Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper.

Von

L. BRUNER und St. TOLLOCZKO.

(Zweite Mitteilung.)

I. Experimentelles: über den Einfluß des Volumens und der Drehungsgeschwindigkeit auf die Auflösungsgeschwindigkeit. Anhang: Vorläufige Versuche über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit des festen Körpers und über die Katalyse bei der Auflösung. II. Theoretisches.

I. Experimentelles.

In unserer ersten Mitteilung¹ haben wir bereits im Anschluß an die Versuche DE HEEN's und NOYES, daß die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der jeweiligen Differenz der Konzentration der Lösung und derjenigen der gesättigten Lösung erfolge, gezeigt und die nach dem hier obwaltenden logarithmischen Gesetz auf 1 ccm sich lösenden Oberfläche bezogenen Konstanten berechnet. Wir haben die Meinung vertreten, daß es sich hier nur um Diffusionskoeffizienten handle, d. h. daß unsere Konstanten keine spezifischen Konstanten für die eigentümliche Lösungsreaktion zwischen fester Phase und ungesättigter Lösung sind, sondern lediglich von der Wechselwirkung zwischen der adhärierenden gesättigten Schicht und der ungesättigten Lösung abhängen.

Wir waren bereits mit weiteren Versuchen beschäftigt, als eine Arbeit von Herrn DRUCKER² erschien, die uns veranlaßt hat, die weiter unten angegebenen Versuche auszugsweise mitzuteilen, um einige von Herrn DRUCKER erhobene Einwände, mit denen wir uns nicht im ganzen einverstanden erklären können, zu entkräften. Herr DRUCKER ist ja der Ansicht, daß die Auflösungsgeschwindigkeit vom

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 281.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 693.

Volumen abhängig und zwar demselben umgekehrt proportional ist. Wir werden später auf die theoretische Ableitung dieses seines Schlusses eingehen, nachdem wir die Resultate unserer darauf gerichteten Versuche mitgeteilt haben werden, da wir glauben, daß in einem so wenig erforschten Falle dem Experiment das erste Wort gebührt. Wie wir sehen werden, wird der Schluß keineswegs vom Experiment bestätigt und die Abhängigkeit vom Volumen ist nur eine scheinbare; die widersprechenden DRUCKER'schen Versuche werden sich wohl anders erklären lassen. Dagegen hat Herr DRUCKER ganz mit Recht darauf hingewiesen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit des Wassers abhängig sein muß, indem dadurch die Beschaffenheit der adhärierenden Schicht modifiziert sein kann. Der Rührvorrichtung ist daher nicht nur die Rolle einer Vorrichtung zum relativ momentanen Konzentrationsausgleich im Inneren der Lösung zuzuschreiben, sondern dieselbe übt einen wesentlichen Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit, dem durch Versuche nachzuspüren ist.

Die von uns ausgeführten Versuche bezwecken folglich die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit 1. vom Gesamtvolumen der Lösung, 2. von der Rührgeschwindigkeit (Form des Gefäßes, Form der Rührvorrichtung mit inbegriffen) zu erforschen.

Versuche mit Benzoësäure. Wir haben zuerst einige Versuche mit Benzoësäure angestellt, die wir, wie in der ersten Mitteilung angegeben, in Platten gegossen haben. Die Platten sind recht hart und gegen Bruch widerstandsfähig und können leicht bis 30 qcm Oberfläche erhalten werden. Es ist sonderbar, daß die Herstellung solcher Platten Herrn DRUCKER mißlang. Wir behielten die frühere Versuchsanordnung bei, wie sie in unseren ersten Versuchen zur Anwendung kam. Das Gefäß, in dem die Auflösung erfolgte, war ein dickwandiges cylindrisches Becherglas von 10.5 cm Durchmesser. Ein Liter Wasser hatte darin die Höhe von 12.5 cm (Gefäß A). Auf die Einhaltung der konstanten Temperatur von 24.8° im Thermostaten (Normalthermometer) war große Sorgfalt verwendet. Schon in dem ersten Versuche haben wir uns überzeugt, daß die Konstante pro 1 ccm viel größer ausfällt, als wir sie früher gefunden haben, und einen regelmäßigen aufsteigenden Gang aufweist. Es sind nämlich statt des früheren Wertes $D = 0.00440$ Zahlen von 0.0062 bis 0.0100 gefunden worden. Wir machten zugleich die Beobachtung, daß die Titrierung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nicht mit der gewöhnlichen Schärfe erfolgte, sondern nach eingetretener Rotfärbung in kurzer Zeit die

Farbe wieder verschwand. Wir kamen daher auf den Gedanken, daß trotz der scheinbar vollkommenen Klarheit der Lösung die geschwinde Drehung (bis 600 mal pro Minute) die Abspaltung kleiner Teilchen festen Stoffes bewirke, wodurch der Titer erhöht wird, ohne daß dies auf größere Lösungsgeschwindigkeit zu deuten wäre. In der That haben wir uns überzeugt, daß diese Vermutung richtig war. Bei einer mäßigen Rührgeschwindigkeit von ca. 200 mal pro Minute nach 90 Minuten andauerndem Rührens stellte sich z. B. der Titer einer entnommenen Probe von 20 ccm zu: unfiltriert 4.65 ccm, filtriert 3.70 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$.¹ Bei kräftigerem Rühren (bis 600 pro Minute) nach Verlauf von zwei Stunden wurde z. B. der Titer gefunden: filtriert 3.73 ccm, unfiltriert 9.12 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Bei großer Rührgeschwindigkeit machen die mikroskopisch kleinen, unsichtbaren suspendierten Teilchen bei weitem den größten Teil der alkalimetrisch bestimmten „Löslichkeit“ aus. Dies wird natürlich um so mehr der Fall sein, je weniger fest die Platten hergestellt sind; nun giebt von den seinigen Herr DRUCKER besonders an, daß sie eine körnige Struktur besaßen und, falls sie dünner als 1 cm gewesen sind, beim Rühren zerfielen. Die unserigen waren etwa 0.2—0.3 cm dick und einen Zerfall oder makroskopische Suspension konnten wir nicht beobachten; trotzdem ist eine solche sicher vorhanden. Daß dies bei den Versuchen DRUCKER's der Fall sein könnte, darf als recht wahrscheinlich angesehen werden. Bei der Ausführung unserer Versuche haben wir deshalb jede entnommene Probe direkt durch einen trockenen Filter filtriert und der durch Adhäsion der Lösung an dem Filter bewirkten Verkleinerung des Titers dadurch Rechnung getragen, daß wir für C ebenso den Titer einer gesättigten und durch trockenen Filter filtrierten Lösung gesetzt haben. Der Unterschied ist jedenfalls recht gering, ca. 1—2%. Denn es verbrauchen 20 ccm einer gesättigten Lösung 12.60, 12.64, im Mittel 12.62 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (1 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entspricht 0.04384 Millimol der Säure);² filtriert dagegen nur 12.28, 12.26, 12.15, im Mittel 12.23 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Wir lassen jetzt die Versuchsergebnisse folgen. In den Tabellen ist die frühere Bezeichnung beibehalten, und es bedeuten:

¹ Titer des $\text{Ba}(\text{OH})_2$: 1 ccm entspricht 0.04384 Millimol Benzoësäure.

² Es ergibt sich daraus die Löslichkeit der Benzoësäure bei 24.8° zu 36.15 Liter pro 1 Mol Säure; in Übereinstimmung mit DRUCKER, der bei 25° 36.52 Liter findet.

f die Gesamtoberfläche der Platten,
 C die Konzentration der gesättigten Lösung (filtriert),
 x die Konzentration der Lösung für die Zeit t ,
 t die Zeit in Stunden,

D die Geschwindigkeitskonstante pro 1 qcm Oberfläche, berechnet nach der Formel:

$$D = \frac{1}{ft} \log \frac{C}{C-x}, \text{ es ist also } D = 0.4343 D_n,$$

wo D_n die Konstante bedeutet, die sich durch Integration der Differentialgleichung $dx/dt = D_n(C-x)$ ergeben müßte. Da bei unserer Untersuchung es sich nur um relative mit einander zu vergleichende Zahlen handelt, haben wir, wie üblich, mit den dekadischen Logarithmen gerechnet.

Den Tabellen sind Angaben über das Anfangsvolum (V) und die mittlere Drehgeschwindigkeit der Rührvorrichtung beigelegt. Wegen der kleinen Arbeitsfähigkeit unseres Motors (HEINRICHScher Luftmotor Nr. 1, $\frac{1}{80}$ HP) dieselbe genau zu bestimmen und sicher konstant zu erhalten, erscheint als recht schwierig. Während eines jeden Versuches haben wir die Größe der heizenden Flamme des Brenners unverändert gelassen und in regelmäßigen Zeitintervallen die Maschine mit Petroleum geschmiert. Die Bestimmung der Tourenzahl, da der Tourenzähler den Motor stark gehemmt hatte, geschah, indem wir die Umlaufszeit der gleitenden Schnur beobachtet und aus dem Verhältnis ihrer Länge zum Durchmesser der Axe die Umdrehungszahl pro Minute berechnet haben. Wir sind uns wohl bewußt, daß diesen Bestimmungen ziemlich viel Unsicherheit anhaftet und werden uns bemühen, wenn uns stärkere Kraftquellen zur Verfügung stehen werden, dieselben einwurfsfrei und streng angeben zu können.

Tabelle 1.

Volum = 1000 ccm (Gefäß A) $C=12.23$ ccm Ba(OH)_2 pro 20 ccm gesätt. Lösung
 $f = 13.72$ qcm $C_1 - x_1 = 9.26$ ccm Ba(OH)_2 ¹ Tourenzahl ca. 450 pro Min.

t	x	$C-x$	D
1	4.45	7.78	0.00552
1.50	5.02	7.21	0.00530
2.50	6.15	6.08	0.00535
3.50	7.04	5.19	0.00524

¹ Da im Anfange des Versuches eine der Platten von dem Flügel des Rührers abgefallen war, mußte der Versuch unterbrochen werden und ist weiter wie üblich nach der Formel $D = \frac{1}{ft} \log \frac{C-x}{C-x}$, wenn zur Zeit $t_0 = 0$, $x_1 = 2.97$ ccm gehört, berechnet worden.

Tabelle 2.

Volum = 1000 ccm (Gefäßs A) $C = 12.23$ ccm Ba(OH)_2 pro 20 ccm ges. Lösung
 $f = 14.97$ qcm Tourenzahl ca. 450 pro Minute

t	x	$C-x$	D
0.50	1.10	11.13	0.00547
1.00	2.02	10.21	0.00523
1.50	2.88	9.35	0.00519
2.00	3.73	8.50	0.00527
3.00	5.15	7.08	0.00527
4.00	6.45	5.78	0.00543

Mittel aus Tabelle 1, 2: 0.00533

Als Auflösungskonstante erhalten wir im Mittel 0.00533, während unsere früheren Versuche 0.00440 ergeben haben. Der neue Wert steht dem früheren wohl nicht allzu fern und die bestehende Differenz, die jedoch die Versuchsfehler übersteigt, ließe sich zurückführen: 1. auf die größere Drehgeschwindigkeit und 2. auf die Vergrößerung der sich lösenden Oberfläche, da die suspendierten Teilchen mit ihren unberechenbaren Flächen wohl auch in dem Auflösungsvorgange mitspielen. Dies ist um so mehr wahrscheinlich, als unsere früheren Versuche, ob sie unfiltriert oder zu Kontrollzwecken filtriert gewesen sind, übereinstimmende Titer ergaben. Jedenfalls ist der Wert 0.00533 fast dreimal kleiner als derjenige DRUCKER's. Die Übereinstimmung, die Herr DRUCKER mit unserem früheren Wert 0.00440 zu finden geglaubt hat, beruht nur auf einen Rechenfehler, indem er annahm, daß wir mit log. den natürlichen Logarithmus bezeichnet haben und zugleich die Zeit in Minuten (nicht wie wir in Stunden) rechnete, dafür aber eine Dezimalstelle bei seiner Rechnung durch Versehen wegließ. Rechnet man seine Versuche um, so erhält man als Konstante pro 1 Liter Lösung 0.0122, während wir übereinstimmend aus zwei Reihen 0.00533 finden. Wir glauben diesen Unterschied dadurch erklären zu dürfen, daß Herr DRUCKER auf die Suspension fester Teilchen nicht die notwendige Rücksicht genommen hat.

Um den Einfluß der Volumänderung zu untersuchen, haben wir einen Versuch in der Weise angestellt, daß wir nach zwei bis drei entnommenen Proben einen beträchtlichen Teil der Lösung herauspipettiert haben:¹ bei weiter erfolgreicher Auflösung sollte man nach DRUCKER ein Steigen der Konstante D erwarten.

¹ Diese Art des Versuches haben wir vorgezogen, um den Schwankungen der Drehgeschwindigkeit möglichst vorzubeugen. Bei der angegebenen Anord-

Tabelle 3.

Volum = 1000 ccm (Gefäßs A) $f = 18.91$ qcm $C = 12.23$ ccm Ba(OH)_2
 Tourenzahl ca. 450 pro Minute

t	x	$C-x$	D
0.50	1.33	10.90	0.00527
1.00	2.45	9.78	0.00512

nach $t = 1.00$ sind 300 ccm herauspipettiert worden

$V = 500$ ccm

1.50	3.64	8.59	0.00538
2.00	4.70	7.53	0.00553

nach $t = 2.00$ sind noch 100 ccm herauspipettiert worden

$V = 650$ ccm

3.25	6.61	5.62	0.00545
4.00	7.52	4.71	0.00545

Dies wird von dem Versuch keineswegs bestätigt: die Konstante hat keinen aufsteigenden Gang. Der Versuch stimmt mit unseren früheren überein, in denen wir auch nach Entnahme von 40% des ganzen Volumens kein Steigen der Konstante gefunden haben. Woher kommt denn das abweichende Resultat der DRUCKER'schen Versuche zu stande? Nehmen wir einmal an, daß die von ihm bestimmten Titer vorzugsweise durch Suspension fester Teilchen verursacht gewesen sind, so ist leicht ersichtlich — da die Menge abgespalteter Teilchen nur durch die Drehgeschwindigkeit und die Beschaffenheit der Platten gegeben wird, daß der Titer in einem kleinen Volumen und daher auch die „Auflösungsgeschwindigkeitskonstante“ größer als in einem großen Volumen der Lösung erscheinen müssen. Es wäre sehr interessant zu erfahren, ob Herr DRUCKER seine Proben vor der Analyse filtriert und überhaupt der Homogenität der Lösung die nötige Rechnung getragen hat.

Über den Einfluß der Drehgeschwindigkeit giebt uns die Tabelle 4 Auskunft.

Tabelle 4.

Volum = 1000 ccm $f = 18.91$ qcm $C = 12.23$ ccm Ba(OH)_2
 (Gefäßs A) Tourenzahl ca. 100 pro Minute

t	x	$C-x$	D
0.50	0.75	11.48	0.00290
1.00	1.43	10.80	0.00287
1.50	2.09	10.14	0.00288
3.50	4.18	8.05	0.00273
5.00	5.48	6.75	0.00273
6.50	6.61	5.62	0.00265

Mittel: 0.00279

nung erhalten wir aus einem und demselben Versuche die Konstante für zwei verschiedene (1 Liter, 500 ccm) Volumina.

Die Konstante ist jetzt auf den halben Wert gesunken; auch ist, wie wir uns durch Kontrollproben überzeugt haben, der Unterschied zwischen filtrierten und unfiltrierten Proben weit geringer als in den früheren Versuchen. Dafs die Drehgeschwindigkeit in Tabelle 4 zur Konvektion im Inneren der Lösung ausreichend war, ist auch kontrolliert worden.

Wir haben keine weiteren Versuche mit Benzoësäure angestellt, da wir beabsichtigten, ferner mit möglichst rascher Drehgeschwindigkeit zu experimentieren, um den unvermeidlichen Schwankungen der Konstante vorzubeugen, und bei solchen Versuchen ist die Benzoësäure wenn auch brauchbar, so doch ziemlich unbequem, da eine genaue Bestimmung der Oberfläche nicht durchzuführen ist.

Versuche mit Gips. Wir haben deshalb weitere Versuche mit einem anderen Stoffe, nämlich mit Gips, ausgeführt. Statt der Gipskrystalle haben wir, wo nicht besonders angegeben, reinsten Alabaster verwendet, aus dem sich Platten von jeder gewünschten Gröfse ganz einfach mittels der Laubsäge schneiden lassen. Die Platten sind mit feinem Glaspapier und endlich auf mattem Glase abgeschliffen worden. Auch bei lange dauernden Versuchen ist die Erosion solcher Platten nur eine geringe gewesen. Die Analyse der Proben geschah durch Abdampfen, mäfsiges Glühen des Rückstandes und Wägen des zurückgebliebenen CaSO_4 .

Wir haben zuerst einige Versuche in demselben Gefäfse (A) angestellt, die Resultate sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Volum = 1000 ccm $f = 21.40$ qcm $C = 0.0530 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pro 20 ccm ges. Lösung
(Gefäfs A) Tourenzahl ca. 450 pro Minute

t	x	$C-x$	D
0.50	0.0051	0.0479	0.00410
1.00	0.0100	0.0430	0.00424
1.50	0.0141	0.0389	0.00418
2.00	0.0190	0.0340	0.00451
3.50	0.0289	0.0241	0.00458
4.50	0.0333	0.0197	0.00449
5.50	0.0365	0.0165	0.00431
7.00	0.0406	0.0124	0.00421

Tabelle 6.

Volum = 100 ccm $f = 18.92$ qcm $C = 0.0419$ g CaSO_4 pro 20 ccm ges. Lösung
(Gefäßs A) Tourenzah! ca. 450 pro Minute

t	x	$C-x$	D
1.50	0.0118	0.0301	0.00506
2.50	0.0160	0.0259	0.00442
3.50	0.0217	0.0202	0.00478
4.50	0.0258	0.0161	0.00488
5.50	0.0292	0.0127	0.00500
6.50	0.0319	0.0100	0.00506
7.50	0.0329	0.0090	0.00468

Mittel aus 5, 6: 0.00456

Vom Alabaster werden keine festen Teilchen abgespalten, da die Proben, filtriert oder unfiltriert, identische Wägungen ergaben. Die Schwankungen der Konstanten sind ziemlich groß; der Versuch in der Tabelle 6 zeigt durchschnittlich höhere Werte als der Versuch in der Tabelle 5. Dies mag auf den Drehverhältnissen beruhen; andererseits sind die zu wägenden Quantitäten sehr klein, wodurch die Versuchsfehler ganz bedeutend gesteigert werden können.

Trotzdem dafs in dem Versuche (Tabelle 6) das Volumen der Lösung durch Herauspipettieren von Kontrollproben auf 700 ccm gesunken ist, ist kein bestimmtes Anzeigen für ein Steigen der Konstante vorhanden. Die Konstante ist beträchtlich grösser als die in unserer ersten Mitteilung angegebene. Diese Verschiedenheit beruht auf der Verschiedenheit des Versuchsmateriales, da wir früher Gipskrystalle (Marienglas) angewendet haben; wie wir später sehen werden, ist die Auflösungsgeschwindigkeit des Marienglases etwa dreimal kleiner als diejenige des Alabasters.

In der Tabelle 7 ist das Resultat eines Versuches angegeben, der ebenso wie bei der Benzoëssäure (Tabelle 3) über den Einfluss des Volumens angestellt worden ist.

Tabelle 7.

Volum = 1000 ccm $f = 22.16$ qcm $C = 0.0530$ g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pro 20 ccm ges. Lösung
(Gefäßs A) Tourenzah! ca. 450 pro Minute

t	x	$C-x$	D
1.50	0.0150	0.0380	0.00435

nach $t = 1.50$ sind 300 ccm herauspipettiert worden.

2.50	0.0233	0.0297	0.00450
3.50	0.0289	0.0241	0.00441
4.50	0.0333	0.0197	0.00430

nach $t = 4.50$ sind noch 75 ccm herauspipettiert worden.

7.00	0.0411	0.0119	0.00418
------	--------	--------	---------

Auch hier ist kein Anzeigen für das Wachsen der Konstante. Dafs die Umdrehungsgeschwindigkeit einen grofsen Einflufs auf die Auflösungsgeschwindigkeit übt, ist schon aus den Versuchen mit Benzoësäure (Tabelle 4), ebenso wie aus der Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8.

$V=1000$ ccm $f=22.16$ qcm $C=0.0530$ g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pro 20 ccm ges. Lösung
(Gefäfs A) Tourenzahl ca. 100^1 pro Minute

t	x	$C-x$	D
1.00	0.0197	0.0333	0.00300
2.00	0.0246	0.0284	0.00305
3.50	0.0298	0.0232	0.00288
5.00	0.0341	0.0189	0.00282
			Mittel: 0.00294

Um einen entscheidenden Beweis über den Volumeinflufs zu erbringen, haben wir weitere Versuche in einem anderen gröfseren Gefäfs ange stellt. Das Gefäfs B (ein grofses Becherglas) hatte den Durchmesser von 14 cm und die Wassermenge von 3 Liter hatte darin die Höhe von 22 cm. Zur Analyse haben wir zu gleicher Zeit 2 Proben zu 50 ccm entnommen, von denen zu Kontrollzwecken, falls Unsicherheit vorlag, jede abgedampft und gewogen wurde.

In den Tabellen 9 und 10 sind die Resultate zweier Versuche wiedergegeben, die, wie wir glauben, entschieden gegen die DRUCKER'sche Auffassung sprechen. Die Anfangswerte, die wir einmal mit 2 und dann mit 3 Liter Wasser erhalten haben, zeigen eine vollkommene Übereinstimmung, wo wir im zweiten Falle nach Herrn DRUCKER eine Abnahme der Konstante um 50 % zu erwarten hätten. Dieses Resultat auf die Verschiedenheit der Drehgeschwindigkeit beziehen zu wollen, ist unstatthaft, denn da wir in beiden Reihen die ganze Leistungsfähigkeit unseres Motors bethätigt haben, die Konstante für 3 Liter eher zu klein als zu grofs ausfallen könnte.

¹ Wegen einer zufälligen Unterbrechung des Versuches mußte dieser vom Anfangswert $t_0 = 0$, $x_0 = 0.0143$, $C - x_0 = 0.0387$ nach der Formel:

$$D = 1/f \cdot t \cdot \log \frac{C - x_0}{C - x}$$

berechnet worden sein.

Tabelle 9.

$V=2000$ ccm $f=22.91$ qcm $C=0.1047$ g CaSO_4 pro 50 ccm ges. Lösung
(Gefäßs B) Tourenzah! ca. 400 pro Minute

t	x	$C-x$	D
1.50	0.0173	0.0874	0.00229
3.00	0.0322	0.0725	0.00231
4.00	0.0392	0.0655	0.00222
5.00	0.0475	0.0572	0.00229
6.00	0.0543	0.0504	0.00230
7.00	0.0602	0.0445	0.00231
8.00	0.0662	0.0385	0.00236

Mittel: 0.00230

Tabelle 10.

$V=3000$ ccm $f=22.91$ qcm $C=0.1047$ g CaSO_4 pro 50 ccm ges. Lösung
Tourenzah! ca. 400

t	x	$C-x$	D
1.50	0.0174	0.0873	0.00229
2.50	0.0272	0.0775	0.00227
3.50	0.0347	0.0700	0.00219

nach $t = 3.50$ sind 450 ccm herauspipettiert worden.

$V = 2250$ ccm

5.00	0.0452	0.0595	0.00214
6.00	0.0525	0.0522	0.00220
7.00	0.0572	0.0475	0.00214

nach $t = 7.00$ sind 300 ccm herauspipettiert worden.

$V = 1600$ ccm

9.00	0.0689	0.0358	0.00226
10.00	0.0754	0.0293	0.00241
11.00	0.0788	0.0259	0.00240

Dafs die Konstanten in den Tabellen 10 und 11 etwa den halben Wert von denen für 1 Liter Lösung erhaltenen erreichen, ist ganz selbstverständlich durch die verminderte Drehgeschwindigkeit einer so grofsen Menge Wasser in einem viel breiteren Gefäfs verursacht. Da, wie oben angegeben, die Drehgeschwindigkeit von entscheidendem Einflusse auf die Auflösungs geschwindigkeit ist, eine konstante Drehgeschwindigkeit aber mit dem kleinen Luftmotor zu erzielen nicht durchführbar ist, so haben wir uns mit den Versuchen in der Tabelle 9 und 10 begnügt, da der Einwand immer gemacht werden könnte, dafs die Resultate durch den zahlenmäfsig nicht kontrollierbaren Einflufs der Rührgeschwindigkeit entstellt worden sind. Wir glauben jedoch, dafs in diesen Versuchen (Tabelle 10 und 11) die

Unabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit vom Volumen genügend dargethan ist. Wir trachteten die Unabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Volumen noch einmal zu verifizieren, nachdem wir durch passende viel schnellere Drehungen konstante Auflösungsgeschwindigkeit erzwingen wollten. Wir setzten nämlich voraus, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bei steigender Drehgeschwindigkeit der Wassermenge sich einem wohl erreichbaren Maximum nähern würde. Mit dem kleinen Luftmotor, der uns zur Verfügung stand, konnten wir nicht schnellere Drehungen, als oben angegeben, erzielen. Wir haben daher weitere Versuche mit einer RABE'schen Turbine angestellt. Mit dieser Turbine konnten wir die Umdrehgeschwindigkeit bis 600—700 pro Minute steigern; auch in dem Falle ist es schwer, sie konstant zu erhalten, denn jede Benutzung der Wasserleitung in den Arbeitsräumen wie auf der Strafe verringerte den Wasserzufluß und folglich auch die Drehgeschwindigkeit, besonders wenn von der Turbine, wie in unserem Falle, große Arbeitsleistung verlangt wurde. Der Wirbel, der sich bei so raschen Umdrehungen des Rührers bildete, war so tief, daß die Platten nicht mehr total mit Wasser bedeckt wurden; wir haben deshalb die Platten an einem aus Messing gefertigten Ringe angebracht; der Ring hatte den Durchmesser des Becherglases und war an diesem so befestigt, daß die Platten in die halbe Höhe der Wassersäule kamen. Die Flügel des Rührers sind durch Anbringen von Messingplatten vergrößert worden. Die Tabelle 11 giebt uns über diesen Versuch Auskunft.

Tabelle 11.

$V = 2250$ (Gefäßs B)	$f = 21.60$ qcm	$C = 0.1047$ g CaSO_4 pro 50 ccm ges. Lösung Tourenzahl ca. 600 pro Minute	
t	x	$C-x$	D
2.00	0.0435	0.0612	0.00420
2.50	0.0522	0.0525	0.00431
3.00	0.0597	0.0450	0.00436
3.50	0.0662	0.0385	0.00441
4.00	0.0715	0.0332	0.00443
4.50	0.0775	0.0272	0.00432
<hr/>			
Mittel: 0.00434			

Die Konstante ist auf den doppelten Wert, den sie bei den Versuchen mit 2 und 3 Liter hatte, gestiegen. Der Wert nähert sich demjenigen, den wir bei den früheren Versuchen mit 1 Liter

Lösung (Gefäß A) gefunden haben. Auf einige vorläufige Versuche, wo wir Werte für $D =$ bis 0.006 gefunden haben, gestützt, glauben wir jedoch, daß wir das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit des Alabasters noch nicht erreicht haben. Kleinere Drehgeschwindigkeiten zu untersuchen bietet für uns nur ein geringes Interesse so lange, als die uns zu Gebote stehenden Mittel dieselbe absolut konstant zu erhalten und genügend weit zu treiben nicht gestatten. Für die erforderlichen sehr raschen Drehungen glauben wir als passendste Anordnung die in der Tabelle 11 angegebene zu wählen mit dem Unterschiede, daß wir das Wasser samt dem Becherglase kräftig an einer Axe rotieren lassen, die Platten dagegen unbeweglich erhalten werden. Sobald die nötige Vorrichtung vollendet wird, hoffen wir baldigst weiteres mitteilen zu können, und möchten gern das Thema für gewisse Zeit uns überlassen sehen.

Anhang. Einfluß der Gipsart. Etwaige katalytische Einflüsse. Über die genannten Fragen haben wir einige vorläufige Versuche angestellt, die nicht ausführlicher angelegt worden sind, da wir hoffen, nochmals dieselben mit der maximalen, d. h. mit der von der Rührgeschwindigkeit nunmehr unabhängigen Auflösungsgeschwindigkeit durchzuführen.

Versuch mit Marienglas.

Tabelle 12.

$V = 2400 \text{ ccm}$ $f = 20.90 \text{ qcm}$ $C = 0.1047 \text{ g CaSO}_4 \text{ pro } 50 \text{ ccm ges. Lösung}$ (Gefäß B) Tourenzahl 400 pro Minute			
t	x	$C-x$	D
3.00	0.0121	0.0926	0.00085
5.00	0.0179	0.0868	0.00078
6.00	0.0210	0.0837	0.00078
7.50	0.0259	0.0788	0.00079
9.00	0.0294	0.0753	0.00076
			Mittel: 0.00079

Dieser Versuch ist selbstverständlich mit den Versuchen in den Tabellen 10 und 11 vergleichbar, und beweist, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Marienglases etwa dreimal kleiner ist als die des Alabasters. Dies stimmt mit dem in unserer ersten Mitteilung gewonnenen Resultate überein, das seinerseits mit den Versuchen in den Tabellen 5 und 6 vergleichbar ist.

Übt die Beschaffenheit der sich lösenden Oberfläche einen Einfluß auf die Löslichkeit aus, wie es OSTWALD¹ und HULETT² nachgewiesen haben, so ist ein solcher auch auf die Auflösungsgeschwindigkeit bei der angewandten Anordnung bemerkt worden. Seine Diskussion wird im zweiten Teile gegeben.

Katalytische Einflüsse. Für die Auflösungsgeschwindigkeit des Arsentrionyds — die übrigens wenig Analogie mit dem Auflösungsvorgange des Gipses und anderer von uns untersuchten Stoffe hat, da sie ganz ausnahmsweise der logarithmischen Formel nicht gehorcht, was Herr DRUCKER unserer Meinung nach nicht genügend gewürdigt hat — hat dieser Forscher zahlreiche Katalysenfälle gefunden. Da wir in unserem Falle, wie überhaupt in jeden einfachen Lösungsvorgange das Vorkommen von Katalyse für sehr unwahrscheinlich halten, haben wir uns begnügt, nur einen Versuch über die H-Ionen anzustellen und haben dazu, um jeder chemischen Wechselwirkung vorzubeugen, Schwefelsäure als Katalysator verwendet.

Tabelle 13.

$V = 2400 \text{ ccm}$ (Gefäßs B)		$f = 21.32 \text{ qcm}$	$C = 0.1047 \text{ g CaSO}_4 \text{ pro } 50 \text{ ccm ges. Lösung}$ Tourenzahl 400 pro Minute Titer der $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.04 \text{ normal}$	
t	x	$C - x$	D	
2.00	0.0216	0.0831	0.00235	
3.00	0.0319	0.0728	0.00246	
4.00	0.0393	0.0654	0.00238	
5.00	0.0472	0.0575	0.00243	
Mittel: 0.00240				

Die Zahlen stimmen mit den bei Abwesenheit des Katalysators gewonnenen in der Fehlergrenze überein. Man darf daher wohl schließen, daß die H-Ionen keine Katalyse hier bewirken. Der sehr kleine Unterschied der Konstanten ist sicher dadurch verursacht, daß sich von der metallischen Axe, trotzdem sie mit Kanadabalsam sorgfältig überzogen wurde, Spuren des Metalls in der Schwefelsäure gelöst haben. Der ausgeglühte CaSO_4 zeigte einen Stich ins Rötliche, weshalb der Versuch (Tabelle 13) bei der vierten Probe unterbrochen wurde.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 495.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 385.

Mit OH-Ionen haben wir keine Versuche angestellt, da solche wegen der Schwerlöslichkeit von CaCO_3 besonderer Vorsichtsmaßnahmen bedürfen, um die Lösung vor CO_2 -Zutritt zu schützen.

Dafs weder Ca noch SO_4 -Ionen einen katalytischen Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit ausüben können, ist schon aus der logarithmischen Form der Gleichung, die wir überall bestätigt gefunden haben, ersichtlich.

II. Theoretisches.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen unserer Auffassung der Konstanten, die für die Auflösungs geschwindigkeit gewonnen worden sind, und derjenigen von Herrn DRUCKER besteht nicht. In Übereinstimmung mit uns und ebenso mit NOYES und WHITNEY sieht er in ihnen nicht spezifische Konstanten, die die Wechselwirkung zwischen fester Phase und ungesättigter Lösung charakterisieren, sondern Zahlen, die von der Diffusionskonstante des schon gelösten Stoffes abhängen. Mit anderen Worten, in der von ihm hergeleiteten Beziehung (Gleichung 10, Zeitschr. phys. Chem. **36**, 696) ist K (Auflösungskonstante) eine Funktion mehrerer Variablen, von denen aber nur eine, k (Diffusionskonstante), von den stofflichen Eigenschaften des Versuchskörpers abhängig ist, andere dagegen sind nur durch die Versuchsanordnung gegeben. Diese von allen denjenigen, die sich mit der Lösungsgeschwindigkeit beschäftigt haben, geteilte Ansicht könnte vielleicht auch eine Stütze in dem Befunde finden, dafs Auflösungs geschwindigkeitskonstanten so verschiedener Stoffe, wie es die organischen Säuren, Acetanilid und Gips sind, sehr nahe aneinander liegende Zahlen sind. Während die Konstanten chemischer Vorgänge die größte individuelle Mannigfaltigkeit aufweisen, sind, wie bekannt, die Diffusionskonstanten alle Zahlen derselben Größenordnung.

Wenn wir also prinzipiell mit Herrn DRUCKER einverstanden sind, so können wir nicht der von ihm hergeleiteten Beziehung beipflichten, da diese experimentell nicht zugängliche Größen erhält und dort, wo sie sich in einwurfsfreier Weise durch das Experiment prüfen läßt, sich von demselben widerlegt findet. Die Auflösungs geschwindigkeitskonstante ist vom Volumen der Lösung unabhängig gefunden worden. Zu seiner Auffassung, dafs die Auflösungs geschwindigkeit umgekehrt proportional dem Volumen zu erfolgen habe, ist Herr DRUCKER durch die Annahme gekommen, dafs an

der Grenze des festen Stoffes sich eine adhärierende Schicht von der Dicke s bildet. Die Schicht habe unten (unmittelbar am festen Stoffe) die Konzentration C_1 (die der Sättigung), oben eine Konzentration C_2 , die jedenfalls sehr nahe an C_1 steht. Der Auflösungsvorgang besteht nach Herrn DRUCKER: 1. in einer Diffusion längs der Schicht s , 2. in einer Konvektion in der übrigen Lösung. Da die durch s diffundierende Stoffmenge konstant ist, da sie nur durch s , C_1 , C_2 bestimmt wird, und diese Menge in verschiedene Volumina durch Konvektion verteilt worden sein kann, so wird daraus natürlich von Herrn DRUCKER gefolgert, daß die Auflösungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Volumen zu erfolgen hat.¹ Da dies nicht zutrifft, so ist daraus zu schließen, daß die von Herrn DRUCKER gemachten Annahmen über die Beschaffenheit der adhärierenden Schicht, obgleich im Prinzip ganz wohl möglich, bei den Versuchsbedingungen nicht zutreffen. Wird kräftiges Umdrehen der Wassermenge aufgegeben und der Rührvorrichtung nur die Verteilung des gelösten auf das ganze Volumen zugestanden, wie dies wahrscheinlich bei der früheren für Arsentrionoxyd von Herrn DRUCKER angewandten Methode der Fall war, so kann wohl vorkommen, daß sich die Annahme des Herrn DRUCKER bewähren könnte. Daraus wäre jedoch nur zu schließen, daß die Methode zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit ungeeignet ist. Um die Unabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Volumen und die Anwendung der logarithmischen Formel zu rechtfertigen, haben wir übereinstimmend mit NOYES und WHITNEY vorausgesetzt, daß sich an der lösenden Oberfläche eine äußerst dünne Schicht gesättigter Lösung bildet, aus der der gelöste Stoff für das ganze Volumen geschöpft wird, und die momentan, d. h. in unmeßbar kleiner gegen die für die Konvektion nötige Zeit wieder durch Auflösen des festen Körpers gebildet wird — eine Annahme, die a priori ebenso gerechtfertigt wie die DRUCKER'sche erscheint. Auch unter dieser Annahme könnten wir vielleicht einen Einfluß des Volumens auf die Lösungsgeschwindigkeit erwarten, in dem Falle

¹ Wir wiedergeben den Gedankengang Herrn DRUCKER's, statt sich seiner mathematischen Ableitung zu bedienen, da dieselbe ziemlich unklar von ihm angegeben ist. Es ist uns z. B. unbegreiflich, wie durch irgend welche experimentelle Anordnung die Definition der Konzentration hinfällig sein kann (S. 696 versus 8)! Ebenso wäre in der Gleichung (10), v konstant behalten, so mußte k (Auflösungskonstante) von der Konzentration abhängig sein, was doch Herr DRUCKER wohl nicht behauptet.

nämlich, wo die Umdrehungsgeschwindigkeit so gesteigert würde, daß sie die Geschwindigkeit der Neubildung der gesättigten Schicht überträte. Es wäre dann eben auch die zugeführte und auf verschiedene Volumina zu verteilende Stoffmenge konstant. Es läßt sich jetzt nicht angeben, ob dies wohl ausführbar wird.

Hält man an der Auffassung fest, daß die Auflösungsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit bedingt wird, so erscheint es unerwartet, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Marienglases viel kleiner als diejenige des Alabasters ist. Man könnte wohl einwenden, daß die quadratisch gemessene Oberfläche des Alabasters zu klein gefunden wird, da sie durch Erosion, was bei dem Marienglase nicht vorkommt, wesentlich vergrößert wird. Dies wäre jedoch unrichtig, da auch bei einem und demselben Versuche mit Alabaster, wenn die Platten neu hergestellt gewesen sind, die Erosion stark hervortritt, ohne daß dies ebenso wie bei den Platten von Benzoësäure vom Einfluß auf die Konstante wäre. Es erscheint uns richtiger, diesen Unterschied auf die Verschiedenheit der Adhäsionsverhältnisse an den glatten und matten Oberflächen des Gipses zurückzuführen. Vergleichende Untersuchungen über die Unterschiede der Lösungsgeschwindigkeit mit der Struktur des festen Körpers werden auch vielleicht über die bisher nicht in Betracht gezogene Wechselwirkung zwischen fester Phase und gesättigter Schicht eine Auskunft geben. Es erscheint jedoch überflüssig, näher in diese Betrachtungen einzugehen, bevor die mit größtmöglicher Drehgeschwindigkeit ausgeführten Versuche uns tatsächlichen Inhalt dazu geben werden.

Wir möchten nur noch kurz zwei von Herrn DRUCKER berührte Punkte betonen. Herr DRUCKER sagt:¹ „Was die Bemerkung von BRUNER und TOLLOCZKO anlangt, daß ihre Konstante D als Diffusionskoeffizient zu gelten habe, weil die Form der Gleichung dieselbe sei, wie die des Diffusionsgesetzes, so beweist sie gar nichts.“ Herr DRUCKER scheint jedoch vergessen zu wollen, daß in der analogen Gleichung auch dieselben Größenwerte einzusetzen sind, wie in der Diffusionsgleichung. Ist doch die Gleichung für die Auflösungsgeschwindigkeit identisch mit der, die z. B. BEILSTEIN² für seine Anordnung zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten angewendet hat. Wir glauben, daß zwei Vorgänge, die durch

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 36, 699.

² *Lieb. Ann.* 99, 165; zitiert nach OSTWALD, Lehrbuch I, S. 677.

identische Gleichungen mit denselben zahlenmäßig ausgedrückten Größenwerten geregelt werden, für identisch erklärt werden können.

Herr DRUCKER hebt hervor, daß die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante katalytischen Einflüssen unterliege.¹ Die Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit des As_2O_3 , durch die er diesen Satz als experimentell nachgewiesen zu glauben scheint, ist doch wenig geeignet, den allgemeinen Schluß absolut gerechtfertigt zu machen. Es ist doch eine chemische Wechselwirkung des As_2O_3 mit den Katalysatoren (besonders mit den Basen) keineswegs — trotz der unvermehrten Löslichkeit des As_2O_3 in den katalysierten Flüssigkeiten — ausgeschlossen. Die Ausnahmestellung dieses Falles hat doch Herr DRUCKER selbst nachgewiesen, indem er gefunden hat, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des As_2O_3 im Gegensatze zu allen übrigen untersuchten Stoffen dem logarithmischen Gesetze nicht unterliegt. Bei CaSO_4 und bei Benzoëssäure (in einem vorläufigen Versuche, der wegen Unfalles unterbrochen wurde und nicht mitgeteilt worden ist) haben wir keinen Einfluß der H-Ionen, des gewöhnlichsten aller Katalysatoren, finden können. Auch ist es kaum wahrscheinlich, daß bei der Häufigkeit des Auflösungsvorganges katalytische Einflüsse, falls solche wirklich vorhanden, von der Laboratorium- oder Technikpraxis noch nicht gefunden worden wären. Unseres Wissens nach sind solche noch niemals beobachtet worden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich zusammenfassen:

1. Die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante ist vom Volum der Lösung unabhängig.
2. Die Rührgeschwindigkeit des Wassers übt einen entscheidenden Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit.
3. Die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante ist auch von der Struktur des sich lösenden Stoffes abhängig.

¹ l. c. S. 700.

Krakau, II. chem. Lab. d. Jagiell. Univ., Ende Juli 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1901.