

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

C. Kinetische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen

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

Donnan und Le Rossignol erwähnen in ihrer Arbeit die Formel von Noyes und zeigen, dass deren Anwendung auf ihre Resultate für die Ordnung des Ferricyankaliums etwa den Wert 1.2 ergibt. Wie oben gezeigt, gelangt man zu der Formel von Noyes durch Integration des Ausdrucks $-\frac{dc}{dt} = Kc^m$, wobei man K als konstant und unabhängig von der Anfangskonzentration annimmt. Da nun Donnan und Le Rossignol auf Grund der Konstanz ihrer K_2 -Werte unbedingt an den Verlauf zweiter Ordnung glauben, ihre bezüglichen Konstanten K_2 aber die verlangte Unabhängigkeit von der Anfangskonzentration nicht besitzen, so halten sie sich zur Anwendung jener Methode in ihrem Falle nicht berechtigt. Indem wir im folgenden nachweisen, dass das van 't Hoff'sche Kriterium auf die erste Ordnung bei allen Temperaturen führt, während das Kriterium der Konstanz der zweiten Ordnung nur bei 34.7° befriedigt ist, beweisen wir, dass die Überlegenheit, welche das van 't Hoff'sche Kriterium im allgemeinen hat, auch im vorliegenden speziellen Falle, gilt und die daraus abgeleitete erste Ordnung hinsichtlich des Ferricyankaliumsalzes die richtige ist.

Eine Abhängigkeit der Konstanten K_1 von der Anfangskonzentration besteht nicht.

C. Kinetische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen.

Zunächst wurde eine Reihe von kinetischen Versuchen bei 25° angestellt, deren Resultate in den folgenden Tabellen 49—54 enthalten sind.

Tabelle 49.

Temperatur 25.0°.

$c_a = 1/20$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
15.0213	5.83	0.0159	0.00101
13.5631	13.26	0.0147	0.00098
12.1048	22.23	0.0139	0.00099
10.6467	33.18	0.0130	0.00100
9.1885	47.76	0.0122	0.00101
7.7303	67.26	0.0113	0.00102
			Mittel: 0.00100

Tabelle 50.

c	t	K_1	K_2
15.0213	5.95	0.0156	0.00099
13.5631	13.38	0.0146	0.00098
12.1048	22.40	0.0138	0.00098
10.6467	33.07	0.0132	0.00101
9.1885	47.74	0.0122	0.00101
7.7303	66.09	0.0115	0.00104
6.2721	91.42	0.0106	0.00108
			Mittel: 0.00101

Tabelle 51.

Temperatur 25.0°.

$c_a = 1/40$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
7.5106	6.58	0.0141	0.00179
6.7815	14.81	0.0132	0.00176
6.0524	24.89	0.0124	0.00176
5.3233	36.97	0.0118	0.00180
4.5942	51.95	0.0112	0.00185
3.8651	71.32	0.0106	0.00193
3.1360	97.99	0.0099	0.00202

Mittel: 0.00184

Tabelle 52.

$c_a = 1/40$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
7.5106	6.53	0.0142	0.00180
6.7815	14.76	0.0132	0.00177
6.0524	24.73	0.0125	0.00177
5.3233	36.71	0.0119	0.00181
4.5942	51.58	0.0113	0.00187
3.8651	70.83	0.0107	0.00194
3.1360	97.63	0.0099	0.00202

Mittel: 0.00185

Tabelle 53.

$c_a = 1/80$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
3.7564	6.60	0.0139	0.00356
3.3929	15.40	0.0126	0.00338
3.0294	25.90	0.0119	0.00337
2.6659	38.60	0.0113	0.00343
2.3024	54.73	0.0106	0.00350
1.9389	75.68	0.0100	0.00361
1.5754	104.28	0.0092	0.00377

Mittel: 0.00352

Tabelle 54.

$c_a = 1/80$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
3.7564	6.58	0.0140	0.00357
3.3929	15.43	0.0126	0.00338
3.0294	26.06	0.0118	0.00335
2.6659	38.83	0.0112	0.00341
2.3024	55.05	0.0106	0.00348
1.9389	76.22	0.0098	0.00358
1.5754	105.25	0.0091	0.00372

Mittel: 0.00350

Das Gesamtbild hat sich gegenüber demjenigen bei 34.7° etwas verschoben. Der Temperatureinfluss äussert sich darin, dass die Mittelwerte von K_2 bei dieser Erniedrigung um annähernd 10° auf etwa den 1.5. bis 1.6. Teil gesunken sind. Die Reihe der K_1 -Werte ist ebenfalls

ungefähr um den gleichen Betrag heruntergerückt, so dass die eigentümliche Abhängigkeit von K_2 von der Anfangskonzentration, die Unabhängigkeit dagegen bei K_1 bestehen bleibt. Dabei tritt aber bei K_2 das Minimum früher ein, und das nachherige Ansteigen wird entschieden stärker, die Konstanz also eine weniger gute. Dementsprechend rücken die Werte von K_1 mehr zusammen. Vergleichen wir z. B. die analogen Versuche 49 und 24. In den ersten sechs Reaktionsstufen ändert sich K_1 im ersten Falle bei 34.7° von 0.0259 auf 0.0172, d. h. rund um 34% des Anfangswertes, im zweiten Versuch dagegen bei 25° von 0.0156 auf 0.0115, also nur etwa um 26.4% des ersten Wertes. Es stellt sich hier die Frage, ob weitere Temperaturniedrigung eine weitere Verschiebung im gleichen Sinne zur Folge hat. Es folgen deshalb jetzt Versuche bei 15° .

Tabelle 55.

Temperatur 15.0° .

c	t	K_1	K_2
15.0213	10.08	0.00918	0.000584
13.5631	22.68	0.00859	0.000579
12.1048	37.68	0.00818	0.000582
10.6467	55.28	0.00789	0.000601
9.1885	77.18	0.00758	0.000624
7.7303	104.71	0.00746	0.000657
6.2721	141.26	0.00684	0.000697
			Mittel 0.000618

Tabelle 56.

$c_a = 1/40$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

7.5106	11.23	0.00817	0.00104
6.7815	25.26	0.00771	0.00103
6.0524	41.59	0.00742	0.00105
5.3233	60.72	0.00720	0.00109
4.5942	84.69	0.00690	0.00114
3.8651	113.57	0.00667	0.00121
3.1360	152.89	0.00632	0.00129
			Mittel 0.00112

Tabelle 57.

$c_a = 1/80$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

3.7564	11.93	0.00770	0.00198
3.3929	26.68	0.00728	0.00197
3.0294	43.91	0.00700	0.00201
2.6659	64.71	0.00673	0.00207
2.3024	90.04	0.00646	0.00216
1.9389	121.94	0.00618	0.00227
1.5754	164.36	0.00585	0.00247
			Mittel 0.00213

6*

In der Tat kommen die bei 25° erkannten Veränderungen hier bei 15° noch in weit stärkerer Masse zum Ausdruck. Die Werte von K_2 sind jetzt überhaupt nicht mehr als Konstante anzusprechen, während diejenigen von K_1 noch mehr zusammenrücken. Noch deutlicher werden die Veränderungen bei den folgenden Versuchen bei 6° und 0°. Bei 6° wurde in einem durch Wasserzufluss gekühlten Thermostaten gearbeitet, bei 0° stand das Reaktionsgefäß in einem mit fein verteiltem Eis gefüllten Behälter. Da manche der Versuche mehrere Tage in Anspruch nahmen, so musste dieser Behälter gegen Wärmeabgabe geschützt, und ausserdem das Eis öfters erneuert werden.

Tabelle 58.

Temperatur 6.0°.

$c_a = 1/20$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
15-0213	16-82	0-00550	0-000350
13-5631	37-09	0-00525	0-000354
12-1048	61-04	0-00504	0-000359
10-6467	89-27	0-00491	0-000372
9-1885	122-94	0-00474	0-000400
7-7303	164-36	0-00461	0-000418

Tabelle 59.

Temperatur 0°.

$c_a = 1/20$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

15-0412	24-33	0-00375	0-000238
13-6028	52-75	0-00364	0-000243
12-1644	85-62	0-00355	0-000251
10-7200	122-09	0-00352	0-000266
9-2876	163-92	0-00350	0-000286
7-8492	216-10	0-00343	0-000309
6-5108	283-37	0-00334	0-000336

Tabelle 60.

$c_a = 1/40$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

7-5206	25-80	0-00355	0-000450
6-8014	54-72	0-00350	0-000469
6-0822	87-97	0-00345	0-000489
5-3630	127-55	0-00336	0-000510
4-6438	173-72	0-00329	0-000541
3-9246	230-47	0-00322	0-000579
3-2054	300-55	0-00311	0-000634

Tabelle 61.

Temperatur 0°.

c	t	$c_a = 1/80$ -norm.	$c_b = 1/2$ -norm.	K_3
3-7613	27-83		K_1	
				K_3
3-4027	61-58	0-00327		0-000832
3-0441	99-33	0-00311		0-000831
2-6855	143-63	0-00304		0-000864
2-3269	195-76	0-00297		0-000903
1-9683	219-23	0-00290		0-000955
		0-00285		0-001210

Tabelle 62.

c	t	$c_a = 1/40$ -norm.	$c_b = 3/8$ -norm.	K_3
7-5206	62-50	0-00146		0-000186
6-8014	134-17	0-00143		0-000191
6-0822	217-42	0-00140		0-000198
5-3630	315-84	0-00136		0-000206
4-6438	429-76	0-00135		0-000219

Tabelle 63.

c	t	$c_a = 1/40$ -norm.	$c_b = 1/4$ -norm.	K_3
7-5206	195-58	0-000477		0-0000596
6-8014	419-58	0-000458		0-0000612
6-0822	684-16	0-000444		0-0000629
5-3630	993-24	0-000433		0-0000655
4-6438	1369-32	0-000419		0-0000686
3-9246	1839-74	0-000403		0-0000725

Diese Versuche bei 0° bringen den bisher erkannten Temperatureinfluss noch in erhöhtem Masse zur Geltung. Die Werte für K_2 steigen in allen Versuchen fast regelmässig an, das Minimum ist verschwunden; als Konstanten sind dieselben in keiner Weise mehr zu betrachten. Die Werte von K_1 fallen auch hier immer noch etwas, wenn auch bedeutend weniger als bei den höhern Temperaturen. Wegen des Gefrierens der Lösungen lässt sich die Temperaturerniedrigung nicht weiter treiben. Jedenfalls ist der Schluss berechtigt, dass der Reaktionsverlauf in bezug auf das Ferricyankalium, was das Kriterium der Konstanz betrifft, einem solchen erster Ordnung sehr nahe kommt, und dass dieser bei tiefen Temperaturen gut zu beobachtende Lauf bei höhern Temperaturen durch irgendwelche Störungen beeinflusst sein muss. Die Auffassung, dass die Reaktion zwar bei tiefern Temperaturen für das Ferricyankalium nach der ersten, bei höhern aber nach der zweiten Ordnung sich abspielt, ist kaum durchführbar; dabei bliebe einerseits die Abhängigkeit von der Anfangskonzentration ungeklärt, und andererseits wäre die Konstanz von K_2 ja nicht etwa in einem grössern Temperaturgebiete, sondern

gerade nur in der Nähe der einen zufällig von Donnan und Le Rosignol gewählten Temperatur von 35° zu beobachten. Während, wie wir gesehen haben, Temperaturerniedrigung die Werte von K_2 zum Steigen bringt, zeigen sie bei höherer Temperatur einen deutlich fallenden Gang. Ein Versuch bei 45° (Tabelle 64) lässt dies erkennen. Allerdings sind nun bei 45° und noch mehr bei höhern Temperaturen die Versuche schwer ausführbar, da das Auftreten der Jodfärbung immer mehr unscharf wird und oberhalb 60° vollständig ausbleibt. Jedenfalls wird hier die Jodstärkereaktion unempfindlich, dadurch kommt der rückläufige Vorgang in erhöhtem Masse zur Geltung und stört das Reaktionsbild.

Tabelle 64.

Temperatur 45.0°.

$$c_a = \frac{1}{40}\text{-norm.} \quad c_b = \frac{2}{5}\text{-norm.}$$

c	t	K_2
7.5206	5.88	0.00198
6.8014	13.92	0.00184
6.0822	24.07	0.00179

Wir finden also, dass das Kriterium der Konstanz für die Ordnung der Reaktion bezüglich des Ferricyankaliums bei tiefen Temperaturen mehr auf den Wert 1 als auf den Wert 2 führt. Benutzen wir aber aus den früher erläuterten Gründen die überlegene Formel von Noyes, so erhalten wir für das Ferricyankalium bei allen Temperaturen die erste Ordnung, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 65.

Temperatur	Nummern der Versuche	Anfangskonzentration		Umgesetzter Bruchteil der Anfangskonzentration	m
		c_{a_1}	c_{a_2}		
34.7°	23 und 25	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{40}$ -n.	$\frac{1}{3}$	1.20
34.7°	24 „ 26	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{40}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.15
34.7°	24 „ 29	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{80}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.11
25.0°	49 „ 51	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{40}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.09
25.0°	49 „ 54	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{80}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.10
15.0°	55 „ 57	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{80}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.12
0.0°	59 „ 60	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{40}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.09
0.0°	59 „ 61	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{80}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.12

Danach erscheint uns eine andere Auffassung als die der ersten Ordnung für das Ferricyankalium eine Berechtigung nicht mehr zu besitzen.

Analoge Versuche sind statt mit Jodkalium mit Jodnatrium ausgeführt worden und in den folgenden Tabellen enthalten.

Tabelle 66.

Temperatur 34.7°.

$c_a = 1/20$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
15-7412	2.72	0.0169	0.001046
15-0029	6.08	0.0154	0.000987
14-2646	10.12	0.0143	0.000925
13-5263	14.37	0.0137	0.000922
12-7880	18.92	0.0134	0.000926
12-0497	24.10	0.0130	0.000926
11-3114	30.02	0.0125	0.000924
10-5731	36.45	0.0122	0.000930
9-8348	42.98	0.0120	0.000954
9-0965	52.57	0.0113	0.000937
8-3582	62.50	0.0109	0.000944

Tabelle 67.

15-7412	2.70	0.0170	0.001054
15-0029	6.17	0.0152	0.000968
14-2646	10.10	0.0143	0.000927
13-5263	14.37	0.0137	0.000922
12-7880	19.08	0.0133	0.000918
12-0497	24.37	0.0128	0.000915
11-3114	30.28	0.0124	0.000916
10-5731	36.92	0.0120	0.000918
9-8348	44.53	0.0116	0.000921

Tabelle 68.

$c_a = 1/40$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

7-5015	7.58	0.0124	0.00158
6-7632	16.37	0.0121	0.00162
6-0249	28.52	0.0110	0.00156
5-2866	43.67	0.0102	0.00155
4-5483	62.87	0.0095	0.00157

Tabelle 69.

$c_a = 1/80$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

3-7496	5.48	0.0172	0.00437
3-3794	15.83	0.0125	0.00336
3-0092	28.75	0.0109	0.00312
2-6389	45.08	0.0099	0.00302
2-2687	66.25	0.0090	0.00299
1-8985	95.67	0.0081	0.00297

Tabelle 70.

Temperatur 34.7°.

$c_a = 1/80$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
3.7496	5.75	0.0164	0.00417
3.3794	16.22	0.0122	0.00328
3.0092	29.33	0.0107	0.00305
2.6389	45.58	0.0098	0.00299
2.2687	66.92	0.0089	0.00296
1.8985	96.08	0.0081	0.00296

Tabelle 71.

$c_a = 1/20$ -norm. $c_b = 3/8$ -norm.

c	t	K_1	K_2
15.2898	9.65	0.0078	0.000489
14.1001	22.68	0.0069	0.000452
12.9104	37.97	0.0064	0.000442
11.7207	56.17	0.0061	0.000439
10.5310	78.48	0.0057	0.000435

Tabelle 72.

Temperatur 34.7°.

$c_a = 1/40$ -norm. $c_b = 3/8$ -norm.

c	t	K_1	K_2
7.8695	10.33	0.0044	0.000553
7.4993	23.08	0.0041	0.000519
7.1291	37.13	0.0039	0.000509
6.7588	52.42	0.0038	0.000507
6.3886	69.83	0.0036	0.000504

Tabelle 73.

c	t	K_1	K_2
7.8695	10.30	0.0045	0.000554
7.4993	23.28	0.0040	0.000515
7.1291	37.25	0.0039	0.000508
6.7588	52.73	0.0038	0.000504
6.3886	69.92	0.0037	0.000503

Tabelle 74.

$c_a = 1/80$ -norm, $c_b = 3/8$ -norm.

c	t	K_1	K_2
3.7496	25.22	0.0037	0.000950
3.3794	59.33	0.0033	0.000895
3.0092	101.58	0.0031	0.000882
2.6389	154.33	0.0029	0.000882

Tabelle 75.
Temperatur 0°.

c	t	K_1	K_2
15-2689	67-12	0-00114	0-0000717
14-0583	142-42	0-00111	0-0000734
12-8477	221-97	0-00112	0-0000773
11-6371	315-03	0-00110	0-0000802
10-4265	421-92	0-00108	0-0000835
9-2159	543-42	0-00107	0-0000880
8-0053	688-47	0-00105	0-0000933
6-7947	866-33	0-00102	0-0001000
5-5841	1092-08	0-00099	0-0001084

Tabelle 76.

15-2689	68-17	0-00112	0-0000706
14-0583	148-03	0-00107	0-0000706
12-8477	235-08	0-00106	0-0000730
11-6371	332-33	0-00105	0-0000760

Tabelle 77.

Temperatur 34.7°.

Vergleich von JK und JNa.

c_a	t (1/2) mit KJ	t (1/2) mit NaJ
$1/_{30}$ -norm.	39-99	63-01
$1/_{40}$ "	44-02	76-92
$1/_{50}$ "	45-20	82-83

Tabelle 78.

Ordnung der Reaktion nach Noyes-van 't Hoff.

Temperatur	Nummern der Versuche	Anfangskonzentration		Umgesetzter Bruchteil der Anfangskonzentration	m
		c_{a1}	c_{a2}		
34.7°	66 und 68	$1/_{30}$ -n.	$1/_{40}$ -n.	$1/3$	1.26
34.7°	60 „ 69	$1/_{30}$ -n.	$1/_{80}$ -n.	$1/3$	1.15
34.7°	68 „ 69	$1/_{40}$ -n.	$1/_{80}$ -n.	$1/3$	1.03

Das allgemeine Bild, das uns die Versuche mit Jodnatrium geben, entspricht ganz dem bei den Versuchen mit Jodkalium gewonnenen. Auch hier bei hohen Temperaturen die bessere Konstanz von K_2 und Sinken von K_1 , auch hier der Einfluss der Temperaturerniedrigung, der K_2 steigen, K_1 bei 0° aber nahe konstant werden lässt.

Aber wenn wir aus den mit Jodnatrium angestellten Versuchen auf diese Weise hinsichtlich der Ordnung des Ferricyansalzes zu dem gleichen Schlusse geführt werden, wie früher, so tritt uns auf der andern Seite ein überraschendes Ergebnis insofern entgegen, als alle mit Jodnatrium ausgeführten Versuche wesentlich langsamer verlaufen. Diese Veränderung der Geschwindigkeit kann vielleicht auf eine veränderte Beschaffenheit des hypothetischen Zwischenprodukts zurück-

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 Ferri-cyanalsalzes 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 mit-geteilten weitem Versuche für die Erklärung der Reaktion beigebracht wird, lässt sich dahin kennzeichnen, dass die Geschwindigkeit der Reak-tion 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