

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

V. Gründe für die Beteiligung des undissociierten Ferricyankaliums und
[...]

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

geführt werden. Aber man kann in ihr auch einen Hinweis darauf erblicken, dass nicht die Ferricyanionen, die ja durch die Vertauschung des Jodkaliums durch Jodnatrium nicht nennenswert beeinflusst werden, sondern das undissociierte Ferricyanalsalz Träger des Umsatzes ist.

Auch mit Ersatz des Ferricyankaliums durch Ferricyannatrium wurde noch eine Gruppe von Messungen ausgeführt. Die einzelnen Versuche sollen hier nicht wiedergegeben werden, da keine wesentlich neuen Gesichtspunkte dadurch gewonnen wurden. Das Ferricyannatrium wurde, da es nicht in genügender Reinheit im Handel zu erhalten war, durch Einleiten von Chlor in Ferrocyanatriumlösung hergestellt. Ein sehr häufiges Umkristallisieren des gewonnenen Produkts ist notwendig, um es von dem bei der Darstellung gleichzeitig entstehenden Chlor-natrium zu trennen. Die kinetischen Versuche hatten folgendes Ergebnis. Vergleicht man zwei Messungen miteinander, in denen bei gleichen Konzentrationen ein bestimmtes Jodsalz einmal mit Ferricyan-kalium, das anderemal mit Ferricyannatrium reagiert, so ist fast immer die Reaktionsgeschwindigkeit im letztern Falle, also beim Natriumsalz, geringer, indes ist diese Verzögerung viel zu unbedeutend, um daraus Folgerungen über den tatsächlich reagierenden Bestandteil des Ferricyanalsalzes aufzubauen; bei der Geringfügigkeit der beobachteten Wirkung wären solche nur bei genauester Kenntnis der Dissociationsverhältnisse der vier Salze gestattet. Weiter versteht es sich von selbst, dass wenn wir zwei Versuche vergleichen, bei denen in einem die beiden Natrium-salze, im andern die beiden Kaliumsalze reagieren, die Geschwindigkeit in analoger Weise wie bei den früher angeführten Versuchen, in denen allein das Jodkalium durch Jodnatrium ersetzt war, bei den Natrium-salzen eine ganz bedeutend geringere ist.

Aus den im vorstehenden Kapitel mitgeteilten Versuchen geht hervor, dass die Reaktion hinsichtlich des Ferricyan-salzes erster Ordnung ist.

V. Gründe für die Beteiligung des undissociierten Ferricyan-kaliums und für die zweite Ordnung der Reaktion in bezug auf Jodkalium.

Das wesentliche Moment, welches durch die im folgenden mitgeteilten weitem Versuche für die Erklärung der Reaktion beigebracht wird, lässt sich dahin kennzeichnen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion sich annähernd verdoppelt, wenn der Gehalt an Kaliumionen in der Lösung durch Zusatz eines indifferenten Kaliumsalzes annähernd verdoppelt wird. Während die Geschwindigkeit derselben Reaktion auf

das 7- bis 8fache steigt, wenn der Gehalt an Kaliumionen und an Jodionen gleichzeitig durch Verdopplung des Jodkaliumgehalts verdoppelt wird. Dieser Sachverhalt besteht bei 0° wie bei 35°. Folgende Versuche dienen dafür zum Belege.

Tabelle 79.

Temperatur 34.7°.

$c_a = \frac{1}{40}$ -norm. $c_b = \frac{1}{2}$ -norm.

c	t	K_1	K_2
7-5289	3-82	0-0236	0-00300
6-8181	9-22	0-0205	0-00277
6-1073	16-00	0-0187	0-00265
5-3965	24-70	0-0171	0-00259
4-6857	35-75	0-0158	0-00257
3-9749	50-53	0-0144	0-00258
3-2641	71-67	0-0129	0-00258
			Mittel 0-00268

Tabelle 80.

$\frac{1}{2}$ -norm. Chlorkalium.

7-5289	1-67	0-0540	0-00686
6-8181	4-42	0-0427	0-00573
6-1073	7-83	0-0383	0-00541
5-3965	12-00	0-0353	0-00533
4-6857	17-32	0-0326	0-00532
3-9749	24-45	0-0298	0-00533
3-2641	34-92	0-0265	0-00530
			Mittel 0-00561

Tabelle 81.

$\frac{1}{2}$ -norm. Bromkalium.

7-5700	1-58	0-0536	0-00680
6-9003	3-92	0-0452	0-00601
6-2306	5-72	0-0416	0-00582
5-5609	10-13	0-0389	0-00577
4-8912	14-38	0-0363	0-00578
4-2215	19-95	0-0342	0-00578
3-5518	27-40	0-0307	0-00585
			Mittel 0-00597

Tabelle 82.

$\frac{1}{2}$ -norm. Kaliumnitrat.

7-5700	2-20	0-0385	0-00488
6-9003	5-17	0-0342	0-00455
6-2306	8-75	0-0319	0-00447
5-5609	13-12	0-0300	0-00446
4-8912	18-53	0-0281	0-00448
4-2215	25-47	0-0263	0-00454
			Mittel 0-00455 ¹⁾

¹⁾ Der im Vergleich mit der Wirkung der andern Kaliumsalze etwas niedrigere Wert hängt wohl mit der geringern Dissociation des Kaliumnitrats zusammen.

Tabelle 83.

c	t	K_1	K_2
7.5700	15.83	0.00535	0.000678
6.9003	37.67	0.00471	0.000625
6.2306	63.57	0.00440	0.000616
5.5609	96.50	0.00408	0.000606

Tabelle 84.

$c_a = 1/20$ -norm.	$c_b = 1/4$ -norm.	$1/4$ -norm. Chlorkalium.	
15.8097	7.05	0.00588	0.000365
15.1400	15.77	0.00537	0.000341
14.4703	25.40	0.00508	0.000329
13.8006	36.17	0.00490	0.000325
13.1309	47.63	0.00477	0.000325
12.4612	60.77	0.00460	0.000322
11.7915	75.12	0.00446	0.000321

Tabelle 85.

Temperatur 0°.

$c_a = 1/20$ -norm.	$c_b = 1/2$ -norm.	$1/2$ -norm. Bromkalium.	
15.8097	5.25	0.00788	0.000490
15.1400	11.38	0.00745	0.000472
14.4703	17.87	0.00728	0.000472
13.8006	24.83	0.00715	0.000474
13.1309	32.35	0.00702	0.000478
12.4612	40.53	0.00689	0.000483
11.7915	49.22	0.00680	0.000490

Mittel 0.000480

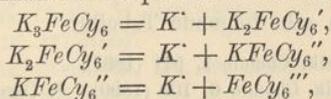
Tabelle 86.

$c_a = 1/20$ -norm.	$c_b = 1$ -norm.		
15.8097	1.23	0.0337	0.00209
15.1400	2.72	0.0312	0.00197
14.4703	4.52	0.0238	0.00186
13.8006	6.33	0.0280	0.00186
13.1309	8.40	0.0270	0.00184
12.4612	10.53	0.0266	0.00186
11.7915	12.87	0.0260	0.00187
11.1218	15.35	0.0256	0.00190
10.4521	18.15	0.0251	0.00193
9.7824	21.18	0.0246	0.00196
9.1127	24.42	0.0243	0.00201
8.4430	28.10	0.0238	0.00206
7.7733	32.20	0.0233	0.00211
7.1036	36.77	0.0229	0.00218
6.4339	41.97	0.0224	0.00226
5.7642	47.97	0.0221	0.00235

Mittel 0.00201

Aus den vorliegenden Messungen ergeben sich sehr verschiedene Schlüsse, je nach der Auffassung, die man über den gemessenen Vorgang hegt. Wollte man nämlich annehmen, dass nichts gemessen wird als die Geschwindigkeit, mit der ein momentan gebildetes Zwischenprodukt in Jod und Ferricyankalium zerfällt, so würden die Einflüsse der Kaliumionen und der Jodionen auf die elektrolytische Dissociation und auf die Masse des Zwischenprodukts in der Volumeneinheit der Lösung wirken. Es ergebe sich der Schluss, dass das Zwischenprodukt an seinem undissociierten Anteile den gemessenen Zerfall erleidet, und dass sein Gehalt in der Lösung durch die erste Potenz des Ferrisalzes und die zweite des Jodsalzes bedingt wird. Ersteres würde aus der früher nachgewiesenen ersten Ordnung hinsichtlich des Ferricyankaliums folgen; letzteres wäre abzuleiten aus den voranstehenden Versuchen dieses Kapitels. Diese Ableitung ist dieselbe, die wir — und zwar mit dem gleichen Resultat — auch zu machen haben, wenn wir den Mechanismus anders auffassen, und sei darum erst nach Erörterung dieser andern Möglichkeit vorgebracht.

Die Vorstellung, dass sich das Zwischenprodukt momentan bildet und dann langsam zerfällt, vermag ich nun in keiner Weise für wahrscheinlich zu halten. Mit dem Auftreten des Zwischenprodukts ist, wie früher erwähnt, stets Geruch und Verfärbung verbunden, während nichts davon beim ersten Zusammenbringen der Ausgangslösungen auftritt. Diese Veränderungen werden stets erst beobachtet, nachdem ein grösserer Bruchteil des stöchiometrisch möglichen Gesamtumsatzes erfolgt ist. Ich habe daraus die Überzeugung gewonnen, dass die Bildung des Zwischenprodukts ein langsamer Vorgang ist, und die gemessene Geschwindigkeit in erster Linie durch das Tempo bestimmt wird, in welchem die Ausgangsstoffe Ferricyankalium und Jodkalium zusammentreten. Ist doch sogar die Frage, ob die mehrfach berührten Veränderungen der Farbe und des Geruches überhaupt ein Zwischenprodukt oder ein Nebenprodukt kennzeichnen, nicht sicher auszumachen. Nehmen wir die Vorstellung zur Grundlage, dass Ferricyankalium und Jodkalium die Träger der Reaktion sind, deren Geschwindigkeit wir messen, so ist zunächst für die Verwertung unserer Daten über die Massenwirkung der Kaliumionen und der Jodionen die Betrachtung der Zustandseigenschaften des gelösten Ferricyankaliums wichtig. Als dreibasiches Salz spaltet sich Ferricyankalium entsprechend den folgenden Gleichungen:



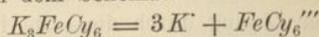
woraus man erhält:

$$c_{K_3FeCy_6} k_1 = c_K \cdot c_{K_2FeCy_6'}$$

$$c_{K_2FeCy_6'} k_2 = c_K \cdot c_{KFeCy_6''}$$

$$c_{KFeCy_6''} k_3 = c_K \cdot c_{FeCy_6'''}$$

Wir besitzen in der Literatur eine Reihe von Messungen über Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten von Ferricyankaliumlösungen. Wenn dieselben uns auch die Kenntnis verschaffen, bis zu welchem durchschnittlichen Gesamtbetrag wir uns das Salz gespalten denken können, falls nur Dissociation nach dem Schema:



stattfinde, so geben dieselben doch keinen Aufschluss darüber, in welcher Weise sich die tatsächliche Spaltung auf die oben angeführten drei Stufen verteilt, so dass damit eine numerische Auswertung der Grössen k_1 , k_2 und k_3 unmöglich bleibt. Als besondere Schwierigkeit kommt noch hinzu, dass das Ferricyankalium dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht folgt. Es läge nahe, infolgedessen auf eine der Formeln von Rudolphi oder van't Hoff zurückzugreifen, doch ist dabei zu bedenken, dass diese auch nur imstande sind, die vorhandenen Leitfähigkeitswerte miteinander zu verknüpfen, ohne über die tatsächlichen Konzentrationen oder die Art der in Lösung vorhandenen Spaltstücke Aufschluss zu geben.

Die Leitfähigkeit des Ferricyankaliums wurde zuerst von Walden¹⁾ im Konzentrationsgebiet $\frac{1}{32}$ - bis $\frac{1}{1024}$ -äquivalentnormal, d. h. $\frac{1}{3 \cdot 32}$ bis $\frac{1}{3 \cdot 1024}$ molekularnormal bei 25° bestimmt. Die äquivalente Leitfähigkeit steigt hierbei von 129.7 auf 163.2, die molekulare also von 389.1 auf 489.6. Kistjakowsky²⁾ misst die Leitfähigkeit bei 18° und bei 25°, bei Konzentrationen 0.003913- bis 0.00002013-äquivalentnormal, also von 0.001304 bis 0.00000671-molekularnormal. Bei 0° endlich gewinnt Jones³⁾ für die molekulare Leitfähigkeit μ_v bei den Verdünnungen v die folgenden Werte:

v	μ_v
2.5	146.1
3.33	149.2
5.00	154.3
10.00	162.8
20.00	172.4

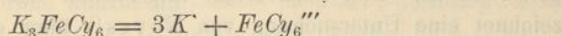
Gefrierpunkte finden wir bei Kistjakowsky und bei Jones. Die Resultate des erstern gibt folgende Tabelle:

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 541 (1887).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 100 (1890). ³⁾ Carnegie Papers, Washington.

Mole/Liter	Erniedrigung	i
0.06277	0.350	2.89
0.1259	0.647	2.72
0.2529	1.26	2.64
0.5021	2.235	2.44

Sowohl die Leitfähigkeiten als die Gefrierpunkte lassen erkennen, dass wir das Ferricyankalium zu den stark dissociierten Kaliumsalzen zu zählen haben. Dagegen ist eine Entscheidung nicht möglich, ob bei steigender Verdünnung zuerst die erste Dissociation eine nahezu vollständige wird und dann erst die zweite und dritte einsetzt, ob also k_1 gegenüber k_2 und k_3 sehr gross ist, oder ob beim Verdünnen mit Zunahme der ersten Dissociation auch die zweite und dritte gleichzeitig stark wachsen, so dass die komplexen Anionen K_2FeCy_6' und $KFeCy_6''$ überhaupt nur in sehr geringer Menge in Lösung vorhanden wären. Liegen die Verhältnisse derart, dann müssten k_2 und k_3 etwa gleich oder wahrscheinlich grösser als k_1 sein, und wir würden uns dem Falle nähern, in dem wir einer Betrachtung der Dissociation die einfache Gleichung:



zugrunde legen könnten.

Da uns die über das Ferricyankalium vorhandenen Daten in diesem Punkt im Stiche lassen, so bleibt uns nur die Möglichkeit, aus einem Vergleich mit andern Salzen gewisse Schlüsse zu ziehen. Wir hätten uns also mit der Frage zu beschäftigen, in welchem Verhältnis bei andern mehrstufig dissociierenden Stoffen die verschiedenen Dissociationsstufen zueinander stehen. Für eine Reihe von Säuren ist diese Frage weitgehend entschieden. So besitzt z. B. nach Ostwald bei der Oxalsäure die Konstante der ersten Dissociation den Wert $1 \cdot 10 \cdot 10^{-1}$; für diejenige der zweiten ermittelten Abegg und Schäfer¹⁾ $1 \cdot 10 \cdot 10^{-4}$, während Noyes²⁾ nach Beobachtungen von Trevor den noch kleinern Wert $1 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ findet. Auch bei einer Reihe anderer Säuren, wie Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Malonsäure, ist nach Noyes der Wert von k_2 klein gegenüber demjenigen von k_1 . Gleiches Resultat finden wir nach der Untersuchung von Knox³⁾ beim Schwefelwasserstoff und nach derjenigen von Smith⁴⁾ bei einer Reihe zweibasischer organischer Säuren. Endlich ist hier die von Luther⁵⁾ ausgeführte

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 293 (1906).

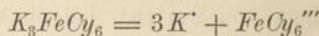
²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 459 (1893).

³⁾ Z. f. Elektroch. **12**, 477 (1906).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 144, 193 (1898).

⁵⁾ Z. f. Elektroch. **13**, 294 (1907).

Berechnung der zweiten Dissociationskonstante der Schwefelsäure anzuführen. Nun sind aber die Verhältnisse der mehrstufigen Abspaltung von Wasserstoffionen nicht direkt übertragbar auf die Dissociation von starken Ionen, wie z. B. NO_3' oder K' . Bei solchen starken Ionen sprechen alle Tatsachen dafür, dass die Konstante der zweiten Dissociation eine grössere ist als die der ersten, so dass die Lösungen solcher Salze bei mittlern Verdünnungen neben dem Undissociierten weit überwiegende Mengen mehrwertiger Ionen und nur kleine oder nicht nachweisbare Mengen der einwertigen Ionen besitzen, welche bei der Dissociation eines Salzes $M(NO_3)_2$ oder SK_2 durch die Abspaltung eines einzigen NO_3 — oder Kaliumions entstehen würden. Bei den zweibasischen Säuren dagegen, bei denen, wie oben ausgeführt, die zweite Dissociationskonstante sehr viel kleiner ist als die erste, findet im Gegensatz dazu ein Zurückgehen der Produkte der ersten Dissociation und ein Vorherrschen derjenigen der zweiten erst in Verdünnungen statt, bei denen die Menge des Undissociierten verschwindend gering geworden ist. Den Sachverhalt hinsichtlich der starken Ionen kennzeichnet eine Untersuchung von Noyes¹⁾ über das Kaliumsulfat und eine solche von Abegg und Spencer²⁾ über Thallinitrat. Die Ergebnisse von Noyes lassen sich dahin zusammenfassen, dass die Konzentration der KSO_4' -Ionen in einer Lösung, die 0.1-molekularnormal an Kaliumsulfat ist, die also noch beträchtliche Mengen an undissociiertem Kaliumsulfat enthält, nicht mehr als wenige Prozente der Gesamtkonzentration beträgt. Noyes bringt den Beweis dadurch, dass er die Überführungszahl des Kaliumsulfats zwischen den Konzentrationsgrenzen von 0.1 bis 0.02 Mol pro Liter bestimmt, wobei er findet, dass dieselbe sich nur um etwa 0.6% ändert. Ähnliche Versuche für das Ferricyankalium liegen nicht vor. Aber die Analogie zwischen Ferricyankalium und Kaliumsulfat erscheint nahe genug, um auch beim Ferricyankalium die Annahme zu rechtfertigen, dass die Konstanten der zweiten und dritten Dissociation derjenigen der ersten nahe liegen oder sie noch übertreffen. Wir behandeln danach das Ferricyankalium zunächst so, als ob es ausschliesslich im Sinne der Gleichung:



sich spaltete.

Legen wir nun weiter die Vorstellung zugrunde, dass es sich bei der gemessenen Geschwindigkeit unserer Reaktion um die Geschwindigkeit des

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 63 (1901).

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 379 (1903).

Zusammentretens der Ausgangsstoffe handelt, so sind vier Stoffpaare als wirkliche Teilnehmer der gemessenen Hauptreaktion prinzipiell möglich:

1. undissociiertes Jodkalium und undissociiertes Ferricyankalium,
2. undissociiertes Jodkalium und Ferricyanionen,
3. Jodionen und undissociiertes Ferricyankalium,
4. Jodionen und Ferricyanionen.

Dann scheidet zunächst Fall 4 aus, denn hierbei müsste ein Zusatz fremder Kaliumionen unter allen Umständen verzögern, während dieselben, wie die mitgeteilten Tabellen lehren, durchwegs beschleunigen. Es scheidet aber weiter auch der Fall 2 aus, weil die beobachtete Massenwirkung der Kaliumionen grösser ist, als dass sie allein auf die Zurückdrängung der Dissociation des Jodkaliums, bzw. auf die Vermehrung von dessen undissociiertem Anteil geschoben werden könnte. Wir zeigen dies am Beispiel der Parallelversuche 79 und 80. Die Konzentration an Jodkalium ist in beiden Fällen 0.5-normal, der Dissociationsgrad aus der Leitfähigkeit berechnet bei 18° 0.805, also die Konzentration an undissociiertem Jodkalium $\frac{1-\alpha}{v} = 0.0977$ -normal¹⁾. Eine

Beeinflussung des Dissociationsgrades durch die verhältnismässig geringe Menge der vom Ferri- und Ferrocyankalium abgespaltenen Kaliumionen lassen wir ausser Betracht. Für die Beeinflussung zweier Elektrolyte mit gemeinsamem Ion gelten auf Grund des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes die folgenden Formeln²⁾:

$$k_1 = \frac{\alpha_1 c_1 (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)}{(1 - \alpha_1) c_1} = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2), \quad (1)$$

$$k_2 = \frac{\alpha_2 c_2 (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)}{(1 - \alpha_2) c_2} = \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2). \quad (2)$$

k_1 und k_2 sind die Dissociationskonstanten und die Dissociationsgrade der beiden Elektrolyte in der Mischung und c_1 und c_2 ihre Konzentrationen. In unserm Falle soll sich die erste Gleichung auf Jodkalium, die zweite auf Chlorkalium beziehen. Wir suchen also α_1 . Da in Versuch 80 $c_1 = c_2$, so vereinfachen sich die beiden Gleichungen:

$$k_1 = \frac{\alpha_1 (\alpha_1 + \alpha_2) c}{1 - \alpha_1} = \frac{\alpha_1 (\alpha_1 + \alpha_2)}{(1 - \alpha_1) v}, \quad (1')$$

$$k_2 = \frac{\alpha_2 (\alpha_1 + \alpha_2) c}{1 - \alpha_2} = \frac{\alpha_2 (\alpha_1 + \alpha_2)}{(1 - \alpha_2) v}. \quad (2')$$

¹⁾ Der Übergang zu andern Temperaturen ergibt keine wesentlich verschiedenen Verhältnisse.

²⁾ Diese Berechnungen sind dem Buch von Abegg: „Die Theorie der elektrolytischen Dissociation“, entnommen.

(2') nach α_2 aufgelöst gibt:

$$\alpha_2 = \sqrt{k_2 v + \left(\frac{\alpha_1 + k_2 v}{2}\right)^2} - \frac{\alpha_1 + k_2 v}{2}. \quad (3)$$

Dies setzen wir in (1') ein:

$$k_1 = \frac{\alpha_1 \left[\alpha_1 + \sqrt{k_2 v + \left(\frac{\alpha_1 + k_2 v}{2}\right)^2} - \frac{\alpha_1 + k_2 v}{2} \right]}{(1 - \alpha_1) v}. \quad (4)$$

Die Auswertungen der Gleichungen, die gemäss den Abegg'schen Ausführungen entwickelt sind, lässt sich wieder nur so durchführen, dass wir für die Dissociationsgrade Werte wählen, die sich aus den Leitfähigkeiten ergeben, womit bedingt ist, dass wir die Unstimmigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes in Kauf nehmen müssen. Damit folgt auch, dass die einzusetzenden Werte nicht eindeutig bestimmt sind. Man kann das aus dem Verdünnungsgesetz sich ergebende k wählen, entweder für die Konzentration, die das Salz allein besitzt, oder für die Gesamtkonzentration an beiden Salzen. Vermutlich liegen die richtigen Werte dazwischen. Wir führen die Rechnung für die beiden Grenzfälle durch:

1. Die Gesamtkonzentration an Jodkalium + Chlorkalium ist in Versuch 80 1.0 normal. Bei solcher Konzentration sind die Dissociationsgrade $\alpha_{KCl} = \frac{98.27}{129.95} = 0.756$ und $\alpha_{KJ} = \frac{103.4}{132.0} = 0.783$. Damit berechnen sich $k_{1(KJ)}$ zu 2.83 und $k_{1(KCl)}$ zu 2.34. Diese Werte setzen wir in Gleichung 4 ein. Man gewinnt α_1 am schnellsten durch Probieren verschiedener Werte. So wird:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1.70 \text{ für } \alpha_1 = 0.70, \\ k_1 &= 2.26 \text{ „ } \alpha_1 = 0.75, \\ k_1 &= 2.55 \text{ „ } \alpha_1 = 0.77, \\ k_1 &= 2.72 \text{ „ } \alpha_1 = 0.78. \end{aligned}$$

α_1 ist also etwa 0.782 für das Jodkalium in der Mischung mit der äquivalenten Menge Chlorkalium. Dann ist die Konzentration des undissociierten Jodkaliums, d. h. $\frac{1 - \alpha}{v} = 0.109$. Dieselbe hätte sich danach durch den Chlorkaliumzusatz im Verhältnis von 0.0977:0.109 vergrössert.

2. Wir berechnen k_1 und k_2 , indem wir nun die Eigenkonzentrationen jedes Salzes berücksichtigen, es werden: $k_1 = 1.66$ und $k_2 = 1.45$. Gleichung (4) gibt hiermit:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 0.70 & k_1 &= 1.60, \\ \alpha_2 &= 0.71 & k_2 &= 1.69. \end{aligned}$$

Gleichung 4 ist danach erfüllt für α_1 etwa = 0.707. Dies liefert weiter für die Konzentration des undissociierten Jodkaliums in der Mischung den Wert $\frac{1-\alpha_1}{v} = 0.1465$; dieselbe hätte sich also durch das Chlorkalium von 0.977-norm. auf 0.1465-norm. erhöht.

Welche Rechnung wir gelten lassen, ein Schluss ist sicher, dass der äquivalente Chlorkaliumzusatz die Konzentration des undissociierten Chlorkaliums keineswegs zu verdoppeln imstande ist. Da aber in Versuch 80 die Geschwindigkeit sich gegenüber dem Versuch 79 verdoppelt hat, so können wir nur annehmen, dass neben dem Einfluss der Kaliumionen auf die Dissociation des Jodkaliums die Massenwirkung auf das Ferricyankalium eine Rolle spielt. Damit folgt aber, dass die Zurückdrängung der Konzentration der Ferricyanionen die Reaktion beschleunigt, und mithin müssen wir das undissociierte Ferricyankalium als Reaktionsteilnehmer ansprechen. Es bleiben also von den vier Möglichkeiten, die früher angegeben wurden, nur 1 und 3 übrig, indem neben 4 auch 2 ausscheidet. Hätten wir andere Beispiele neben den Versuchen 79 und 80 den vorhergehenden Betrachtungen zugrunde gelegt, so würden sich analoge Verhältnisse ergeben haben. Von den Ausführungen über die Zustandseigenschaften des Ferricyankaliums ist der Schluss offenbar insoweit abhängig, als in jedem Falle ein Rückgang seiner Dissociation als förderlich für die Geschwindigkeit des Umsatzes sich ergibt. Ob aber undissociiertes Ferricyankalium oder ein anderes unvollständiges Dissociationsprodukt (K_2FeCy_6' ; $KFeCy_6''$) in Reaktion tritt, folgt damit nicht, sondern kann nur ausgemacht werden mit Hilfe einer nähern Kenntnis dieser Dissociationsverhältnisse. Immerhin erscheint nach obigen Ausführungen die Vorstellung, dass es sich um undissociiertes K_3FeCy_6 handelt als die wahrscheinlichste.

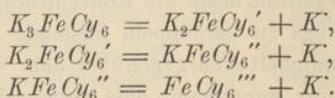
Wir haben uns jetzt noch mit der Reaktionsordnung des Jodkaliums zu beschäftigen. Die Ableitung von Donnan und Le Rossignol ist bereits erwähnt worden. Sie führte diese Autoren zu dem Ausdruck:

$$n = \frac{\log \frac{K_1}{K_2}}{\log \frac{c_1}{c_2}},$$

in welchen die Gesamtkonzentrationen an Jodkalium c_1 und c_2 noch mit dem betreffenden Dissociationsgrad multipliziert werden mussten

auf Grund ihrer Annahme, dass die Jodionen der tatsächlich reagierende Bestandteil seien. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass diese Ableitung nicht korrekt ist; die strengere Betrachtung führt zu folgendem abweichenden Resultat.

Wir bezeichnen im folgenden mit S die molekulare Gesamtkonzentration des Ferricyankaliums, mit U diejenige der undissociierten Moleküle K_3FeCy_6 und weiter A_1, A_2, A_3 und K die Konzentration der Ionen $K_2FeCy_6', KFeCy_6'', FeCy_6'''$ und K . Das Salz dissociiert nach folgenden Gleichungen:



Dies führt zu:

$$\begin{aligned} Uk_1 &= A_1K, \\ A_1k_2 &= A_2K, \\ A_2k_3 &= A_3K, \\ S &= U + A_1 + A_2 + A_3. \end{aligned}$$

Die drei ersten der obigen Gleichungen zeigen, dass solange K die Konzentration der Kaliumionen konstant bleibt, wie dies bei jedem unserer Versuche praktisch der Fall ist, dann auch die Verhältnisse $\frac{U}{A_1}, \frac{U}{A_2}, \frac{U}{A_3}$ konstant bleiben. Daraus folgt weiter, dass während des Ablaufs der Reaktion sowohl U wie A_1, A_2 und A_3 in jedem Augenblick S proportional sind. Wir können also, wie wir dies ja tatsächlich bei der Ausrechnung der Versuche getan haben, in die Geschwindigkeitsgleichung die Gesamtkonzentration an Ferricyankalium einsetzen und erhalten ein richtiges Bild des Reaktionsverlaufs, gleichgültig, ob nun die undissocierte Molekel oder eines der drei Anionen der tatsächlich an der Reaktion primär beteiligte Stoff ist. Sobald indes zwei Versuche, in denen die Konzentration der Kaliumionen eine verschiedene ist, miteinander verglichen werden sollen, muss eine Entscheidung getroffen werden, denn jetzt ist der Proportionalitätsfaktor zwischen S einerseits und U oder A_1, A_2 oder A_3 andererseits in jedem Versuch ein verschiedener. Diese verschiedene Massenbeeinflussung des Ferricyankaliums durch die Kaliumionen beim Übergang von einer Jodkaliumkonzentration auf eine andere, ist in der oben angeführten Ableitung für die Reaktionsordnungen, wie sie Donnan und Le Rossignol gegeben, nicht berücksichtigt. Wenn wir diesen Einfluss für den von uns wahrscheinlich gemachten Fall, dass das undissocierte Ferricyankalium reagiert, auswerten wollen, so müssen wir, sobald wir Versuche mit

verschiedenen Jodkaliumkonzentrationen vergleichen wollen, in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit das undissociierte Ferricyanalkalium als Funktion der Gesamtkonzentration und der vorhandenen Konzentration der Kaliumionen einführen. Aus unsern obigen Gleichungen (1) und (2) ergibt sich für das undissociierte der Ausdruck:

$$U = \frac{S}{\left(1 + \frac{k_1}{K} + \frac{k_1 k_2}{K^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{K^3}\right)}$$

Setzen wir dies in die strenggültige Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k c_{KJ}^n \cdot U$$

ein, so erhalten wir:

$$-\frac{dc}{dt} = k c_{KJ}^n \left[\frac{S}{\left(1 + \frac{k_1}{K} + \frac{k_1 k_2}{K^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{K^3}\right)} \right]$$

Der Vergleich zweier Versuche würde dann zu folgendem Ausdruck für die Reaktionsordnung des Jodkaliums führen:

$$= \frac{\log \bar{K}_1 \left(1 + \frac{k_1}{\bar{K}_1} + \frac{k_1 k_2}{\bar{K}_1^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{\bar{K}_1^3}\right) - \log \bar{K}_2 \left(1 + \frac{k_1}{\bar{K}_2} + \frac{k_1 k_2}{\bar{K}_2^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{\bar{K}_2^3}\right)}{\log c_{1(KJ)} - \log c_{2(KJ)}}$$

Die im Nenner vorkommenden beiden Jodkaliumkonzentrationen wären entweder mit α oder mit $(1 - \alpha)$ zu multiplizieren, je nachdem man undissociiertes Jodkalium oder Jodionen als Reaktionsteilnehmer betrachtet. Eine Prüfung des Versuchsmaterials an dieser Gleichung zur Bestimmung der Ordnung des Jodkaliums ist nicht ratsam, weil wir gemäss unsern frühern Betrachtungen nicht in der Lage sind, auch nur mit einiger Wahrscheinlichkeit richtige Werte für die drei Dissociationskonstanten des Ferricyanalkaliums einzusetzen.

Es blieb uns deshalb der einzige Ausweg auf experimentelle Weise die Massenbeeinflussung der Kaliumionen von der Wirkung, welche eine Veränderung der Jodkaliumkonzentration dadurch hervorbringt, dass damit die Konzentration des zweiten Reaktionsteilnehmers sich ändert zu trennen. Die früher mitgeteilten Versuche über die Beein-

¹⁾ Mit \bar{K}_1 und \bar{K}_2 sind hier die Mittelwerte der Konstanten erster Ordnung in zwei Versuchen bezeichnet, in denen die Konzentrationen der Kaliumionen K_1 und K_2 sind.

flussung der Reaktion durch Zusatz von Kaliumsalzen geben uns das notwendige Material zu dieser Feststellung. Wenn wir nämlich solche Versuche miteinander vergleichen, in denen die Jodkaliumkonzentration eine verschiedene ist, in denen aber dadurch, dass bei dem einen ein fremdes Kaliumsalz zugegen war, die Konzentration der Kaliumionen dieselbe war, so wird in diesen zwei Versuchen die Beeinflussung der Dissociation des Ferricyankaliums durch die Kaliumionen die gleiche und darum zu vernachlässigen sein. Für solche Versuche werden wir deshalb für die Jodordnung die von Donnan und Le Rossignol gegebene Formel:

$$n = \frac{\log \frac{K_1}{K_2}}{\log \frac{c_1}{c_2}}$$

benutzen können. Wie bereits oben erwähnt, multiplizieren Donnan und Le Rossignol c_1 und c_2 mit dem Dissociationsgrad des Jodkaliums für die beiden miteinander verglichenen Konzentrationen auf Grund ihrer Annahme, dass die Jodionen der reagierende Bestandteil sind. Würde das undissociierte Jodkalium reagieren, so müsste man mit 1 minus dem Dissociationsgrad multiplizieren. Wir konnten nicht entscheiden, ob die Jodionen oder das undissociierte Jodid Träger der Reaktion seien; allerdings erschien uns die erste Annahme als wahrscheinlicher. Indessen ist bei uns weder im einen, noch im andern Fall bei Anwendung der obigen Formel eine Multiplikation mit α , bzw. mit $1 - \alpha$ notwendig, da bei den Versuchen mit verschiedener Jodkaliumkonzentration, die wir miteinander vergleichen, infolge der Anwesenheit eines andern Kaliumsalzes bei je einem der Versuche die Dissociation des Jodkaliums, wie dies aus unsern frühern Berechnungen hervorging, in den beiden verglichenen Versuchen praktisch dieselbe ist.

Mit Hilfe der obigen Formel berechnet sich durch den Vergleich der Versuche 79 und 83, in denen die Konzentration der Kaliumionen annähernd die gleiche ist, die des Jodkaliums aber im ersten $\frac{1}{2}$ -norm., im zweiten $\frac{1}{4}$ -norm. beträgt, für die Jodkaliumordnung der Wert 2.10. In ähnlicher Weise erhalten wir aus den Versuchen 84 und 23 $n = 2.18$. Schliesslich liefern uns die beiden Versuche bei 0° (85 und 86) den Wert 2.00. Damit ist erwiesen, dass innerhalb des ganzen von uns untersuchten Temperaturgebietes das Jodkalium nach der zweiten Ordnung reagiert.