

# Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

Von

**Prof. Dr. M. Bamberger.**

---

Vortrag, gehalten den 9. Februar 1910  
(mit Experimenten).

Mit 16 Abbildungen und 1 Tafel im Texte.



Im Jahre 1777 erschien von dem früheren Buchbindergehilfen und späteren sächsischen Staatschemiker Karl Friedrich Wenzel ein Werk „Lehre von der chemischen Verwandtschaft der Körper“, in welchem zum ersten Male wichtige Gesetze der chemischen Verwandtschaft besprochen wurden.<sup>1)</sup> Wenzel zog zur Messung der chemischen Kräfte die Geschwindigkeiten heran, mit welchen chemische Prozesse verlaufen, und studierte zunächst die chemische Verwandtschaft der Säuren zu den Metallen in der Weise, daß er erstere auf Metallstücke von gleicher Oberfläche einwirken ließ. Diese Untersuchungen ergaben, daß die in einer gegebenen Zeit in Lösung gegangene Metallmenge der Oberfläche derselben sowie dem Gehalt an Säure proportional ist.

„Denn wenn ein Sauerer in einer Stunde eine Drachme von Kupfer oder Zink auflöst, so braucht ein halb so starkes Sauerer zwei Stunden dazu, wenn nämlich die Flächen und Wärme in allen diesen Fällen einander gleich bleiben.“<sup>2)</sup>

Diese von Wenzel auf experimentellem Wege erschlossenen Resultate, daß die Wirkung proportional der

---

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II. Aufl., II/2, p. 36.

<sup>2)</sup> Ostwald, l. c.

Konzentration der wirksamen Stoffe ist, bilden die Basis der chemischen Mechanik und es ist Genannter als der erste Entdecker des Massenwirkungsgesetzes anzusehen.

Im Jahre 1803 hat der französische Chemiker Berthollet von neuem und unabhängig von Wenzel das obige Gesetz ausgesprochen. Die präzise Fassung dieses fundamentalen Gesetzes der chemischen Statik und der chemischen Kinetik wurde 1867 von zwei norwegischen Forschern, Guldberg und J. Waage, gegeben.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist durch das Verhältnis zwischen der umgesetzten Stoffmenge zu der nötigen Zeit, also durch den Quotienten

$$\frac{\text{Umgewandelte Stoffmenge}}{\text{Dafür nötige Zeit}} \text{ ausgedrückt.}$$

Wenn man z. B. davon spricht, daß eine Gärung bei höherer Temperatur schneller verläuft als bei niederer, so heißt dies, daß unter sonst gleichen Verhältnissen bei höherer Temperatur eine größere Menge von Zucker in Alkohol und Kohlensäure umgesetzt wird als bei niederer.

Nach Erörterung des Begriffes der Reaktionsgeschwindigkeit soll nochmals auf das Massenwirkungsgesetz zurückgekommen werden. Nach diesem Gesetze ist die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke, den in diesem Momente in der Raumeinheit vorhandenen Stoffmengen (d. i. den Konzentrationen der vorhandenen Stoffe) proportional.

Die Einheit der Konzentrationen ist ein Gramm-molekül (mol) des betreffenden Stoffes im Liter.

Wenn in einem Liter Wasser ein Grammmolekül Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) entsprechend 98 g aufgelöst ist, so besitzt die Säure die Konzentration 1, bei der doppelten Menge 196 g, die Konzentration 2. Es seien z. B. in einem bestimmten Volumen einer Lösung zwei aufeinander reagierende Stoffe  $A_1 A_2$ , welche die Konzentrationen  $C_1 C_2$  besitzen, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge durch eine bestimmte Zahl ausgedrückt erscheinen. Verdoppelt man die Konzentration des Stoffes  $A_1$ , so wird die Zahl der aktiven Teilchen auch verdoppelt und ebenso die Zahl der Zusammenstöße und es werden die Chancen für die Geschwindigkeit des Umsatzes viel günstiger werden. Letzterer ist dem Produkte der Konzentrationen der aufeinander wirkenden Stoffe proportional.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von vielen Umständen ab, so von der Natur der reagierenden Stoffe und wird nach dem mitgeteilten um so größer sein, je öfters deren Moleküle in der Zeiteinheit zusammenprallen. Letzteres wird sich um so häufiger einstellen, je größer die Konzentration der Stoffe ist und je schneller sich deren Moleküle bewegen. Höhere Temperatur wird daher die Geschwindigkeit des Umsatzes begünstigen.

Es ist immer ratsam, sich im Geiste ein Bild von einer Erscheinung zu bilden, und es soll hier ein Gleichnis aus dem alltäglichen Leben zur besseren Illustrierung des Massenwirkungsgesetzes angeführt werden: Man

denke sich zwei Ballsäle *A* und *B*, in denen die gleiche Anzahl von Damen anwesend sind.

Im Raume *B* sind doppelt so viele Herren als in *A* und es werden daher in diesem Saale die Chancen für die Bildung der Paare viel günstiger sein als im Falle *A*, vorausgesetzt, daß alle Herren aktiv sind.

Zur Demonstration des Massenwirkungsgesetzes wurden nachstehende Versuche ausgeführt:

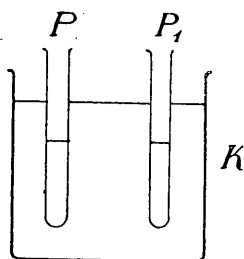


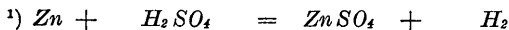
Fig. 1.

Versuch I (Skiptikon). Die beiden Probierröhren *P* *P*<sub>1</sub> (Fig. 1) enthalten gleiche Mengen Zink und verdünnte Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen, und zwar sei in *P* verdünnte, in *P*<sub>1</sub> konzentriertere Schwefelsäure. Da nach dem Massenwirkungsgesetze die Wirkung portional der Konzentra-

tion ist, wird in *P* die Wasserstoffentwicklung<sup>1)</sup> viel träger vor sich gehen als in *P*<sub>1</sub>.

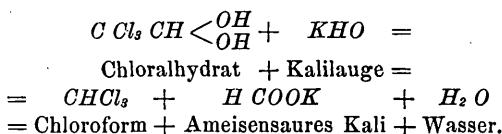
Versuch II<sup>2)</sup> (Skiptikon).

Chloralhydrat  $CCl_3CH < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$  zersetzt sich bei der Einwirkung von Laugen in Chloroform und Ameisensaures Salz:



Zink + Schwefelsäure = Zinksulfat + Wasserstoff

<sup>2)</sup> Diesen Versuch verdanke ich einer freundlichen Mitteilung des Herrn Prof. R. Wegscheider.

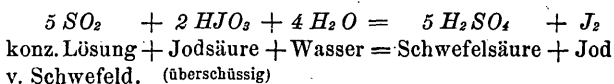


Das Chloroform fällt in schweren Tropfen aus der wässerigen Lösung des Chloralhydrates, und zwar um so schneller, je konzentrierter die Lauge ist.

Versuch III. Landolt<sup>1)</sup> hat einen sehr exakten Versuch angegeben, um den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration zu verfolgen.

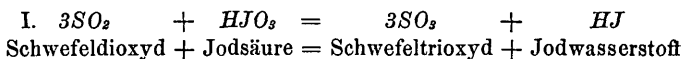
Läßt man Jodsäure auf eine wässrige Lösung von Schwefeldioxyd einwirken, so können zwei Fälle unterschieden werden:

α) In konzentrierter Lösung scheidet sich das Jod sofort aus.

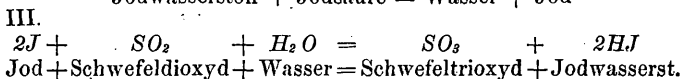
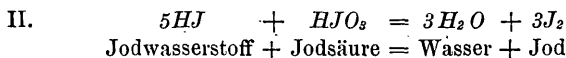


Der zugesetzte Stärkekleister bewirkt, daß Blaufärbung der Flüssigkeit eintritt.

β) In verdünnter Lösung tritt die Blaufärbung nicht sofort ein, sondern erst nach einer für die Verdünnung (bei konstanter Temperatur) bestimmten Anzahl von Sekunden. Die sich hiebei abspielenden Reaktionen sind folgende:



<sup>1)</sup> H. Landolt, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 19 (1886), p. 1317.



Die bei I. entstehende Jodwasserstoffsäure wird durch die überschüssige Jodsäure oxydiert und so lange noch Schwefeldioxyd vorhanden ist, wird das bei II. ausgeschiedene Jod in Jodwasserstoff übergeführt. Wenn durch die Reaktionen I. und III. sämtliches Schwefeldioxyd verbraucht ist, tritt bei II. freies Jod auf, das durch zugesetzten Stärkekleister nachgewiesen werden kann.

Um nun die Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Konzentrationen der wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd bei konstanter Konzentration der Jodsäure zu bestimmen, wurden 5 g Jodsäure ( $\text{HJO}_3$ ) in 10 Liter Wasser ( $17^\circ\text{C}$ ) gelöst und  $50\text{ cm}^3$  Stärkekleister zugesetzt. Je  $1005\text{ cm}^3$  dieser Lösung wurden mit  $2.5, 5, 10, 15 \dots \text{ cm}^3$  einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd versetzt und die Zeit bis zum Eintritt der Blaufärbung bestimmt. Aus der Kurve (Fig. 2) lassen sich die Zeiten entnehmen, die bis zur Blaufärbung der Flüssigkeit verflossen sind.

Hätten wir z. B. nachfolgende Volumen von wässriger schwefeliger Säure genommen:  $30, 15, 10, 5\text{ cm}^3$  so würde die Blaufärbung des Reaktionsgemisches bei Temperatur von  $17^\circ$  nach  $1'36'', 4'16'', 7', 52'$  eintreten.

Der Apparat, mit welchem die Landoltschen Versuche ausgeführt wurden, besteht aus (Taf. I.): vier mit Rührvorrichtungen versehenen Gefäßen, welche einen Inhalt von zirka 8 Liter haben und zur Aufnahme der



Reaktionsmischung dienen. Zur Messung der für die Reaktion nötigen Zeiten dient ein Sekundenpendel.

Von größter Wichtigkeit für Wissenschaft und Industrie sind die sogenannten unvollständigen Reak-

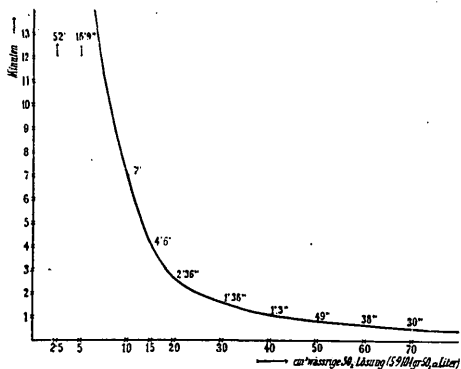


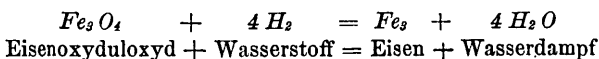
Fig. 2.

tionen, deren Eigenart durch nachstehenden Prozeß näher erläutert werden mag.

Eine alte Methode der Wasserstoffgewinnung, die jetzt auch in die Industrie übertragen wurde, besteht darin, daß man über glühendes Eisen Wasserdampf leitet:



Leitet man umgekehrt über glühendes Eisenoxyduloxyd bei derselben Temperatur Wasserstoff, so bildet sich Eisen und Wasserdampf:



Beide Reaktionen treten gleichzeitig nebeneinander auf und es kommt endlich zu einem Gleichgewichtszustand, bei welchem in der Zeiteinheit gleiche Mengen der reagierenden Stoffe sowohl in dem einen wie in dem

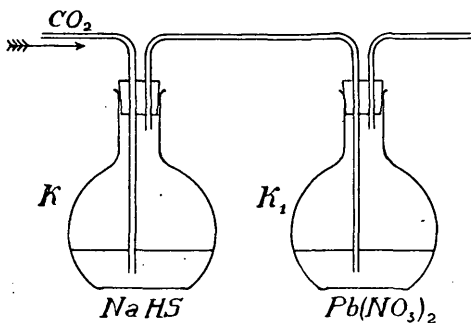
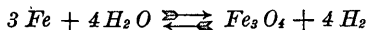


Fig. 3.

entgegengesetzten Sinne umgewandelt werden. Derartige Reaktionen werden auch umkehrbare oder reversible genannt und können die früheren zwei Gleichungen in eine vereinigt werden.<sup>1)</sup>



Man nennt einen Zustand, bei welchem zwei entgegengesetzte Vorgänge sich gegenseitig begrenzen, ein chemisches Gleichgewicht.

<sup>1)</sup> v. Jüptner, Schriften des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse 44 (1903/4), p. 236.

Der vorher besprochene Versuch beansprucht längere Zeit zur Durchführung und es sollen deshalb

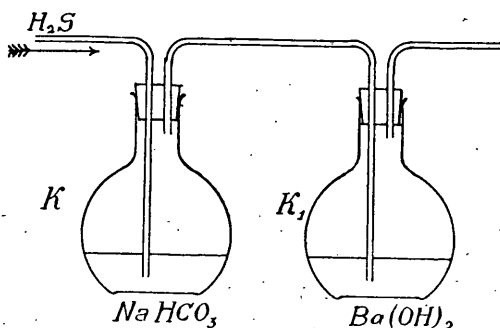
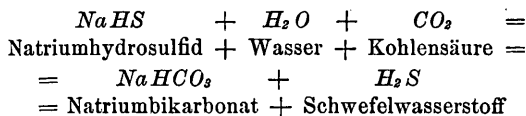


Fig. 4.

zur Demonstration der umkehrbaren Reaktionen andere Beispiele gewählt werden:

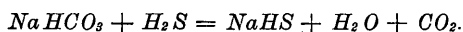
Versuch IV.<sup>1)</sup> (Fig. 3.) Leitet man in eine wässrige Lösung von Natriumhydrosulfid, die sich in dem Kolben *K* befindet, einen kräftigen Strom von Kohlensäure, so findet nachstehende Reaktion statt:



Der gebildete Schwefelwasserstoff bewirkt in der im Kolben *B* befindlichen Lösung von Bleinitrat eine schwarze Fällung von Schwefelblei.

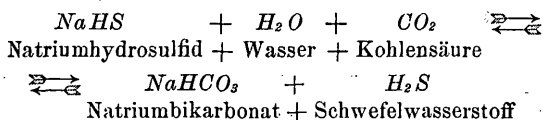
<sup>1)</sup> Heumann-Kühling, Anleitung zum Experimentieren, III. Auflage, p. 95.

Wird einer Lösung von Natriumbikarbonat (doppelt-kohlensaures Natron), welche sich im Kolben *K* (Fig. 4) befindet, Schwefelwasserstoff in raschem Strom zugeführt, so verläuft obige Reaktion von rechts nach links:

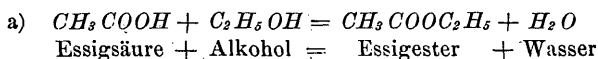


Das im Kölbchen *K*<sub>1</sub> befindliche Barytwasser wird durch die entstehende Kohlensäure in kohlensauren Baryt umgewandelt.

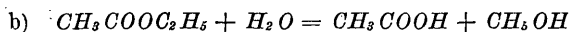
Analog dem früher Mitgeteilten ist diese Reaktion als eine umkehrbare anzusehen und kann in nachfolgender Weise gekennzeichnet werden:



Es soll noch ein Beispiel aus der organischen Chemie besprochen werden:<sup>1)</sup> Bei der Vermischung von Essigsäure mit Äthylalkohol tritt eine Reaktion ein, die durch nachstehende Gleichung veranschaulicht wird:



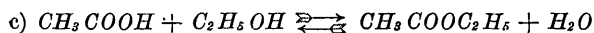
Bringt man jedoch Essigester mit Wasser zusammen, so verläuft dann die Reaktion von rechts nach links



Weder der Vorgang (a) verläuft vollständig, noch der in (b). Bevor die vorhandenen Mengen von Essigsäure und

<sup>1)</sup> Cohen, Vorträge über physikalische Chemie, II. Auflage, p. 54.

Alkohol sowie die von Essigester und Wasser sich vollständig miteinander verbunden haben, macht die Reaktion Halt, es tritt der durch Gleichung (c) dargestellte Gleichgewichtszustand ein.



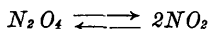
Werden molekulare Mengen von Essigsäure und Alkohol zusammengebracht, so tritt obiger Zustand ein, wenn  $\frac{2}{3}$  von der Menge der vorhandenen Stoffe sich umgewandelt haben. Wenn ein Molekül Essigsäure mit einem Überschuß von Alkohol reagiert, z. B. mit acht Molekülen, so wird Gleichgewicht vorhanden sein, wenn 96.6 % der Säure sich in Essigester umgewandelt haben.<sup>1)</sup>

Das eingangs besprochene Massenwirkungsgesetz beherrscht nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch das Gleichgewicht.

Wird in (c) die Konzentration des Alkohols vergrößert, so verläuft die Reaktion zum größten Teile von links nach rechts.

Das Gleichgewicht wird von der Temperatur beeinflusst.

Versuch V. Das Stickstofftetroxyd  $\text{N}_2\text{O}_4$  zerlegt sich bei Temperaturerhöhung teilweise in Stickstoffdioxyd, bei  $150^\circ$  ist diese Zersetzung (Dissoziation) eine vollständige.



Wir haben in zwei Röhren bei der gewöhnlichen Tagestemperatur Gemenge von  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}_2$ ; kühlen

<sup>1)</sup> Cohen, l. c. p. 57, 58.

wir nun das eine Rohr mit Eis und erhitzen das andere mit Wasserdampf auf  $100^{\circ}$ , so wird nach kurzer Zeit ein großer Unterschied in den Farben<sup>1)</sup> der beiden eingeschlossenen Gase wahrzunehmen sein. In der gekühlten Röhre wird das Gleichgewicht von rechts nach links, in dem erwärmten Gefäß von links nach rechts verschoben sein.

Es wurde bereits früher hervorgehoben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenen Faktoren abhängig ist, und es sollen nun die Mittel zur Änderung derselben besprochen werden.

A. Temperatur	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Steigerung ver-} \\ \text{größert} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Reaktions-} \\ \text{geschwindigkeit} \end{array} \right.$
B. Konzentration	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Steigerung vergrößert} \\ \text{Erniedrigung verringert} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{„} \\ \text{„} \end{array} \right.$
		$\left\{ \begin{array}{l} \text{vergrößern} \\ \text{verringern} \end{array} \right.$
C. Katalysatoren		$\left\{ \begin{array}{l} \text{„} \\ \text{„} \end{array} \right.$

### A. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

#### a) Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Temperatursteigerung.

Wir wissen aus dem täglichen Leben, daß mit einer Erhöhung der Temperatur eine Vergrößerung der

---

<sup>1)</sup> Stickstofftetroxyd stellt nach Abkühlung eine hellgelbe Flüssigkeit dar, Stickstoffdioxyd ist ein dunkelbraun gefärbtes Gas.

Reaktionsgeschwindigkeit parallel läuft. Das Rosten des Eisens geht bei gewöhnlicher Temperatur ganz langsam vor sich, während bei weißglühendem Eisen sich der Prozeß in ganz kurzer Zeit abspielt. Die Kohle verbrennt im Keller beim Lagern so langsam,

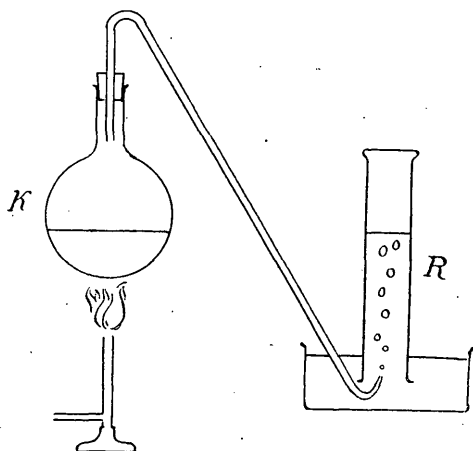
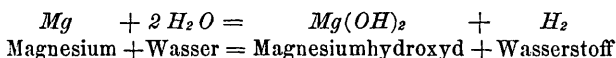


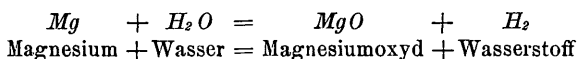
Fig. 5.

daß sich der Vorgang dem Auge entzieht, glühende Kohle dagegen oxydiert sich sehr rasch zu Kohlensäure. Die Nahrungsmittel zersetzen sich im Sommer viel rascher als im Winter. Wir haben in der Kälte geradezu ein Mittel, um die Reaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen; man denke nur an die Eispackung von Nahrungsmitteln (Eiskästen), an die Verwendung von Eisbeuteln bei entzündlichen Prozessen.

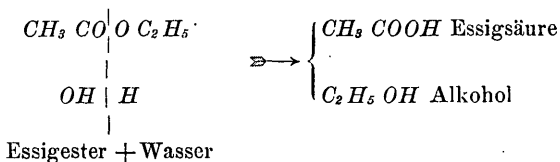
Versuch VI. Im Kolben Fig. 5 befindet sich Magnesiumpulver und Wasser und es wird, solange sich das letztere auf Zimmertemperatur befindet, kaum eine Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen sein. Sobald jedoch das Wasser gekocht wird, tritt reichliche Gasentwicklung ein.



Versuch VII. Das in der Kugelhöhre enthaltene Magnesium (Fig. 6) reagiert unter glänzender Lichterscheinung mit dem durchgeleiteten Wasserdampf, sobald die Kugel erhitzt wird, und der austretende Wasserstoff läßt sich entzünden.



Versuch VIII. In drei Kolben befinden sich gleiche Quantitäten von Essigester. Diese bereits früher besprochene Verbindung läßt sich durch Laugen<sup>1)</sup> in ihre Komponenten zerlegen.



Je niedriger die Temperatur ist, desto langsamer wird diese Zersetzung, die man auch Verseifung nennt,

<sup>1)</sup> Zur Vereinfachung der Zersetzungsgleichungen wird statt der Formel einer Base die des Wassers genommen.



vor sich gehen. Um einen Anzeiger dafür zu haben, daß die Lauge verschwunden ist, gibt man zu dem Reaktionsgemisch eine organische Substanz, Phenolphthalein, welche bei Gegenwart einer Lauge rot gefärbt, bei Abwesenheit einer solchen jedoch farblos ist.

Kolben *A* (mit Eis gekühlt), rote Färbung hält sich einige Zeit.

Kolben *B* (Zimmertemperatur), rote Färbung hält sich kurze Zeit.

Kolben *C* (durch heißes Wasser erwärmt), rote Färbung verschwindet sofort.

Nach dem Massenwirkungsgesetze wird natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit um so größer sein, je konzentrierter die Lauge genommen wurde.

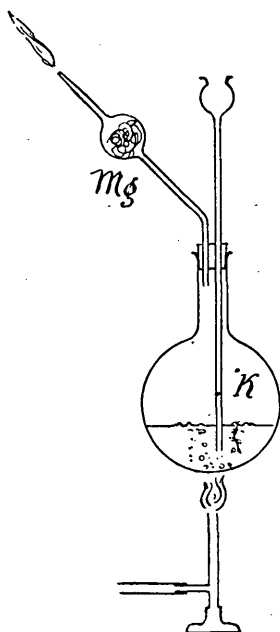
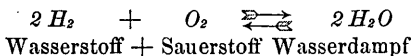


Fig. 6.

Wenn Knallgas, ein Gemenge von zwei Volumen Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff, entzündet wird, so verbrennt es mit heftiger Explosion.



Aus der Bezeichnung  $\rightleftharpoons$  ist zu ersehen, daß eine umkehrbare Reaktion vorliegt.

Bei sehr hohen Temperaturen kann auch die Reaktion von rechts nach links verlaufen — Dissoziation des Wasserdampfes. Knallgas, das eine Temperatur von zirka 2500° besitzt, explodiert nicht mehr.

Ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff kann bei 200° C monatelang aufbewahrt werden, ohne daß Wasserbildung eintritt.

- Bei 300° bilden sich nach einigen Wochen sehr geringe Wassermengen.
- „ 450° erfolgt die Vereinigung schneller, schon nach einigen Tagen, die Verbindung ist aber nicht vollständig.
- „ 600° tritt unmittelbare Entflammung ein, nach einigen Sekunden ist die Verbrennung vollständig.
- „ 2000° würde weniger als  $\frac{1}{1000 \cdot 000}$  Sekunde zur vollständigen Verbrennung genügen.

Für jede gegebene Temperatur ist die Menge der gebildeten Produkte eine Funktion der Zeit. So fand van't Hoff für die bei 450° gebildeten Wassermengen:

nach Verlauf von	0 Stunden . . . . .	0 Prozent.
„ „ „	20 „ . . . . .	7 „
„ „ „	40 „ . . . . .	11 „
„ „ „	60 „ . . . . .	14 „

nach Verlauf von	80 Stunden	. . . . .	16 Prozent.
"	"	"	100 " . . . . . 18 "
"	"	"	120 " . . . . . 20 "

Wir haben oben gesehen, daß die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur eine sehr beträchtliche ist. Eine Temperaturerhöhung von  $10^0$  bedingt die Verdoppelung, respektive Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit — eine Herabsetzung um  $10^0$  die Halbierung derselben.

Auch bei physiologischen Prozessen ist die gleiche Erhöhung der Geschwindigkeit zu wiederholten Malen beobachtet worden.

Bodenstein erhitzte Knallgas durch 50 Minuten auf  $509^0$  und stellte fest, daß 0.15 des Volumens in Wasser umgewandelt war. Nach dem soeben Mitgeteilten wird bei einer um  $10^0$  tieferen Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte gesunken sein.

Temperatur	Minuten	
$509^0$	. . . . .	50
$499^0$	. . . . .	100 . . . . . $50 \times 2$
$489^0$	. . . . .	200 . . . . . $50 \times 2 \times 2$
$479^0$	. . . . .	400 . . . . . $50 \times 2 \times 2 \times 2$
$9^0$	. . . . .	$50 \times 2^{\frac{509-9}{10}}$ . . . . . $50 \times 2^{50}$

Bei gewöhnlicher Temperatur ( $9^0$ ) würden  $1.06 \times 10^{11}$  Jahre = 106 Milliarden Jahre nötig sein, damit die Reaktion bei  $9^0$  so weit gediehen ist wie bei  $509^0$ .<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Holleman, Anorganische Chemie, VII. Aufl., p. 16.  
Verein nat. Kenntn. L. Bd. 29

### Explosionen und Entflammungen.<sup>1)</sup>

Wir haben soeben gehört, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr durch die Temperatur beeinflusst wird.

In dem gewählten Beispiel Knallgas wird gewiß zwischen Sauerstoff und Wasserstoff unter allen Umständen eine Reaktion stattfinden, die wir allerdings wegen der großen Langsamkeit, mit der sie bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, nicht beobachten und daher nicht messen können. Wie aus der Tabelle p. 418 hervorgeht, ist die Geschwindigkeit der Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei Temperaturen von 450—600° bereits so groß und die Wärmeentwicklung so bedeutend, daß die Vereinigung der beiden Gase außerordentlich beschleunigt wird, welche Faktoren die Entflammung oder Verpuffung des Systems bewirken. Es ist nicht nötig, das ganze Gasgemenge auf eine Temperatur zu bringen, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit einen genügenden Betrag aufweist, sondern es ist hinreichend, eine lokale Erwärmung etwa durch einen elektrischen Funken einzuleiten. Ist der ausgeübte Wärmeimpuls groß genug, um die ganze Umgebung genügend hoch zu erhitzen, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit so bedeutend vergrößert werden, daß eine sehr rasche Verbrennung des Gasgemenges — eine Entflammung stattfindet.

Die Temperatur, bis zu welcher das Gasgemenge erhitzt werden muß, damit Verpuffung eintritt, wird Entzündungstemperatur genannt.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Nernst, Theoretische Chemie, V. Auflage, p. 671.

<sup>2)</sup> Nernst, l. c., p. 672.

Von größtem Interesse ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Gasexplosion und es kann sich eine solche Verbrennung, die in irgendeiner Weise, z. B. durch einen elektrischen Funken initiiert<sup>1)</sup> wird, in zwei verschiedenen Formen fortpflanzen.

Das Charakteristische einer langsamen Verbrennung ist darin zu erblicken, daß sich die hohe Temperatur der zuerst entflammten Schicht durch Wärmeleitung auf die anderen Partien des Gases überträgt und diese so auf die Entzündungstemperatur bringt.

Die Geschwindigkeit der Fortpflanzung hängt natürlich von der Wärmeleitung ab, dann aber auch von der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

Das Knallgas kann auch durch plötzliche Druckwirkung, wie sie z. B. detonierendes<sup>2)</sup> Knallquecksilber hervorruft, zur Explosion gebracht werden.

<sup>1)</sup> Unter Initiieren, Ausüben eines Initialimpulses versteht man die Anregung, welche ein sensibles, einer exothermen Umwandlung fähiges System nötig hat, um explosiv zu zerfallen. Für diesen Zweck kann z. B. mechanische Energie wie Stoß; Druck, Reibung sowie strahlende Energie wie Wärme, Licht, Elektrizität oder auch chemische Energie in Anwendung kommen. (H. Brunswig, Die Explosivstoffe. Sammlung Göschen, p. 24.)

<sup>2)</sup> Je nach dem gewählten Initialimpuls spricht man bald von „Deflagration“, bald von „Detonation“, wobei im ersten Falle die Geschwindigkeit der Fortpflanzung nach wenigen Metern pro Sekunde zählt, während im zweiten Falle Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von fast ebensoviel Kilometern auftreten (Brunswig).

Gas



Wird ein entzündliches Gasgemenge zusammengedrückt, so erhöht sich dessen Temperatur, ferner wird durch die Drucksteigerung auch die Konzentration der reagierenden Gase erhöht, was nach dem Massenwirkungsgesetze mit einer Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist. Diese beiden Faktoren bewirken, daß sich die Verbrennungswärme außerordentlich schnell entwickelt.

Die Explosionen durch Druckwirkung zeichnen sich durch eine sehr große Fortpflanzungsgeschwindigkeit aus.

R

Die einzelnen Phasen, die nach der Entzündung eines brennbaren Gasgemisches in einer langen Röhre (Fig. 7) auftreten, sind übersichtlich dargestellt nachfolgende:

- I. Entzündung des Gasgemisches.
- II. Langsame Verbrennung. Die Wärme wird durch Leitung von Schichte zu Schichte übertragen, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist eine geringe und beträgt nur einige Meter pro Sekunde.
- III. Verbrennung II bewirkt starke Drucksteigerung, wodurch die benachbarten Schichten zusammengedrückt werden.
- IV. Drucksteigerung hat größere Konzentration der reagierenden Gase zur Folge, es wächst daher die Reaktionsgeschwindigkeit und die Entflammung erfolgt rascher,

Fig. 7.

wodurch V. die Komprimierung der nächsten Schichten noch stärker ist.

VI. Wenn die Kompression der unverbrannten Schichten derartig groß wird, daß Selbstentzündung eintritt, pflanzt sich die dadurch erzeugte Kompressionswelle unter Entflammung mit sehr großer Geschwindigkeit fort. (Entwicklung der Explosionswelle.)

„Zu den besonderen Eigentümlichkeiten der Explosionswelle gehört die starke augenblickliche Druckentwicklung an der jeweiligen Zündstelle und die damit verbundene gewaltige zerstörende Kraft der Explosion. Glasröhren, welche die bei der langsamen Verbrennung erzeugte Druckentwicklung mit Leichtigkeit aushalten, werden durch die Explosionswelle zu Staub zermalmt. Es ist offenkundig, daß auch in den Explosionsmotoren das Auftreten von Explosionswellen zuweilen außerordentlich gefährlich für den ganzen Motor und stets nachteilig für sein Getriebe ist“ (Nernst).<sup>1)</sup>

Berthelot hat nachgewiesen, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle unabhängig vom Drucke, vom Durchmesser sowie dem Materiale der Röhren, in welchen sich das Knallgas befindet, ist, daß sie aber eine für jedes Gasgemisch charakteristische Konstante darstellt.<sup>2)</sup>

---

<sup>1)</sup> W. Nernst, Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß in den Gasmotoren, p. 30.

<sup>2)</sup> Nernst, l. c., p. 683.

Versuch IX. Zur Demonstration der langsamen Verbrennung eines Gasgemisches (siehe p. 11) wurde ein mehrere Meter langes, schräg aufgestelltes Rohr (Fig. 8) mit einem explosiven Leuchtgas-Luftgemisch derart gefüllt, daß der Bunsenbrenner *B* nur ganz lose in die untere Öffnung des Rohres *R* gesteckt wurde. Nach dem Anzünden des Gasgemenges am oberen Rohrende pflanzt sich die Verbrennung in der Richtung nach *A* fort.

Versuch X. Professor Emich in Graz hat einen sehr sinnreichen Apparat<sup>1)</sup> zur Veranschaulichung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in Knallgasen konstruiert. Diese Vorrichtung (Fig. 9) besteht aus einem 10 m langen eisernen Rohre *B* von 10 mm Durchmesser, welches an den Enden die Hähne I und II trägt.

Unterhalb des Hahnes I bei *F* befindet sich eine elektrische Zündvorrichtung und über beiden Hähnen ist eine Scheibe *GH* aus starkem Papier, die durch einen Elektromotor *M* in eine schnelle Rotation versetzt werden kann. Vor der Anstellung des Versuches werden die Innenwand der Hähne sowie die daran grenzenden Teile der Röhre mit Ruß beschlagen.

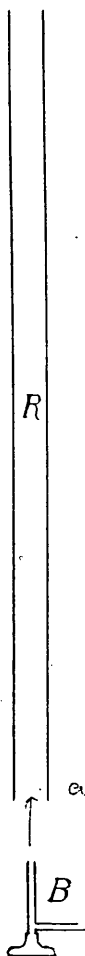


Fig. 8. <sup>1)</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 42 (1909), 2462.



Zur Ausführung des Versuches füllen wir in das Schlangenrohr das brennbare Gas — ein Gemisch von

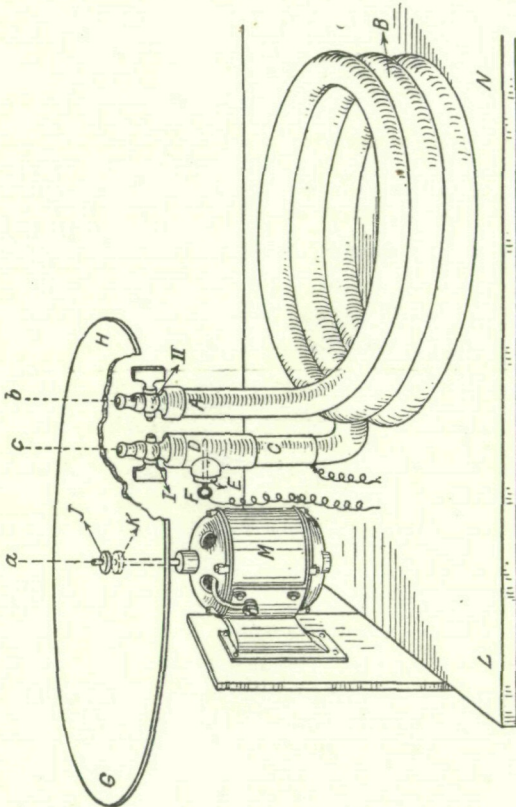


Fig. 9.

zirka 4 Teilen Leuchtgas und 5 Teilen Sauerstoff —, setzen den Motor in Gang, öffnen die beiden Hähne

gleichzeitig und lassen den Funken überschlagen. Die beiden Flammen, welche scheinbar in einem Augenblick aus den beiden Hähnen herauschießen, erzeugen auf

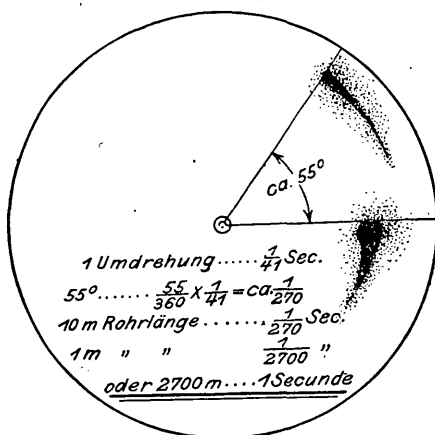


Fig. 10.

der rotierenden Papierscheibe zwei kräftige Rußstreifen (Fig. 10), aus deren Lage sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit rechnen läßt.<sup>1)</sup>

Berthelot hat die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in flüssigen und festen Sprengstoffen studiert und zur Bestimmung derselben die Sprengstoffe in langen Röhren

<sup>1)</sup> Die Explosionswelle würde bei einer Geschwindigkeit von zirka 3000 m nachfolgende Entfernungen in den Zeiten durchlaufen:

Wien—Semmering	( 112 Kilometer)	in 37 Sekunden
„ —Salzburg	( 314 „ )	„ 105 „
Umfang des Äquators	(40.000 „ )	„ 3·7 Stunden

aus Kautschuk, Glas oder Metall von einigen Millimetern Durchmesser zur Explosion gebracht.

Mit Hilfe einer Sprengkapsel initiiert, detonieren eine Reihe aneinandergelegter Schießwollpatronen von 1 m Gesamtlänge in etwa 0·0002 Sekunden.<sup>1)</sup> Aus der nachfolgenden Tabelle ist zu ersehen, daß die Geschwindigkeit der explosiven Umwandlung für Schießwolle zu 5000—6000 m in der Sekunde ermittelt wurde. Initiiert man statt mit der Sprengkapsel durch den Feuerstrahl das Zündhütchen, dann zerfällt die Schießwolle mit einer viel geringeren Geschwindigkeit, die aber immerhin noch mehrere hunderte Meter betragen kann. Erst Vieille gelang es, durch Gelatinierung der Schießwolle deren explosiven Charakter soweit zu eliminieren, daß in der Feuerwaffe eine Verbrennungsgeschwindigkeit von zirka 10 m in der Sekunde erreicht und dadurch die ballistische Ausnutzung ermöglicht wurde. Es sei übrigens noch hervorgehoben, daß der österreichische Artilleriehauptmann v. Lenk einer der ersten war, der sich mit der Herabsetzung der Verbrennungsgeschwindigkeit des in Rede stehenden Sprengstoffes befaßte.

Versuche: Es wird lockere Schießbaumwolle und durch Gelatinierung derselben hergestelltes rauchschwaches Pulver verbrannt und so der große Unterschied in den Verbrennungsgeschwindigkeiten demonstriert.

Auf umstehender Seite sind die Detonationsgeschwindigkeiten verschiedener Explosivstoffe verzeichnet:

---

<sup>1)</sup> Bredig, Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, Bd. X; H. Brunswig, Explosivstoffe, p. 20.

## Detonationsgeschwindigkeiten.

(Brunswig, l. c., p. 49.)

Bezeichnung	Zusammensetzung	Geschwindigkeit m/sec
<b>des explosiblen Systems</b>		
<b>A. Gasgemenge.</b>		
2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff	$2 H_2 + O_2$	2820
1 " " + 3 " "	$H_2 + 3 O_2$	1710
1 " " + 4 " "	$H_2 + 4 O_2$	1280
8 " " + 1 " "	$8 H_2 + O_2$	3535
1 " " + 1 " Chlor	$H_2 + Cl_2$	1730
2 " Kohlenoxyd + 1 Sauerstoff	$2 CO + O_2$	1680
1 " Methan + 2 " "	$CH_4 + 2 O_2$	2322
1 " Azetylen + 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> " "	$C_2 H_2 + 5 O$	2391
1 " Cyangas + 2 " "	$C_2 N_2 + 2 O_2$	2321

**B. Flüssige Explosivstoffe.**

Nitroglycerin . . . . .	$C_3H_5(ONO_2)_3$ . . . . .	1000—1600
-------------------------	-----------------------------	-----------

**C. Feste Explosivstoffe, einheitliche.**

Knallquecksilber . . . . .	$Hg_2C_2N_2O_2$ . . . . .	3920
Nitrozellulose, trocken . . . . .	$C_{24}H_{29}(NO_3)_{11}O_6$ . . . . .	3700—3800
"    feucht . . . . .	70 % Nitrozellulose, 30 % Wasser . . . . .	5900—6100
Pikrinsäure . . . . .	$C_6H_3(NO_2)_3OH$ . . . . .	7700—8200

**D. Feste Explosivstoffe, Gemenge.**

Schwarzpulver . . . . .	75 % Kalisalpeter, 13 % Köhle, 12 % Schwefel . . . . .	300 (keine Detonation)
Guhrdynamit . . . . .	75 % Nitroglycerin, 25 % Kieselguhr . . . . .	2300—2800
Sprengelatine . . . . .	93 % Nitroglycerin, 7 % Kollodiumwolle . . . . .	7700
Kohlenkarbonit . . . . .	25 % Nitroglycerin, 34 % Kalisalpeter, 1 % Barytsalpeter, 38,5 % Roggenmehl, 1,0 % Lohmehl, 0,5 % Soda . . . . .	2700

## b) Verzögerung chemischer Reaktionen durch Temperaturerniedrigung.

Es wurde bereits früher (p. 419) hervorgehoben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit beim Fallen der Temperatur um  $10^0$  zirka auf die Hälfte sinkt, und es wird die Abnahme, welche erstere erleidet, um so größer sein, je tiefer die Temperatur ist. Bei niederen Temperaturen sind viele instabile Verbindungen scheinbar beständig.

A. v. Schrötter war der erste, der sich mit den Reaktionen bei niederer Temperatur befaßte, wie aus der in der Fußnote mitgeteilten Notiz<sup>1)</sup> hervorgeht:

---

<sup>1)</sup> (Comptes rendus 120, 1845, p. 193.) Expériences de M. Schrötter concernant les modifications apportées à certaines réactions chimiques par une très basse température (Extrait d'une lettre de M. Gaultier de Claubry à M. Dumas):

„Je pense que les faits suivants, que vient de me faire connaître le professeur Schrötter de Vienne, pourront offrir quelque intérêt à l'Académie.

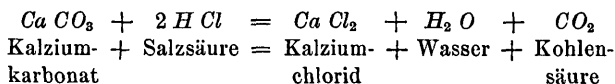
„Occupé de recherches sur l'action chimique aux plus basses températures que puisse produire l'acide carbonique solide, il a observé que le chlore liquéfié par l'action de cette température sans l'aide d'aucune pression n'agit ni sur le phosphore ni sur l'antimoine.

„Dans la même condition, le fer pyrophorique est sans action sur l'oxygène, et le platine en éponge ne peut déterminer la combustion de l'hydrogène.

„Le potassium reste sans altération en contact avec le protoxyde d'azote liquéfié par le procédé de M. Natterer.“

Ungefähr 40 Jahre vor Schrötter warf Joh. Wilh. Ritter in seinen „Fragmenten“ vom Jahre 1810 die Frage

Versuch XI. Zu Marmor (kohlen-sauren Kalk), der sich in einem Kolben befindet, wird Salzsäure gegossen, worauf sofort stürmische Entwicklung von Kohlen-säure eintritt.



Versuch XII. Es wird in je zwei Proberöhren kohlen-saurer Kalk und Salzsäure mit Kohlen-säureschnee (Temperatur zirka  $-70^{\circ}$ ) abgekühlt und hierauf beide Komponenten zusammengegeben. Es ist nicht die geringste Reaktion zu beobachten und erst nach geraumer Zeit, nachdem sich der Proberöhreninhalt wieder erwärmt hat, tritt die bei Versuch XI beschriebene Reaktion ein.

Ganz ähnliches ist zu beobachten, wenn statt des Kalziumkarbonats das Metall Natrium verwendet wird. Letzteres wirkt bei Zimmertemperatur äußerst lebhaft auf Salzsäure ein, bei  $-70^{\circ}$  hört dagegen jede Reaktion auf.

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann aber bei sehr tiefer Temperatur noch einen erheblichen Betrag aufweisen.

---

auf: „Möchten wohl alle Körper ohne Wärme, möchte alle Materie ohne Wärme vielleicht gar keine Verwandtschaft mehr untereinander haben?“ C. G. von Wirkner, Geschichte und Theorie der Kälteerzeugung. (R. Virchow und F. v. Holtzendorff, Sammlung gemeinverständlicher wissenschaftlicher Vorträge, Neue Folge, XII. Serie, Heft 269, p. 34.)

Als Moissan und Dewar festes Fluor<sup>1)</sup> bei  $-252\cdot5^{\circ}$  mit flüssigem Wasserstoff zusammenbrachten, erfolgte heftige Explosion, die ganze Masse erglühte, der Wasserstoff entzündete sich und das Glasrohr, in dem die Reaktion erfolgte, war in Pulver verwandelt.<sup>2)</sup>

### B. Einfluß der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Es ist allgemein bekannt, daß die atmosphärische Luft im Vergleich zum reinen Sauerstoff eine verminderte Reaktionsfähigkeit zeigt, z. B. verbrennen Schwefel, Phosphor, Kohle, Eisen in demselben ungleich lebhafter als in Luft. Nach dem Massenwirkungsgesetz liegt die Sache ganz klar, denn die Geschwindigkeit, mit der ein Körper reagiert, ist seiner Konzentration proportional und da der Sauerstoff der Luft durch große Mengen von Stickstoff verdünnt ist, kann er nicht in derselben Weise reaktionsfähig sein wie das reine Gas. Vielleicht lassen sich diese Verhältnisse noch durch einige andere Beispiele illustrieren.

Der Sauerstoff, der seit längerer Zeit bereits in größtem Maßstabe von der Industrie hergestellt wird, kommt in schmiedeeisernen Bomben (Mannesmannröhren) in den Handel. Zur Herabsetzung des großen Druckes beim Ausströmen aus diesen Gefäßen — gewöhnlich

<sup>1)</sup> Schmelzpunkt des festen Fluors —  $220^{\circ}$ , Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffes —  $252\cdot5^{\circ}$

<sup>2)</sup> Gutbier, Zur Erinnerung an Henri Moissan, p. 92.



120 Atmosphären — werden dieselben mit den sogenannten Reduzierventilen<sup>1)</sup> versehen, welche die Entnahme des Gases unter geringer Pressung ermöglichen.

Nun kam es in früherer Zeit wiederholt vor, daß beim Öffnen des Ventils einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche eine Flamme aus dem Ventil selbst oder aus einem Armaturbestandteile derselben, dem Manometer oder dem Reduzierventil herausschlug. Der hoch komprimierte Sauerstoff oxydierte energisch die vorhandenen organischen Stoffe, wie Dichtungen und das zum Schmieren benutzte Öl oder Glyzerin.<sup>2) 3)</sup>

Das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Vergrößerung der Konzentration einer Komponente wird technisch bei dem sogenannten Brinschen<sup>4)</sup> Verfahren der Sauerstoffgewinnung aus atmosphärischer Luft ausgenützt. Bei dem genannten Prozesse wird Baryum-

---

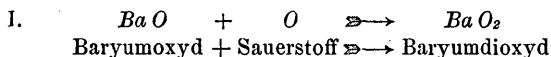
<sup>1)</sup> M. Bamberger, Schriften des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien, 49 (1908/1909), p. 381.

<sup>2)</sup> H. Rasch, Die Zündungen durch verdichteten Sauerstoff und die Explosionsgefahr des Stickoxyduls. Weimar 1904. Verlag Karl Steinert.

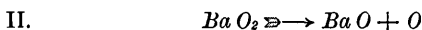
<sup>3)</sup> Welche verheerende Wirkung aber durch solche Zündung herbeigeführt werden kann, zeigt der große Pariser Bazarbrand vom Jahre 1897, dessen Ausgangspunkt eine Sauerstoff-Ätherlampe war und der daher vielleicht auch auf eine solche Sauerstoffzündung zurückzuführen ist. (Rasch, p. 12.)

<sup>4)</sup> M. Bamberger, l. c. p. 408.

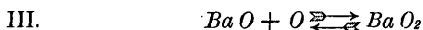
oxyd durch komprimierte Luft in Baryumdioxyd übergeführt:



Unter geeigneten Bedingungen, zu denen auch verminderter Druck gehört, zerfällt Baryumdioxyd in seine Komponenten:



wir haben es also mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun



auf die sich das Massenwirkungsgesetz anwenden läßt. Durch die Anwendung von komprimierter Luft wird die Reaktionsgeschwindigkeit von I. vergrößert, da die Sauerstoffkonzentration steigt und die Chancen für die Berührung desselben mit dem Baryumoxyd wachsen. Durch Verringerung des Druckes wird auch die Zahl der Sauerstoffmoleküle pro Volumeneinheit verringert und die Verbindung Baryumdioxyd  $\text{Ba O}_2$  zersetzt sich.

### C. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit gewisser Stoffe (Katalysatoren).

Versuch XIII. Läßt man Wasserstoff aus einer engen Öffnung auf fein verteiltes Platin (Platinschwarz) strömen, so entflammt derselbe sofort. Eine ähnliche Erscheinung tritt ja auch bei den sogenannten Gasselbstzündern ein, die aus einer kleinen, mit feinem Platindraht durchzogenen Platinpille bestehen, welche in die obere Öffnung des Lampenzylinders eingehängt werden. Kommt

das Gemisch von Leuchtgas und Luft mit der Pille in Berührung, so erglüht dieselbe samt den Drähten und entzündet das Leuchtgas.

Diese Wirkung vermag dieselbe Pille unzählige Male auszuüben.

Versuch XIV. Es wird eine kleine Quantität Platinschwarz in Schießwolle eingewickelt und letztere auf die Mündung eines Bunsenbrenners gelegt, worauf sofortige Entflammung der Wolle durch das Platin stattfindet, sobald man den Gashahn öffnet.

Zu den katalytischen Erscheinungen zählt man auch die Einwirkung fester Stoffteilchen auf im Überkaltungs- oder Übersättigungszustand befindliche Flüssigkeiten, welche durch ganz minimale Mengen dieser Substanzen zum Krystallisieren gebracht werden.

Versuch XV (Skioptikon). Es wird eine hochkonzentrierte Lösung von Natriumthiosulfat ( $Na_2S_2O_3$ ) durch Schmelzen des Salzes und Erkaltenlassen hergestellt.

Durch Hineinbringen eines Stäubchens<sup>1)</sup> (Keim) desselben Körpers erstarrt die Flüssigkeit nach einigen Sekunden vollständig. Zur objektiven Darstellung dieses Versuches wird die Lösung in eine Küvette gegeben

---

<sup>1)</sup> Ostwald hat die Größe dieses kleinsten Stäubchens, welche noch auf eine übersättigte Lösung von Glaubersalz wirksam ist, zu messen versucht und es zu  $10^{-10}$  bis  $10^{-12}$  g  $\left( \frac{1}{10 \text{ Milliarden}} - \frac{1}{\text{Billion}} \right)$  gefunden.

Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg 73 (1901), p. 186.

und mit einer Spur des festen Salzes geimpft und der Krystallisationsvorgang <sup>1)</sup> projiziert.

Nach Berzelius bezeichnet man diese Erscheinungen als Kontaktwirkung oder Katalyse.

Katalyse ist die Beschleunigung (Verlangsamung) eines langsam (schnell) verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes (Katalysatoren).<sup>2)</sup>

Ein derartiger Stoff kann nur auf solche chemische Vorgänge beschleunigend einwirken, die auch ohne dessen Anwesenheit, allerdings nur mit sehr geringer, zuweilen unmeßbar kleiner Geschwindigkeit stattfinden.

Seine Wirkung ist nach Ostwald mit der von frischem Öl auf ein eingerostetes Räderwerk oder nach Robert Mayer mit dem Flügelschlage eines kleinen Vogels, der eine Lawine loslöst, vergleichbar.

„Ein Katalysator ist ein Beschleuniger. Ge-  
setzt, der Fabrikant stellt irgendeinen Stoff her und kann mit seinen Apparaten und Einrichtungen 100 Kilo davon täglich machen. Jetzt gibt ihm jemand einen Katalysator, der die Geschwindigkeit des Vorganges verzehnfacht; er kann also mit denselben Einrichtungen in einem Tage 1000 Kilo herstellen und reduziert daher die Kosten seiner Anlage auf den zehnten Teil.

---

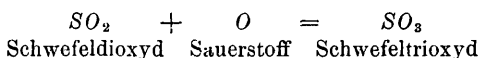
<sup>1)</sup> M. Bamberger, Über kolloidale Metalle, Schriften des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse 42 (1901/2), 407, Tafel.

<sup>2)</sup> Cohen, l. c. p. 15.

„Zeit ist überall Geld, am meisten aber in der Technik; durch den Katalysator aber bekommt der Fabrikant die Zeit geschenkt, denn der Katalysator wird ja, wie wir gesehen haben, durch seine Hilfeleistung nicht verbraucht“ (Ostwald).

Die Technik macht denn auch ergiebigen Gebrauch von der Katalyse. Die Herstellung der so wichtigen Schwefelsäure erfolgt nach einem modernen Verfahren unter Mithilfe eines Katalysators. (Kontaktverfahren.)

Es ist den außerordentlichen Bemühungen des Chemikers der Badischen Anilin- und Sodafabrik Knietisch gelungen, den alten Prozeß der Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff bei Gegenwart einer Kontaksubstanz in die chemische Großindustrie zu übertragen, nachdem bereits Klemens Winkler sich früher mit demselben Problem beschäftigt hat.



Versuch XVI. Eine große Glasflasche ist mit gleichen Raumteilen genannter Gase, welche wohl getrocknet sind, gefüllt. Dieselben reagieren nicht aufeinander ein. Gibt man aber ein erhitztes Körbchen, das mit Asbest vermengtes Platinschwarz enthält, in das Gasgemisch, so bilden sich sofort die weißen Nebel von Schwefeltrioxyd, die sich dann an den kalten Wandungen der Flasche absetzen.<sup>1)</sup> Man hat in der Praxis die Erfahrung gemacht, daß die katalytische Wirkung des

<sup>1)</sup> F. Böck, Österr. Chemikerzeitung (1902), p. 1.

Platins erheblich sinkt, ja vollständig aufgehoben wird, wenn nicht die Schwefeldioxyd enthaltenden Röstgase von Arsen, Quecksilber etc. befreit werden. Weiters wurde festgestellt, daß sich durch die Einwirkung minimaler Mengen Schwefelsäure auf die Kühlleitungen Spuren von Arsenwasserstoff bildeten, welche die Katalysatoren nach einiger Zeit lähmten. Die Diagnose dieser Krankheit des Platins war überaus schwer zu stellen und es war der zähste Kampf nötig, um den Veranlasser derselben zu fassen und unschädlich zu machen.

Die Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure läßt sich durch Anwendung eines Katalysators ebenfalls bewirken und der letzte große Triumph der deutschen technischen Chemie, die Synthese des Indigos, welche die wirtschaftlichen Verhältnisse ganzer Länder umgestaltet, enthält als einen wesentlichen Faktor eine neue Katalyse.

Die Oxydation des Naphthalins durch Schwefelsäure läßt sich nur bei Gegenwart von Quecksilber genügend schnell und glatt durchführen. (Ostwald.<sup>1)</sup>)

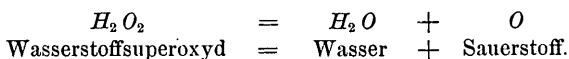
Metalle dienen überhaupt vielfach als Katalysatoren in der organischen Chemie und Sabatier hat das große Verdienst, als erster die außerordentlichen katalytischen Eigenschaften des Nickels erkannt zu haben.

Außer der synthetischen Tätigkeit von Katalysatoren sind auch zersetzende Wirkungen derselben zu verzeich-

---

<sup>1)</sup> Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte. 73. Versammlung zu Hamburg 1901, p. 201.

nen. Wird z. B. das Wasserstoffsperoxyd, eine sauerstoffreichere Flüssigkeit als das Wasser, mit Platinschwarz vermengt, so erfolgt die Zersetzung der Verbindung in Wasser und Sauerstoff nach der Gleichung:



Versuch XVII. In einem Zylinder befindet sich konzentrierte Wasserstoffsperoxydlösung. Fügt man zu derselben einen Katalysator wie Platinschwarz oder Braunstein, so findet eine sehr stürmische Zersetzung des Superoxyds statt.

Die kolloidalen Metallösungen,<sup>1)</sup> das sind höchst feine Suspensionen von Metallen wie Platin, Gold etc., in Wasser wirken in ganz ähnlicher Weise wie das Platinschwarz zersetzend auf Wasserstoffsperoxyd. Äußerst geringe Spuren beschleunigen den genannten Vorgang bereits sehr deutlich: 1 Grammatom Platin (194·8 g) auf 70 Millionen Liter verdünnt, besitzt noch eine deutliche katalytische Wirkung.<sup>2)</sup> Ein Kubikzentimeter der Lösung, die noch eine nachweisbare Katalyse zeigte, enthielt demnach  $\frac{1}{300000}$  mg Platin.

---

<sup>1)</sup> M. Bamberger, Schriften des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse 42 (1901/02), p. 410.

<sup>2)</sup> Eine kolloidale Metalllösung von derselben Konzentration erhielt man durch Suspendierung von zirka 6 g Platin in 2 Millionen Liter Wasser. (Fassungsraum des Hörsaales für Elektrotechnik.)

Nach Schönbein wird Wasserstoffsperoxyd durch organische Fermente <sup>1)</sup> wie Hefe ebenso zerlegt wie durch die früher erwähnten fein verteilten Metalle.

Es ist nun eine große Analogie zwischen den organischen Fermenten und den kolloidalen Metallösungen, welche letztere von Bredig auch mit dem Namen anorganische Fermente bezeichnet werden, zu verzeichnen.

Die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure durch den Luftsauerstoff kann sowohl durch das geformte Ferment *Mycoderma aceti*, als durch fein verteiltes Platin beschleunigt werden.

Bei den sogenannten „Räucherlampen“ findet eine Oxydation des Alkohols zu Aldehyd statt. Dieselben tragen auf dem Dochte ein zylinderförmiges Platindrahtnetz. Wird ersterer angezündet, so erglüht dasselbe, welche Erscheinung auch nach dem Auslöschten des brennenden Dochtes so lange anhält, als Weingeist in der Flasche vorhanden ist.

---

<sup>1)</sup> Fermente lassen sich in zwei Gruppen einteilen, die geformten oder organisierten, die nur während der Zeit ihres Wachstums und ihrer Fortpflanzung wirksam sind, und die ungeformten oder löslichen Fermente, die Enzyme genannt werden.

Die Hefe wurde lange zu den organisierten Fermenten gezählt, bis es Buchner gelang, daraus einen Stoff (Zymase) zu gewinnen, der auf Zuckerlösung dieselbe Wirkung ausübt wie Hefe. Zymase wird daher jetzt zu den Enzymen zu zählen sein. Die Enzyme haben eine ganz ähnliche Wirkung wie die anorganischen Katalysatoren und lassen sich auch nach der Reaktion wieder unverändert gewinnen.



Zwei Gewerbe, die schon seit den ältesten Zeiten ausgeübt werden, das Backen und Brauen, hängen von katalytischen Prozessen ab. Ein wenig Sauerteig kann eine beliebig große Menge frischen Teiges in Gärung versetzen. Es dürfte kaum ein physiologisch-chemischer Vorgang bekannt sein, der nicht in irgendeiner Weise durch Katalysatoren beeinflusst würde.

Eine große Analogie zwischen den anorganischen und organischen Fermenten zeigt sich besonders in den Vergiftungs- (Lähmungs-) Erscheinungen, welche genannte Stoffe durch gewisse Zusätze erleiden können. Knallgas z. B., welches mit Schwefelwasserstoff verunreinigt ist, hat die Fähigkeit verloren, durch Platinblech katalysiert zu werden. Nach Schönbein wird die katalytische Wirkung der Fermente auf Wasserstoffsperoxyd durch geringe Schwefelwasserstoffzusätze gelähmt.

Bredig und seine Mitarbeiter haben bei den kolloidalen Metallösungen, welche sehr widerstandsfähige Fermentlösungen darstellen, bei Zusatz von Blausäure ganz analoge lähmende Wirkungen der Wasserstoffsperoxyd-Katalyse beobachtet. Das Platin kann sich wieder erholen und dadurch aufs neue wirksam werden.

Ein Molekulargewicht Blausäure  $H\bar{C}N$  in 20 Millionen Litern (= 0·0014 mg  $H\bar{C}N$  pro Liter) genügt, um die Geschwindigkeit der Katalyse auf die Hälfte herabzusetzen.<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> In den 2 Millionen Liter Wasser, die der Hörsaal für Elektrotechnik fassen könnte, müßten 2·7 g Blausäure aufgelöst werden, um eine Lösung von obiger Verdünnung zu erhalten.

Versuch XVIII: Der Apparat Fig. 11 besteht aus den sechs Gefäßen, die mit Wasserstoffsuperoxyd beschickt sind. Die Röhren *I*, *II* enthalten außerdem Platinmohr, *III*, *IV* kolloidale Platinlösung, *V*, *VI* Hefe. In *II*, *IV* und *VI* wird zur Hervorrufung der Lähmungserscheinungen eine geringe Menge Blausäure gebracht. Man bemerkt in *I*, *III* und *V* lebhafte Entwicklung von

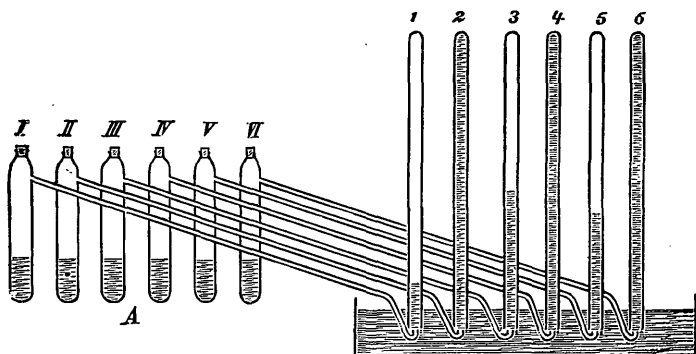


Fig. 11.

Sauerstoff, der in den Röhren *1*, *3*, *5* aufgefangen wird, während in *II*, *IV* und *VI* infolge der Vergiftung entweder gar kein oder nur ein geringes Auftreten genannten Gases zu beobachten ist. Nach etwa einer halben Stunde erholte sich der Katalysator in *VI*, was durch Vermehrung des Gasvolumens in *6* zu bemerken war.

Katalytische Wirkung der Feuchtigkeit. Dixon<sup>1)</sup> fand, daß ein vollkommen trockenes Gemisch

<sup>1)</sup> Berichte der Deutsch. chem. Gesell. 38 (1905), 2427.

von Kohlenoxyd ( $CO$ ) und Sauerstoff durch den elektrischen Funken überhaupt nicht oder nur sehr schwierig zur Verpuffung gebracht werden kann. Durch Zusatz minimaler Mengen Wasserdampf wird es leicht explosibel.

Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor zeigen übrigens nach Baker auch eine merkwürdige Inaktivität beim Erhitzen in einer Atmosphäre von trockenem Sauerstoff, so daß die Annahme nahe liegt, alle Oxydationen würden durch den Einfluß von Wasser vollzogen.

Es soll hier hervorgehoben werden, daß schon in Jahre 1794 sich eine Engländerin, Frau Fulhame in London, mit den soeben geschilderten Vorgängen beschäftigte.

Versuch XIX. Das aus einem Gasometer strömende, durch Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpenoxyd wohl getrocknete Kohlenoxyd wird entzündet und über die Flamme eine große Glasflasche gestülpt, deren Luft durch längere Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure vollständig getrocknet war. Die Flamme löscht sofort aus. Wird eine Flasche verwendet, in der die Luft vorher nicht von jeder Spur Feuchtigkeit befreit war, so brennt die Flamme ruhig weiter. (Fig. 12.)

Autokatalyse. Einen verwickelten Fall katalytischer Erscheinungen bilden jene, wo durch die an der Reaktion beteiligten Stoffe selbst ein Beschleuniger entsteht. Dies tritt bei einer schon sehr lange bekannten Reaktion, der Auflösung der Metalle in reiner Salpetersäure ein. Gewöhnlich setzen die chemischen Prozesse

mit der größten Geschwindigkeit ein, um dann nach einiger Zeit abzufallen.

Hier aber ist die Reaktion anfangs sehr träge, wird aber viel energischer und endet mit sehr geringer Geschwindigkeit. Es läßt sich der Reaktionsverlauf durch nachstehendes Schema veranschaulichen:

Äußert langsam  $\rightleftharpoons$  schnell  $\rightleftharpoons$  stürmisch.

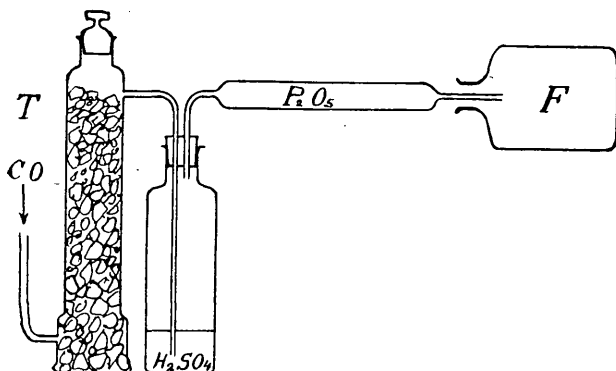


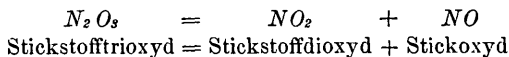
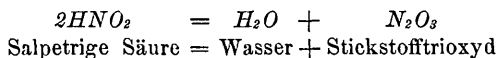
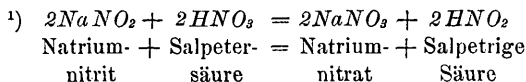
Fig. 12.

Die Arbeiter, welche mit dem Beizen von Metallen, z. B. von Kupfer oder Messing, beschäftigt sind, helfen sich, wenn die Salpetersäure zu träge wirkt, in der Weise, daß sie etwas Schnupftabak in dieselbe werfen. Die Säure oxydiert die organische Substanz des Tabaks und verwandelt sich selbst in Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, welche den Auflösungsprozeß des Metalles beschleunigen. Wird statt der organischen Substanz Natriumnitrit zur Säure gegeben, so tritt ein ähnliches

Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit ein, wodurch bewiesen ist, daß die bei der Reaktion gebildeten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen es sind, welche den Prozeß katalytisch beeinflussen.<sup>1)</sup>

Versuch XX (Skioptikon). Vier Proberöhren, welche sich in einer mit Wasser gefüllten Kuvette befinden, werden so mit Salpetersäure beschickt, daß in I, III, IV reine ungebrauchte Säure kommt, in II dagegen eine solche, die bereits einmal zum Lösen von Kupfer gedient hat.

In das Gefäß III gibt man eine kleine Quantität Natriumnitrit, in IV etwas Tabak. Vier gleich große Kupferstreifen wurden hierauf in die Eprouvetten eingetaucht und man kann beobachten, daß die Säure in II, welche schon einmal Kupfer gelöst hatte, sich an diese Arbeit „gewöhnt“ hat und sie sehr geschickt und geschwind auszuführen vermag, während die ungeübte Säure in I mit dem Kupfer nichts anzufangen weiß und ihre Wirkung so träge und ungeschickt ausführt, daß wir längere Zeit warten mußten.<sup>2)</sup>

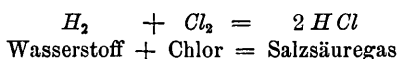


<sup>2)</sup> W. Ostwald, Über Katalyse. Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg 1901, p. 196.

In den Gefäßen III und IV wird durch die Einwirkung des Natriumnitrits, respektive des Tabaks salpetrige Säure gebildet und die Auflösung des Kupfers wird mit einer ähnlichen Geschwindigkeit vor sich gehen wie in II.

Ein weiteres Beispiel für die katalytische Wirkung der salpetrigen Säure ist die Zersetzung der Schießbaumwolle. Reine Nitrozellulose hält sich sehr lange unverändert, hat sich aber einmal etwas salpetrige Säure gebildet, so schreitet die Zersetzung immer weiter fort und es tritt schließlich Explosion ein.<sup>1)</sup>

Auch das Sonnenlicht übt eine wichtige synthetisierende Wirkung aus; so kann z. B. ein Gemisch aus gleichen Volumen Wasserstoff und Chlor (Chlorknallgas) durch Licht initiiert werden und es erfolgt unter Explosion die Bildung von Salzsäuregas.



Im zerstreuten Tageslicht tritt obige Reaktion sehr langsam ein, während bei direktem Sonnenlicht oder bei Anwendung einer künstlichen Lichtquelle (Magnesiumlicht) die Vereinigung explosiv erfolgt.

Wir haben uns bisher nur mit den sogenannten positiven Katalysatoren beschäftigt, also mit denjenigen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößern.

Die Beschleunigung einer Reaktion durch einen Katalysator kann auch negativ sein (vgl. p. 436), z. B.

---

<sup>1)</sup> Hassler, Zeitschrift für angewandte Chemie 1904, p. 1542.

wird die Oxydation des Phosphors durch Terpentinöl verhindert, die Oxydation des Leinöls erleidet durch viele organische Körper eine Verzögerung. Die von selbst verlaufende Oxydation der wässerigen schwefeligen Säure wird durch Glycerin, Mannit, Alkohol fast ganz unterdrückt.<sup>1)</sup>

Wir wollen uns noch mit den Reaktionsgeschwindigkeiten der Säuren und Basen befassen und müssen, um diesen Verhältnissen näher treten zu können, einiges über die moderne Theorie der Lösungen besprechen.

Wenn man z. B. Kochsalz (*NaCl*) mit Wasser in Berührung bringt, so verschwindet das feste Salz nach und nach, das heißt es löst sich auf und es entsteht ein gleichartiges Gemenge von Kochsalz und Wasser.

Ein ganz analoger Vorgang tritt ein, wenn statt Kochsalz Zucker in Wasser aufgelöst wird. Prüft man die beiden Lösungen auf die Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten, so findet man, daß die Kochsalzlösung denselben leitet, die Zuckerlösung jedoch nicht.

Dieses eigentümliche Verhalten gegen den elektrischen Strom sowie andere Verhältnisse, die hier zu erörtern viel zu viel Zeit beanspruchen würde, führen zu der Annahme, daß in einer Kochsalzlösung nicht sämtliches Salz in Form von *NaCl*-Molekülen vorhanden ist, sondern daß ein Teil der Molekeln *NaCl* in ihre Bestandteile, Natrium (*Na*) und Chlor (*Cl*), zerfällt. Diese so ent-

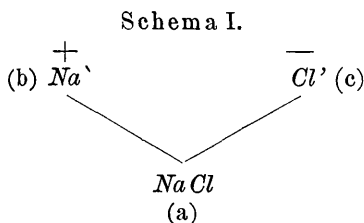
---

<sup>1)</sup> Hassler, l. c. p. 1542.

stehenden, mit einer bestimmten Menge Elektrizität beladenen Teilmoleküle werden Ionen genannt und spricht man von Natriumionen und Chlorionen. Jedes Natriumion ist mit einer bestimmten Menge positiver, jedes Chlorion mit einer gleichgroßen Menge negativer Elektrizität geladen. Die positiv geladenen Ionen (Kationen) werden durch das Zeichen  $\times$ , die negativ geladenen (Anionen) durch  $\cdot$  bezeichnet.

Verbindungen, wie z. B. Kochsalz, die in gelöstem Zustande Ionen liefern, werden Elektrolyte genannt. Da der reversible Zerfall eines Stoffes in einfachere mit dem Namen Dissoziation bezeichnet wird, spricht man in dem vorliegenden Falle von elektrolytischer Dissoziation.

Die Konstitution einer wässrigen Kochsalzlösung kann durch folgendes Schema dargestellt werden:<sup>1)</sup>

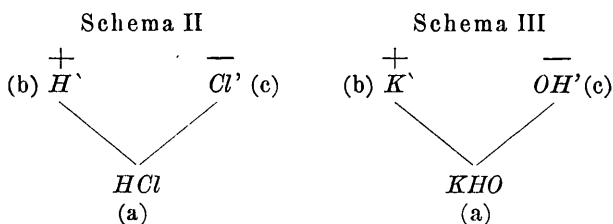


In diesem Schema bedeutet a = nichtdissoziierte Kochsalzmoleküle, b = positive Natriumionen, c = negative Chlorionen.

<sup>1)</sup> Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, Hamburg, p. 142.



Schema II und III versinnbildlichen die elektrolytische Dissoziation einer Säure (Salzsäure —  $HCl$ ) und einer Base (Kaliumhydroxyd —  $KHO$ ).



Man ersieht aus Schema III, daß das Molekül eines Stoffes auch in zusammengesetzte Ionen zerfallen kann. Das Anion  $OH'$  führt den Namen Hydroxylion.

Es sei noch besonders hervorgehoben, daß sich die Ionen eines Elementes wesentlich von deren Atomen unterscheiden, z. B. ist das elementare Chlor ein grünlich-gelbes Gas von sehr eigentümlichem Geruch, während das Chlorion infolge seiner elektrischen Ladung ganz andere Eigenschaften besitzt, weder Farbe noch Geruch hat und überhaupt nur in Lösung vorkommt.

Die Ionentheorie, welche im Jahre 1887 von dem schwedischen Chemiker Arrhenius aufgestellt wurde, gestattet nun, in befriedigender Weise zu erklären, auf welche Art der Transport der Elektrizität in einer wässrigen Lösung zustande kommt. In dem Gefäß  $S$  (Fig. 14) befindet sich wässrige Salzsäure, die in derselben befindlichen zwei Platinplatten  $A$  und  $K$  seien mit einer Elektrizitätsquelle  $B$  verbunden und es wird sich deshalb

die mit dem positiven Pole leitend verbundene Platte positiv, die andere negativ laden. Die positiv geladenen Ionen werden nun zu Platte *K*, die negative Elektrizität

besitzenden zu Platte *A* wandern — die nicht ionisierten elektrischen neutralen Moleküle sind für die Stromleitung nicht maßgebend.

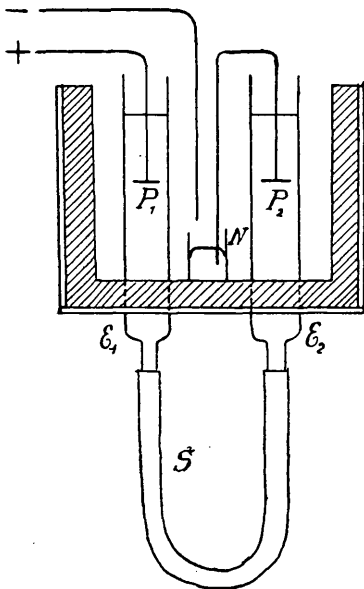


Fig. 13.

Der Wasserstoff der Salzsäure wird im vorliegenden Falle an der Platte *K* (Kathode) als elementares Gas auftreten, da er an derselben entladen wird. In dergleichen Weise wird sich das Chlor an der Platte *A* (Anode) ausscheiden. Da nun die wässerige Lösung der Salzsäure den Strom leitet, nennt man sie einen Elektrolyten, und um nachzuweisen, daß in einem solchen die Ionen bereits vorhanden sind und nicht etwa durch den Stromdurchgang erst gebildet werden, dient vorstehender Apparat<sup>1)</sup> (Fig. 13).

<sup>1)</sup> F. Böck, Die Verwendung des Skioptikons im chemischen Unterricht in Hassack-Rosenberg, Projektionsapparate. Pichlers Witwe, Wien 1907.

Versuch XXI (Skiptikon). In einer Kuvette  $K$  befinden sich zwei Glasröhren  $E_1$  und  $E_2$ , die durch einen Kautschukschlauch  $S$  verbunden sind. Das so gebildete U-Rohr ist mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) gefüllt, in welche die beiden Platindrähte  $P_1, P_2$  tauchen, von denen einer mit dem einen Pol der Stromquelle verbunden ist, während der andere in das kleine mit Quecksilber gefüllte Gefäß  $N$  eingesenkt ist. Wird nun der Strom durch Kontakt des zweiten Poles der Stromquelle mit dem Gefäße  $N$  geschlossen, so ist zu beobachten, daß im Moment des Stromschlusses an beiden Elektroden Gasentwicklung auftritt. Man kann daraus schließen, daß in der Umgebung der

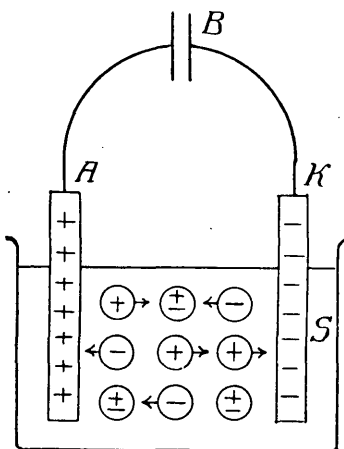
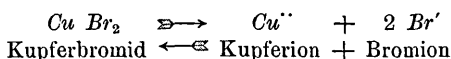


Fig. 14.

Elektroden sowie in der ganzen Flüssigkeit Anionen und Kationen vorhanden sein müssen, welche an der Anode, beziehungsweise Kathode entladen werden. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist eine so geringe, daß viel Zeit verstreichen würde, wenn etwa die Ionen erst von der Anode zur Kathode wandern müßten, um dann als gasförmiger Wasserstoff entweichen zu können.

Die Ionenspaltung eines Salzes läßt sich mit dem Auge verfolgen, wenn eines der Ionen eine andere Färbung besitzt wie die Moleküle. Zum Beispiel ist Kupferbromid  $CuBr_2$  im festen Zustand tiefschwarz gefärbt und bildet mit geringen Mengen Wassers eine tiefrotbraune Lösung, welche wohl die Farbe der Moleküle darstellt. Verdünnt man mit Wasser, so geht ein doppelter Farbumschlag vor sich: zuerst wird eine grüne, dann später eine blaue Lösung erhalten. Die blaue Farbe ist dem Kupferion ( $Cu^{++}$ ) eigen. Die Dissoziation wird durch nachstehendes Schema ausgedrückt:



Versuch<sup>2)</sup> XXII (Skioptikon). In eine Kuvette wird 1 g Kupferbromid gegeben und in der gleichen Quantität Wasser gelöst, worauf sich eine tiefbraune Solution bildet, deren Dissoziation sehr gering ist. Fügt man nun 10 cm<sup>3</sup> Wasser hinzu, so wird die Lösung grün und bei weiteren 30 cm<sup>3</sup> Wasser blau. Im letzteren Falle sind nur 19 Prozent des Salzes als Moleküle vorhanden, während 81 Prozent desselben in ihre Ionen dissoziiert sind.

Vergrößert man die Konzentration des Bromions durch Zusatz von Bromkalium, so geht die Dissoziation

---

<sup>1</sup> Das Kupferion  $Cu^{++}$  besitzt als zweiwertiges Ion zwei elektrische Ladungen und werden diese durch zwei Punkte bezeichnet.

<sup>2</sup> Smith, Anorganische Chemie, p. 249.

zurück und man erhält wieder die tiefbraune Lösung des Kupferbromids.

Die Reaktion ist also ein umkehrbarer Vorgang und verläuft nun von rechts nach links.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation gibt uns die Mittel an die Hand, eine scharfe Definition des Begriffes einer Säure und einer Base zu formulieren.

Säuren schmecken sauer, röten blaue Lackmuspinktur und entwickeln beim Zusammenbringen mit Metallen wie Zink oder Magnesium gasförmigen Wasserstoff.

Es wurde bereits früher (p. 449) hervorgehoben, daß z. B. die Salzsäure in wässriger Lösung Wasserstoffionen enthält. Der chemische Sprachgebrauch unterscheidet zwischen starken und schwachen Säuren. Die Salzsäure ist z. B. eine starke Säure, die Essigsäure eine schwache. Nachdem nun die Wasserstoffionen die sauren Eigenschaften einer Säure bedingen, so ist natürlich diejenige Säure, welche in der Volumeneinheit mehr Wasserstoffionen enthält als eine andere, stärker als diese. Stellt man sich von verschiedenen Säuren Lösungen her, welche die gleiche Konzentration besitzen, welche also dieselbe Anzahl Grammmoleküle Säure pro Liter enthalten, so wird die Konzentration der Wasserstoffionen bei denjenigen Säuren größer sein, welche stärker ionisiert sind. Starke Säuren sind also mehr dissoziiert als schwache. Der Unterschied in der Stärke der verschiedenen Säuren läßt sich dadurch zeigen, daß gleich große Stücke desselben Metalls, z. B. Zink, der Einwirkung von Säuren ausgesetzt werden,

welche dieselbe Konzentration besitzen. Die in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen werden durch das Metall ersetzt und bekommt dieses die elektrische Ladung des Wasserstoffes, während letzterer im elementaren Zustand frei wird.

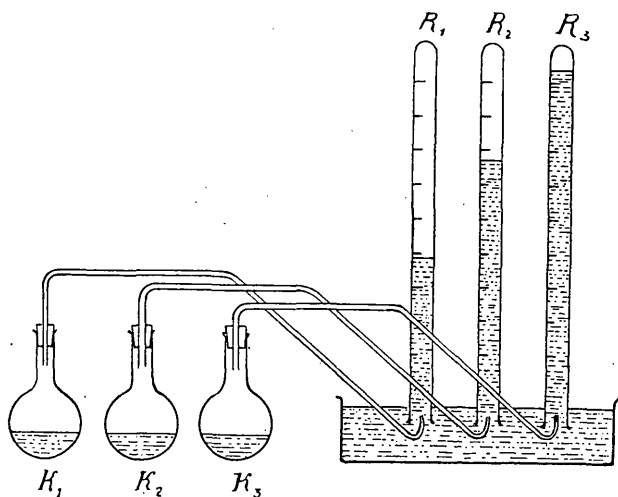


Fig. 15.

Je stärker nun die Säure ist, desto rascher wird sich der Wasserstoff entwickeln.

Versuch XXIII. In den Gefäßen  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  (Fig. 15) befinden sich gleich große Stücke von Zink. Auf diese wirken die Säuren von gleicher molekularer Konzentration ein, und zwar ist in  $K_1$  Salzsäure, in  $K_2$  Schwefelsäure und in  $K_3$  Essigsäure.

Der entbundene Wasserstoff wird in den Rezipienten  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  aufgefangen und es zeigt sich, daß Salzsäure den ersteren stürmischer entwickelt als die anderen Säuren. Es wird also in  $R_1$  der Wasserstoff in viel

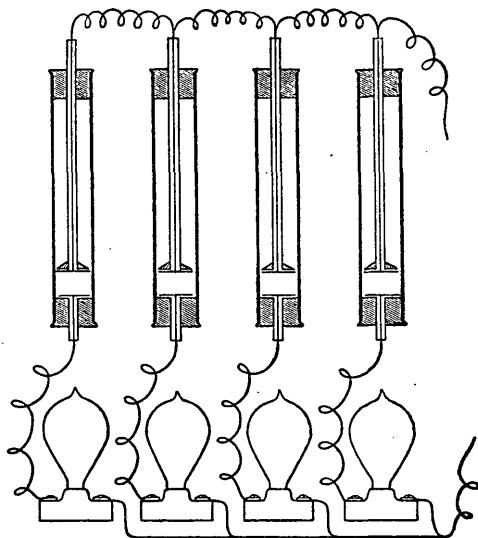


Fig. 16.

kürzerer Zeit entwickelt als in  $R_3$  ein Beweis, daß die Salzsäure viel stärker elektrolytisch dissoziiert ist als die Essigsäure.

Das Massenwirkungsgesetz hat auch hier vollständige Gültigkeit, denn man sieht, daß die Wirkung um so energischer ist, je größere Konzentration der Wasserstoffionen vorliegt.

Die verschiedenen Säuren, welche also Elektrolyte darstellen, haben je nach dem Grade der Ionisierung verschiedene Leitfähigkeit für den elektrischen Strom.

Versuch XXIV (Whitney). Die vier Glaszylinder (Fig. 16), in welche je zwei Scheiben aus Platin tauchen, enthalten nachstehende Säuren von gleicher Konzentration: Salzsäure, Schwefelsäure, Monochloressigsäure und Essigsäure.

Wenn nun die Distanz zwischen den Platinelektroden gleich gemacht wird, so brennt die elektrische Glühlampe, welche hinter die Salzsäure geschaltet ist, am hellsten, weil hier infolge der starken Ionisierung der Widerstand bei der Stromleitung am geringsten ist; dann folgen die anderen Säuren in der früher genannten Reihenfolge.

Basen zeichnen sich durch seifenartigen Geschmack aus, ferner bläuen sie rote Lakmuskur. Nach dem früher Mitgeteilten spalten sie in wässriger Lösung Hydroxylionen ab und bedingt die Konzentration der letzteren die Stärke einer Base.

Es sollen noch Reaktionen (Lumineszenzerscheinungen) besprochen werden, welche, wenn sie beschleunigt werden, weit unter 500 Grad unter bedeutender Lichtentwicklung verlaufen. Die Lichtintensität ist der Reaktionsgeschwindigkeit angenähert proportional.

Unter Lumineszenzerscheinungen versteht man die Fähigkeit gewisser Körper, infolge äußerer Umstände



(chemischer Prozesse) schon bei niederen Temperaturen leuchtend zu werden.<sup>1)</sup>

Versuch XXV. (Lumineszenzversuch von M. Trautz.<sup>2)</sup>

In einem Becherglase von 4 Liter Inhalt wurden kalt gemischt:

35 cm<sup>3</sup> Pottaschelösung (50 % ig),

35 cm<sup>3</sup> Formaldehyd (35—40 % ig),

35 cm<sup>3</sup> wässrige Pyrogallollösung (10 % ig).

Nach Verfinsterung des Saales wurden in genanntes Gemisch 50 cm<sup>3</sup> Wasserstoffsuperoxydlösung (30 % iges) gegossen, worauf durch die Oxydation von Pyrogallol und Formaldehyd durch die Perhydrollösung lebhaftes Erglühen und Aufschäumen der Flüssigkeit stattfand.

---

Ostwald<sup>3)</sup> hat in seinem höchst interessanten Buche „Große Männer“ versucht, eine Anzahl naturwissenschaftlich begründeter Gesetze auf die Psychologie bedeutender Männer anzuwenden. Es sei aus seiner XI. Vorlesung über Klassiker und Romantiker nachstehendes angeführt:

„Ich habe bereits darauf hingedeutet, daß diese beiden Haupttypen sich als die Klassiker und die Roman-

---

<sup>1)</sup> Nernst, l. c. p. 196.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Elektrochemie 10 (1904), 593.

<sup>3)</sup> W. Ostwald, Große Männer. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1909, p. 371.

tiker von einander unterscheiden lassen und daß der Hauptpunkt ihrer Verschiedenheit in der Reaktionsgeschwindigkeit ihres Geistes liegt. Die Klassiker sind die Langsamen, die Romantiker die Geschwinden. Dieser Gegensatz scheint fundamental zu sein. Bereits in den ersten, dem Altertum angehörigen Versuchen, die Menschen nach ihrem geistigen Wesen zu klassifizieren, läßt sich dieser Unterschied latent erkennen, wenn er auch nicht ausdrücklich als Grundelement der ‚Mischungen‘ (Temperamente) angesehen wird. Bekanntlich unterscheidet man traditionell das sanguinische, choleriche, phlegmatische und melancholische Temperament. Die Namen rühren aus vergessenen physiologischen Vorstellungen her, nach denen die Mischung der ‚Säfte‘ für die geistige Beschaffenheit maßgebend sein sollte; auf diese brauchen wir nicht einzugehen. Man erkennt aber alsbald, daß sich mit Rücksicht auf die Grundeigenschaft des schnellen und langsamen Reagierens eine vollständige Symmetrie in dieser praktisch durchaus brauchbaren Einteilung erkennen läßt. Sanguiniker und Choleriker sind schnell reagierende Gemüter, Phlegmatiker und Melancholiker langsam reagierende, und zwar wird man weiter den Sanguiniker und den Phlegmatiker als die beiden normalen Fälle dieser Typen ansehen können, den Choleriker und Melancholiker dagegen als die krankhaft gesteigerten Übertreibungen der Grundcharaktere. So wird man also zu erwarten haben, daß die Romantiker Sanguiniker sein werden, so lange sie gesund sind, und Choleriker in krank-

hafter Steigerung, während wir bei den Klassikern das phlegmatische bis melancholische Temperament erwarten dürfen. Diese Einteilung erweist sich in der Tat als in weitem Umfange zutreffend. Von den beschriebenen Männern werden wir Davy, Liebig und Gerhard zu den Romantikern rechnen und finden sie in der Tat sanguinisch bis cholерisch; Mayer, Faraday und Helmholtz sind dagegen Klassiker und verhalten sich phlegmatisch bis melancholisch.“

Sie haben früher gehört, daß die Katalysatoren als Beschleuniger anzusehen sind. Neben diesen Stoffen dürfen wir wohl auch von psychischen Katalysatoren sprechen. Liebe und Haß, Wohlwollen und Mißgunst, oft nur geäußert in einem Wort, einem Lächeln, einem Blick, einem Händedruck, üben alle ihre Kraft als Katalysatoren aus, werden gewissermaßen zum Schlüssel neuer Momente, deren Tragweite unberechenbar ist. Das Eingreifen des Dritten zur beschleunigenden Entwicklung beim Ersten und Zweiten ist der Impuls, der die keimende Gewalt zur Auslösung bringt.

---

Am Schlusse des Vortrages wurden die Lichtbilder von Berzelius, Guldberg und Waage, Clemens, Winkler und Knietsch projiziert.

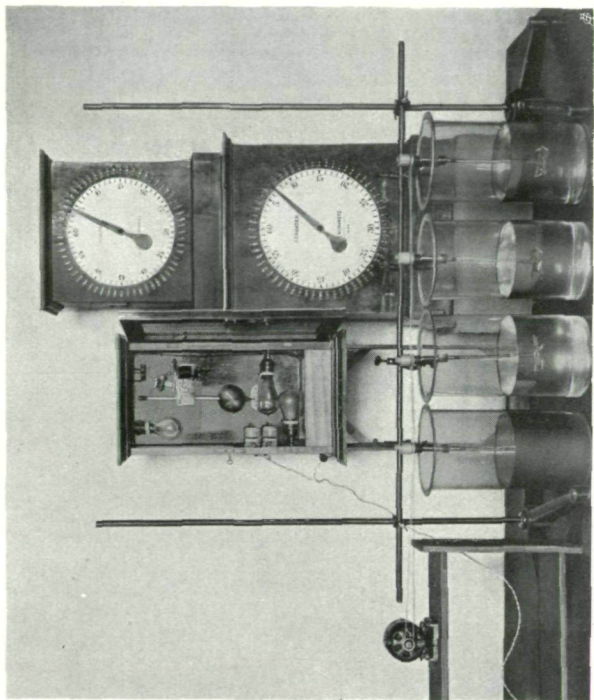
Der Vortragende spricht noch Herrn Privatdozenten Dr. F. Böck sowie den Herren Assistenten Dr. A. Panzer, Lindenthal und Obermayer den verbindlichsten Dank

für die überaus mühevollen Vorbereitung und Ausführung der Experimente aus.

---

Die Deutsche Chemische Gesellschaft sowie die Verlagsbuchhandlung Veith und Comp. in Leipzig hatten die besondere Liebenswürdigkeit, die Klischees zu den Fig. 9, 10, 15 zur Verfügung zu stellen.

Bamberger: Über die Geschwindigkeit etc. Taf. I.



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1910

Band/Volume: [50](#)

Autor(en)/Author(s): Bamberger Max

Artikel/Article: [Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. \(1 Tafel\). 401-460](#)