

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

I. Einleitung

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

Die Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium.

(Mit 2 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

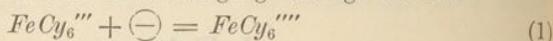
Es ist wohl bekannt, dass die Potentialdifferenz an der Einzelelektrode von dem umkehrbaren Vorgang abhängt, der sich an ihr vollzieht. Die Nernst-Peterssche Formel erlaubt, bis auf eine empirische Konstante die Potentialdifferenz anzugeben, welche dem unendlich langsamen Ablauf des Vorgangs bei gegebenen Konzentrationen der am Umsatz teilnehmenden Stoffe entspricht. Eine allgemeine Erfahrung stützt weiter die Vorstellung, dass das ergochemische Gleichgewicht an der Elektrode auch bei endlichem Strom erhalten bleibt. Wir müssen also schliessen, dass der Verlust an freier Energie, welche für den Durchgang der Ladung durch die Grenze zwischen Lösung und Elektrode erforderlich ist, verschwindend klein ist. Gleichbedeutend damit ist die Angabe, dass die Geschwindigkeitskonstante eines Vorganges, dessen Wesen ausschliesslich in einer einfachen Ladungsänderung besteht, und den wir schematisch durch die Gleichung:



darstellen wollen, ganz ungemein gross ist. Würde diese Konstante klein sein, so müssten Arbeitsverluste an unter Strom stehenden Elektroden auftreten, zu deren Erklärung weder die Diffusionsphänomene, noch die Veränderung der Elektrodenbeschaffenheit zureichten, sondern die sich nur begründen liessen, durch die Annahme eines besondern Ohmschen Widerstandes der Grenzschicht, während doch ein solcher Widerstand offenbar von keiner Seite als notwendig oder auch nur wahrscheinlich angesehen wird. Wie Haber¹⁾ betont hat, dürfte die Geschwindigkeitskonstante der in Rede stehenden Verwandlung keineswegs unendlich sein, aber sie hat die Grösse, die den sogenannten Momentanreaktionen

¹⁾ Z. f. Elektroch. 10, 433 (1904).

der analytischen Chemie eigentümlich ist. Koppeln wir nun zwei Teilvorgänge, deren jeder den Charakter einer einfachen Ladungsänderung dieser Art trägt, zu einem chemischen Gesamtvorgang, so müssen wir voraussehen, dass dieser Gesamtvorgang zu solchen Momentanreaktionen zählen wird. Der Fall, dass zwei Teilvorgänge, die sich formelmässig zu einer elektrochemisch gekoppelten Gesamtreaktion zusammensetzen lassen, beide für sich sehr grosse Geschwindigkeiten besitzen, während der Gesamtvorgang langsam verläuft, ist deshalb schwer verständlich. Einen solchen merkwürdigen Fall bietet die Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium. Wir können diese Reaktion nach dem folgenden Schema in die beiden Teilvorgänge zerlegt denken:



Der eine dieser Vorgänge bestimmt die Ferricyan-Ferrocyanoelektrode, der andere die Jod-Jodionenelektrode. Dass die Geschwindigkeitskonstante des Vorgangs 2 die Grösse derjenigen einer Momentanreaktion besitzt, folgt direkt aus den Messungen von Brunner¹⁾. Hinsichtlich des ersten Teilvorgangs war ein unmittelbarer Beweis aus den bekannten Angaben allerdings nicht zu entnehmen, aber nach der geläufigen Vorstellung, welche dahingeht, dass Ferrocyan und Ferricyan nur durch die Ladung verschieden sind, war ein gleichartiges Verhalten zu erwarten; im folgenden mitgeteilte Beobachtungen zeigten auch alsbald, dass diese Elektrode der Jod-Jodionenelektrode in ihrer Polarisierbarkeit vollkommen analog ist. Während diese Umstände für eine grosse Geschwindigkeit der Teilvorgänge und des aus ihnen durch elektrochemische Koppelung hervorgegangenen Gesamtvorgangs sprechen, wissen wir aber aus der Erfahrung, dass die Gesamtreaktion langsam verläuft, und eine kinetische Untersuchung derselben durch Donnan und Le Rossignol²⁾ hat sogar zu der überraschenden Folgerung geführt, dass die Ferricyanionen überhaupt nicht reagieren, sondern dass nur die aus ihnen durch sekundäre Spaltung des Anions hervorgehenden Ferrionen Träger des Umsatzes sein sollen. Dieser befremdende Gegensatz hat zu der nachfolgenden Untersuchung Anlass gegeben, die sich entsprechend der Natur der Aufgabe nach zwei Richtungen wenden musste. Einmal galt es, die Unpolarisierbarkeit der Ferrocyan-Ferricyanoelektrode aufzuklären, andererseits musste die kinetische Untersuchung von Donnan und Le Rossignol und die daraus gezogenen Folgerungen einer Nach-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 1 (1907).

²⁾ Trans. Chem. Soc. 83, 703 (1903).

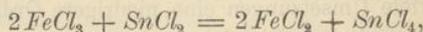
prüfung unterzogen werden. Das Ergebnis der Untersuchung hat zu einer Aufklärung des Zusammenhangs geführt, denn es hat sich gezeigt, dass der Teilvorgang 1 keineswegs als eine einfache Ladungsänderung und damit als ein Momentanvorgang aufzufassen ist; wenn er diesen Charakter zeigt, so liegt dies allein an der Rolle des Platins als Reaktionsvermittler, während andere Metalle als Elektroden ein weit verschiedenes Verhalten hervorrufen. Jene Gruppe von 13 Atomen, die wir je nach ihrer Ladung als Ferrocyan oder als Ferricyan bezeichnen, ist also keineswegs in den beiden Fällen durch den Ladungsunterschied allein charakterisiert. Welches ihre konstitutive Verschiedenheit ist, kann nicht durch physikalisch-chemische Untersuchung entschieden werden. Dass aber eine solche Verschiedenheit des Aufbaues zu einem kleinen Werte der Geschwindigkeitskonstanten des Vorgangs 1 führt, kann nicht überraschen; denn überall, wo sich eine konstitutive Verwandlung untrennbar mit der Ladungsaufnahme verknüpft, ist, wie Haber und Russ¹⁾ betont haben, eine solche Langsamkeit durchaus natürlich. Dass aber eine langsame konstitutive Verwandlung in Verbindung mit einer momentanen Ladungsänderung insgesamt eine kleine Geschwindigkeitskonstante bedingt, steht offenbar in vollkommener Analogie dazu, dass bei vielen Reaktionen ein langsamer Gesamtverlauf durch den langsamen Verlauf einer Stufe in Verbindung mit dem momentanen einer andern Stufe zustande kommt. Die ganze grosse Gruppe von Untersuchungen, welche zeigen, dass für viele Umsetzungen eine niedrigere Ordnung besteht, als nach der stöchiometrischen Gleichung zu erwarten wäre, beruht auf diesem Zusammengreifen langsamen Verlaufs der einen und raschen Verlaufs der andern Stufe eines Vorgangs. Die kleine Geschwindigkeitskonstante eines Vorgangs ist nach den Ausführungen von Haber und Russ mit dem Vorhandensein ergochemischen Gleichgewichts an der unter Strom stehenden Einzelelektrode selbstverständlich nicht im Widerspruch. Es wird nur dadurch bedingt, dass dieses Gleichgewicht durch andere Stoffe aufrecht erhalten wird, z. B. im vorliegenden Falle durch Kaliumionen und abgeladenes, mit der Elektrode legiertes Kalium oder durch Wasserstoffionen und abgeladenen Wasserstoff, während innerhalb der wässerigen Phase, also im homogenen System, mehr oder minder starkes Ungleichgewicht herrschen kann.

Die Rolle, welche das Platin als Elektrodensubstanz spielt, bringt es mit sich, dass auch der Gesamtvorgang zwischen Ferricyankalium und Jodkalium, wie im Fortgang der Untersuchung gezeigt wird, durch

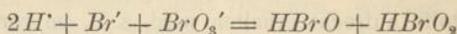
¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 257 (1904).

Gegenwart von Platin ausserordentlich beschleunigt wird. Die nähere Natur der katalytischen Wirkung des Platins lässt sich ferner dadurch aufklären, dass die chemischen Eigenschaften der Oberfläche des Metalls nach Behandlung mit Ferricyankalium- und Ferrocyankaliumlösung Unterschiede zeigen, welche für eine Oxydation und Reduktion des Metalls sprechen, wie sie Haber für analoge Fälle auf Grund der Versuche Maitlands¹⁾ behauptet hat.

Während die Untersuchung nach dieser Richtung kaum eine wesentliche Frage offen lässt, führt die Nachprüfung der Ergebnisse und der theoretischen Vorstellungen von Donnan und Le Rossignol nicht ganz so weit. Es lässt sich zeigen, dass die Messungen von Donnan und Le Rossignol richtig, der aus den Messungen gezogene Schluss auf einen Reaktionsverlauf fünfter Ordnung aber nicht haltbar ist. Zahlreiche Versuche führen vielmehr zu dem Ergebnis, dass die Reaktion hinsichtlich des Ferricyankaliums von der ersten, hinsichtlich des Jodkaliums von der zweiten Ordnung ist. Damit scheidet aus dem Bestande unserer kinetischen Resultate einer von den beiden einzigen Fällen, in denen man bisher einen Reaktionsvorgang von höherer als der dritten Ordnung bewiesen glaubte, und zwar derjenige Fall, in welchem die Reaktionsordnung die höchste ist. Für Reaktionen dritter Ordnung haben wir Beispiele in der Umsetzung zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür nach der Gleichung²⁾:



ferner in der Reduktion von Kaliumchlorat durch Eisenchlorür in saurer Lösung³⁾, der Reduktion von Silbersalzen durch Natriumformiat⁴⁾ und der Bildung von Cyamelid aus Cyansäure. Für eine höhere Ordnung bietet nunmehr nur noch der quadrimolekulare Umsatz zwischen Bromsäure und Bromwasserstoff⁵⁾ ein Beispiel, dessen Mechanismus zu der Aufstellung der Gleichung:



geführt hat⁶⁾.

¹⁾ Z. f. Elektroch. **13**, 309 (1907).

²⁾ Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 546 (1895).

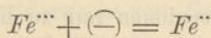
³⁾ Noyes und Wason, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 210 (1897).

⁴⁾ Noyes und Cottle, Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 579 (1898).

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. **73**, 410 (1898).

⁶⁾ Während des Druckes erscheint eine Arbeit von Luther und Mac Dougal Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 199 (1908), wonach die Reaktion zwischen Chlor- säure und Salzsäure nach der 8. Ordnung verläuft (Anmerkung zur Korrektur).

Indem die erste Ordnung für das Eisensalz, die zweite für das Jodsalz nachgewiesen wird, ergibt sich eine Analogie im Verhalten von Ferricyankalium und von Ferrichlorid gegen Jodkalium, denn Schükarew¹⁾ hat reaktionskinetische Untersuchungen angestellt, welche für das Eisenchlorid die erste, für das Jodkalium die zweite Ordnung bei der gegenseitigen Einwirkung dieser beiden Stoffe begründen. Diese Analogie führt uns zunächst wieder zu den Überlegungen zurück, die eingangs vorgebracht wurden. Die Reaktion der Ferrisalze mit Jodkalium lässt sich in zwei elektrochemisch gekoppelte Teilvorgänge zerlegt denken, von denen der eine mit dem früher formulierten Ausdruck 2 übereinstimmt, der andere der Gleichung:

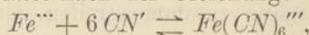


entspricht. Der Umstand, dass diese beiden Teilvorgänge nicht zu einem momentanen Gesamtvorgang zusammengreifen, ist auch hier auffällig. Eine konstitutive Verschiedenheit des Ferroions und des Ferriions erscheint ausgeschlossen, wenn man diesen Ionen die durch die Formelzeichen ausgedrückte einfache Beschaffenheit zuschreibt. Indessen ist nicht zu verkennen, dass besonders das dreiwertige Ferriion einen Komplex mit dem Lösungsmittel darstellen kann. Auch haben wir hier in den Angaben von Abegg und Maitland²⁾, nach denen die Ferro-Ferrielektrode sich langsamer als die Jodelektrode einstellt, ein Anzeichen für die Langsamkeit des einen Teilvorganges. Inwiefern etwa dessen Einstellungsgeschwindigkeit von der Mitwirkung des Elektrodenmaterials abhängt, möge dahingestellt bleiben. Von einer andern Seite betrachtet, legt der Vergleich der Schükarewschen Fälle mit den unserigen die Erwägung nahe, ob nicht eine Bildung von Zwischenprodukten hier wie dort stattfindet, die aus einem Mol Ferrosalz, bzw. Ferrocyankalium und einem Mol Jod zusammengesetzt gedacht werden können. Im Sinne der Theorie von Abegg und Bodländer ist das Jod ein Neutralteil, welcher sich gern an schwache Ionen anlagert, und die Verbindung RJ_2 , welche in unserm Fall wie in den Schükarewschen Fällen wenigstens nicht ausgeschlossen ist, würde zu dem Trijodion J' (J_2) Analogie aufweisen. Aber es lässt sich bei näherem Zusehen nicht verkennen, dass die Schükarewschen Beobachtungen weit entfernt sind, den Reaktions-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 358 (1901). Siehe auch die ältern Angaben von Seubert: Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 334, 339, 441 (1894); **7**, 137, 393 (1894). Ferner die Besprechung der Seubertschen Resultate durch Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **11**, 165 (1896).

²⁾ Z. f. Elektroch. **12**, 263 (1906).

mechanismus des Umsatzes zwischen Eisensalz und Jodsatz zu klären. Darum bedeutet der Nachweis gleichartigen Verhaltens von Ferricyankalium und Ferrichlorid nur die Rückführung unserer Frage auf eine andere und keine Lösung. Es liegt nahe, wenigstens eine Teillösung darin zu suchen, dass man Ferriionen als Träger der Wirkung des Ferricyankaliums wie des Eisenchlorids annimmt. Aber schon dieser Schluss, dessen Berechtigung wir für den Fall des Eisenchlorids offen lassen, erscheint beim Ferricyankalium unzulässig, weil zwei Einflüsse, von denen man einen Reaktionsverzug erwarten sollte, vielmehr eine Beschleunigung hervorbringen. Diese Einflüsse bestehen in kleinen Zusätzen von Cyankalium und in grossen von Fluorkalium. Ferricyankalium vermag offenbar Eisenionen nur zu liefern vermöge der sekundären Dissociation seines Anions, und da dies Anion dabei zugleich Cyanionen entstehen lässt nach der Gleichung:



so versteht sich, dass ein Zusatz von Cyanionen zur Lösung die Konzentration der Ferriionen verkleinern und damit den Fortgang der Reaktion verlangsamen sollte, wenn die Eisenionen die Träger des Umsatzes wären. Statt dessen beobachten wir eine Beschleunigung durch diesen Zusatz. Ebenso sollte Fluorkalium verzögern, weil es Eisenionen durch Bildung des Fluoridkomplexes, welcher wenig gespalten ist, wegnimmt, während es in Wahrheit — ebenso wie andere Kaliumsalze — beschleunigt. Eine Beteiligung der Ferriionen an der Reaktion des Ferricyankaliums ist aus diesen Gründen nicht anzunehmen. Wir wollen alsbald hinzuzusehen sind, weil die Geschwindigkeit des Umsatzes wächst, wenn wir die Dissociation des Ferricyankaliums durch die Massenwirkung zugesetzten Kaliumsalzes zurückdrängen. In diesem Punkte gehen wir also einig mit Donnan und Le Rossignol, welche die Nichtwirksamkeit der Ferricyanionen vorausgesetzt, wenn auch nicht näher experimentell begründet haben. Diese Tatsachen leiten zu dem Schlusse, dass es sich um eine Reaktion des undissociierten Ferricyankaliums handelt.

Ob die Vorstellung, welche durch die Beobachtungen an die Hand gegeben wird, dass das undissociierte Ferricyankalium mit den Jodionen reagiert, weiterhin fruchtbar ist, muss durch Versuche geprüft werden, deren Gegenstand andere bisher als Ionenreaktionen angesprochene und durch langsamen Verlauf merkwürdige Reaktionen abgeben. Ein Widerspruch dieser Vorstellungen gegen die aus elektrischen Messungen gesammelten Ergebnisse besteht in keiner Weise, denn wenn sich die letztern auch so deuten lassen, dass das Platin den Übergang des Ferro-

cyanions in das Ferricyanion und umgekehrt vermittelt, so widersprechen sie doch in keiner Weise der Deutung, dass ein solcher unmittelbarer Übergang der Ionen überhaupt nicht stattfindet, sondern dass die undissociierten Teile der Salze durch ihre alternierende oxydierende und reduzierende Einwirkung auf das Platin den Vorgang herbeiführen. Die elektrischen Messungen sagen ihrer Natur nach überhaupt nichts Positives darüber aus, welche Bestandteile des Ferricyankaliums und des Ferrocyanalkaliums die Träger der depolarisierenden Wirkung sind, sondern sie erlauben nur die früher gekennzeichnete negative Folgerung, dass der Übergang des Ferrocyanions in das Ferricyanion und umgekehrt nicht in einer einfachen Ladungsänderung bestehen kann. Eine verbreitete Vorstellungsweise widerstrebt dem Gedanken, dass in Gegenwart von Ionen die undissociierten Anteile für den Reaktionsverlauf massgeblich sein können, aber Haber¹⁾ und Bodländer²⁾ haben hervorgehoben, dass diese Vorstellung, nach der stets nur Ionen wirksam sind, nur auf der nicht näher begründeten Vermutung beruht, dass die Geschwindigkeit der Ionenveränderungen allgemein und selbst bei den kleinsten Konzentrationen eine ungeheuere Überlegenheit über die Geschwindigkeit der Veränderung undissociierter Stoffe besitzt.

Wenn aber auch kein prinzipielles Bedenken gegen die Vorstellung spricht, dass das undissociierte Ferricyankalium am Umsatz beteiligt ist, so gewinnen wir damit doch keine Erklärung, welche alle Beobachtungen befriedigt. Es besteht nämlich unter den Versuchsbedingungen, die wir innegehalten haben, eine höchst auffällige Gegenwirkung des Ferrocyanalkaliums. Würde auch Gegenwirkung des Jods nachweislich sein, so könnte man folgern, dass die Reaktion unter unsern Arbeitsbedingungen nicht irreversibel verläuft. Da aber die Gegenwirkung des Jods fehlt, bzw. relativ sehr gering ist, so muss die starke Gegenwirkung des Ferricyankaliums einen andern Grund haben. Dafür besteht nun keine andere Möglichkeit, als dass Ferricyankalium und Ferrocyanalkalium einen gemeinsamen Bestandteil aufweisen, dessen Konzentrationssteigerung die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt. Dieser Bestandteil kann weder in den Kaliumionen, noch in den Cyanionen erblickt werden, da beide die Reaktion, wie erwiesen, nicht verzögern, sondern beschleunigen. Somit scheint dieser Bestandteil kein Produkt elektrolytischer Dissociation der beiden Blutlaugensalze zu sein. Da sich weiter zeigen lässt, dass Säuren den Vorgang beschleunigen, Alkalien ihn verzögern, so wird man an

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Z. f. Elektroch. 10, 604 (1904).

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 undissociierte 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.