

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

II. Die Ferrocyan-Ferricyanelektrode

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

ein hydrolytisches Spaltstück denken mögen. Aber in dieser komplizierten Verbindungsgruppe ist es ungemein schwer, bei der Annahme, dass ein solches Spaltstück reagieren sollte, einen einfachen Ausdruck abzuleiten, der uns die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der kinetisch gemessenen Reaktion und den Konzentrationen der von uns verwendeten Ausgangsstoffe darstellen könnte. Dazu kommt noch der Umstand, dass wir nicht wissen, ob bei unserer Reaktion nicht eine Jodverbindung auftritt, auf deren Möglichkeit wir schon vorher hingewiesen haben. Preuss¹⁾, Mohr²⁾ und Blomstrand³⁾ haben gezeigt, dass Jod mit Ferrocyankalium eine Verbindung liefert, und wir sind dieser Spur nachgegangen, indem wir die ältern Versuche nachmachten. Wir haben uns aber überzeugt, dass die Unbeständigkeit der Verbindung in isoliertem Zustand zu gross ist, um ihre Zusammensetzung aufzuklären. So führt auch dieser Weg nicht weiter, und wir müssen uns mit dem Nachweis begnügen, dass die Reaktion nicht fünfter, sondern dritter Ordnung ist, und dass sie weder durch die Ferricyanionen, noch durch die Ferriionen, sondern wahrscheinlich durch das undissoziierte Ferricyanalsalz vermittelt wird, während hinsichtlich ihres genauern Mechanismus eine Lücke bleibt.

II. Die Ferrocyan-Ferriicyanoelektrode.

Die einfachste und sicherste Beurteilung der Reaktionsgeschwindigkeit eines Teilvorganges gewinnt man durch Verfolgung der Stromspannungskurve der Einzelelektrode. Auf diese Weise gelang es z. B. Haber und Russ⁴⁾ zu zeigen, dass bei der Reduktion des Chinons zu Hydrochinon die Langsamkeit des Gesamtvorganges bedingt ist durch die Langsamkeit der Umwandlung Chinon-Hydrochinon, während der andere Teilvorgang ungeheuer rasch verläuft. Dieser Geschwindigkeitsunterschied ergibt sich aus dem Vergleich der beiden Polarisationskurven an den Einzelelektroden, indem die der Chinon-Hydrochinonelektrode entsprechende Kurve infolge starker Polarisation rasch ansteigt, während der schwache Anstieg der Kurve für die Jodelektrode lediglich auf Diffusionsvorgänge zurückgeführt wird. Dabei ist die Langsamkeit der Chinonumwandlung keine so grosse, dass das Ruhepotential sich nicht noch mit genügender Sicherheit einstellt.

¹⁾ Lieb. Ann. 29, 323 (1839).

²⁾ Lieb. Ann. 105, 57 (1858).

³⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 3, 207 (1871).

⁴⁾ Loc. cit.

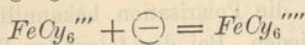
In unserm Falle lege nun die in der Einleitung diskutierte Frage nach dem Grunde für die Langsamkeit unserer Reaktion eine ganz analoge vergleichende Untersuchung nahe zwischen den Stromspannungskurven an der Jod-Jodionenelektrode und denjenigen an der Ferri-Ferrocyanoelektrode. Die Bedeutung feinerer Verschiedenheiten dieser Kurven würde sich allerdings erst auf Grund einer ins einzelne gehenden Untersuchung erkennen lassen, wobei die Diffusionskonstanten der Stoffe ihrem numerischen Werte nach zu berücksichtigen wären. Ein Eingehen auf diese feineren Verhältnisse, wie sie z. B. bei der Jodelektrode von Brunner¹⁾ erörtert wurden, ist indes im vorliegenden Falle entbehrlich, da es hier lediglich darauf ankommt, zu zeigen, dass die Ferrocyan-Ferriocyanoelektrode in gleicher Weise wie die Jod-Jodionenelektrode an Platin als Elektrodenmaterial unpolarisierbar ist, während an Elektroden aus andern Metallen das System Ferrocyankalium—Ferriocyankalium anodisch sowohl als kathodisch in stärkstem Masse Polarisation erleidet.

Die Ruhepotentiale der beiden Elektroden sind durch ältere Untersuchungen bekannt; ich habe bei meinen Messungen auf eine genaue Reproduktion verzichtet und ausschliesslich auf die Veränderung der Werte bei Stromdurchgang meine Aufmerksamkeit gerichtet. Mit dem Ruhepotential der Jodelektrode haben sich Smale²⁾, Küster und Croto-gino³⁾, [Luther und] Sammet⁴⁾ und zuletzt Maitland⁵⁾ beschäftigt, dem Ruhepotential der Ferrocyan-Ferriocyanoelektrode sind Versuche von Schaum⁶⁾ und Fredenhagen⁷⁾ gewidmet. Bezieht man die numerischen Werte der Potentiale auf die $\frac{1}{1}$ -norm. Normalelektrode als Nullwert und das Vorzeichen auf die Elektrode und nicht auf die Lösung, so ist das elektrolytische Potential des Vorgangs:

$$J' + \oplus = J$$

$$\varepsilon_c = + 0.3415 \text{ Volt}$$

und dasjenige des Vorgangs:



$$\varepsilon_c = 0.153 \text{ Volt.}$$

Die folgenden Polarisationsmessungen sind nach der gleichen Me-

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 590 (1894).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 84 (1897); **24**, 247 (1897).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 641 (1905).

⁵⁾ Loc. cit.

⁶⁾ Z. f. Elektroch. **5**, 316 (1898/99).

⁷⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 396 (1902).

thode ausgeführt, die zuerst von Haber¹⁾ bei seinen Untersuchungen über elektrische Reduktion ausgearbeitet und verwendet wurde. Die Anordnung der Apparate und die Ausführung der Beobachtungen ist die gleiche wie dort, so dass eine eingehende Beschreibung sich erübrigt. Als Nullinstrument wurde das Lippmannsche Kapillarelektrometer verwandt, und als Verbindung zwischen der Normalelektrode und der zu polarisierenden Elektrode diente der von Haber nach Luggin benannte Fadenheber. Da es hier ausschliesslich auf die Veränderung des Potentials durch den Polarisationsstrom ankam, so sind in den folgenden Tabellen unter „Volt“ die direkt gemessenen Spannungen der Kette:

Polarisierte Elektrode	Elektrolyt	Heberfüllung	1-norm. <i>KCl</i> Calomelektrode
------------------------	------------	--------------	--------------------------------------

gegeben. Unter Δ stehen die abgerundeten Differenzen gegen das Ruhepotential ausgedrückt in Millivolt. Bei einigen Versuchen war die Lugginsche Kapillare mit Salpetersäure, bei andern mit Kalilauge gefüllt. Infolgedessen sind wegen Verschiedenheit der Kontaktpotentiale die Ruhewerte bei Verwendung von Salpetersäure um etwa 0.04 Volt höher, während auf den Verlauf der Polarisationskurven die Heberfüllung sich als völlig einflusslos erwies. Das Vorzeichen der mitgeteilten Spannungen ist dasjenige der polarisierten Elektroden. Bei den zur Anwendung gelangenden Platin- und Silberelektroden wurde, nachdem sie vollkommen mit Paraffin überzogen waren, nur einseitig eine rechteckige Fläche des Metalls freigelegt. Bei der Goldelektrode lag die Metallfläche beiderseitig frei.

Die Versuche 1—11 lassen erkennen, dass die Ferrocyan-Ferricyan-elektrode an Platin als Elektrodenmaterial, wie bereits von Fredenhagen betont, weder anodisch, noch kathodisch nennenswert polarisierbar ist²⁾. Die beobachteten Polarisierungen bewegen sich vollkommen in denselben Grenzen wie bei der zum Vergleich gemessenen Jod-Jodkaliumelektrode; bei dieser beruht aber die Polarisation bekanntlich ausschliesslich auf Konzentrationsunterschieden. Bei den folgenden Versuchen fanden Gold und Silber als Elektrodenmaterial Verwendung.

Jetzt stehen wir völlig veränderten Verhältnissen gegenüber. Auf die Jodelektrode bleibt, wie zu erwarten, der Wechsel des Elektrodenmaterials ohne Einfluss. Die Ferrocyan-Ferricyan-elektrode hingegen zeigt, wenn sich auch die Ruhewerte noch richtig einstellen an Gold

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 193 u. 271 (1901). — Z. f. Elektroch. **4**, 506 (1898) u. **5**, 77 (1899). — Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 433.

²⁾ Fredenhagen, loc. cit.

Tabelle 1.

Kathodische Polarisation.
 Elektrode: blankes Platin; 3.0 qcm.
 Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Jod + $\frac{1}{20}$ -norm.
 Jodkalium.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.3988	—
0.5	10	0.3957	3
1.0	20	0.3937	5
1.5	40	0.3743	25
2.0	80	0.3539	45
2.5	40	0.3804	18
3.0	20	0.3896	9
3.5	10	0.3957	3
4.0	0	0.3988	—

Tabelle 2.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.3988	—
0.5	10	0.3937	5
1.0	20	0.3896	9
1.5	40	0.3815	17
2.0	80	0.3590	40
2.5	120	0.3182	81
3.0	80	0.3631	36
3.5	40	0.3815	17
4.0	20	0.3896	9
4.5	10	0.3937	5
5.0	0	0.3988	—

Tabelle 3.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.3988	—
1	5	0.3978	1
2	10	0.3957	3
3	20	0.3906	9
4	40	0.3825	16
5	80	0.3651	33
6	120	0.3050	94
7	80	0.3743	25
8	40	0.3835	15
9	20	0.3906	8
10	10	0.3947	4
11	5	0.3978	1
12	0	0.3988	—

Tabelle 4.

Anodische Polarisation.
 Elektrode: blankes Platin; 3.0 qcm.
 Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm.¹⁾ Ferrocyankalium
 + $\frac{1}{20}$ -norm. Ferricyanalkalium + $\frac{1}{20}$ -norm.
 KOH.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1989	—
0.5	5	0.2009	2
1.0	10	0.2040	5

¹⁾ molekularnormal.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
1.5	20	0.2081	9
2.0	40	0.2193	20
2.5	80	0.2509	52
3.0	40	0.2346	36
3.5	20	0.2091	10
4.0	10	0.2040	5
4.5	5	0.2009	2
5.0	0	0.1979	—

Tabelle 5.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1887	—
1	10	0.1918	3
2	20	0.1969	8
3	40	0.2030	14
4	80	0.2203	31
5	120	0.2377	49
6	80	0.2203	31
7	40	0.2060	17
8	20	0.1969	8
9	10	0.1918	3
10	0	0.1887	—

Tabelle 6.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1989	—
1	5	0.1989	0
2	10	0.1999	1
3	20	0.2040	5
4	40	0.2081	9
5	80	0.2244	25
6	120	0.2479	49
7	80	0.2264	27
8	40	0.2101	11
9	20	0.2020	3
10	10	0.1999	1
11	5	0.1989	0
12	0	0.1989	—

Tabelle 7.

Kathodische Polarisation.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1928	—
0.5	5	0.1928	0
1.0	10	0.1918	1
1.5	20	0.1877	5
2.0	40	0.1775	15
2.5	80	0.1530	40
3.0	120	0.1102	83
3.5	80	0.1550	38
4.0	40	0.1705	13
4.5	20	0.1877	5
5.0	10	0.1907	2
5.5	5	0.1928	0
6.0	0	0.1928	—

Tabelle 8.

Kathodische Polarisation.

Elektrode: blankes Platin; 3·0 qcm.

Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Ferrocyankalium
+ $\frac{1}{20}$ -norm. Ferricyanikalium + $\frac{1}{10}$ -norm.
KOH.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10 ⁻⁴	Volt	Δ
0.	0	+ 0.1989	—
0.5	5	0.1958	3
1.0	10	0.1928	6
1.5	20	0.1987	9
2.0	40	0.1775	21
2.5	80	0.1479	51
3.0	100	0.1163	83
3.5	80	0.1469	52
4.0	40	0.1765	22
4.5	20	0.1877	11
5.0	10	0.1918	7
5.5	5	0.1938	5
6.0	0	0.1989	—

Tabelle 9.

0	0	+ 0.1989	—
1	5	0.1948	4
2	10	0.1938	5
3	20	0.1918	7
4	40	0.1816	17
5	80	0.1652	34
6	40	0.1816	17
7	20	0.1918	7
8	10	0.1938	5
9	5	0.1958	3
10	0	0.1989	—

Tabelle 10.

0	0	+ 0.1877	—
1	10	0.1836	4
2	20	0.1805	7
3	40	0.1693	19
4	80	0.1469	41
5	120	0.1081	80
6	80	0.1510	37
7	40	0.1734	15
8	20	0.1826	5
9	10	0.1856	2
10	0	0.1887	—

Tabelle 11.

0	0	+ 0.1494	—
1	10	0.1443	5
2	20	0.1413	8
3	40	0.1343	15
4	80	0.1123	37
5	40	0.1263	23
6	20	0.1383	11
7	10	0.1433	6
8	0	0.1494	—

Tabelle 12.

Kathodische Polarisation.

Elektrode: blankes Platin; 3·0 qcm.

Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Ferrocyankalium
+ $\frac{1}{20}$ -norm. Ferricyanikalium + $\frac{1}{10}$ -norm.
KOH.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10 ⁻⁴	Volt	Δ
0	0	+ 0.1494	—
1	10	0.1453	4
2	20	0.1413	8
3	40	0.1293	20
4	80	0.0991	49
5	40	0.1263	23
6	20	0.1393	10
7	10	0.1443	5
8	0	0.1494	—

Tabelle 13.

Vergleich der kathodischen Polarisationen an blankem Platin.

Abgerundete Differenzen der Potentiale gegen die Ruhewerte.

Ferrocyanikalium	Strom Amp. 10 ⁻⁴	Jod Jodkalium
0	0	0
4	10	3
7	20	8
18	40	16
41	80	34
80	120	94
37	80	25
14	40	15
5	20	8
2	10	4
0	0	0

Tabelle 14.

Kathodische Polarisation.

Elektrode: chemisch reines, blank
geriebene Gold; ca. 1.5 qcm.

Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Jod + $\frac{1}{20}$ -norm.
Jodkalium.

0	0	+ 0.3917	—
0.5	5	0.3917	0
1.0	10	0.3855	6
1.5	20	0.3804	12
2.0	40	0.3692	23
2.5	80	0.3345	57
3.0	40	0.3692	23
3.5	20	0.3794	13
4.0	10	0.3855	6
4.5	5	0.3917	0
5.0	0	0.3917	—

Tabelle 15.

Kathodische Polarisation.
 Elektrode: chemisch reines, blank geriebenes Gold; ca. 1.5 pcm.
 Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Ferrocyanalkium + $\frac{1}{20}$ -norm. Ferricyanalkium + $\frac{1}{10}$ -norm. KOH.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1907	—
0.5	10	0.1856	5
1.0	20	0.1306	60
1.5	40	0.0306	160
2.0	20	0.1326	58
2.5	10	0.1836	7
3.0	0	0.1918	—

Tabelle 16.

Anodische Polarisation.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1918	—
0.5	10	0.2264	34
1.0	20	0.2621	70
1.5	40	0.3232	130
2.0	80	0.4835	292
2.5	40	0.3233	131
3.0	20	0.2519	60
3.5	10	0.2183	26
4.0	0	0.1887	—

Tabelle 17.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1928	—
0.5	10	0.2346	42
1.0	20	0.2835	91
1.5	40	0.3835	191
2.0	80	0.4692	276
2.5	40	0.3162	123
3.0	20	0.2529	60
3.5	10	0.2203	27
4.0	0	0.1928	—

Tabelle 18.

Elektrode: chemisch reines Silber; 1.5 qcm

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1377	—
1	10	0.2464	108
2	20	0.3761	238
3	40	0.5526	415
4	80	0.6693	521
5	40	0.4978	360
6	20	0.3701	232
7	10	0.2823	142
8	0	0.1417	—

Tabelle 19.

Elektrode: chemisch reines Silber; 1.5 qcm.
 Anodische Polarisation.
 Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Ferrocyanalkium + $\frac{1}{20}$ -norm. Ferricyanalkium + $\frac{1}{10}$ -norm. KOH.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1486	—
1	10	0.3422	193
2	20	0.4080	259
3	40	0.6384	491
4	80	1.0654	917
5	40	0.6424	494
6	20	0.4529	304
7	10	0.3631	214
8	0	0.1486	—

Tabelle 20.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1476	—
1	10	0.3372	189
2	20	0.4150	267
3	40	0.5347	387
4	80	0.6065	559
5	40	0.4669	319
6	20	0.3950	246
7	10	0.3352	187
8	0	0.1476	—

Tabelle 21.

Vergleich der kathodischen Polarisationen an Gold nach Versuch 14 u. 15. Abgerundete Differenzen der Potentiale gegen die Ruhewerte.

Ferricyanalkium	Strom Amp. 10^{-4}	Jod Jodkalium
—	0	—
5	10	6
60	20	12
160	40	23
—	80	57
160	40	23
58	20	13
7	10	6
—	0	—

Tabelle 22.

Vergleich der anodischen Polarisation der Ferrocyan-Ferricyanelektrode an Platin, Gold und Silber.

Strom Amp. 10^{-4}	Abweichung vom Ruhewert abgerundet in Millivolt		
	Platin	Gold	Silber
0	—	—	—
10	1	30	110
20	2	65	235
40	5	130	415
80	13	292	530
120	25	—	—

4*

und noch mehr an Silber eine äusserst starke Polarisierbarkeit. Dieser Einfluss des Elektrodenmaterials auf die Ferrocyan-Ferricyanoelektrode lässt sich am besten aus Tabelle 22 erkennen, in der wir die Abweichungen vom Ruhewert in Abhängigkeit von der polarisierenden Stromstärke für die drei untersuchten Metalle zusammengestellt haben. Da die gemessenen Werte wegen der grössern Oberfläche des Platins nicht unmittelbar vergleichbar sind, so wurden die Zahlen für das Platin durch 2 dividiert, so dass sich alle Angaben auf eine Oberfläche von annähernd 1.5 qcm beziehen. Die Werte von Tabelle 22 sind in beifolgenden Kurven graphisch aufgetragen. Sehr deutlich sieht man hier das starke Ansteigen der Stromspannungskurve beim Gold und noch mehr beim Silber, während die für das Platin ganz flach nahe der x -Achse verläuft.

Die durch diese Polarisationsmessung gewonnene Tatsache, dass das Platin die Eigenschaft besitzt, auch den zweiten Teilvorgang unserer Reaktion, die an und für sich langsame Umwandlung des Ferricyans und Ferrocycans, zu einem raschen Ablauf zu befähigen, führt uns weiter zu dem Schluss, dass dann das Platin auch die Eigenschaft besitzen muss, die Gesamtreaktion katalytisch zu beschleunigen. Und in der Tat lässt sich dies durch ein Experiment bestätigen. Es wurde zu einer Mischung gleicher Volumina von $\frac{1}{40}$ -norm. Ferricyankalium und $\frac{1}{2}$ -norm. Jodkalium neben Stärke so viel Thiosulfat zugesetzt, dass das Auftreten der Jodfärbung erst nach etwa 15 Minuten zu erwarten war. Filtrierte man einen Teil dieser Mischung durch einen Neubauerschen¹⁾ Tiegel, wodurch eine innige Berührung zwischen Platin und Lösung erreicht wurde, so zeigte sich die ablaufende Lösung sofort durch Jodstärke dunkel gefärbt, während sich der Tiegel bald durch ausgeschiedenes Jod verstopfte. Es genügt auch eine solche Reaktionsmischung, in der eine Jodausscheidung erst nach einiger Zeit erfolgt, in eine Platinschale zu bringen, um bald an der Berührungsfläche zwischen Platin und Lösung das Auftreten der Jodfärbung wahrzunehmen, lange bevor die übrige Flüssigkeit sich dunkel färbt.

Diese katalytische Wirkung des Platins scheint auf einer intermediären Bildung eines Platinoxids zu beruhen. Ein blankes Platinblech wurde kathodisch in verdünnter Schwefelsäure polarisiert, so dass beim Daraufbringen eines Tropfens angesäuerter, mit Stärke versetzter Jodkaliumlösung eine Jodausscheidung nicht stattfand. Legt man das

¹⁾ Ein aus Platin gefertigter Goochtiegel, in dessen Boden als Filtriermaterial Platinmohr eingebrannt ist.

Blech jetzt einige Minuten in konzentrierte Ferricyankaliumlösung und entfernt dann die Lösung sorgfältig durch Abspülen, so ist das Platin jetzt imstande, Jodausscheidung hervorzurufen. Wird das Platinblech nach dem Behandeln mit Ferricyankalium in Ferrocyankalium gebracht, so verliert es darin die Fähigkeit der Jodausscheidung vollkommen.

Bevor wir diesen Abschnitt verlassen, wollen wir noch eine Betrachtung anstellen über die elektrolytischen Potentiale der Ferro-Ferrielektrode und der Ferrocyan-Ferricyanelektrode, deren wir für die Würdigung der Erklärungsweise bedürfen, welche Donnan und Le

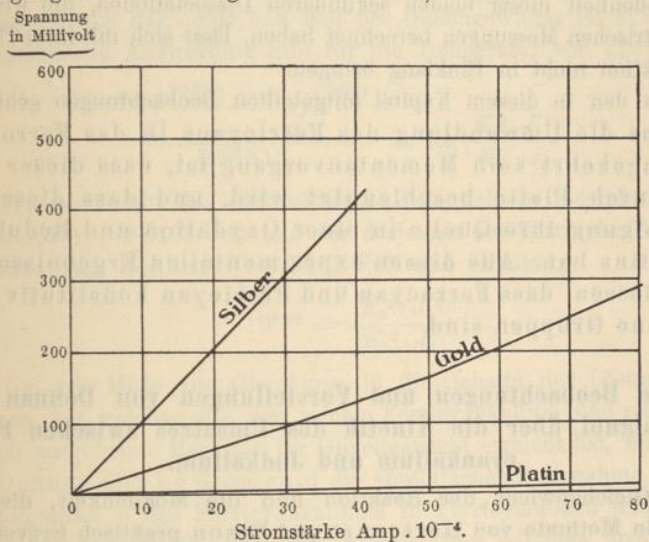


Fig. 1.

Rossignol für die Kinetik der Reaktion vorgeschlagen haben. Das Potential der Ferrocyan-Ferricyanelektrode ist durch den Ausdruck gegeben:

$$E = e_c + 0.0591 \log \frac{FeCy_6'''}{FeCy_6''''}$$

und dasjenige an der Ferro-Ferrielektrode durch:

$$E = e_c + 0.0591 \log \frac{Fe'''}{Fe''}$$

Die numerischen Werte für die beiden elektrolytischen Potentiale sind $+0.46$ Volt¹⁾ und $+0.153$ Volt²⁾. Daraus folgt für eine Lösung, in der die Konzentrationen an Ferricyanionen und an Ferrocyanionen

¹⁾ Maitland, loc. cit.

²⁾ Schaum, loc. cit.

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

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

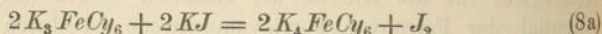
Donnan und Le Rossignol setzen bei ihren Betrachtungen, auf die wir später eingehend zurückkommen, die Beträge der sekundären Dissociation des Ferrocyanions und des Ferricyanions, welche nach dieser Rechnung im Verhältnis 1:157 000 stehen, einander gleich. Die grosse Verschiedenheit dieser beiden sekundären 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).