

Über den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Einwirkung der Mineralsäuren auf Marmor.

Von

W. Spring¹⁾

in Lüttich.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Die Untersuchung der Einwirkung einiger Säuren auf Marmor ist von Boguski²⁾ unternommen worden, zunächst im Hinblick auf den Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Salzsäure; später ist die Arbeit von ihm und Kajander auf Bromwasserstoff- und Salpetersäure ausgedehnt worden. Es ist nicht nötig, hier die Einzelheiten derselben zu wiederholen; ich erwähne nur die Ergebnisse:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der Salzsäure.

2. Sie verhält sich umgekehrt wie das Molekulargewicht der Säuren, wenigstens bei Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Salpetersäure.

Der zweite Satz bedarf zu seinem Verständnis einer Erklärung dessen, was Boguski Konzentration genannt hat. Nach ihm ist die Konzentration y einer Säure gegeben durch

$$y = \frac{D}{M} \cdot \frac{p}{100},$$

wo D das spezifische Gewicht der Lösung, p der Prozentgehalt des gelösten Stoffes und M sein Molekulargewicht ist.

Man überzeugt sich leicht, dass gleichkonzentrierte Lösungen mit genügender Annäherung ersetzt werden können durch Lösungen, deren Prozentgehalt im umgekehrten Verhältnis der resp. Molekulargewichte steht.

Diese Bemerkung gestattet, das Ergebnis von Boguski und Kajander auf folgende einfachere Weise auszudrücken:

„Lösungen, welche in gleichem Volum gleich viele Molekeln Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Salpetersäure enthalten, ergeben mit Marmor eine gleich schnelle Kohlensäureentwicklung;“ oder

¹⁾ Deutsches nach dem Manuskript des Verfassers vom Herausgeber W. O.

²⁾ Ber. d. chem. Ges. 9, 1442, 1599, 1646; ib. 10, 34.

„Die molekulare Reaktionsgeschwindigkeit dieser Säuren in Bezug auf Marmor ist unabhängig von ihrer chemischen Beschaffenheit.“

Die Arbeiten Boguskis geben zu nachstehenden Bemerkungen und Fragen Anlass:

1. Die wirksame Oberfläche des Marmors verringerte sich während der Versuche Boguskis, welche im Mittel mehr als drei Minuten (1' wenigstens, 10' höchstens) dauerten. Der Autor hat zwar diesen Umstand rechnungsmässig berücksichtigt, aber ohne experimentelle Kontrolle.

2. Die Beschaffenheit der Lösung änderte sich, weil sie an Calciumsalzen reicher wurde. Nun hat Ostwald¹⁾ beobachtet, dass die lösende Kraft der Säuren auf unlösliche Verbindungen durch die Gegenwart ihrer Salze beeinflusst wird, und zwar verschieden je nach der Basizität der Säure; man muss sich daher fragen, ob diese Wirkung nicht bei den Versuchen von Boguski sich geltend gemacht hat.

Ausserdem geht aus einer späteren Arbeit von Kajander²⁾ hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Säuren mit Magnesium von der inneren Reibung der Säurelösung abhängt. Man kann daher auch fragen, ob dieser Umstand auch bei der Einwirkung der Säuren auf Marmor merklich ist.

3. Ist die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Säuren von ihrer Natur der Verallgemeinerung fähig?

4. Die Ergebnisse Boguskis führen zu dem Schlusse, dass das Maximum der Geschwindigkeit auf den Anfang der Reaktion fällt, weil in diesem Augenblick die Konzentration der Säure ihren grössten Wert hat. Man kann fragen, ob nicht die Reaktion erst in Gang gebracht werden muss, was vom mechanischen Standpunkt rationell erscheint.

5. Welchen Einfluss hat die Temperatur auf all diese Erscheinungen?

Es ist mir daher nützlich erschienen, das Studium dieser Fragen wieder aufzunehmen, und die Versuchsbedingungen so abzuändern, dass sie auf die neu aufgeworfenen Fragen Antwort geben.

Ausserdem wird die Arbeit auf die Wirkung der Säuren auf Zink ausgedehnt werden, welche wegen ihrer Komplikation der Kontrolle der Formel Boguskis noch nicht hat unterworfen werden können. —

Nachstehend folgt eine summarische Darstellung der benutzten Versuchsmethode.

Ich habe von Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Salpeter-, Überchlor- und Essigsäure Lösungen von gleichem Molekular-

¹⁾ J. pr. Ch. (2) 23, 209.

²⁾ Ber. d. chem. Ges. 14, 2053.

gehalt dargestellt und zwar je zwei, deren Gehalt sich wie 1:2 verhielt, also nach folgender Tabelle

$\frac{HCl}{HCl}$	$\frac{HBr}{HCl}$	$\frac{HJ}{HCl}$	$\frac{HNO_3}{HCl}$	$\frac{HClO_4}{HCl}$	$\frac{C_2H_4O_2}{HCl}$
5%	11.09	17.53	8.63	13.76	8.22
10%	22.19	35.07	17.26	27.53	16.44

Darauf fertigte ich mir eine genügende Anzahl rechtwinkliger Parallelopipedon von karrarischem Marmor an, welche durch gemeinsames Abschleifen nach all ihren Flächen auf derselben Ebene völlig gleich gemacht wurden.

Fünf Flächen jedes Parallelopipedons wurden alsdann mit Wachs überzogen; die sechste blieb vollkommen frei. Diese mass genau 19×16 mm, gleich 304 mm^2 . Beim Eintauchen eines solchen Parallelopipedons in die Säure, so dass die nicht mit Wachs bedeckte Fläche vertikal steht, geht die Auflösung regelmässig, d. h. nach aufeinanderfolgenden parallelen Schichten vor sich, vorausgesetzt allerdings, dass die Dauer des Versuches nicht zu lang ist. Alsdann, wenn der Marmor sich unter dem Wachs verkürzt hat, werden allerdings Kohlensäureblasen zurückgehalten und stören natürlich den Vorgang.

Vorläufige Versuche hatten nun gezeigt, dass die Auflösung regelmässig verläuft, wenn bei den eingehaltenen Abmessungen von 19×16 mm sich 400 bis 500 ccm Kohlensäure entwickelt hatten.

Somit ist es klar, dass beim Eintauchen so vorbereiteter Parallelopipede in solche Volume der verschiedenen Säuren, durch welche jedesmal 500 ccm Kohlensäure (bei 0° gemessen, entsprechend 522 ccm bei 15° und Normaldruck) entwickelt werden, alles in entsprechenden Augenblicken der Reaktion vergleichbar bleibt.

Denn in der That bleibt: 1. Die Oberfläche des Marmors von unveränderlicher Grösse, da sie parallel sich selbst zurückgeht.

2. Infolge der Wahl des Gehaltes der Säuren findet bei der Entwicklung jeder Volumeinheit Kohlensäure eine gleiche molekulare Verminderung des Gehaltes statt.

3. Für jede Lösung erfolgt die Anreicherung an Calciumsalz komplementär zur Erniedrigung des Titors.

4. Bei jeder Lösung hört der Vorgang nach Auflösung des gleichen Gewichtes Marmor auf.

Um die Resultate dieser Vorgänge aufzuzeichnen, bin ich folgendermassen verfahren.

Das berechnete Volum der Säure wurde in ein Glasgefäss gebracht,

welches mit einem zweifach durchbohrten Pfropfen verschlossen war. Durch eine Bohrung ging ein gekrümmtes Rohr, welches das Gas unter eine in ccm geteilte und in der pneumatischen Wanne aufgestellte Glocke führte¹⁾, die andere Bohrung liess einen (zur Verminderung der Reibung gefetteten) Glasstab durchtreten, an welchem das Parallelepipedon von Marmor mit Wachs festgeklebt war. Durch Senken des Stabes wurde der Marmor im gewünschten Augenblick in der Säure untergetaucht.

Die Gasentwicklung wurde mittelst eines Chronographen von 25 zu 25 ccm gemessen; auf jeden Versuch kamen daher $\frac{5 \cdot 0}{25} = 20$ Ablesungen.

Es wurde dann für jede Ablesung die Zahl 25 durch die Zahl der Sekunden, während welcher dies Gasvolum sich entwickelt hatte, dividiert; der Quotient stellt das dar, was ich die Reaktionsgeschwindigkeit nenne, d. h. die Zahl der ccm Kohlensäure, welche im Mittel entwickelt wurden in den Zeiten, welche die gesamte chemische Wirkung in 20 Teile teilen.

Um schliesslich den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen, habe ich bei 15°, 35° und 55° gearbeitet, so dass zwischen den Temperaturen gleiche Unterschiede (20°) waren. Die Temperatur wurde durch ein Wasserbad konstant erhalten, dessen Inhalt etwa 100 Mal grösser war, als das Volum des Gefässes mit der Säure und dem Marmor.

Es muss noch bemerkt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht immer genau dieselbe ist, wenn man bei sonst gleichen Bedingungen mit verschiedenen Stücken Marmor arbeitet. Es giebt härtere Stücke, welche den chemischen Einwirkungen mehr Widerstand leisten. Demnach scheint eine genaue Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten illusorisch zu sein; macht man indessen eine grosse Zahl von Versuchen, so überzeugt man sich bald, dass die Geschwindigkeiten zwischen einer oberen und einer unteren Grenze enthalten sind, und man berechtigt ist, solche Stücke Marmor für vergleichbar zu halten, welche die grösste Geschwindigkeit und in aufeinanderfolgenden Versuchen stets gleichartige Resultate geben. Ich habe daher als irrig alle Resultate verworfen, welche nicht unter sich und mit der grössten Geschwindigkeit übereinstimmten.

Mit jeder Säure und bei jeder Temperatur habe ich so experimentiert,

¹⁾ Die pneumatische Wanne war zu Anfang mit Quecksilber gefüllt, um die Auflösung der Kohlensäure zu vermeiden, doch war es so unmöglich, die Geschwindigkeit der Füllung abzulesen. Das Quecksilber wurde daher durch Wasser ersetzt, welches vorher durch einen mehrstündigen Strom mit Kohlensäure gesättigt war.

dass ich fünf übereinstimmende Versuchsreihen erhielt; es sind somit zusammen $5 \times 3 \times 5 = 75$ Reihen, abgesehen von den Vorversuchen.

Nachstehend finden sich die Mittelwerte der Gruppen von je fünf Versuchen, welche mit den anorganischen Säuren angestellt wurden, die übrigen brauchen aus später anzugebenden Gründen nicht mitgeteilt zu werden.

Reaktionsdauer in Sekunden bei 15°.

Kohlen- säure	Dauer				
	HCl	HB _r	HJ	HNO ₃	HClO ₄
0	—	—	—	—	—
25	111	121	106	114	102
50	208	220	200	216	201
75	312	322	300	324	300
100	421	430	406	436	404
125	537	544	516	554	514
150	660	659	632	680	632
175	789	789	760	812	759
200	926	929	892	954	889
225	1072	1077	1034	1096	1029
250	1228	1234	1182	1243	1186
275	1394	1394	1342		1344
300	1572	1569	1512		1516
325	1770	1762	1684		
350	1997	1988	1890		
375	2262	2255	2130		
400	2583	2570	2420		

Nimmt man die ersten Differenzen der Zahlen derselben Spalte, so erhält man die folgeweisen Zeiten, welche zur Entwicklung von je 25 ccm Kohlensäure nötig sind; die folgende Tabelle giebt das Resultat:

Kohlen- säure	Zur Entwicklung von 25 ccm CO ₂ erforderliche Zeit.				
	HCl	HB _r	HJ	HNO ₃	HClO ₄
0	—	—	—	—	—
25	111	121	106	114	102
50	97	99	94	102	99
75	104	102	100	108	99
100	109	108	106	112	104
125	116	114	110	118	110
150	123	115	116	126	118
175	129	130	128	132	127
200	137	140	132	142	130
225	146	148	142	142	140
250	156	157	148	146	157

Kohlensäure	Zur Entwicklung von 25 ccm CO_2 erforderliche Zeit.				
	HCl	HBr	HJ	HNO_3	$HClO_4$
275	166	160	160		158
300	178	175	170		172
325	198	193	172		
350	227	226	206		
375	265	267	240		
400	321	315	290		

Ebenso enthalten die folgenden Tabellen die Versuchsergebnisse für die Temperaturen 25° und 55° .

Temperatur 35° .

Kohlensäure	Reaktionsdauer					Zeit für je 25 ccm CO_2				
	HCl	HBr	HJ	HNO_3	$HClO_4$	HCl	HBr	HJ	HNO_3	$HClO_4$
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	45	50	60	54	76	45	50	60	54	76
50	89	98	100	102	100	44	48	40	48	24
75	135	155	158	156	145	46	57	58	54	45
100	187	205	212	208	195	52	50	54	52	50
125	242	267	276	260	246	55	62	64	52	51
150	299	317	335	322	304	57	50	59	62	58
175	360	382	398	382	361	61	65	63	60	57
200	427	453		448	425	67	71		66	64
225	492	540		514	488	65	87		66	63
250	562	631		594	562	70	91		70	74
275	637	733		668	636	75	102		74	74
300	720	838		758	718	83	105		90	82
325				858					100	
350				968					110	
375				1116					148	
400				1408					292	

Temperatur 55° .

Kohlensäure	Reaktionsdauer					Zeit für 25 ccm CO_2				
	HCl	HBr	HJ	HNO_3	$HClO_4$	HCl	HBr	HJ	HNO_3	$HClO_4$
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	25	26	30	29	30	25	26	30	29	30
50	45	45	48	48	50	20	19	18	19	20
75	71	69	73	72	74	26	24	25	24	24
100	97	95	100	100	102	26	26	27	28	28
125	127	125	129	130	131	30	30	29	30	29
150	160	156	160	158	161	33	31	31	28	30

Kohlensäure	Reaktionsdauer					Zeit für je 25 ccm CO_2				
	HCl	HBr	HJ	HNO_3	$HClO_4$	HCl	HBr	HJ	HNO_3	$HClO_4$
175	195	192	198	192	200	35	36	38	34	39
200	226	229	230	224	231	31	37	32	32	31
225	268	265	268	260	268	42	36	38	36	37
250	306	306	310	304	310	38	41	42	44	42
275	355	353	358	350	352	49	47	48	46	42
300	404	405		398	396	49	52		48	44
325	458			446	450	54			48	54
350	516			510	505	58			64	55
375	584			564		68			54	
400	669			642		85			78	
425	741			740		72			98	
450	867			866		126			116	

Um den Gang des chemischen Phänomens kennen zu lernen, wurde jede Versuchsreihe folgendermassen graphisch dargestellt.

Die Geschwindigkeit, d. h. die Zahl, welche man für jede Säure bei der Division von 25 (Volum der Kohlensäure) durch die erforderliche Zeit erhält, sind als Ordinaten genommen worden. Als Abscissen dienten nicht die Zeiten der Entwicklung von 25 ccm Kohlensäure, sondern die in ccm ausgedrückten Volume Kohlensäure. Man erlangt dadurch grosse Vorteile; denn da jede Portion Säure nach den oben getroffenen Bestimmungen 522 ccm Kohlensäure (bei 15° und Normaldruck) giebt, so hat die Abscissenaxe in allen Fällen die gleiche Länge, d. h. man kennt durch die Daten des Versuches nicht nur den Fusspunkt der Ordinate für die Anfangsgeschwindigkeit, sondern auch den Fusspunkt der Ordinate für das Ende der Reaktion. Auf diese Weise wird dieser Punkt, welcher experimentell am schwierigsten genau zu bestimmen ist, weil die Reaktion sich gegen das Ende mehr und mehr verlangsam, mit einer absoluten Sicherheit festgelegt.

Es ist ausserdem einleuchtend, dass bei dieser Anordnung alle Punkte, welche zu verschiedenen Kurven, entsprechend verschiedenen Säuren und Temperaturen, gehören und auf denselben Ordinaten liegen, stets den unmittelbar vergleichbaren Stadien der Experimente entsprechen.

Die allgemeinen Ergebnisse sind:

1. Für alle untersuchten Mineralsäuren ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich bei gleicher Temperatur.

Die schon von Boguski und Kajander gemachte Beobachtung ist daher bestätigt und in Bezug auf Jodwasserstoff- und Überchlorsäure erweitert.

Bei den organischen Säuren, insbesondere der Essigsäure, ist diese Geschwindigkeit erheblich kleiner; während dieselbe für die anorganischen Säuren zu Anfang 0.440 beträgt, fällt sie bei Essigsäure auf 0.0212 oder etwa $\frac{1}{20}$ des Wertes.

Ich beehle mich indessen hinzuzufügen, dass man dieser Zahl keinen massgebenden Wert beilegen darf, weil es unmöglich ist, mit organischen Säuren zu genauen Messungen zu gelangen, denn sie blättern den Marmor auf und lösen ihn nicht regelmässig. Boguski hatte bereits diese Tatsache festgestellt. Ich werde deshalb die mit Essigsäure u. s. w. erhaltenen Zahlen nicht wiedergeben.

Es soll hervorgehoben werden, dass die angewandten anorganischen Säuren als einbasisch gelten. Es wäre interessant zu wissen, ob sie diesem gemeinsamen Charakter das übereinstimmende Verhalten dem Marmor gegenüber verdanken. Leider bilden die mehrbasischen anorganischen Säuren keine löslichen Calciumsalze und können daher nicht benutzt werden. Nur die Polythionsäuren würden möglicherweise die Beantwortung der Frage gestatten, doch ist ihre Basicität nicht ausser Zweifel. Ich habe die Dithionsäure versucht, doch sind die Resultate unsicher, weil dieser Stoff zu leicht mit Wasser unter Bildung von schwefliger und Schwefelsäure reagiert.

Wie es auch mit diesem Zweifel beschaffen sei, so scheint doch das Verhalten der einbasischen Säuren von ihrer chemischen Natur unabhängig zu sein und die Reaktionsgeschwindigkeit scheint eher ausschliesslich von geometrischen oder mechanischen Faktoren abzuhängen, d. h. von Bedingungen, welche leicht zu verstehen sind, über die gegenwärtig zu spekulieren aber jedenfalls noch verfrüht wäre.

Die Gleichheit der Wirkung bei den fünf Mineralsäuren gestattet folgende Tabelle zu entwerfen, welche die allgemeine mittlere Geschwindigkeit von 25 zu 25 ccm und bei den drei Versuchstemperaturen zu entwerfen gestattet.

CO ₂ ccm	Temperatur 15°			Temperatur 35°			Temperatur 55°		
	Gesamt- dauer	Zeit für je 25 ccm	Geschwin- digkeit	Gesamt- dauer	Zeit für je 25 ccm	Geschwin- digkeit	Gesamt- dauer	Zeit für je 25 ccm	Geschwin- digkeit
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	111	111	0.225	57	57	0.440	28	28	0.895
50	209	98	0.254	98	41	0.609	47	19	1.315
75	311	102	0.245	150	52	0.480	71	24	1.041
100	419	108	0.231	201	51	0.490	99	28	0.892

CO ₂ ccm	Temperatur 15°			Temperatur 35°			Temperatur 55°		
	Gesamt- dauer	Zeit für je 25 ccm	Geschwin- digkeit	Gesamt- dauer	Zeit für je 25 ccm	Geschwin- digkeit	Gesamt- dauer	Zeit für je 25 ccm	Geschwin- digkeit
125	533	114	0.219	256	54	0.460	128	29	0.862
150	653	120	0.208	315	59	0.423	159	31	0.806
175	782	129	0.193	373	58	0.431	195	36	0.694
200	918	136	0.183	436	63	0.390	220	33	0.757
225	1061	143	0.174	508	72	0.347	266	38	0.657
250	1215	154	0.162	587	79	0.316	307	41	0.609
275	1368	153	0.163	668	81	0.308	355	48	0.520
300	1542	174	0.143	758	90	0.277	400	45	0.555
325	1739	197	0.126	858	100	0.250	451	51	0.490
350	1958	219	0.114	968	110	0.227	510	59	0.423
375	2215	257	0.097	1116	148	0.168	572	62	0.403
400	2525	310	0.086	1408	292	0.085	655	83	0.301
425							740	85	0.294
450							867	127	0.196

2. Die Zahlen, welche in der vorstehenden Tabelle unter „Geschwindigkeit“ verzeichnet sind, zeigen, dass bei einer gegebenen Temperatur das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit nicht mit dem Anfang der Reaktion zusammenfällt, obwohl alsdann die Konzentration der Säure ihren höchsten Wert hat. Sondern sie wächst von Null, bis etwa 50 ccm Kohlensäure entwickelt sind. Es muss mit einem Wort der chemische Vorgang erst in Gang gebracht werden.

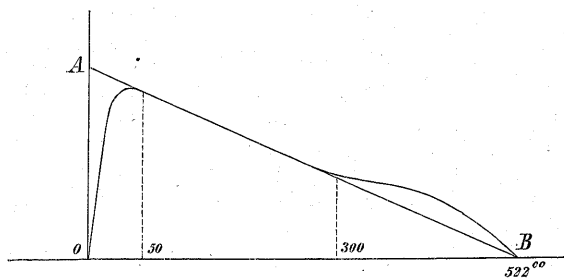
Man könnte annehmen, dass die Beschaffenheit der Oberfläche des Marmors am Anfange des Vorganges die Ursache der Verzögerung ist, weil sie vielleicht zu Anfang sich nicht vollständig benetzen lässt. Doch ist dem nicht so, denn man beobachtet stets eine Verzögerung, selbst wenn man, nachdem man die schon in Gang gebrachte Reaktion durch Herausnehmen des Marmors unterbrochen hatte, diesen von neuem eintaucht.

Nachdem die ersten 50 ccm CO₂ entwickelt sind, sieht man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick mit der Konzentration wechselt. Das Diagramm des Vorganges, nach den oben festgestellten Bestimmungen, ist eine deutlich gerade Linie zwischen dem Punkt für 50 ccm bis zu dem für etwa 300 ccm Kohlensäure (s. Figur).

Dies beweist, dass von 50 ccm bis etwa 300 ccm die Reaktionsgeschwindigkeit einfach proportional der Konzentration ist.

Man kann die Gerade beiderseits verlängern; sie schneidet dann die Ordinatenaxe in einem Punkt A, und die Grösse OA kann als Wert der

hypothetischen Anfangsgeschwindigkeit angesehen werden, d. h. als diejenige Geschwindigkeit, welche man beobachten würde, falls die Reaktion anfangs nicht in Gang gebracht werden müsste.



Andererseits schneidet die Gerade die Abscissenaxe in einem Punkt *B*, welcher dem Ende der Reaktion entsprechen muss. Der Punkt *B* fällt thatsächlich genau auf den Punkt 522 ccm, wel-

cher das mögliche Gesamtvolum bei der Laboratoriumstemperatur angiebt. Dies ist eine Verifikation, welche, wie ich glaube, über die Genauigkeit der Arbeit völlige Sicherheit giebt.

Schliesslich entfernt sich das Diagramm bei etwa 300 ccm von der eben besprochenen Geraden. Bei allen untersuchten Säuren, und bei allen Temperaturen verläuft das Diagramm oberhalb der Geraden (vgl. die Figur). Somit hat hier die Reaktionsgeschwindigkeit einen Wert, welcher den übertrifft, den sie annehmen müsste, wenn die Geschwindigkeit sich stets proportional der Konzentration änderte.

Nun hat in der betrachteten Phase des Vorganges die Flüssigkeit sich mit einer erheblichen Menge von Calciumsalz — Chlorid, Bromid etc. je nach dem Fall — beladen. Man kann sich fragen, ob das hier deutlich werdende Anwachsen der Geschwindigkeit nicht von der Anwesenheit dieser Salze herrührt, ob mit anderen Worten die „lösende Kraft“ der Säuren nicht auch hier durch die Gegenwart der Salze gesteigert wird, wie Ostwald das bereits beobachtet hat. Was zu Gunsten dieser Annahme spricht, ist dass der Sinn des Phänomens genau der ist, welcher er nach der Beobachtung Ostwalds sein müsste.

Indessen kann man zur Zeit diesen Punkt noch nicht als festgestellt betrachten, weil es nicht unmöglich ist, dass gegen Ende des Vorganges die stark verdünnten Säuren den Marmor unregelmässig angreifen, und ihn wie die von Natur schwächeren organischen Säuren abblättern.

3. Ich komme nun zum Hauptpunkt dieser Untersuchungen, zum Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um diesen Einfluss kennen zu lernen, wird es genügen, die Geschwindigkeiten an irgend welchen entsprechenden Punkten zwischen den Abscissen 50 und etwa 300 ccm zu vergleichen, da in diesem Gebiete die Geschwindigkeit der Konzentration proportional ist.

Wir benutzen dazu die mittleren Geschwindigkeiten der letzten Tabelle. Vergleicht man für je 25 ccm Kohlensäure zuerst die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 25° und 15°, sodann die bei 55° und 35°, so erhält man folgende Tabelle:

Kohlen-säure	Verhältnis der Geschwindigkeiten bei 15° und 35°	Verhältnis der Geschwindigkeiten bei 35° und 55°
50	2.39	2.15
75	1.96	2.16
100	2.11	1.82
125	2.11	1.86
150	2.03	1.90
175	2.22	1.61
200	2.15	1.90
225	1.98	1.89
250	1.95	1.92
275	1.80	1.69
300	1.93	2.00
325	1.97	1.96
350	1.99	1.86
Mittel	2.05	1.90

Oder als allgemeines Mittel $\frac{1}{2}(2.05 + 1.90) = 1.98$. Das heisst: für je 20° Temperaturdifferenz ändern sich die Geschwindigkeiten sehr annähernd wie eins zu zwei.

Diese Beziehung kann durch die Exponentialgleichung

$$v = k \cdot 2^{\frac{t}{10}}$$

dargestellt werden.

Man kann die Temperatur berechnen, für welche der Modul dieser Gleichung genau 2 sein würde; dazu genügt zu setzen

$$v = k(1.98)^x$$

und zu bestimmen, für welchen Wert von x die Geschwindigkeit v den doppelten Wert erhält. Man findet $x = 1.0147$, woraus

$$v = k \cdot 2^{\frac{t}{20.29}}$$

Mit Rücksicht auf die Grösse der möglichen Beobachtungsfehler hat indessen die Gleichung wahrscheinlich keinen Vorzug in Betreff der Genauigkeit, und man kann für den praktischen Gebrauch sich an die obige

$$v = k \cdot 2^{\frac{t}{10}}$$

Zieht man ausserdem die erwähnten Resultate in Bezug auf den Einfluss der Konzentration der Säuren und die Oberfläche des Marmors auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Betracht, so kann man setzen

$$v = k.c.s.2^{\frac{t}{20}}$$

Es giebt sicher einen Grund, aus welchem die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur nach einer Exponentialfunktion sich ändert; wenn man ihn erkennen wird, so wird sich auch eine Aufklärung über die physikalische Bedeutung der Zahlen 2 und 20 ergeben, welche in der obigen Formel auftreten. Ich habe einige Versuche zur Lösung dieser Aufgabe gemacht; sie führen mich zu der Vorstellung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Säuren vor allen Dingen von der Zahl der Molekeln abhängt, die bei gegebener Temperatur eine unbegrenzt dünne Schicht des flüssigen Mediums durchdringen, in welchem sie sich bewegen. Indessen will ich, bevor ich das Ergebnis meiner Spekulationen nach dieser Richtung bekannt mache, meine Experimentaluntersuchungen auf andere Stoffe ausdehnen, insbesondere auf verschiedene Carbonate, welche in krystallographischer Beziehung mit dem Calciumcarbonat vergleichbar sind.
