vervollständigung

der Untersuchung; ich hoffe sie bald liefern zu können und die wichtige Rolle zu zeigen, welche das Umrühren bei der Reaktionsgeschwindigkeit der Körper spielt, ein so oft im Laboratorium praktisch angewendetes Mittel.

Ich will indessen diese Notiz nicht schliessen, ohne auf die Analogie der hier aufgeführten Thatsachen mit den von O. Liebreich 1886<sup>1)</sup> mitgeteilten hinzuweisen. Man erinnert sich, dass dieser Gelehrte einen Stillstand der Einwirkung von Chloral auf Natron oder Kali in der Nähe des Flüssigkeitsmeniskus in kapillaren Röhren beobachtet hat. Wenn ich meinerseits nicht einen Stillstand, sondern eine grössere chemische Aktivität auf der freien Oberfläche der Körper beobachte, so ist es deshalb nicht weniger richtig, dass die kapillare Oberfläche ein Ort ist, der vom Innern der Flüssigkeit durchaus in dem Sinne zu unterscheiden ist, dass das chemische Gleichgewicht daselbst sich auf eine abweichende Weise herstellt.

---

<sup>1)</sup> Über eine eigentümliche Verzögerung chemischer Reaktionen. (Naturwissenschaftliche Rundschau 1, 405.)

Universität Lüttich, Chemisches Institut.