

Zur Frage der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen

Von

Gertrud Kornfeld

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1915)

Der momentane Verlauf der Ionenreaktionen wird gegenwärtig so allgemein angenommen, daß der zeitliche Verlauf einer Reaktion als genügender Beweis dafür angesehen wird, daß diese Reaktion keine Ionenreaktion sein kann. Der zeitliche Verlauf der Neutralisation der Kohlensäure¹⁾ aber schien zunächst doch auf eine Abweichung von dieser allgemeinen Regel hinzuweisen; die Ursache konnte in der geringen Ionenkonzentration gelegen sein; dann mußte sich diese Abweichung noch stärker bei der Neutralisation schwacher Basen mit schwachen Säuren finden.

Von diesem Gedanken ausgehend, wurde⁴ (im Sommer 1913) die Leitfähigkeit bei der Neutralisation von $\frac{n}{10}$ wässriger Pyridinlösung²⁾ mit $\frac{n}{10}$ wässriger Phenollösung gemessen, und zwar zunächst eine halbe Minute nach dem Mischen, dann eine Minute später, dann 2 Minuten später usw. Nach

1) Mac Bain, Journ. Chem. Soc., 101, 814 (1912); D. Vorländer und W. Strube, Berl. Ber. 46, 172 bis 181 (1913); A. Thiel, Berl. Ber. 46, 241 bis 244, 867 bis 874 (1913); später noch: A. Thiel und R. Strohecker, Berl. Ber. 47, 945 bis 953 (1914).

2) Das Pyridin war das reinste von Kahlbaum erhältliche Präparat, wurde dann noch über CaO stehen gelassen und fraktioniert; es ging bei einem Druck von 743 mm zwischen 114,2° und 114,6° über.

6 Stunden war die Leitfähigkeit um 18% gestiegen und blieb von da an konstant. Bei näherer Untersuchung stellte sich folgendes heraus: die Leitfähigkeit nahm auch zu, wenn reines Pyridin oder auch Pyridin in wässriger Lösung zu reinem destilliertem Wasser zugesetzt wurde; bei Anwesenheit von Alkali, also auch, wenn das Wasser bereits pyridinhaltig war, war die Zunahme der Leitfähigkeit eine geringere. Diese Leitfähigkeitszunahme zeigte sich außer bei dem bereits erwähnten Kahlbaumschen Pyridinpräparat auch bei dem reinsten (auf dem Wege über das Zinksalz gewonnenen) Pyridin von Erckner, blieb aber bei dem weniger reinen Kahlbaum'schen Präparat I vollständig aus. Ebenso blieb diese Zunahme bei den beiden vorerwähnten Präparaten aus, wenn sie nachträglich über Phosphorpentoxyd oder Metaphosphorsäure abdestilliert wurden, und war auch durch eine neuerliche Destillation über Kalk oder Kali nicht wieder zu erzielen. Dies weist deutlich auf eine sekundäre Reaktion hin, die durch eine spurenweise¹⁾ Verunreinigung, möglicherweise durch eine oxydierbare Base hervorgerufen zu sein scheint. Um aber vollständig sicher zu sein, daß es weder die Neutralisation des Pyridin noch seine Hydratisierung ist, die eine meßbare Zeit erfordert, untersuchte ich die Leitfähigkeit des Pyridin-Wasser-, beziehungsweise Pyridin-Phenolgemisches nach der Methode von Benedicks,²⁾ die innerhalb $\frac{1}{250}$ Sekunde Messungsergebnisse lieferte. Sie sei hier kurz wiedergegeben:

Die beiden zu messenden Lösungen sind zunächst getrennt in einem Mischungsapparat, dessen Elektroden in einem Stromkreis mit einem Saitengalvanometer liegen; durch diesen Stromkreis fließt ein Wechselstrom. Im gleichen Augenblick, in dem der Mischungsapparat geschlossen wird und die beiden Lösungen miteinander reagieren können, wird automatisch ein photographischer Registrierapparat in Bewegung

1) Daß die Verunreinigung nur spurenweise vorhanden sein kann, beweist die vollkommene Konstanz des Gefrierpunktes einer wässrigen Pyridinlösung — die Methode der Leitfähigkeitsmessung ist eben ungemein empfindlich.

2) Zeitschr. für phys. Chemie, 70, 12 bis 27 (1909).

gesetzt, der die Schwingungen der Saite verzeichnet — durch den Elektrolyten im Mischungsapparat ist ja jetzt der Wechselstrom geschlossen. Die Amplitude dieser Schwingung ist nun *ceteris paribus* von der Leitfähigkeit der Lösung abhängig. Bleibt sie gleich, so hat sich auch die Leitfähigkeit nicht geändert. Doch muß hiezu ein Wechselstrom von vollkommen konstanter Stromstärke verwendet werden. Benedicks hat dies dadurch erzielt, daß er durch den Wechselstrom eines Induktoriums eine elektromagnetische Stimmgabel in Bewegung setzte, die wiederum in einer Spule mit Eisenkern einen Wechselstrom induzierte. Dieser Wechselstrom hat durch die große Masse des »Unterbrechers« eine hinreichend konstante Stromstärke.

Von einer geringfügigen Änderung am Mischungsapparat abgesehen, war die verwendete Versuchsanordnung genau nach der Angabe von Benedicks gehalten. Der Mischungsapparat war in liebenswürdigster Weise von Herrn Professor Benedicks in Stockholm, das Saitengalvanometer und die Stimmgabel¹⁾ von Herrn Professor Lampa in Prag ebenfalls in freundlichster Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellt worden. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe.

Die auf diesem Wege erhaltenen Kurven zeigten stets eine unveränderte Amplitude, sowohl bei der Mischung von Pyridin (reinstes Kahlbaum-Präparat, über CaO fraktioniert) mit Wasser, als auch bei der Mischung von $\frac{n}{10}$ wässriger Pyridinlösung mit $\frac{n}{10}$ wässriger Phenollösung. Es kann somit als erwiesen angesehen werden, daß sowohl die Verdünnung als auch die Neutralisation des Pyridins in $\frac{1}{250}$ Sekunde praktisch bereits zu Ende sind und daß die später eintretende Zunahme der Leitfähigkeit auf eine sekundäre Reaktion zurückzuführen ist.

Herrn Professor Rothmund schulde ich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit vielen Dank.

¹⁾ Sie hatte eine Periode von 125 Doppelschwingungen in der Sekunde. Darnach betrug der kleinste meßbare Zeitraum $\frac{1}{250}$ Sekunde.