

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

Zusammenfassung

[urn:nbn:de:bsz:31-270660](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270660)

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde die Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium eingehend untersucht. Dabei ergab sich:

1. Die Umwandlung des Ferrocyanions in das Ferricyanion besteht nicht in einem momentanen Ladungsaustausch allein, sondern ist mit einer konstitutiven Umwandlung des Ions verbunden. An Platin als Elektrodenmaterial geht diese Umwandlung rasch vor sich, dementsprechend ist die Ferricyanelektrode an diesem Elektrodenmaterial unpolarisierbar; an Gold und Silber dagegen ist die Elektrode stark polarisierbar. Im Einklang damit ergibt sich, dass die Gesamtreaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium durch Platin katalytisch beschleunigt wird.

2. Die Beobachtungen von Donnan und Le Rossignol über den kinetischen Verlauf der Reaktion sind vollkommen richtig, aber ihre Deutung derselben als Reaktion fünfter Ordnung ist unhaltbar. Diese Deutung führt auf Widersprüche mit den Potentialmessungen, und ihre Ableitung ist, soweit die Jodordnung in Frage kommt, unter einer unzulässigen Vereinfachung gewonnen. Dieselbe stützt sich hinsichtlich des Ferricyankaliums nur auf das Kriterium der Konstanz, und dieses Kriterium versagt, wenn die Reaktion bei andern Temperaturen verfolgt wird.

3. Die Formel von Noyes und van't Hoff ergibt hingegen bei allen Temperaturen einen Ablauf nach der ersten Ordnung hinsichtlich des Ferricyankaliums.

4. Die Ordnung des Jodkaliums lässt sich bestimmen, indem man die Massenwirkung der Kaliumionen studiert und dieses Studium nötigt, die zweite Ordnung hinsichtlich des Jodsalzes anzunehmen. Die Reaktion ist also insgesamt dritter Ordnung.

5. Das Studium der Massenwirkungseinflüsse führt zu dem Schlusse, dass das undissociierte Ferricyankalium an der Reaktion teilnimmt.

6. Ob Jodion oder undissociiertes Jodsalz in die Reaktion eingehen, bleibt experimentell unentschieden, doch erscheint aus allgemeinen Gründen wahrscheinlich, dass die Jodionen die Träger der Reaktion sind. Eine vollständige kinetische Gleichung wird nicht gegeben, doch wurden folgende Einflüsse nachgewiesen, welche für die Aufstellung einer solchen zu berücksichtigen sind:

- a. Von den entstehenden Produkten verzögert zwar das Ferrocyan- kalium aber nicht das Jod die Reaktion in erheblichem Masse.
- b. Cyanionen und Fluorionen beschleunigen dieselbe.
- c. Hydroxylionen verlangsamen, Wasserstoffionen beschleunigen.

7. Es liegen Andeutungen für die Entstehung eines Zwischenprodukts vor.

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1907 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt. Bei den Versuchen wurde ich von den Herren Polotzky und Siebert unterstützt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Haber, bin ich für die reiche Anregung und das dauernde Interesse an vorliegender Arbeit zu grossem Danke verpflichtet.