

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

B. Die Bestimmung der Reaktionsordnung des Ferricyankaliums nach der Methode [...]

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

Tabelle 48.

Temperatur 34.7°.

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

c	t	K_1	K_2
7.2219	5.78	0.0228	0.00296
6.2041	14.52	0.0196	0.00274
5.1863	26.55	0.0174	0.00269
4.1685	43.97	0.0155	0.00270
3.1507	72.00	0.0133	0.00272

Mittel: 0.00276

Dieser letzte Versuch mit Kaliumthiosulfat ist direkt vergleichbar mit den frühern Versuchen 25, 26 und 27. Während dort die Mittelwerte für K_2 0.00275, 0.00279 und 0.00275 betragen, haben wir hier 0.00276.

Dass die während der Reaktion regelmässig ansteigende Menge des Tetrathionats, wie zu erwarten, keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausübt, zeigt ein weiterer Versuch, der hier nicht besonders mitgeteilt zu werden braucht. Bei demselben wurde von vornherein eine grössere Menge Tetrathionat zugesetzt; die Zeiten der Jodausscheidung waren innerhalb der Fehlergrenzen genau die gleichen wie bei den Versuchen ohne diesen Zusatz.

B. Die Bestimmung der Reaktionsordnung des Ferricyankaliums nach der Methode von Noyes-van 't Hoff.

Nach den Ausführungen des voranstehenden Abschnitts erscheint die Beurteilung der Reaktionsordnung auf Grund der Konstanz der für K_1 und K_2 berechneten Werte als unzulässig. Dieses Kriterium ist indessen glücklicherweise nicht das einzige und, wie besonders van 't Hoff betont hat, bei weitem nicht das beste. Weit überlegen ist eine andere Methode, bei der die Unterschiede zwischen den einzelnen Ordnungen vielmehr zur Geltung kommen, so dass eventuelle Störungen meist dagegen verschwinden. Diese sog. Methode bei veränderlichem Volumen beruht darauf, dass das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Anfangskonzentrationen, d. h. bei verschiedenen Volumina, also $\left(\frac{dc}{dt}\right)_v : \left(\frac{dc}{dt}\right)_v$, beim Verlauf erster Ordnung gleich ist dem umgekehrten Verhältnis der Volumina $\frac{V}{v}$, bei zweiter Ordnung gleich $\frac{V^2}{v^2}$, bei dritter Ordnung gleich $\frac{V^3}{v^3}$. Je mehr man jetzt V und v verschiedenen voneinander wählt, um so deutlicher prägt sich der Unterschied zwischen den einzelnen Ordnungen aus. Wir erhalten für die Ordnungs-

zahlen aus:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_v : \left(\frac{dc}{dt}\right)_v = V^m : v^m$$

den Ausdruck:

$$m = \frac{\log\left(\frac{dc}{dt}\right)_v - \log\left(\frac{dc}{dt}\right)_v}{\log c_v - \log c_v}$$

Die Gleichung ist in dieser Form schwer anwendbar, da sich die Differentiale $\frac{dc}{dt}$ nicht mit genügender Genauigkeit durch die experimentell bestimmbaren Differenzen $c_1 - c_2$ ersetzen lassen. Man kommt aber durch Integration der Formel¹⁾:

$$-\frac{dc}{dt} = Kc^m$$

und Einführung der Bedingungen zweier Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen zu dem Ausdruck:

$$n = 1 + \frac{\log \frac{t_1}{t_2}}{\log \frac{c_2}{c_1}}$$

in dem t_1 und t_2 die Zeiten bedeuten, in denen bei zwei Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen c_1 und c_2 die gleichen Bruchteile der letztern sich umgesetzt haben.

In der Tat kann van 't Hoff²⁾ eine Reihe von Beispielen anführen, in denen die Methode der Konstanz der K -Werte vollkommen versagt und zu falschen Schlüssen führt, während die letztgenannte die wahre Ordnung erkennen lässt. So fanden Noyes³⁾ und Scott die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd nach der letztern bimolekular, während die erstere einen trimolekularen Verlauf wahrscheinlich gemacht hatte. In gleicher Weise verhält sich die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff. Ferner ist hier die von Schwicker⁴⁾ untersuchte Zersetzung des Kaliumhypoiodids zu nennen. Auch hier erhielt Schwicker meist gute, allerdings von der Anfangskonzentration stark abhängige Konstanten dritter Ordnung, während später die Anwendung des zweiten Kriteriums den Verlauf nach der zweiten Ordnung unzweifelhaft feststellte.

¹⁾ Integration, von Noyes ausgeführt, siehe van 't Hoff, Chemische Dynamik. 1898.

²⁾ Chemische Dynamik. 1896.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 118 (1895).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 303 (1895).

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