

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

A. Das Gleichgewicht der Reaktion und die Möglichkeit, dieselbe durch die Methode [...]

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

gleich sind, das Verhältnis der durch sekundäre Dissociation der Anionen $FeCy_6'''$ und $FeCy_6''''$ im Gleichgewicht möglichen Eisenionen-gehalte:

$$\frac{Fe'''}{Fe''} = 6.38 \cdot 10^{-6}.$$

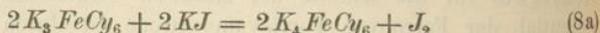
Donnan und Le Rossignol setzen bei ihren Betrachtungen, auf die wir später eingehend zurückkommen, die Beträge der sekundären Dissociation des Ferrocyanions und des Ferricyanions, welche nach dieser Rechnung im Verhältnis 1:157 000 stehen, einander gleich. Die grosse Verschiedenheit dieser beiden sekundären Dissociationen, die wir hier aus elektrischen Messungen berechnet haben, lässt sich mit ihrer Theorie der Reaktion nicht in Einklang bringen.

Aus den in diesem Kapitel mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, dass die Umwandlung des Ferricyans in das Ferrocyan und umgekehrt kein Momentanvorgang ist, dass dieser Vorgang durch Platin beschleunigt wird, und dass diese Beschleunigung ihre Quelle in einer Oxydation und Reduktion des Platins hat. Aus diesen experimentellen Ergebnissen ist zu schliessen, dass Ferrocyan und Ferricyan konstitutiv verschiedene Gruppen sind.

III. Die Beobachtungen und Vorstellungen von Donnan und Le Rossignol über die Kinetik des Umsatzes zwischen Ferricyankalium und Jodkalium.

A. Das Gleichgewicht der Reaktion und die Möglichkeit, dieselbe durch die Methode von Hartcourt und Esson praktisch irreversibel zu gestalten.

Es steht fest, dass unsere durch die stöchiometrische Gleichung



dargestellte Reaktion umkehrbar verläuft. Der Vorgang von rechts nach links, also die Oxydation des Ferrocyanalkaliums, ist seit langem bekannt. Dass indes diese Reaktion nicht vollständig bis zum Verbrauch der Ausgangsstoffe abläuft, und dass auch der umgekehrte Vorgang stattfinden kann, wurde zuerst von Mohr¹⁾ erkannt. Er betont auch schon den Einfluss, den Temperatur und Konzentration auf die Richtung der Umsetzung jener vier Stoffe ausüben. Die genaue Lage des Gleichgewichts ergibt sich, indem wir die Ferrocyan-Ferricyanelektrode mit einer Jod-elektrode zu einer Kette von der E. K. Null kombiniert denken.

¹⁾ Lieb. Ann. 105, 53 (1858).

Für die Kraft der in Betracht kommenden Kette gilt nach bekannten Grundsätzen¹⁾:

$$E = \left(e_{c \frac{K_4}{K_3}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_4^2}{K_3^2} \right) - \left(e_{c \frac{J^2}{J_2}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{J^2}{J_2} \right),$$

wobei mit K_3 , K_4 , J' und J_2 die molekularen Konzentrationen der Ferricyanionen, der Ferrocyanionen, der Jodionen und des Jods bezeichnet sind. Die Klammerausdrücke stellen die Kräfte der Ferricyan-Ferrocyan-elektrode und der Jod-Jodionenelektrode in Abhängigkeit von den Konzentrationen dar. Für den Fall des Gleichgewichts ist $E = 0$ und die numerische Auswertung gibt für die Temperatur von 25°:

$$\frac{e_{c \frac{J^2}{J_2}} (25^\circ) - e_{c \frac{K_4}{K_3}} (25^\circ)}{0.02915} = \log \frac{K_3^2 \cdot J^2}{K_4^2 \cdot J_2}.$$

Wir setzen für das elektrolytische Potential der Jodelektrode nach Maitland²⁾ + 0.3415 Volt und für dasjenige der Ferricyan-Ferrocyan-elektrode nach Schaum³⁾ + 0.153 Volt und erhalten:

$$10^{6.88} = \frac{K_3^2 \cdot J^2}{K_4^2 \cdot J_2}. \quad (9)$$

Um mit Hilfe von Gleichung (9) die Gehalte der Lösung zu berechnen, bei welchen die von reinem Ferricyankalium und reinem Jodkalium ausgehende Reaktion ihr Gleichgewicht erreicht hat, machen wir mit Donnan und Le Rossignol die vereinfachende Annahme, dass der Spaltungsgrad α des Ferricyankaliums in Ferricyanionen und Kaliumionen während der Reaktion gleich bleibt und mit dem Spaltungsgrad des Ferrocyanalkaliums übereinstimmt. Der Spaltungsgrad β des Jodkaliums sei ebenfalls dauernd derselbe. Die Anfangsmenge des Ferricyankaliums in g-Mol. sei a , die des Jodkaliums b , dann ergibt sich für die Anfangsmenge der Ferricyanionen $a\alpha$, für die Anfangsmenge der Jodionen $b\beta$, und für die Gleichgewichtsgehalte, die sich herstellen, nachdem x g-Mole sich umgesetzt haben, würde man erhalten:

$$K_3 = (a - x)\alpha; \quad K_4 = x\alpha; \quad J' = (b - x)\beta; \quad J_2 = \frac{x}{2},$$

¹⁾ Der Vollständigkeit wegen sei angemerkt, dass die Kraft der Ferrocyan-Ferricyanelektrode in saurer Lösung nach Schoch (Journ. Americ. Chem. Soc. 26, 1422 [1904]) Unregelmäßigkeiten aufweist, die für die vorliegende, in neutraler Lösung durchgeführte Untersuchung nicht in Betracht kommen.

²⁾ Z. f. Elektroch. 12, 263 (1906).

³⁾ Z. f. Elektroch. 5, 316 (1899), vgl. auch Fredenhagen, loc. cit.

$$\text{also: } 10^{3.19} = \frac{(a-x)(b-x)}{x \sqrt{\frac{x}{2}}}. \quad (9a)$$

Diese Gleichgewichtslage erklärt, dass verdünnte Lösungen von Ferricyankalium und Jodkalium unter Zugabe von Stärke vermischt werden können, ohne dass Bläuung eintritt. Um dies durch numerische Rechnung deutlich zu machen, setzen wir für die eben noch durch Stärke nachweisbare Jodkonzentration $1 \cdot 10^{-5}$ äquivalent-norm. Diese Zahl hat die Bedeutung eines Mittelwertes, da diese Jodkonzentration nach Versuchen von Meinecke¹⁾ äusserst abhängig von der gleichzeitig vorhandenen Jodkaliumkonzentration ist. Als Anfangskonzentration des Ferricyankaliums in der Reaktionsmischung sei $a = \frac{1}{200}$ -norm. der Berechnung zugrunde gelegt.

In der frühern Gleichung:

$$10^{3.19} = \frac{K_3 J'}{K_4 \sqrt{J_2}}$$

ist dann:

$$K_3 = (0.005 - 1 \cdot 10^{-5}) \alpha,$$

$$K_4 = 1 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha,$$

$$J_2 = 0.5 \cdot 10^{-5},$$

$$J' = (b - 1 \cdot 10^{-5}) \beta.$$

b und β sind die Unbekannten. Ein Einsetzen obiger Werte lässt erkennen, dass b noch unterhalb $\frac{1}{100}$ liegen wird; bei dieser grossen Verdünnung ist Jodkalium auch in Gegenwart des $\frac{1}{200}$ -norm. Ferricyankaliums jedenfalls sehr weitgehend gespalten. Setzen wir den Spaltungsgrad zu 0.95, so wird $b = 0.0073$. Das heisst aber, dass ein $\frac{1}{100}$ -norm. Ferricyankalium vermischt mit einem gleichen Volumen Jodkaliumlösung, deren Konzentration kleiner ist als 0.0146-norm.²⁾, keine durch Stärke sichtbare Jodfärbung hervorruft. Diese Berechnung enthält die Voraussetzung, dass keine Zwischen- oder Nebenprodukte entstehen; ist dies doch der Fall, so wird Jod erst bei noch höhern Ausgangskonzentrationen nachweisbar. Das Ausbleiben der Jodreaktion beim Zusammenbringen verdünnter Lösungen ist also mit den Gleichgewichtsbestimmungen im Einklang.

Bei dieser Berechnung ist noch vernachlässigt, dass bei der Reaktion ein Teil des entstehenden Jods unter Bildung von Trijodid ver-

¹⁾ Chem.-Ztg. 18, 157 (1894).

²⁾ Dieser Zahlenwert ist natürlich nicht frei von Willkür und würde z. B. bei Einsetzen eines niedrigern Wertes für die Empfindlichkeitsgrenze der Stärke selbst sehr viel niedriger ausfallen.

schwindet. Zu dieser Vernachlässigung sind wir im vorliegenden Fall berechtigt, da bei der gesuchten Gleichgewichtslage die Jodkonzentration im Verhältnis zu der Jodionenkonzentration immerhin noch sehr gering bleibt, so dass die letztere durch die Trijodidbildung praktisch nicht geändert wird.

Nicht zu vernachlässigen bleibt aber die Trijodidbildung, wenn wir nach der Lage des Gleichgewichts in Fällen fragen, in denen, von hohen Ausgangskonzentrationen ausgehend, auch die entstehende Jodmenge eine beträchtliche wird. Es erleiden dann die Werte J' und J_2 eine Veränderung, deren Betrag sich aus den Messungen von Jakowkin¹⁾ bestimmen lässt. Dieser findet entsprechend den Gleichungen:

$$KJ + J_2 = (KJ \cdot J_2),$$

$$c_{KJ} \cdot c_{J_2} = k c_{KJ_3}$$

für k den (abgerundeten) Wert $1.4 \cdot 10^{-3}$.

Mit Hilfe dieser Jakowkinschen Zahl berechnet sich zunächst der Jodkaliumgehalt, der Jodgehalt und der Trijodidgehalt im Gleichgewicht nach den folgenden Gleichungen:

$$b - x = c_{KJ} + c_{KJ_3},$$

$$\frac{x}{2} = c_{J_2} + c_{KJ_3},$$

$$\frac{c_{KJ} \cdot c_{J_2}}{c_{KJ_3}} = k = 1.4 \cdot 10^{-3}.$$

Einsetzen²⁾ dieser Werte in Gleichung (9a) liefert:

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 20, 19 (1896).

²⁾ Die algebraischen Operationen sind die folgenden:

$$b - x = c_{KJ} + \frac{c_{KJ} \cdot c_{J_2}}{1.4 \cdot 10^{-3}},$$

$$\frac{x}{2} = c_{J_2} + \frac{c_{KJ} \cdot c_{J_2}}{1.4 \cdot 10^{-3}},$$

$$\frac{x}{2} \cdot 1.4 \cdot 10^{-3} + \frac{x}{2} c_{J_2} = 1.4 \cdot 10^{-3} c_{J_2} + c_{J_2}^2 + (b - x) c_{J_2},$$

$$c_{J_2} = \pm \sqrt{\frac{x}{2} \cdot 1.4 \cdot 10^{-3} + \left(\frac{b - \frac{3x}{2} + 1.4 \cdot 10^{-3}}{2} \right)^2} - \frac{b - \frac{3x}{2} + 1.4 \cdot 10^{-3}}{2}$$

$$c_{KJ} = c_{J_2} + b - \frac{3x}{2},$$

$$c_{KJ} = \pm \sqrt{\frac{x}{2} \cdot 1.4 \cdot 10^{-3} + \left(\frac{b - \frac{3x}{2} + 1.4 \cdot 10^{-3}}{2} \right)^2} + \frac{b - \frac{3x}{2} - 1.4 \cdot 10^{-3}}{2}$$

$$10^{3.19} = \tag{10}$$

$$a - x \left[\sqrt{\frac{x}{2} \cdot 1.4 \cdot 10^{-3} + \left(\frac{b - \frac{3}{2}x + 1.4 \cdot 10^{-3}}{2} \right)^2} + \frac{b - \frac{3}{2}x - 1.4 \cdot 10^{-3}}{2} \right] \beta$$

$$x \sqrt{\frac{x}{2} \cdot 1.4 \cdot 10^{-3} + \left(\frac{b - \frac{3}{2}x + 1.4 \cdot 10^{-3}}{2} \right)^2} - \frac{b - \frac{3}{2}x + 1.4 \cdot 10^{-3}}{2}$$

Um die umständliche Auflösung der Gleichung nach x zu vermeiden, benutzt man sie praktisch am besten derart, dass man durch Probieren Werte für x ermittelt. Für eine Anfangskonzentration a des Ferricyankaliums = $\frac{1}{20}$ -norm. und eine solche des Jodkaliums, b , = $\frac{1}{2}$ -norm., wie sie den Bedingungen vieler der später mitgeteilten Versuche entsprechen, findet man mit Hilfe der Gleichung leicht, dass x weniger als den zehnten Teil von a ausmacht. Die Reaktion kommt also unter diesen Bedingungen bereits zum Stillstand, ehe sich nur der zehnte Teil des vorhandenen Ferricyankaliums umgesetzt hat.

Diese Berechnung der umgesetzten Mengen wird allerdings hin-fällig, wenn aus den Ausgangsstoffen Ferricyankalium und Jodkalium nicht nur die Endstoffe Ferrocyanalium und Jod hervorgehen, sondern etwa ein Zwischenprodukt, dessen Auftreten nach den früher zitierten Versuchen von Preuss, Mohr und Blomstrand vermutet werden kann, entsteht und in der Reaktionsflüssigkeit nennenswerte Gehalte erreicht. Das Auftreten eines solchen Zwischenproduktes beeinträchtigt aber nicht das Zusammensetzungsverhältnis im Gleichgewicht, welches durch den Ausdruck Formel 9 gekennzeichnet wird. Aus diesem Ausdruck geht unmittelbar hervor, dass die Konzentrationen der Ausgangsstoffe, die im Zähler der rechten Seite erscheinen, stets sehr viel grösser sind als diejenigen der im Nenner auftretenden Endstoffe, und es wird also durch die mögliche Bildung eines Zwischenproduktes nichts an dem Schlusse geändert, dass unsere Reaktion, so wie sie durch Formel 8a dargestellt wird, nicht weit fortschreiten kann, wenn wir nicht durch besondere Massnahmen die entstehenden Stoffe immer wieder fortnehmen. Eine solche Massnahme ist im Zusatz von Natriumthiosulfat zu der Reaktionsmischung gelegen. Die Anwendung dieses Verfahrens bezeichnet man als die Methode von Harcourt und Esson. Donnan und Le Rossignol haben mit Benutzung des Kunstgriffes gearbeitet, und meine eigenen Versuche sind in derselben Weise ausgeführt. Gegen die Methode bestehen gewisse Bedenken, die zum Teil in der Literatur hervorgehoben sind, zum Teil sich erst bei der weiteren Untersuchung aufgedrängt haben, und die zunächst geschildert werden mögen.

Schükarew¹⁾ bespricht die Möglichkeit, dass die Gegenwart von Thiosulfat den normalen Verlauf einer Jodausscheidenden Reaktion verändern könne. Aus dem gleichen Grunde glaubt auch Bray²⁾, dass die fünfte Ordnung für die Reaktion, von der hier gehandelt wird, nicht sicher sei, da sie von Donnan und Le Rossignol unter Thiosulfatzusatz untersucht wurde. Bell³⁾ erörtert in einer zusammenfassenden Studie die hauptsächlichsten Fälle, in denen die Methode von Harcourt und Esson benutzt worden ist, und bespricht die Fehler, welche dadurch entstehen können, dass das Thiosulfat nicht nur entstehendes Jod wieder in Jodionen zurückverwandelt, sondern auch anderweitige Veränderungen der am Umsatz beteiligten Stoffe hervorbringt, durch die es selbst aufgebraucht wird, so dass die Zeitdauer seines Verschwindens kein richtiger Massstab mehr für den Ablauf der Hauptreaktion bleibt. Auch auf katalytische Einflüsse, die das Thiosulfat ausüben kann, weist Bell hin.

Diese möglichen Fehlerquellen lassen sich gemeinsam dadurch prüfen, dass man die Menge des in den einzelnen Portionen zuzusetzenden Thiosulfats möglichst variiert. Bleibt dies auf den Reaktionsverlauf ohne Einfluss, so kann keiner jener störenden Faktoren vorhanden sein, denn ein jeder ist abhängig von der Thiosulfatkonzentration.

Diese Prüfung, von der weiterhin die Rede sein wird, ergibt im vorliegenden Falle, dass die Bedenken gegen die Anwendung der Methode von Harcourt und Esson hier unbegründet sind. Von der Konzentration des Thiosulfats unabhängige Einflüsse werden allerdings dadurch nicht ausgeschlossen, sondern könnten nur durch Anwendung einer völlig verschiedenen Untersuchungsweise als nicht vorhanden erkannt werden. Ihr Vorhandensein wird indessen durch nichts begründet oder wahrscheinlich gemacht. Dagegen bleibt die Frage offen, welche bei der Erörterung der Methode in der Literatur eine nähere Betrachtung nicht gefunden hat, ob nämlich der Thiosulfatzusatz vollkommen in dem beabsichtigten Sinne wirksam ist, das heisst, ob er wirklich dem Reaktionsverlauf streng irreversiblen Charakter erteilt, oder ob die mit seiner Hilfe beobachteten Geschwindigkeitsstadien darum einer Korrektur bedürfen, weil ein gewisser Einfluss der Gegenreaktion auch in Anwesenheit von Thiosulfat bestehen bleibt. Diese Frage wird durch die Erwägung nahegerückt, dass, wie früher erwähnt, unter der Grenze der Jodstärkeempfindlichkeit gelegene Jodkonzentrationen bei verdünnten

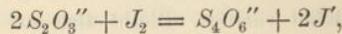
¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 731 (1906).

³⁾ Journ. Phys. Chem. 7, 61 (1903).

Lösungen bereits dem Gleichgewichte entsprechen, somit weit unter dieser Grenze gelegene Konzentrationen an Jod in bestimmten Fällen schon eine messbare Gegenreaktion veranlassen könnten. Es bedarf also einer besondern Prüfung, ob die in Gegenwart von Thiosulfat möglichen Jodkonzentrationen klein genug sind, um den Einfluss der Gegenreaktion auszuschalten.

Es bietet ein gewisses Interesse, die Natur dieser letztgenannten Fehlerquellen noch etwas näher zu beleuchten. Der Grad nämlich, bis zu dem die Reaktion bei gegebener Konzentration der Ausgangsstoffe durch das Thiosulfat irreversibel gestaltet wird, ist keineswegs während des ganzen Reaktionsverlaufs ein konstanter, sondern er ändert sich einmal im Laufe einer jeden der durch einen Thiosulfatzusatz gekennzeichneten Perioden und nimmt ausserdem von Periode zu Periode einen andern Betrag an. Es lässt sich dies leicht in folgender Weise zeigen. Man erhält diejenigen Jodkonzentrationen, welche neben dem Thiosulfat in jedem Augenblick in der Lösung vorhanden sind, aus dem Gleichgewicht der Reaktion:



dessen Konstante sich mit Hilfe des bereits früher benutzten Potentials einer Jod-Jodionenelektrode und des von Loimaranta¹⁾ bestimmten einer Thiosulfat-Tetrathionatelektrode annähernd zu:

$$K = 10^{15} = \frac{S_4O_6'' \cdot J^2}{S_2O_3^2'' \cdot J_2}$$

ergibt. Wir nehmen an, dass dieses Gleichgewicht sich momentan einstellt; ein Einstellungsverzug desselben würde den Einfluss der Gegenreaktion Jod + Ferrocyankalium erhöhen. Die im Zähler des letzten Ausdruckes stehende Konzentration der Jodionen bleibt während des ganzen Reaktionsverlaufs praktisch konstant. Betrachten wir eine einzelne Periode, so hat zum Anfang derselben das Thiosulfat seinen Maximalwert; während der Periode steigt das Tetrathionat, das Thiosulfat aber sinkt, so dass diese beiden Einflüsse gleichzeitig die vorhandene Jodkonzentration grösser und grösser werden lassen, womit die Gefahr der Gegenreaktion gegen das Ende der Perioden mehr und mehr wächst. Vergleichen wir weiter übereinstimmende Punkte in den verschiedenen Perioden, d. h. also Punkte, in denen die Thiosulfatkonzentration dieselbe ist, so muss hier die Jodkonzentration mit jeder weiteren Periode eine höhere sein, weil ja, wie schon erwähnt, die im Zähler obigen Ausdruckes stehende Tetrathionatkonzentration regelmässig an-

¹⁾ Z. f. Elektroch. 13, 33 (1907), vgl. Luther; ebenda 13, 289 (1907).

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 zufügten, 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