

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

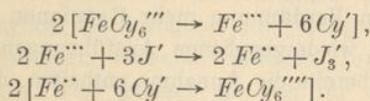
C. Die Erklärungsweise von Donnan und Le Rossignol und die ihr entgegenstehenden Gründe

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

C. Die Erklärungsweise von Donnan und Le Rossignol
und die ihr entgegenstehenden Gründe.

Donnan und Le Rossignol entnehmen ihren Versuchen, dass die Berechnung nach der zweiten Ordnung unter Voraussetzung irreversiblen Verlaufes Konstanten liefert, und dass diese Konstanten überraschenderweise von der Anfangskonzentration des Ferricyankaliums stark abhängen. Sie halten es durch die Konstanz der berechneten Werte für bewiesen, dass die Reaktion in bezug auf das Ferricyankalium von der zweiten Ordnung ist. Dass dabei die Konstanten mit Hilfe der gesamten Salzkonzentration berechnet wurden, ist ohne Belang, da bei der grossen Verdünnung in Gegenwart von Jodkalium die Ferricyanionen stets als proportional dieser Konzentration angenommen werden dürfen. Das Variieren von K_2 mit der Anfangskonzentration führt weiter zu dem Schluss, dass K_2 noch Funktion irgend einer Grösse sein muss, die ebenfalls in jedem Versuch konstant, aber gleichzeitig mit der Anfangskonzentration an Ferricyankalium variabel ist.

Diese Grösse finden Donnan und Le Rossignol in der Summe der Molekularkonzentration an Ferricyankalium und Ferrocyanalium, die während jeden Versuches konstant bleibt, da ja für jedes verschwindende Molekül des erstern ein Molekül des letztern entsteht. Diese Abhängigkeit von jener Summe kommt auf die folgende Weise zustande. Es wird angenommen, dass die Gesamtreaktion in drei Stufen verläuft:



Die erste und die letzte Reaktion spielen sich ungeheuer rasch ab, die zweite dagegen langsam, da ja die Konzentration der Ferriionen stets eine äusserst geringe ist. Diese zweite Reaktion ist also die tatsächlich kinetisch gemessene, und es ist nicht das Ferricyankalium oder die Ferricyanionen, sondern es sind die Ferriionen, welche mit dem Jod primär reagieren. Damit wird aber die Geschwindigkeitsgleichung, die durch das Experiment verifiziert werden muss, die folgende:

$$-\frac{dc_{Fe''}}{dt} = k' c_{Fe''}^2.$$

Diese Gleichung wird unter Heranziehung der Dissociationsgleichgewichte des Ferricyankaliums und des Ferrocyanaliums:

$$\begin{aligned} c_{Fe''} \cdot c_{Cy'}^6 &= k_1 c_{FeCy_6''''}, \\ c_{Fe''} \cdot c_{Cy'}^6 &= k_2 c_{FeCy_6''''}. \end{aligned}$$

auf die Form gebracht:

$$-\frac{dc_{\text{FeCy}_6^{4-}}}{dt} = K c_{\text{FeCy}_6^{4-}}^2, \text{ wo: } K = \frac{k' \cdot k_1^2}{c_{\text{Cy}^-}^6}.$$

Diese letzte Gleichung ist in der Tat durch die Konstanz der K_2 -Werte in den Versuchen befriedigt, wenn man mit Donnan und Le Rossignol die Hilfsannahme macht, dass k_1 und k_2 einander gleich sind, d. h. dass die Ferricyanionen und die Ferrocyanionen in gleicher Weise Cyanionen abspalten; denn dann und nur dann kann die im Nenner des Ausdruckes für K in der sechsten Potenz stehende Konzentration der Cyanionen während des Reaktionsablaufes konstant bleiben. Von Versuch zu Versuch aber muss K sich ändern, und zwar im umgekehrten Verhältnis zur sechsten Potenz der Cyanionen. Die Konzentration der Cyanionen ist aber bedingt durch die Summe der Molekularkonzentrationen an Ferricyankalium und Ferrocyanalkium; damit haben wir die oben vermutete Abhängigkeit zwischen dem numerischen Wert von K und dieser Summe. In der Tat stimmt auch die wirklich beobachtete mit der durch das oben bezeichnete Verhältnis bedingten Abhängigkeit zwischen K und der Anfangskonzentration an Ferricyankalium gut überein. Auch der Umstand, dass die Werte für K_2 streng genommen nicht genau konstant sind, sondern durch ein Minimum gehen, wird verständlich, indem die zuerst entstehenden und die zum Schlusse verschwindenden Mengen von Ferro-, bzw. Ferricyanionen wegen ihrer grossen Verdünnung mehr Cyanionen liefern.

In den zuletzt wiedergegebenen Ausführungen von Donnan und Le Rossignol ist bereits die Annahme enthalten, dass neben den zwei Ferriionen drei Jodionen in der Hauptreaktion beteiligt sind. Zu diesem Resultat gelangen dieselben durch den Vergleich zweier Versuche, in denen die Ausgangskonzentrationen an Ferricyankalium die gleichen, diejenigen an Jodkalium aber verschieden sind. In ihrer Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{dc_{\text{FeCy}_6^{4-}}}{dt} = K c_{\text{FeCy}_6^{4-}}^n, \text{ bedeutete } K = k c_{\text{J}^-}^n,$$

also liefern zwei Versuche mit verschiedener Konzentration der Jodionen:

$$K_1^1) = k c_{1\text{J}^-}^n \text{ und } K_2 = k c_{2\text{J}^-}^n$$

und damit wird:
$$n = \frac{\log K_1 / K_2}{\log c_{1\text{J}^-} / c_{2\text{J}^-}}.$$

¹⁾ K_1 bedeutet hier die Konstante zweiter Ordnung im ersten Versuch, ist also nicht zu verwechseln mit den in den Tabellen ebenfalls mit K_1 bezeichneten Konstanten erster Ordnung.

Auf diese Weise berechnen sich für n , wenn man für die Konzentrationen der Jodionen die mit dem aus den Leitfähigkeitswerten berechneten Dissociationsgrad multiplizierten Konzentrationen des Jodkaliums einsetzt, Zahlen, die sämtlich sehr nahe bei drei liegen. Diese Ableitung der dritten Ordnung hinsichtlich der Jodionen beruht aber auf einer Vernachlässigung, welche bei strenger Betrachtung nicht als zulässig erkannt werden kann. Die in der Formel für n stehenden Werte K_1 und K_2 sind berechnet unter Einsetzen der Gesamtkonzentration an Ferricyankalium. Die tatsächlich in der Geschwindigkeitsgleichung auftretenden Ferricyanionen sind mit Recht dieser Gesamtkonzentration proportional gesetzt. Für ein und denselben Versuch ist danach das Einsetzen der Salzkonzentration für diejenige der Ferricyanionen berechtigt. Vergleichen wir aber zwei Versuche mit verschiedenen Jodkaliumkonzentrationen miteinander, so wird die Massenwirkung der Kaliumionen aus dem verdünnten und aus dem konzentrierten Jodkalium auf das Ferricyankalium eine verschiedene sein, so dass damit der Proportionalitätsfaktor zwischen Ferricyansalz und Ferricyanionen in den beiden Versuchen ein verschiedener ist. Infolgedessen müsste in diesem Sinne K_1 und K_2 in dem Ausdruck für n noch eine Korrektur erfahren, die bei der Annahme einer Ionenreaktion in dem Sinne liegt, dass dadurch n einen höhern Wert erhielte, da das konzentrierte Jodkalium die Konzentration der Ferricyanionen mehr zurückdrängen muss als das verdünnte. Wie gross diese Korrektur ist, lässt sich nicht genau ausmachen, da bezüglich des Zustandes des Ferricyankaliums in Lösung eine Unsicherheit herrscht. Jedenfalls müssten Donnan und Le Rossignol danach einen Wert grösser als drei für die Jodordnung aus ihren Versuchen folgern, womit ihre Theorie auch in diesem Punkte als unhaltbar erscheint. Wir kommen auf diese gegenseitige Massenbeeinflussung später bei unsern weitem Versuchen noch zurück. Der Widerspruch in der Annahme von Donnan und Le Rossignol über die sekundäre Dissociation des Ferricyanions und des Ferrocyanions mit den elektrischen Messungen wurde bereits betont. Vom experimentellen Standpunkte wird die Vorstellung dadurch widerlegt, dass die Cyanionen nicht die nach ihr zu erwartende Reaktionshemmung üben. Denn die Zufuhr fremder Cyanionen sollte die Eisenionen zurückdrängen und den Vorgang verlangsamen. Die folgenden Beobachtungen lehren, dass dies nicht zutrifft. Um durch den Einfluss der Alkalität, die mit dem Zusatz von Cyankalium verbunden ist, nicht getäuscht zu werden, sind entsprechende Vergleichsversuche mit Zusatz von Ätzkali hinzugefügt. Bei den folgenden Versuchen in Tabelle 34 wurde in der

Ferricyankaliumlösung vor dem Zusammengiessen so viel festes Cyankalium aufgelöst, dass nach Zusatz von Jodkalium die Reaktionsmischung $\frac{1}{500}$ -norm. an Cyankalium wurde. Bei den Vergleichsversuchen mit Alkali in den Tabellen 35 und 36 fand, auch hier vor dem Zusammenmischen, ein Zutropfen einer geringen Menge konzentrierter Kalilauge statt. Die Versuchsmischung war dadurch in Versuch 34 $\frac{1}{500}$ - in 35 $\frac{1}{250}$ -norm. an Alkali.

Tabelle 34.

Temperatur 34.7°.

$c_a = \frac{1}{40}$ -norm. $c_b = \frac{1}{2}$ -norm.
 $\frac{1}{500}$ -norm. an Cyankalium.

c	t	K ₁	K ₂
7.5700	2.13	0.0398	0.00504
6.9003	4.97	0.0357	0.00474
6.2306	9.23	0.0302	0.00424
5.5609	15.55	0.0251	0.00373
4.8912	24.77	0.0211	0.00335
4.2215	38.60	0.0173	0.00299

Tabelle 35.

$\frac{1}{500}$ -norm. an Ätzkali.

c	t	K ₁	K ₂
7.5700	4.77	0.0178	0.00225
6.9003	10.23	0.0173	0.00230
6.2306	16.80	0.0167	0.00233
5.5609	24.75	0.0159	0.00236
4.8912	34.83	0.0150	0.00238
4.2215	48.42	0.0138	0.00239

Tabelle 36.

$\frac{1}{250}$ -norm. an Ätzkali.

c	t	K ₁	K ₂
7.5700	5.78	0.0147	0.00186
6.9003	12.62	0.0140	0.00187
6.2306	20.17	0.0139	0.00194
5.5609	29.67	0.0133	0.00197
4.8912	41.70	0.0125	0.00200
4.2215	57.78	0.0116	0.00200

Die letzten drei Versuche sind vergleichbar mit den früher gegebenen ohne besondere Zusätze, aber mit gleichen Ausgangskonzentrationen ausgeführten Versuchen 25, 26 und 27. Wir sehen, dass die Cyanionen nicht, wie nach der Erklärungsweise von Donnan und Le Rossignol zu erwarten, einen verzögernden, sondern entschieden einen beschleunigenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Die mit dem Cyankaliumzusatz verbundene Alkalität kann für diese Beschleunigung nicht verantwortlich gemacht werden, da sich in den beiden obigen Versuchen in alkalischer Lösung im Gegensatz zu

der Cyanwirkung eine mit der Menge des Alkalis wachsende Verzögerung bemerkbar macht. Zusatz von Säure hingegen beschleunigt die Reaktion sehr stark.

Ebenso unvereinbar mit der Annahme von Donnan und Le Rossignol, nach der Ferriionen wirksam sind, ist das Verhalten der Reaktion gegenüber einem Zusatz von Fluorkalium. Dasselbe bildet einen sehr schwach gespaltenen Komplex mit Ferriionen und müsste deshalb, indem es deren Zahl herabsetzt, die Reaktion verzögern. Statt dessen ruft aber das Fluorkalium eine starke Beschleunigung hervor. Dieselbe ist gleich derjenigen, welche alle andern Kaliumsalze unter gleichen Umständen bewirken, und auf die wir später näher eingehen. Der Versuch ist hier in Tabelle 37 angeführt und sein Vergleich mit der Wirkung anderer Kaliumsalze vorbehalten.

Tabelle 37.

Temperatur 34.7°.

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

$1/2$ -norm. an Fluorkalium.

c	t	K_1	K_2
7.5700	1.90	0.0446	0.00565
6.9003	4.42	0.0401	0.00533
6.2306	7.33	0.0381	0.00534
5.5609	10.92	0.0349	0.00533
4.8912	15.52	0.0336	0.00536
4.2215	21.33	0.0313	0.00542
3.5518	29.50	0.0286	0.00543

Mittel: 0.00557

Nehmen wir noch hinzu, dass, wie Versuche bei andern Temperaturen lehren, das Kriterium der Konstanz für die zweite Ordnung des Ferricyankaliums nur bei der Temperatur von 34.7° erfüllt ist, während andere Ordnungskriterien bei allen Temperaturen die erste Ordnung hinsichtlich des Ferricyankaliums ergeben, und dass das Studium der Massenwirkung weiterhin durchweg auf die zweite Ordnung hinsichtlich des Jodkaliums weist, so ergibt sich insgesamt das Resultat, dass die Erklärungsweise von Donnan und Le Rossignol nicht haltbar ist.

IV. Begründung der ersten Ordnung für das Ferricyankalium.

A. Prüfung der Methode und Einfluss der Reversibilität.

Es seien zunächst die Versuche mitgeteilt, welche der Prüfung der Frage gewidmet waren, ob der Reaktionsverlauf abhängig ist von der Konzentration des Thiosulfats in der Lösung. Zu diesem Zwecke