

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

B. Nachprüfung der Ergebnisse von Donnan und Le Rossignol

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

steigt. Weiterhin hängt aber die Gefahr einer Gegenreaktion nicht allein von der Konzentration des in jedem Augenblick vorhandenen Jods, sondern auch noch von der Konzentration des Ferrocyankaliums ab. Da auch diese während des ganzen Reaktionsablaufes regelmässig ansteigt, so wird auch hierdurch noch die Möglichkeit, dass die Gegenreaktion sich bemerkbar macht, stetig ansteigen. Nähere experimentelle Prüfung hat ergeben, dass das reversible Endstück der einzelnen Reaktionsphasen einen verhältnismässig geringen Einfluss übt, so dass der Anwendung der Methode von Harcourt und Esson grössere Bedenken nicht im Wege stehen.

B. Nachprüfung der Ergebnisse von Donnan und Le Rossignol.

Donnan und Le Rossignol sind so vorgegangen, dass sie Ferricyanalkaliumlösung und Jodkaliumlösung mischten, Stärke und Thiosulfatlösung zusetzten, den Moment des Blauwerdens abwarteten, darauf einen neuen Thiosulfatzusatz gaben und so fortfuhren, bis etwa $\frac{7}{10}$ des Ferricyanalkaliums umgesetzt waren. Bei der Nachprüfung ihrer Ergebnisse, wie auch bei weitem Versuchen unter abgeänderten Bedingungen wurde prinzipiell gleichartig verfahren. Durch die Versuchweise ist bedingt, dass die Jodkaliumkonzentration praktisch konstant bleibt. Kinetisch ergibt also ein einzelner Versuch nur die Art der Beteiligung des Ferricyanalkaliums an der Reaktion, während erst der Vergleich zweier Versuche mit verschiedener Konzentration an Jodkalium den Einfluss des letztern erkennen lässt.

Die Versuche wurden ausgeführt in einem mit zwei an gegenüberliegenden Seiten befindlichen Glasscheiben versehenen Thermostaten. Das Versuchsgefäss, ein kleiner Rundkolben, hing zwischen diesen Glasscheiben, so dass man das Auftreten der Jodfärbung gut beobachten konnte. Indes musste jede unnötige Belichtung der Reaktionsmischung sorgfältig vermieden werden, da sich gezeigt hatte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei starker Bestrahlung z. B. durch Sonnenlicht oder Quecksilberlicht etwa anderthalb bis zweimal so gross als im zerstreuten Tageslicht war. Auch mussten die zur Verwendung kommenden stark konzentrierten Lösungen von Jodkalium, falls sie nicht von Luft befreit waren, zur Vermeidung von Jodausscheidung sorgfältig vor Licht geschützt werden. Die Jodkaliumlösung, sowie die Ferricyanalkaliumlösung wurden in besonderem Kolben im Thermostaten vorgewärmt. Mit einer Pipette wurden 50 ccm der erstern in das Reaktionsgefäss gebracht und mit wenigen Tropfen Stärkelösung und einer bestimmten Portion Natriumthiosulfatlösung versetzt. Würde man jetzt die Ferricyanalkaliumlösung

ebenfalls aus einer Pipette zufließen lassen, so fände der Beginn der Reaktion mit einer allmählich steigenden Konzentration an Ferricyankalium statt, da das Ausfließen der Pipette einige Zeit in Anspruch nimmt;

hierdurch könnten wenigstens bei den schnell verlaufenden Reaktionen mit hohen Anfangskonzentrationen bedeutende Fehler entstehen. Wir verfahren deshalb in folgender Weise. An einer 50 ccm Pipette wurde oberhalb der gewöhnlichen eine zweite Marke angebracht; die Lage derselben war dadurch bestimmt, dass, wenn man die Pipette bis zu ihr füllte in einen kleinen Kolben auslaufen liess und diesen momentan in das Reaktionsgefäß übergoss, die ausgegossene Menge genau 50 ccm betrug. Der Unterschied zwischen den beiden Marken entsprach demnach der an den Wänden des Kolbens zurückbleibenden Flüssigkeitsmenge. Eine Reihe von Vorversuchen ergab, dass bei einiger Übung der hierbei mögliche Fehler höchstens 0.1% betrug. Dabei war der Vorteil erreicht, dass wir den Moment des Eingießens als den Anfangspunkt der Reaktion betrachten konnten. Die während der Reaktion einzubringende Thiosulfatlösung muss sehr konzentriert sein, damit sie das Gesamtvolumen der Reaktionsmischung praktisch nicht ändert. Wie auch Donnan und Le Rossignol bediente ich mich zum Einbringen des Thiosulfats einer ganz kleinen Pipette von 0.2 bis 0.3 ccm Inhalt. Nebenstehende Figur zeigt dieselbe.

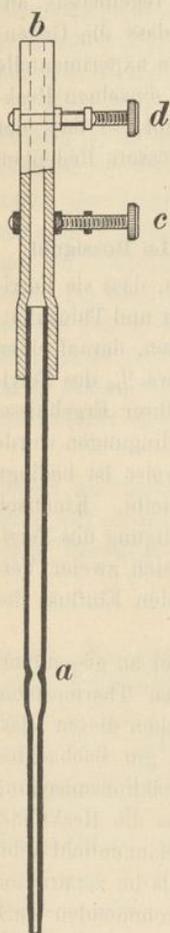


Fig. 2.

a ist eine als Marke dienende Verengung, *b* ein Stück Druckschlauch mit zwei Schraubhähnen *c* und *d*; während *c* halbgeschlossen war, wurde die Pipette durch Aufsaugen bis möglichst nahe oberhalb *a* gefüllt und *d* geschlossen. Die genaue Einstellung auf *a* erfolgte durch geringes Zudrehen von *c*. Nachdem die Pipettenspitze ausserhalb abgetrocknet war, wurde *c* weiter aufgedreht, so dass das ganze Thiosulfat sich in der Pipette etwas nach oben zog, womit das Abfallen eines Tropfens an der Spitze vermieden wurde. Die auf diese Weise gefüllte Pipette wurde direkt über dem Reaktionsgefäß festgeklemmt. Durch Öffnen des Hahns *d* liess man im Moment einer beginnenden Jodausscheidung das Thiosulfat in das Reaktionsgemisch tropfen, um die Jodausscheidung sofort zu hemmen. Um das noch in der Pipette zu-

rückgebliebene Thiosulfat auch noch in das Reaktionsgemisch zu bringen, wurde durch mehrmaliges Aufsaugen die Pipette mit der Reaktionsflüssigkeit ausgespült. Das Volumen dieser kleinen Pipette brauchte nicht bekannt zu sein, sondern wir bestimmten in Vorversuchen titrimetrisch diejenige Menge des Thiosulfats, welche bei der beschriebenen Art des Füllens und Auswaschens jedesmal der Pipette entnommen wurde. Die Konzentration der Thiosulfatlösung wurde bei den einzelnen Versuchen so bemessen, dass der Inhalt einer Pipette ungefähr dem zehnten Teil des angewandten Ferricyankaliums entsprach. Die Zeitpunkte der Jodausscheidung wurden an einer Sekundenuhr abgelesen, die wir im Moment des Eingießens der Ferricyankaliumlösung in Gang setzten.

Wir beginnen mit einer Nachprüfung der von Donnan und Le Rossignol bei 34.7° angestellten Versuche. Die folgenden Tabellen 23 bis 33 enthalten unsere Resultate. In diesen Tabellen bedeuten c_a und c_b die Anfangskonzentrationen des Ferricyankaliums und des Jodkaliums in der Reaktionsmischung. Die Konzentration der Ausgangslösungen vor dem Zusammengießen war also die doppelte. c ist die Konzentration des Ferricyankaliums am Ende der einzelnen Perioden¹⁾, t die vom Augenblick des Zusammengießens gerechnete Zeit in Minuten. K_1 und K_2 sind diejenigen Werte von K , welche man erhält, wenn man die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k c_{K_3FeCy_6}^m c_{KJ}^n,$$

in der $c_{K_3FeCy_6}$ und c_{KJ} die Gesamtkonzentrationen der beiden Ausgangsstoffe bedeuten sollen, im Hinblick darauf, dass die Gesamtkonzentration an Jodkalium während eines jeden Versuches konstant bleibt, auf die Form bringt:

$$\frac{dx}{dt} = K c_{K_3FeCy_6}^m,$$

und nun einmal für $m = 1$ und dann für $m = 2$ integriert. Danach bedeutet:

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_a}{c}, \quad K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_a} \right).$$

Die in der einen Tabelle mit K_2' bezeichneten Werte von K_2 sind erhalten, indem bei ihrer Berechnung nicht auf den Anfangswert, sondern immer auf den unmittelbar vorhergehenden Wert zurückgegriffen wurde.

¹⁾ Ausgedrückt in Grammen pro Liter.

Tabelle 23.

Temperatur 34.7°.

$c_a = 1/20$ -norm. (16.4795 g in 1 Liter). $c_b = 1/2$ -norm. (83.06 g in 1 Liter).

c	t	K_1	K_2
15.0213	3.60	0.0257	0.00164
13.5631	8.30	0.0235	0.00157
12.1049	14.32	0.0215	0.00153
10.6467	21.74	0.0201	0.00153
9.1885	31.34	0.0186	0.00154
7.7303	44.17	0.0171	0.00155
6.2721	62.66	0.0154	0.00158

Mittel 0.00156

Tabelle 24.

c	t	K_1	K_2	K_2 nach Donnan und Le Rossignol
15.0213	3.58	0.0259	0.00165	0.00169
13.5631	8.36	0.0233	0.00156	0.00154
12.1049	14.34	0.0215	0.00153	0.00153
10.6467	21.72	0.0201	0.00153	0.00152
9.1885	31.27	0.0187	0.00154	0.00151
7.7303	44.12	0.0172	0.00156	0.00150
6.2721	62.75	0.0154	0.00157	—

Mittel 0.00156

0.00155

Tabelle 25.

$c_a = 1/40$ -norm. (8.2397 g in 1 Liter). $c_b = 1/2$ -norm. (83.06 g in 1 Liter).

c	t	K_1	K_2	K_2'
7.5106	4.02	0.02304	0.00293	0.00293
6.7815	9.68	0.02012	0.00270	0.00253
6.0524	16.53	0.01866	0.00265	0.00259
5.3233	24.56	0.01779	0.00271	0.00282
4.5942	35.58	0.01643	0.00271	0.00270
3.8651	50.18	0.01509	0.00274	0.00281
3.1360	71.01	0.01360	0.00278	0.00289

Mittel 0.00275

Tabelle 26.

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

c	t	K_1	K_2	K_2 nach Donnan und Le Rossignol
7.5106	4.03	0.0230	0.00292	0.00282
6.7815	9.40	0.0207	0.00278	0.00271
6.0524	16.03	0.0192	0.00274	0.00268
5.3233	24.45	0.0181	0.00272	0.00270
4.5942	34.85	0.0168	0.00276	0.00272
3.8651	48.95	0.0155	0.00281	0.00275

Mittel 0.00279

0.00273

Tabelle 27.

Temperatur 34.7°.

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

c	t	K_1	K_3
7.5106	4.00	0.0232	0.00295
6.7815	9.47	0.0203	0.00276
6.0524	16.25	0.0187	0.00270
5.3233	24.72	0.0177	0.00269
4.5942	35.69	0.0164	0.00270
3.8651	50.61	0.0150	0.00271
3.1360	72.94	0.0132	0.00271

Mittel 0.00275

Tabelle 28.

Temperatur 34.7°.

$c_a = 1/80$ -norm. (4.1199 g in 1 Liter). $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_3
3.7564	3.62	0.0255	0.00649
3.3929	9.09	0.0214	0.00572
3.0294	15.76	0.0195	0.00554
2.6659	24.18	0.0180	0.00548
2.3024	35.35	0.0165	0.00542
1.9389	50.27	0.0150	0.00543
1.5754	72.52	0.0133	0.00541

Mittel 0.00564

Tabelle 29.

Temperatur 34.7°.

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

c	t	K_1	K_3
3.7564	3.70	0.0249	0.00635
3.3929	9.28	0.0209	0.00560
3.0294	16.23	0.0189	0.00538
2.6659	25.03	0.0174	0.00529
2.3024	36.36	0.0160	0.00527
1.9389	51.11	0.0147	0.00534
1.5754	72.40	0.0133	0.00541

Mittel 0.00552

Tabelle 30.

Temperatur 34.7°.

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

c	t	K_1	K_2	K_2 nach <i>Donnan</i> und <i>Le Rossignol</i>
3.7564	3.82	0.0242	0.00615	0.00477
3.3929	9.37	0.0207	0.00655	0.00465
3.0294	16.34	0.0188	0.00535	0.00465
2.6659	25.22	0.0173	0.00525	0.00467
2.3024	36.60	0.0159	0.00524	0.00474
1.9389	52.10	0.0145	0.00524	0.00481
1.5754	74.76	0.0129	0.00524	—

Mittel 0.00543 0.00472

Tabelle 31.

Temperatur 34.7°.

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

<i>c</i>	<i>t</i>	K_1	K_2	K_2 nach <i>Donnan</i> und <i>Le Rossignol</i>
15-2902	6.4	0.01170	0.000734	0.000750
14-1009	14.45	0.01080	0.000708	0.000705
12-9116	23.87	0.01023	0.000702	0.000652
11.7223	35.45	0.00960	0.000695	0.000652
10-5330	49.20	0.00910	0.000696	—
9-3437	67.90	0.00834	0.000682	—
8-1544	89.50	0.00785	0.000693	—
			Mittel 0.000701	0.000689

Tabelle 32.

Temperatur 34.7°.

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

<i>c</i>	<i>t</i>	K_1	K_2
15-2902	6.57	0.01140	0.000719
14-1009	14.62	0.01066	0.000702
12-9116	23.98	0.01018	0.000700
11.7223	35.28	0.00965	0.000682
10-5330	49.38	0.00907	0.000694
9-3437	66.52	0.00852	0.000697
			Mittel 0.000699

Tabelle 33.

Temperatur 34.7°.

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

<i>c</i>	<i>t</i>	K_1	K_2
15-2902	6.30	0.01188	0.000749
14-1009	14.25	0.01094	0.000719
12-9116	23.83	0.01025	0.000704
11.7233	35.35	0.00963	0.000697
10-5330	49.35	0.00907	0.000694
9-3437	66.58	0.00852	0.000696
			Mittel 0.000710

Die meisten der in den Tabellen 23 bis 33 gegebenen Versuche stimmen mit denjenigen von *Donnan* und *Le Rossignol* gut überein. So ist z. B. nach den Tabellen 25, 26 und 27 das Mittel der Werte von K_2 bei uns 0.00275, 0.00279 und 0.00275, während *Donnan* und *Le Rossignol* 0.00273 finden; in andern Fällen sind die Abweichungen etwas grösser. Aber nicht nur die Mittelwerte decken sich, sondern auch die Art der Abweichungen, also der Gang der Konstanten ist genau derselbe. Es ist also damit eine vollkommene Bestätigung des gesamten experimentellen Befundes von *Donnan* und *Le Rossignol* gegeben.