

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

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

II, 49

Just, Gerhard
(1908)

(T. H. 2063)

Phys

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen.

Habilitationsschrift

zur Erlangung der *venia legendi*

für

physikalische Chemie und Elektrochemie

an der Grossh. Bad. Technischen Hochschule

Fridericiana zu Karlsruhe

vorgelegt von

Dr. phil. Gerhard Just

aus Karlsruhe.

Mit 4 Figuren im Text.

1947. S. 133

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1908

T. 49

Bibl. Techn. Hochschule
Archiv der Hochschulschriften

Sonderabdruck

aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“

LXIII. Bd. 4. u. 5. Heft.



Kind
des

Unsere
lich auf Un
nerischen
also der Au
nehmen Stufe
weite Unte
über gekenn
produkten C
instabilität
kommenden
stellung de
Sauerstoffs
lungs konn
sicht auf E
punges als
nur dann z
sich durch
oder wenig
zeichnet
werden, ist
suchungen
und dass
nimmt erw
Inertischer
Als es
Beobachtun
des Phosph
7. Juni

Kinetische Untersuchung der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobicarbonats.

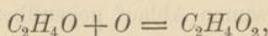
(Mit 2 Figuren im Text.)

Unsere Kenntnis der Autoxydationsvorgänge gründet sich wesentlich auf Untersuchungen, bei denen chemisch-analytisch die stöchiometrischen Mengen bestimmt wurden, in denen die einzelnen Stoffe, also der Autoxydator, der Sauerstoff und die Akzeptoren an den einzelnen Stufen des Gesamtverlaufs teilnehmen. Daneben fand noch eine zweite Untersuchungsmethode gelegentliche Anwendung. Während der oben gekennzeichnete Weg nur ermöglicht, aus den gewonnenen Endprodukten Schlüsse zu ziehen über die Art der in sehr vielen Fällen instabilen, vorübergehend auftretenden und meist nur in Spuren vorkommenden Zwischenprodukte, so war Hoffnung vorhanden, durch Feststellung des Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung gasförmigen Sauerstoffs auf kinetischem Wege neue Aufschlüsse zu gewinnen. Allerdings konnte diese Methode nur mit grosser Vorsicht angewendet Aussicht auf Erfolg bieten; denn bei dem Wesen eines Autoxydationsvorganges als eines Komplexes mehrerer Einzelvorgänge kann die Kinetik nur dann zu richtigen Schlüssen führen, wenn einer der Teilvorgänge sich durch messbar langsamen Ablauf gegenüber den andern momentan oder wenigstens sehr schnell sich abspielenden Reaktionsstufen auszeichnet. Darin, dass diese Bedingungen nicht häufig erfüllt sein werden, ist wohl der Grund zu suchen, dass reaktionskinetische Untersuchungen an Autoxydationsprozessen selten ausgeführt worden sind, und dass sich überhaupt wenige Fälle zu derartiger Behandlung geeignet erweisen. Unter allen Umständen muss man bei der Deutung kinetischer Resultate auf diesem Gebiete mit grosser Vorsicht vorgehen.

Als erstes von verschiedenen Seiten bearbeitetes Beispiel kinetischer Beobachtungen von Oxydationen ist die Untersuchung der Autoxydation des Phosphors zu nennen. So fand Ikeda¹⁾, dass die Geschwindigkeit,

¹⁾ Journ. Coll. Science. Imp. Univ. Japan [VI], 1, 43 (1893).

mit der Phosphor bei niedrigen Drucken und bei einer Temperatur von etwa 19° sich oxydiert, proportional ist dem Partialdruck an Sauerstoff. Es folgt hieraus ein Eingreifen ganzer Sauerstoffmoleküle in die Reaktion. Die Versuche Ikedas wurden dann auf Veranlassung van 't Hoff's von Ewan¹⁾ wieder aufgenommen und erweitert. In Übereinstimmung mit Ikeda findet auch er bei niedrigen Drucken und feuchtem Sauerstoff Proportionalität zwischen Oxydationsgeschwindigkeit und Molekularkonzentration des Sauerstoffs; dabei denkt er sich den Phosphor in Dampfform an der Reaktion beteiligt. Zu andern Resultaten gelangte Ewan, als er zur Verwendung trockenen Sauerstoffs überging. Die Messungen sprechen für eine Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck, auch scheinen die Verhältnisse bei Oxydation von Schwefel bei 160° ähnlich zu liegen. Indes kommt bei all diesen Versuchen die Verdampfungsgeschwindigkeit des festen, bzw. flüssigen Stoffs so sehr in Betracht, dass es schwer fällt, deren Einfluss und die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck auseinander zu halten. Ewan erachtete aus diesem Grunde die angeführten Versuche noch nicht als genügende Stütze für die van't Hoff'sche Auffassung, nach der die Sauerstoffatome die Träger der Reaktion sein sollten. Er glaubte aber, in der Oxydation von Aldehyddampf einen geeigneten Fall zur Entscheidung der Frage nach der Form des oxydierenden Sauerstoffs zu finden. Die Versuche wurden bei 20° und bei Drucken unterhalb 550 mm ausgeführt; der Aldehyddampf konnte hier als Idealgas betrachtet werden. Es wurden einigermassen konstante Werte für die Geschwindigkeitskonstante erhalten, wenn man die Geschwindigkeit dem Aldehyddruck und der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdruck proportional setzte. Dies sprach zugunsten der Gleichung:



nach der die Reaktion sich zwischen Aldehydmolekeln und Sauerstoffatomen abspielen sollte. Indessen ist die Beweiskraft dieser Messungen für die Wirksamkeit von Sauerstoffatomen bei Autoxydationsvorgängen nur gering, denn einmal handelt es sich um ein einzelnes Resultat, dem die Gesamtheit der stöchiometrischen Untersuchungen entgegensteht, dann aber liegt der Fall auch nicht ganz einfach; bildet sich doch bei der Reaktion Essigsäure, die anfangs in Dampfform auftritt, sich dann teilweise kondensiert und in diesem Zustande Aldehyddampf absorbiert.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 315 (1895).

Während wir es bisher ausschliesslich mit kinetischer Untersuchung von Autoxydationen in gasförmigen Systemen zu tun hatten, wurden in den letzten Jahren auch einige Fälle zur Untersuchung herangezogen, in denen gelöster Sauerstoff auf gelöste Reduktionsmittel einwirkt. Zuerst beschäftigte sich Manchot¹⁾ mit der Oxydation des Kobaltcyanürs. Eine Lösung dieses Stoffs wurde in einem mit Sauerstoff gefüllten Kolben geschüttelt. Der Sauerstoff befand sich während der Reaktion unter konstantem Druck, seine Volumenabnahme wurde an einer mit dem Kolben in Verbindung stehenden Gasbürette abgelesen und diente als Mass für die oxydierte Menge des Kobaltsalzes. Ob die von Manchot gewählte Versuchsanordnung hinsichtlich der Schüttelgeschwindigkeit den zu stellenden Anforderungen genügt, lässt sich auf Grund der mitgeteilten Daten nicht entscheiden. Manchots Überlegungen gehen nämlich von einer Darstellung Ostwalds²⁾ aus, welche sagt, dass in Gebilden, in denen eine Trennungsfläche zwischen den Reaktionsteilnehmern vorhanden ist, der Vorgang nur an dieser Trennungsfläche stattfinden könne, und dass die Geschwindigkeit durch die Ausdehnung der Trennungsfläche bedingt, im übrigen aber das allgemeine Massenwirkungsgesetz gültig sei, wonach die Geschwindigkeit den Konzentrationen der wirksamen Stoffe proportional ist. Ostwald wendet diese Überlegungen auf die Erscheinungen des Gefrierens, auf die Umwandlungen fester Stoffe und auf die Lösung von Metallen und Salzen in Säuren an und streift nur flüchtig, ohne irgend näher darauf einzugehen, die Einwirkung von Gasen auf Flüssigkeiten. Manchot hat aber aus der Ostwaldschen Darstellung geschlossen, dass der Autoxydationsfall, den er studierte, sich ohne weiteres im Sinne dieses Satzes behandeln lasse. Nun geht zwar aus den Ausführungen Ostwalds nicht hervor, welche Behandlung er für den Fall der Wirkung von gasförmigem Sauerstoff auf die Lösungen oxydabler Salze theoretisch empfehlen wollte; aber sicherlich beabsichtigte er nicht, die Anwendung des oben angeführten Satzes auf den Manchotschen Fall als zulässig zu bezeichnen, da dieser Fall seinen Voraussetzungen völlig widerspricht. Denn wenn Ostwald sagt, dass der Vorgang nur an der Trennungsfläche stattfinden kann, so setzt er damit voraus, dass eine Lösung des einen reagierenden Stoffs im andern unter Bildung einer langsam veränderlichen homogenen Phase ausgeschlossen ist, während nichts näher liegt, als sich vorzustellen, dass bei dem langsam verlaufenden Autoxy-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 27, 397 (1901).

²⁾ Ostwald, Allgem. Chemie II [2] 281, 2. Aufl. 1897.

dationsprozess des gelösten Kobaltcyanürs der im Wasser gelöste Sauerstoff wirkt, so dass die Möglichkeit der Reaktion keineswegs auf die Phasengrenze beschränkt ist. Sicherlich hat Ostwald darin recht, dass dort, wo die Reaktion nur an der Phasengrenze ablaufen kann, die Ausdehnung dieser Grenze massgeblich ist. Bei der Autoxydation in Lösung befindlicher Salze durch gasförmigen Sauerstoff wird indessen die Vergleichbarkeit der Resultate noch nicht dadurch gewährleistet, dass man durch gleichmässige Schüttelgeschwindigkeit die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Gas dauernd gleich hält, etwa wie man die Auflösungsgeschwindigkeit durch Vergleich der aufgelösten Mengen nur dann beurteilen kann, wenn die dem Angriff ausgesetzten Oberflächen gleich sind und im Verlauf der Versuche gleich bleiben. Soweit die innere Beschaffenheit der Flüssigkeit in Frage kommt, glaubt Manchot, nur die Konzentrationsdifferenzen ausgleichen zu müssen, welche dadurch zustande kommen, dass an der Oberfläche da, wo die Berührung mit dem Sauerstoff stattfindet, die Konzentration des Reduktionsmittels verändert wird, während nach seiner Meinung im Schosse der Lösung keine Konzentrationsänderung durch reagierenden Sauerstoff entsteht. Ob die gewählte Schüttelgeschwindigkeit diesen Ansprüchen genügt, ist nicht sichergestellt. Eine eingehendere Betrachtung der Verhältnisse lässt dieselben in folgendem Lichte erscheinen: Es sind zunächst zwei Grenzfälle als ausgezeichnete Fälle möglich, von denen der eine die relativ sehr langsame, der andere die relativ sehr rasche Reaktion zwischen gelöster oxydabler Substanz und gelöstem Sauerstoff zum Kennzeichen hat. Ist diese homogene Reaktion sehr langsam, so wird es leicht sein, die Lösung mit dem Gas so durchzuschütteln, dass zwischen gasförmigem und gelöstem Sauerstoff in allen Teilen der Flüssigkeit Verteilungsgleichgewicht besteht. Die bei dieser Arbeitsweise beobachteten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit charakterisieren demnach die Geschwindigkeit des Umsatzes im homogenen System. Im zweiten Grenzfall wird die Reaktion in der Lösung praktisch momentan geschehen. In diesem Falle misst man lediglich die Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff aus dem gasförmigen in den gelösten Zustand übergeht, während man über die gesuchte Reaktionsgeschwindigkeit aus der Messung keine Kenntnis erwirbt. Im ersten Fall wird man die Resultate nicht verändern, wenn man die Schüttelgeschwindigkeit beliebig steigert, vorausgesetzt, dass dieselbe bereits so gross war, dass sie zur Nachsättigung der Lösung an Sauerstoff ausreichte. Im zweiten Falle wird man um so mehr absorbieren, je rascher man schüttelt. Zwischen diesen beiden Grenzen werden alle praktischen Fälle gelegen

sein, und diejenigen, welche sich mit Erfolg kinetisch bearbeiten lassen, werden dadurch gekennzeichnet sein, dass man eine genügende Schüttelgeschwindigkeit erreichen kann, um das Verteilungsgleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit aufrecht zu erhalten. Für die Brauchbarkeit der Ergebnisse ist also der Nachweis erforderlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Schüttelgeschwindigkeit konstant bleibt, während die mit einer willkürlichen, gleichbleibenden Schüttelgeschwindigkeit erzielten Umsätze und daraus berechneten Konstanten nichts aussagen können. Es kommt noch hinzu, dass alle Reaktionen dieser Art sich mit dem allmählichen Verschwinden der oxydablen Substanz verlangsamen, so dass an die Schüttelgeschwindigkeit zu Anfang und zu Ende eines Versuches verschiedene Ansprüche gestellt werden. Es wird also sehr leicht der Fall eintreten, dass eine gleichförmige Schüttelgeschwindigkeit zwar zu Ende, aber nicht zu Anfang des Versuchs für die Nachsättigung genügt, so dass der Ablauf des Vorgangs in seinem zeitlichen Fortgange nicht nur durch den Verbrauch des oxydablen Stoffes, sondern auch durch die Zunahme der wirksamen Sauerstoffkonzentration in der Lösung bestimmt ist. In diesem Falle würde die Geschwindigkeit zu Anfang eine verhältnismässig zu geringe sein; die Konstanten müssten also allmählich ansteigen.

Sehen wir von der Frage, ob die von Manchot gewählte Schüttelgeschwindigkeit eine genügend grosse war, ab, so haben wir mit seinem auf Grund der Konstanz der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung abgeleiteten Resultat zu rechnen, dass nämlich ein einziges Molekül Kobaltsalz primär an der Reaktion beteiligt ist. Der weitere Schluss, dass dann die Gesamtreaktion bimolekular sein müsse, bleibt indes unverständlich, indem sich nicht ersehen lässt, was unter dem zweiten Molekül zu verstehen ist. Während man nämlich auf Grund der vorhergehenden Betrachtungen Manchots dazu geneigt ist, den Sauerstoff, sei es nun als Atom oder als Molekül, für den zweiten Teilnehmer der gemessenen Reaktion anzusehen, wird später die Auffassung vertreten, dass die kinetisch gemessene Reaktion die Zersetzung des Wassers durch das Kobaltsalz ist, indem der dabei entstehende naszierende Wasserstoff beständig durch Sauerstoff in der Form von Wasserstoff-superoxyd momentan fortgenommen werden soll. Wäre dies aber der Fall, so müsste die Geschwindigkeit jener Wasserzersetzung vollkommen unabhängig vom Sauerstoffdruck sein, da ja der Sauerstoff überhaupt nicht beteiligt wäre an der gemessenen, verhältnismässig langsamen Primärreaktion der Wasserzersetzung, sondern ausschliesslich in der momentanen, und infolge dessen die geringere Geschwindigkeit der Primär-

reaktion nicht beeinflussenden Folgereaktion der Wasserstoffsperoxyd-
bildung eine Rolle spielen würde. Eine solche Unabhängigkeit vom
Sauerstoffdruck, über die sich allerdings auf Grund des experimentellen
Materials nicht entscheiden lässt, da alle Versuche mit reinem Sauerstoff
von annähernd gleichem Druck ausgeführt wurden, ist durchaus un-
wahrscheinlich und durch nichts begründet. Wenn deshalb die Beob-
achtungen am Kobaltcyanür es wahrscheinlich machen, dass ein einziges
Molekül dieses Salzes primär in Reaktion tritt, so geben dieselben über
die Rolle des Sauerstoffs in keiner Weise Auskunft. Wenn Manchot,
indem er sich gegen Engler wendet, auf Grund seiner kinetischen
Versuche über die Rolle des Sauerstoffs eine Aussage für möglich hält,
so beruht dies also auf einer missverständlichen Auffassung. In weitem,
ganz analog ausgeführten Versuchen beschäftigt sich Manchot mit ver-
schiedenen Eisensalzen. Während bei der Oxydation von reinen Lösungen
von Tartrat, Oxalat und Citrat die unter Annahme der ersten Ordnung
für das Eisensalz berechneten Konstanten zwar einen gewissen Gang
zeigen, sind sie doch entschieden konstanter, als die unter Annahme
der zweiten Ordnung berechneten Werte. Bei weitem, mit Zusatz von
arseniger Säure ausgeführten Versuchen zeigen die Konstanten der
ersten Ordnung keinen Gang mehr, während die Inkonstanz derjenigen
der zweiten eine bedeutend auffälligere geworden ist. Die Unregel-
mässigkeiten der Versuche ohne arsenige Säure schreibt er der Wirkung
des bei der primären Oxydation aktivierten Sauerstoffs auf unverän-
dertes Eisensalz zu. Diese sekundäre Wirkung wird durch den Zusatz
der arsenigen Säure verhindert, indem diese den aktivierten Sauerstoff
momentan wegnimmt. Die bei den Versuchen mit Kobaltcyanür ver-
tretene Auffassung, nach der die Primärreaktion in der Wasserzer-
setzung besteht, wird bei den Eisensalzen wegen der Unmöglichkeit,
Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen, verlassen. Wenn Manchot die
Frage nach der Art des reagierenden Bestandteils der Eisensalze nicht
endgültig entscheiden will, so neigt er doch sehr zu der Vermutung,
dass die hydrolytische Komponente der Eisensalze als primärer Reak-
tionsteilnehmer zu betrachten sei.

Die kinetischen Versuche von Manchot weisen demnach durch-
weg übereinstimmend darauf hin, dass ein Molekül des zu oxy-
dierenden Metallsalzes primär reagiert, während die Frage nach der
Rolle des Sauerstoffs offen bleibt. Hierzu wären Versuche notwendig,
bei denen entweder innerhalb eines Versuches der Sauerstoffdruck
abnimmt und verfolgbar ist oder von Versuch zu Versuch variiert
wird.

Mit derartigen Messungen beschäftigt sich Mc Bain¹⁾. Ausgekochte angesäuerte Lösungen von Eisenoxydulsalzen werden mit bestimmten Mengen an Sauerstoff gesättigten Wassers vermischt. Die Mischung wird in einer Reihe gut verschlossener Glasflaschen verteilt, und von Zeit zu Zeit wird in einer dieser Flaschen die entstandene Menge Ferrisalz, die ein Mass für die verschwundene Menge des Sauerstoffs ist, kolorimetrisch bestimmt. Die Konzentration des Sauerstoffs ist im Verhältnis zu der des Eisensalzes und derjenigen der Säure ungeheuer gering. Im Gegensatz zu den Versuchen von Manchot ist demnach der Sauerstoff der einzige Reaktionsteilnehmer, dessen Konzentration sich praktisch während eines Versuches ändert. Die drei von Mc Bain untersuchten Systeme sind Ferrosulfat mit Schwefelsäure, Ferrochlorid mit Salzsäure und Ferroacetat mit Essigsäure. Wenn auch die Konstanz der nach der ersten Ordnung für Sauerstoff berechneten Geschwindigkeitskonstanten keine allzu befriedigende ist, so führen doch alle Versuche mit dem Chlorid und dem Sulfat übereinstimmend zur Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Sauerstoffdruck. Beim Acetat bewegen sich die Versuche in zu engen Grenzen, um überhaupt in diesem Punkt einen definitiven Schluss zu gestatten, indes ist ein von den Verhältnissen bei den andern Salzen abweichendes Verhalten kaum zu erwarten. Während also das Reagieren von Sauerstoffmolekülen nachgewiesen wurde, erlauben die Resultate Mc Bains in betreff des Eisensalzes keine einheitliche Erklärung. Beim Sulfat ist die Geschwindigkeit annähernd proportional dem Quadrat der Salzkonzentration, beim Chlorid hingegen in verdünnter Lösung proportional der ersten Potenz, während erst bei hohen Konzentrationen auch hier die Abhängigkeit von der zweiten Potenz auftritt. Bei Acetat endlich scheint die dritte Potenz der Salzkonzentration in Betracht zu kommen. Der Einfluss der Säurekonzentration ist verhältnismässig gering und ebenfalls sehr unregelmässig. Während nach Manchot alle untersuchten Salze hinsichtlich des oxydablen Salzes nach der ersten Ordnung reagieren, findet Mc Bain von Fall zu Fall sehr verschiedene Werte. Der Grund, aus dem Manchots Resultate nicht für endgültig beweisend gelten können, ist oben dargetan worden. Zu den Mc Bainschen Ergebnissen ist zu bemerken, dass die Versuchsweise zur Sicherstellung der Ordnung des Eisensalzes nicht sehr günstig ist. Mc Bain stimmt mit Manchot in der Vermutung überein, dass die hydrolytische Komponente massgeblich ist, wenngleich sich der schwache Einfluss der Säurekonzentration damit schwer vereinen lässt.

¹⁾ Journ. Phys. Chem. 5, 623 (1901).

Die Verhältnisse beim Ausfällen von Ferrihydroxyd aus eisenhaltigem Wasser haben K. Bunte und K. Schmidt¹⁾ in einer ausführlichen Arbeit behandelt. Während sie sich in der Hauptsache mit denjenigen Gesichtspunkten befassen, die bei den technischen Verfahren zur Enteisung von Wasser in Betracht zu ziehen sind, so enthält die Arbeit doch wichtige Andeutungen über die Geschwindigkeit, mit der der Vorgang der Oxydation des Ferrobicarbonats — derjenigen Form, in der das Eisen in allen kohlen säurehaltigen Wässern enthalten ist — zu Ferrihydroxyd verläuft. Nachdem Bunte und Schmidt erkannt haben, dass für diese Geschwindigkeit die Konzentration dreier Stoffe, nämlich des Eisensalzes, der Kohlensäure und des Sauerstoffs massgeblich sind, gelingt es ihnen, qualitativ die Grösse des Einflusses dieser drei Faktoren auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion festzustellen. Sie verfolgen in einem Wasser, welches Ferrobicarbonat enthält und mit Sauerstoff und Kohlensäure beladen in offenen Bechergläsern ohne geschüttelt zu werden an der Luft steht, die Veränderung der Konzentration jener drei Stoffe. Die bedeutende Verringerung der Geschwindigkeit, mit der der Gehalt an Ferrosalz bei stärkerer Beladung an Kohlensäure abnimmt, lässt den stark verzögernden Einfluss der Kohlensäure erkennen. Sie versuchen auch, die gesammelten Daten quantitativ für die reaktionskinetische Betrachtung zu verwenden, und machen wahrscheinlich, dass die Reaktion in bezug auf das Eisen nach der ersten Ordnung verläuft; allerdings darf man diesem Schluss keinen allzu grossen Wert beimessen, da die an die Anwendbarkeit der kinetischen Gleichung erster Ordnung geknüpfte Bedingung der Konstanz der Partialdrucke von Kohlensäure und Sauerstoff, wie Bunte und Schmidt selbst betonen, bei den meisten Versuchen nur in höchst unvollkommener Weise erfüllt ist.

Ausser diesen Untersuchungen über die Autoxydation gelöster Stoffe sind noch Versuche von Plotnikow zu erwähnen. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Jodkalium in salzsaurer Lösung bedient sich Plotnikow²⁾ einer Methode, welche an die von Mc Bain verwendete erinnert. Einer im Thermostaten befindlichen sauerstoffhaltigen salzsauren Jodkaliumlösung werden von Zeit zu Zeit Proben entnommen, in denen das entstandene Jod mit Thiosulfat titriert wird; daraus berechnet sich die Menge des verschwundenen Sauerstoffs. Die Ausgangskonzentration an Sauerstoff ergibt sich aus

¹⁾ Journ. f. Gasbel. und Wasservers. 1903, 481 u. 503.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 214 (1907).

dem nach Ablauf der Reaktion konstant werdenden Endtiter des Jods. Für uns ist das dabei gewonnene Resultat von Wichtigkeit, dass die Sauerstoffabnahme nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft, dass also auch hier Sauerstoffmolekeln in Reaktion treten. Das weitere aus Versuchen mit verschiedener Anfangskonzentration an Jodkalium und Salzsäure abgeleitete Ergebnis, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit im Dunkeln proportional der Konzentration an Jodkalium hoch $\frac{2}{3}$ und proportional derjenigen an Salzsäure hoch $\frac{4}{3}$ ist, beweist wohl nur, dass entweder irgendwelche den normalen Reaktionsverlauf beeinflussende Störungen vorhanden sind, oder, was das wahrscheinlichere ist, dass die Konzentrationen der wahren Reaktionsteilnehmer nicht proportional gesetzt werden dürfen den Konzentrationen des Jodkaliums und der Salzsäure.

Überblicken wir die hier zusammengestellten Untersuchungen über den kinetischen Verlauf von Autoxydationen, so fällt eines auf, dass nämlich noch kein Fall eine vollkommene Aufklärung erfahren hat, derart, dass dabei quantitativ die Wirksamkeit aller den Autoxydationsvorgang beeinflussender Faktoren ermittelt worden wäre. Die Untersuchung und Klarstellung eines solchen Falles bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Eine grosse Reihe von Beispielen erwies sich bei der Voruntersuchung als ungeeignet. So versuchten wir, die Oxydationsgeschwindigkeit von Manganoxydul- und Kobaltoxydulsalzen, von Natriumsulfit, von Benzaldehyd und andern Stoffen messend zu verfolgen. Die auftretenden Schwierigkeiten lagen immer darin, dass hier überall die bereits eingangs gestreifte Bedingung, dass die Produkte der primären Oxydation entweder äusserst schnell verschwinden oder aber praktisch unverändert sich in der Lösung ansammeln, bzw. ausscheiden, nicht erfüllt war. Es äusserte sich dies stets darin, dass die Geschwindigkeit im Verlaufe der Reaktion ausser durch die Konzentration der Ausgangsstoffe auch noch durch diejenige unbekannter Reaktionsprodukte in unkontrollierbarer Weise beständig geändert wurde, so dass man nach keiner Ordnung übereinstimmende Werte für die Reaktionskonstante gewinnen konnte. Wir griffen deshalb auf den Fall des Ferrobicarbonats zurück und fanden hierin einen normal verlaufenden zur kinetischen Behandlung sehr geeigneten Vorgang.

Experimenteller Teil.

I. Apparatur und Ausführung der Versuche.

Wir haben im letzten Kapitel bei der Besprechung der Arbeit von K. Bunte und K. Schmidt gesehen, dass die Geschwindigkeit, mit der

das im Wasser gelöste Ferrobicarbonat durch gasförmigen, bzw. gelösten Sauerstoff oxydiert wird, abhängig sein muss von der Konzentration des Eisensalzes und ferner von derjenigen des Sauerstoffs und des Kohlendioxyds in der Lösung oder, was dasselbe ist, von den Partialdrucken dieser beiden Gase über der Lösung. Danach werden wir unsere kinetischen Versuche am besten in der Weise ausführen, dass wir ein Gasgemisch von konstanter Zusammensetzung an Sauerstoff und Kohlensäure längere Zeit durch eine Ferrobicarbonatlösung leiten, deren Gehalt an Eisensalz in jedem Augenblick durch Titration herausgenommener Proben bestimmt werden kann. Dabei bedarf es des Nachweises, dass die gemäss den frühern Betrachtungen an die Geschwindigkeit des Durchleitens gestellten Ansprüche in der Tat erfüllt sind. Unter diesen Bedingungen wird sich im Laufe eines jeden Versuches allein die Konzentration an Eisensalz verändern, während diejenige der beiden Gase in der Lösung konstant bleibt. Bei einem jeden Versuche führt danach die Abnahme des Eisensalzes auf die Ordnung, mit der sich dasselbe an der Reaktion beteiligt. Vergleichen wir dann weiter zwei Versuche miteinander, in denen der Partialdruck der Kohlensäure der gleiche, hingegen der während des einzelnen Versuches konstante Partialdruck des Sauerstoffs ein verschiedener ist, so lässt sich daraus die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Sauerstoffs erkennen, und schliesslich finden wir in ganz analoger Weise den Einfluss der Kohlensäure, wenn wir Versuche miteinander vergleichen, in denen der Partialdruck des Sauerstoffs derselbe, derjenige der Kohlensäure hingegen ein verschiedener ist.

Bevor wir die Apparatur beschreiben, welche die soeben besprochenen verschiedenen Arten von Versuchen auszuführen gestattet, bleibt noch ein Punkt zu erwähnen, der auf die Versuchsanordnung von Einfluss gewesen ist. Wie wir später sehen werden, stehen die Vorratslösungen an Ferrobicarbonat stets unter Kohlensäure von Atmosphärendruck. Da nun alle Versuche bei einem geringern Partialdruck an Kohlensäure stattfinden, so wird es zu Beginn eines jeden Versuches eine längere Zeit dauern, bis sich das gelöste Ferrobicarbonat unter Abgabe von Kohlendioxyd auf den gewünschten Partialdruck eingestellt hat. Dadurch wird aber die Anfangszeit eines jeden Versuches für die kinetische Verwertung unbrauchbar. Um diese Einstellung des Salzes deshalb zu ermöglichen, bevor die Lösungen mit Sauerstoff in Berührung kamen, liessen wir vor dem Hauptversuche längere Zeit eine Gasmischung durch die Reaktionsflüssigkeit gehen, in der das Kohlendioxyd den gewünschten Partialdruck besass, in der aber der Sauerstoff durch Stickstoff vertreten war.

Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind an beistehender Zeichnung (Fig. 1) zu erkennen. G_1 und G_2 sind zwei grosse, etwa 50 Liter fassende Gasometer; in G_1 befindet sich das Kohlensäure-Stickstoffgemisch, in G_2 das Gemisch aus Kohlensäure und Sauerstoff, welches letztere, falls die Summe der Partialdrucke der beiden Gase kleiner als eine Atmosphäre sein soll, noch Stickstoff beigemischt wird. Das Reaktionsgefäss A , ein etwa 250 ccm fassender Rundkolben, befindet sich in einem Thermostaten; sämtliche Versuche sind bei 25° ausgeführt. A ist durch einen dreifach durchbohrten Gummipfropfen verschlossen. Durch die Bohrungen führen die Glasröhren a und c zum Einleiten und Abführen der Gasmischung, während das dritte während der Versuche verschlossene etwas weitere Rohr b zur Entnahme der Flüssigkeitsproben dient. Die Pumpe B , eine Schlauchpumpe nach dem System von Prytz ermöglicht es, das Gasmisch aus einem der Gasometer in

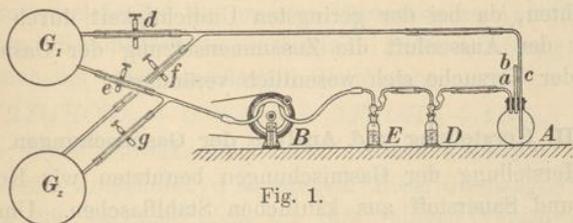


Fig. 1.

kontinuierlichem Strom zuerst durch die mit Wasser gefüllten, im Thermostaten angebrachten Waschflaschen D und E , weiter durch das Reaktionsgefäss und dann wieder zurück zum Gasometer zu pumpen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpe diente als Mass für die Geschwindigkeit des Gasstromes.

Die Ausführung eines Versuchs gestaltete sich danach auf folgende Weise. A wurde mit der Ferrocobcarbonatlösung G_1 und G_2 mit den gewünschten Gasmischungen gefüllt. Die Einzelheiten über Herstellung, Analyse und Einfüllung der Lösung und der Gase werden in den beiden nächsten Abschnitten behandelt. Durch Öffnen der Hähne d und e und Schliessen von f und g wurde der Gasometer G_1 in die Pumpenleitung eingeschaltet, während G_2 abgeschlossen war. Jetzt wurde die Pumpe durch einen Elektromotor in Gang gesetzt und das Stickstoff-Kohlensäuregemisch etwa eine Stunde lang durch das Reaktionsgefäss gepumpt. Da es schwer hielt, die Gasmischung in G_1 vollkommen sauerstofffrei herzustellen, so wurde in die Leitung über G_1 vor A noch ein mit Kupferspiralen beschicktes erhitztes Verbrennungsrohr einge-

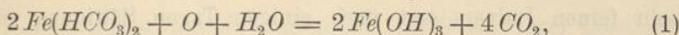
schaltet, wodurch auch geringe Mengen von Sauerstoff ferngehalten werden konnten. Dadurch blieb während dieser Vorperiode der Versuche die Lösung in *A* völlig klar. Nach Ablauf einer Stunde wurde durch Öffnen und Schliessen der entsprechenden Hähne G_2 an Stelle von G_1 eingeschaltet, womit der Hauptversuch einsetzte. Durch *b* fand jetzt von Zeit zu Zeit mit Hilfe einer Pipette die Entnahme von Proben der Reaktionsflüssigkeit statt. Die ersten Titrations waren für den Reaktionsverlauf nicht massgeblich, da es längere Zeit dauerte, bis in den Leitungen und im Reaktionsgefäss das Gasgemisch aus G_1 vollkommen durch dasjenige aus G_2 ersetzt war. Die herausgenommenen Proben wurden sofort titriert und die Zeitpunkte dieser Titrations an einer Sekundenuhr abgelesen. Während der Entnahme der Proben musste die Pumpe abgestellt werden, um ein Einsaugen von Luft, bzw. ein Ausblasen der Gasmischung zu vermeiden. Überhaupt war es besonders wichtig, die sämtlichen Leitungen und Schlauchverbindungen gut zu dichten, da bei der geringsten Undichtigkeit durch Kommunikation mit der Aussenluft die Zusammensetzung der Gasmischungen im Laufe der Versuche sich wesentlich veränderte.

II. Herstellung und Analyse der Gasmischungen.

Zur Herstellung der Gasmischungen benutzten wir Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff aus käuflichen Stahlflaschen. Um eine gewünschte Mischung herzustellen, wurden die Gasometer G_1 und G_2 annähernd dem Volumen nach mit den Gasen gefüllt, während die genaue Zusammensetzung durch Analyse bestimmt wurde; dadurch blieb ein eventueller Sauerstoffgehalt des Bombenstickstoffs ohne Belang. Nach dem Füllen wurden die Gasometer, in denen sich ausser den Gasen noch etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser befand, eine Viertelstunde lang kräftig geschüttelt, um eine gute Durchmischung der Gase zu erreichen. Darauf wurde das Gas analysiert, wiederum geschüttelt, nochmals analysiert und das Verfahren fortgesetzt, bis zwei aufeinanderfolgende Analysen dieselbe Zusammensetzung ergaben.

Zur Analyse wurde der obere Hahn des Gasometers mit einer mit Quecksilber gefüllten Hempelschen Bürette verbunden, und das beim Abfliessen des Quecksilbers in die Bürette übertretende Gas durch kohlenensäuregesättigtes Wasser ersetzt, welches unten in den Gasometer einströmte. Auf diese Weise liess sich das Entstehen von Unterdruck im Gasometer, bzw. das Einströmen von Aussenluft vermeiden, während das einlaufende Wasser durch Absorption oder Abgabe von Kohlensäure die Zusammensetzung des Gasgemisches bei der Grösse des Gesamt-

volumens praktisch nicht veränderte. Den Gehalt der Gasproben an Kohlensäure bestimmten wir durch Absorption in der Kalipipette, denjenigen an Sauerstoff in der Phosphorpipette; bei den wenigen mit sehr hohem Gehalt an Sauerstoff angestellten Versuchen wurde derselbe durch Pyrogallol absorbiert. Bei der Gasmischung im Gasometer G_1 , die zur oben besprochenen Vorbehandlung der Reaktionsflüssigkeit diente, genügte eine annähernde Übereinstimmung des Kohlensäuregehalts mit demjenigen des Hauptgemisches in G_2 . Das letztere musste vor und nach jedem Versuche analysiert werden, da nur diejenigen Messungen brauchbar waren, bei denen sich die Gaszusammensetzung während des Reaktionsablaufs praktisch nicht geändert hatte. Dabei trat die Frage auf, wie weit wir eine solche Unveränderlichkeit überhaupt erwarten konnten, da doch mit der Reaktion selbst, indem Sauerstoff verbraucht und Kohlensäure abgegeben wird, eine Veränderung der Gaszusammensetzung verknüpft ist. Wir arbeiteten meist mit etwa 200 ccm Reaktionsflüssigkeit, welche bei den meisten Versuchen zu Anfang zwischen 53 und 54 mg Ferrobicarbonat enthielten. Beim Übergang in Ferrihydroxyd nach der stöchiometrischen Gleichung:



werden von dieser Substanzmenge etwa 1.8 ccm Sauerstoff verbraucht und etwa 15 ccm Kohlendioxyd abgegeben. Diese Gasmengen sind aber, zumal da ja die Versuche nicht bis zum völligen Verschwinden des vorhandenen Ferrobicarbonats durchgeführt wurden, nicht imstande, bei der Grösse der verwendeten Gasometer die Gaszusammensetzung in nennenswerter Weise zu verändern.

III. Herstellung, Eigenschaften und Analyse der Ferrobicarbonatlösung.

Kohlensaures Ferrosalz kommt in der Natur in der Form von neutralem Carbonat als Spateisenstein vor; meist findet man das Mineral in isomorpher Mischung mit andern Carbonaten. Künstlich dargestellt wurde der Stoff zuerst von Sénarmont¹⁾. Daneben findet sich in der Natur noch ein wasserhaltiges Salz $FeCO_3 \cdot H_2O$, welches sich erhalten lässt, wenn man gelöste Ferrosalze durch Lösungen von Carbonaten fällt. Sowohl das anhydrische wie das wasserhaltige Salz sind in reinem Wasser nahezu unlöslich, dagegen gehen sie in kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von Ferrobicarbonat in Lösung. Dies Ferrobicarbonat ist der Stoff, der uns hier interessiert. Derselbe ist nicht in festem Zustand, sondern nur in Lösung, bekannt und fast sämtliche

¹⁾ Compt. rend. 28, 693 (1849).

natürlichen Wasser enthalten das Eisen in dieser Form. Die Lösungen sind gegen Sauerstoff sehr empfindlich, da unter dessen Einwirkung das Bicarbonat unter Abgabe von Kohlendioxyd in Ferrihydroxyd übergeht und ausfällt. Um die Oxydation des Ferrobicarbonats verfolgen zu können, kam es uns darauf an, möglichst konzentrierte Lösungen herzustellen, damit wir die Messungen über ein grösseres Konzentrationsgebiet ausdehnen konnten. Leider liess sich diese Absicht wegen der eigentümlichen, später zu behandelnden Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes nicht verwirklichen.

Zur Darstellung von Ferrobicarbonatlösungen standen uns drei verschiedene Wege offen. Der erste besteht darin, dass man das oben erwähnte, durch Fällung erhaltene neutrale, wasserhaltige Carbonat sorgfältig auswäscht, mit luftfreiem Wasser überschichtet und dann durch Einleiten von Kohlendioxyd teilweise in Lösung bringt. Nach der zweiten Methode bringt man möglichst feines Eisenpulver in luftfreies destilliertes Wasser. Beim Durchleiten von Kohlensäure setzt nach einiger Zeit Wasserstoffentwicklung am Eisen ein, wobei dieses als Bicarbonat sich löst; der Vorgang verläuft langsam, indem auch bei Verwendung sehr feinen Pulvers erst nach einigen Tagen Sättigung eintritt. Die dritte Methode ergibt sich aus den Betrachtungen und Versuchen Habers¹⁾ über das anodische Verhalten des Eisens in Carbonat- und Bicarbonatlösungen. Setzt man metallisches Eisen als Anode in dauernd mit Kohlensäure gesättigtem Wasser der Wirkung des elektrischen Stromes aus, so geht es leicht als Bicarbonat in Lösung. Für unsere Zwecke kamen in erster Linie die beiden zuerst genannten Darstellungsweisen in Betracht, da es bei der Haberschen Methode wenigstens nicht ganz leicht ist, grössere Mengen gesättigter Lösung schnell herzustellen und völlig luftfrei zu erhalten. Als wir uns nun der ersten beiden Methoden zur Herstellung unserer Lösungen bedienten, stiessen wir auf die höchst auffallende Erscheinung, dass auch bei ein und derselben Darstellungsweise die erreichten Sättigungskonzentrationen stark voneinander abwichen. Dies veranlasste uns, die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Löslichkeit des Ferrobicarbonats miteinander zu vergleichen.

Bischof erhielt durch Auflösen von Spateisenstein eine Lösung von 0.607 g Ferrocyanat in 1000 g Wasser; dies entspricht einem Gehalt von ungefähr 0.293 g Eisen im Liter; vermutlich wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet. Hauer²⁾ geht von metallischem Eisenpulver aus

¹⁾ Z. f. Elektroch. 12, 49 (1906).

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie 81, 391 (1860).

und gelangt zu einem Maximalgehalt von 9.1 Teilen Ferrocarbonat in 10000 Teilen Wasser, d. h. von etwa 0.489 g Eisen im Liter. Eine Temperaturangabe fehlt auch hier; auffällig ist der viel höhere Sättigungsgehalt als bei Bischof. Wagner¹⁾ löst Spateisenstein unter Kohlensäuredruck von 4 bis 6 Atmosphären und findet 1 Teil in 1381 Teilen Wasser, entsprechend rund 0.35 g Eisen im Liter. Die ersten genauern Daten finden wir bei Ville²⁾. Auch er bedient sich wie Hauer zur Auflösung des metallischen Eisens. Nach 24stündiger Einwirkung enthielt seine Lösung bei 29° 0.219 g $FeCO_3$, bzw. 0.106 g Eisen im Liter, nach zehn Tagen wird ein Sättigungsgehalt von 0.704 g Carbonat oder 0.34 g Eisen im Liter erreicht. Mit fallender Temperatur geht eine starke Steigerung der Löslichkeit Hand in Hand. So erhielt Ville die folgenden Werte:

Temperatur	$FeCO_3$ im Liter g	Eisen im Liter g
24°	1.098	0.53
20°	1.142	0.55
19°	1.185	0.57
15°	1.390	0.67

Auch Bunte und Schmidt bestimmten den Gehalt ihrer Lösungen nach dreitägigem Einleiten von Kohlensäure in mit reduziertem Eisen versetztem Wasser und fanden 1.65 g $FeCO_3$, d. h. also 0.8 g Eisen im Liter. Wir selbst kamen, ebenfalls vom metallischen Eisen ausgehend, zu ähnlichen, teilweise noch höher liegenden Werten, auch konnten wir die von Ville beobachtete starke Zunahme mit sinkender Temperatur bestätigen. Diese Zusammenstellung der vorhandenen Löslichkeitsdaten, bei der die merkwürdig grossen Abweichungen zwischen den Werten der verschiedenen Beobachter in die Augen fallen, gab zu der Vermutung Anlass, dass wir es bei Ferrobicarbonat vielleicht mit Lösungen zu tun haben, in denen der gelöste Stoff mit der Zeit irgendwelche Veränderungen erfährt, die auch eine Änderung seiner Löslichkeit nach sich ziehen. Eine völlige Aufklärung solcher Alterungserscheinungen konnten wir nicht anstreben, ohne uns zu weit von dem Ziel vorliegender Arbeit zu entfernen. Indessen war es doch notwendig, bis zu einem gewissen Grade auf diesen Punkt einzugehen. Wollten wir nämlich die Autoxydation des Bicarbonats kinetisch verfolgen, so konnten wir nur solche Lösungen dazu verwenden, von denen wir sicher waren, dass sie sich nicht in bezug auf die Beschaffenheit des in der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 102, 236 (1867).

²⁾ Compt. rend. 93, 443 (1881).

Lösung befindlichen Stoffs während der Dauer unserer Versuchsreihen wesentlich änderten. Die zu diesem Zwecke angestellten Untersuchungen von Ferrobicarbonatlösungen sollen getrennt veröffentlicht werden. Das für die vorliegenden Messungen wesentliche Resultat besteht darin, dass man am schnellsten praktisch unveränderliche Lösungen erhält, wenn man das durch Fällung erhaltene neutrale Ferrocarbonat längere Zeit sorgfältig auswäscht, in destilliertem Wasser löst und die Lösungen einige Tage stehen lässt¹⁾.

Die Herstellung der Lösung nach dieser Methode verlangt wegen deren Luftempfindlichkeit einige Übung. Wir benutzten dabei folgende

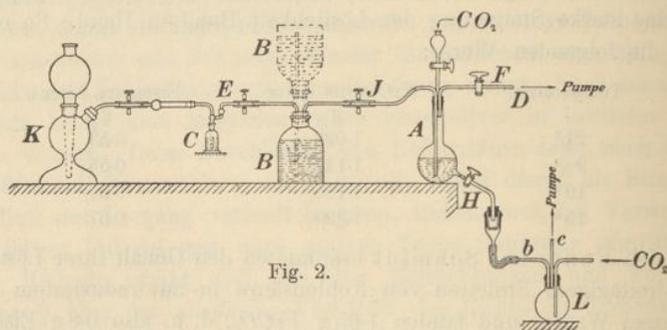


Fig. 2.

in Fig. 2 gekennzeichnete Versuchsanordnung. *A* ist die Flasche, in der die Lösung hergestellt werden soll; sie wird zu Anfang mit einer schwach angesäuerten Lösung von Mohrschem Salz oder Ferrosulfat gefüllt. Die Flasche *B*, welche das zum Auswaschen des Niederschlags bestimmte Wasser enthält, befindet sich zunächst in der untern Stellung. Um sowohl die Ferrolösung, wie das Washwasser vollkommen von Luft zu befreien, wurde der Hahn *E* geschlossen und bei *D* die Luftpumpe angesetzt. Nach einiger Zeit wurde dann der Hahn *F* gesperrt und durch vorsichtiges Öffnen des Hahns *E* die vorher ausgepumpte Luft in *A* und *B* durch Kohlensäure aus dem Kippischen Apparat *K* ersetzt. Diese ganze Operation musste etwa 10—15 mal wiederholt werden, bis man die Flaschen *A* und *B* als genügend luftfrei betrachten konnte. Während dann dauernd ein langsamer Kohlensäurestrom durch

¹⁾ In dieser Weise bereitete Ferrobicarbonatlösungen, deren Konzentration etwa dem Anfangswerte der in dieser Arbeit mitgeteilten kinetischen Versuche entspricht, zeigen keine wesentliche Änderung ihrer äquivalenten Leitfähigkeit, wenn das Eisen durch Sauerstoff allmählich gefällt wird.

den ganzen Apparat ging und bei *D* austrat, konnte man zur Fällung des Ferrocarbonats schreiten, indem man aus dem Tropftrichter *G* eine Natriumcarbonatlösung, die ebenfalls durch Auskochen und dann durch beständiges Durchleiten von Kohlensäure luftfrei gehalten wurde, in die in *A* befindliche Ferrolösung eintropfen liess. Der dabei entstehende Niederschlag war anfänglich rein weiss und nahm erst mit der Zeit eine schwachgraue Farbe an. Ein sehr leicht eintretendes Braunwerden des Niederschlags ist unzulässig und spricht für ungenügende Entfernung der Luft aus den Ausgangslösungen. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, liessen wir die überstehende, stark sulfathaltige Lösung unter beständigem Nachströmen von Kohlensäure aus dem Hahn *H* abfließen. Zum Auswaschen brachten wir dann die Flasche *B* nach Schliessen des Hahnes *J* in die in der Figur skizzierte obere Stellung. Durch vorsichtiges Öffnen von *J* konnte man jetzt Washwasser in *A* einströmen lassen. Wir schüttelten *A* mehrmals kräftig um, liessen vom Niederschlag absitzen und entfernten das Washwasser durch *H*, während *B* wieder seine frühere Anfangsstellung einnahm, damit das Kohlendioxyd die Lösungen passieren konnte. Auch dieses Auswaschen wurde etwa 10—15 mal ausgeführt, bis das ablaufende Washwasser völlig sulfatfrei geworden war. Jetzt konnte die Flasche *B* ausgeschaltet werden, und das letzte über dem Niederschlag belassene Wasser sättigte sich schnell unter beständigem Durchleiten von Kohlendioxyd an Ferrobicarbonat. Nach einigen Tagen änderte sich, wie oben erwähnt, die Lösung nur noch sehr wenig in ihrem Gehalt und war jetzt für die kinetischen Versuche gebrauchsfertig. Das vor jedem Versuch notwendige Überfüllen eines Teiles der Lösung in das Reaktionsgefäss *L* (*A* in Fig. 1) musste ebenfalls unter Luftabschluss ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke brachten wir die Einleitungsröhre *b* des Gefässes *L* in Verbindung mit dem Hahn *H*. In dieser möglichst kurzen Verbindungsleitung befand sich ein Goochtiigel, um etwa mitgerissene Spuren festen Ferrocarbonats zurückzuhalten. Der Kolben *L* wurde zuerst durch mehrmaliges Evakuieren und Nachströmenlassen von Kohlensäure von Luft befreit und dann unter verminderten Druck gesetzt, so dass beim Öffnen von *H* die Lösung durch den Goochtiigel in *L* einströmte. Nach Lösung der Verbindung zwischen *A* und *L* wurde *L* im Thermostaten unter Durchleiten von Kohlensäure angewärmt und konnte dann in die zur Ausführung der Hauptversuche früher beschriebene Apparatur (Fig. 1) eingesetzt werden.

Der Gehalt der Reaktionsflüssigkeit im Verlauf der Versuche wurde mit etwa $\frac{1}{100}$ -norm. Permanganatlösung bestimmt; der Farbenumschlag

war dabei scharf genug, um etwa auf $\frac{1}{2}$ Tropfen genau titrieren zu können. Da die der Reaktionsflüssigkeit entnommenen Proben durch das ausgeschiedene Ferrihydroxyd stark getrübt waren, mussten sie mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zur Auflösung des Hydroxyds erwärmt werden. Nun verbraucht selbst die reinste, im Handel erhältliche Schwefelsäure eine gewisse Menge der $\frac{1}{100}$ -norm. Permanganatlösung. Wir titrierten deshalb kurze Zeit vor Entnahme einer Probe etwa 10 ccm der Schwefelsäure bis zu ganz schwacher Rotfärbung und liessen die Probe in diese Schwefelsäure einlaufen. Der Zeitpunkt dieses Einlaufens wurde an einer Sekundenuhr abgelesen und der Berechnung der Reaktionskonstanten zugrunde gelegt, nachdem sich aus Vorversuchen ergeben hatte, dass der Gehalt an Ferrosalz nach dem Versetzen mit Schwefelsäure auch bei längerem Stehen und Erwärmen sich praktisch nicht veränderte.

Den Hauptversuchen über die Beteiligung der einzelnen Stoffe schicken wir im nächsten Abschnitte eine Untersuchung darüber voraus, ob wir bei dem vorliegenden Fall in der Tat imstande sind, gemäss unsern frühern Überlegungen die Geschwindigkeit des Gastroms so einzustellen, dass die gemessenen Resultate davon unabhängig werden.

IV. Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf den Reaktionsablauf.

Ob wir durch unsere Messungen den Zweck erreichen, die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ferrobicarbonat und Sauerstoff in der Lösung zu messen, hängt von dem Verhältnis dieser Geschwindigkeit zu derjenigen ab, mit welcher der in Lösung verbrauchte Sauerstoff aus dem Gasraum nachgeliefert wird. Ist die letztere sehr gross gegenüber der erstern, so ist der tatsächlich gemessene Vorgang die Oxydation, im umgekehrten Falle würden wir nur die Geschwindigkeit der Sauerstoffnachlieferung in die Lösung in Verbindung mit der Kohlensäureabgabe aus der Lösung verfolgen. Entscheiden lässt sich die Frage durch Versuche mit verschiedener Gasströmungsgeschwindigkeit. Auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion wird dieselbe ohne Einfluss sein, während der Ausgleich der Gase in hohem Masse davon abhängig sein muss. Die folgenden Versuche geben hierüber Auskunft.

In den Tabellen bedeuten:

Gasgemisch I, dass zur Einstellung des richtigen Kohlensäuredruckes vor dem Hauptversuch durchzuleitende Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff.

Gasgemisch II, die reagierende Gasmischung.

Die Zusammensetzung der Gase ist in Volumenprozenten gegeben. t die Zeit in Minuten. Der Nullpunkt der Zeitmessung fällt nicht mit dem Augenblick des Einleitens von Gemisch II zusammen; da es einige Zeit dauert, bis das Gemisch I aus dem Reaktionsgefäß vertrieben und sich der dem Gemisch II entsprechende Sauerstoffpartialdruck eingestellt hat, so müssen bei der kinetischen Berechnung der Versuche stets die ersten Titrationen beiseite gelassen werden.

c die Konzentration an Ferrobicarbonat, ausgedrückt in cem einer Permanganatlösung, welche auf 10 cem der Reaktionsflüssigkeit verbraucht werden.

x die oxydierte Menge Ferrobicarbonat, ausgedrückt in gleicher Einheit wie c .

K_1 die Konstante erster Ordnung unter Benutzung des Briggschen Logarithmus, also: $K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{c}{c-x}$.

K_2 die Konstante zweiter Ordnung: $K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c-x} - \frac{1}{c} \right)$.

Von den Versuchen in den Tabellen 1 bis 4 sind 1 und 2 miteinander vergleichbar und 3 und 4. Bei 1 und 2 betragen die Mittelwerte von K_1 0.000910 und 0.000928, sie liegen also einander sehr nahe. Eine grössere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, zumal da der Sauerstoffgehalt nicht vollkommen der gleiche ist. Die Geschwindigkeiten des Gasstroms in diesen beiden Versuchen verhalten sich wie 100:250. Eine solche Geschwindigkeitssteigerung auf das $2\frac{1}{2}$ fache ist somit auf die Geschwindigkeit des von uns gemessenen Vorgangs

Tabelle 1.

Gasgemisch I.		Gasgemisch II.		
20.0% CO_2 , Rest: N_2 .		17.0% CO_2 , 3.0% O_2 , Rest: N_2 .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 100.				
t	c	x	K_1	K_2
0	1.540	—	—	—
16.67	1.485	0.055	0.000948	0.00144
30.67	1.440	0.100	0.000951	0.00147
65.62	1.350	0.190	0.000872	0.00139
109.62	1.215	0.325	0.000939	0.00158
137.58	1.165	0.375	0.000881	0.00152
154.67	1.120	0.420	0.000894	0.00157
175.90	1.075	0.465	0.000887	0.00160
215.25	0.975	0.565	0.000922	0.00175
250.00	0.920	0.620	0.000895	0.00175

Mittel: 0.000910

Tabelle 2.

Gasgemisch I. 20.0% CO_2 , Rest: N_2 .		Gasgemisch II. 16.9% CO_2 , 3.2% O_2 , Rest: N_2 .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 250.				
t	c	x	K_1	K_2
0	1.790	—	—	—
20.95	1.710	0.080	0.000948	0.00125
41.17	1.630	0.160	0.000988	0.00133
90.92	1.475	0.315	0.000925	0.00131
111.75	1.415	0.375	0.000914	0.00132
130.30	1.345	0.445	0.000953	0.00142
189.58	1.215	0.575	0.000888	0.00139
246.75	1.080	0.710	0.000889	0.00149
278.00	1.000	0.790	0.000909	0.00159
312.75	0.915	0.875	0.000932	0.00171
342.17	0.855	0.935	0.000938	0.00179
			Mittel: 0.000928	

Tabelle 3.

Gasgemisch I. 27.6% CO_2 , Rest: N_2 .		Gasgemisch II. 25.0% CO_2 , 16.0% O_2 , Rest: N_2 .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 112.				
t	c	x	K_1	K_2
0	2.30	—	—	—
9.43	2.19	0.11	0.00226	0.00231
19.45	2.07	0.23	0.00235	0.00248
30.63	1.92	0.38	0.00256	0.00289
40.05	1.80	0.50	0.00266	0.00302
50.23	1.68	0.62	0.00272	0.00319
60.22	1.58	0.72	0.00271	0.00329
75.95	1.41	0.89	0.00280	0.00361
99.08	1.24	1.06	0.00271	0.00375
132.03	1.08	1.22	0.00249	0.00372
149.87	0.95	1.35	0.00256	0.00412
173.87	0.80	1.50	0.00264	0.00469
200.45	0.70	1.60	0.00258	0.00496
238.45	0.63	1.67	0.00236	0.00483
			Mittel: 0.00262	

ohne jeden Einfluss. Auch die Versuche 3 und 4 mit den Konstanten K_1 von 0.00262 und 0.00236 und den Umdrehungszahlen der Pumpe von 112 und 270 führen zu dem gleichen Schluss. Damit ist der Beweis erbracht, dass wir bei unserer Anordnung nicht etwa die Geschwindigkeit, mit der der Gasaustausch zwischen Lösung und Gasraum stattfindet, sondern ausschliesslich die Geschwindigkeit der in der Flüssigkeit sich abspielenden chemischen Reaktion messend verfolgen. Wir brauchten deshalb bei den folgenden Versuchen auf ein genaues Ein-

Tabelle 4.

Gasgemisch I. 27.6% CO ₂ , Rest: N ₂ .		Gasgemisch II. 24.0% CO ₂ , 15.2% O ₂ , Rest: N ₂ .		
Tourenzahl der Pumpe pro Minute: 270.				
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
0	2.70	—	—	—
9.28	2.54	0.16	0.00286	0.00251
20.20	2.45	0.25	0.00209	0.00187
29.23	2.32	0.38	0.00225	0.00208
40.25	2.20	0.50	0.00221	0.00209
49.02	2.10	0.60	0.00223	0.00216
59.40	1.99	0.71	0.00223	0.00222
71.65	1.85	0.85	0.00229	0.00237
80.08	1.74	0.96	0.00238	0.00255
93.20	1.62	1.08	0.00238	0.00265
102.22	1.51	1.19	0.00247	0.00286
112.23	1.43	1.27	0.00246	0.00293
127.33	1.32	1.38	0.00244	0.00304
142.00	1.22	1.48	0.00243	0.00316
171.18	1.07	1.63	0.00235	0.00330

Mittel: 0.00236

halten einer bestimmten Umdrehungsgeschwindigkeit der Pumpe keinen besondern Wert zu legen, solange dieselbe nur mehr als 100 Umdrehungen in der Minute ausführte. Zu Anfang wurde die Geschwindigkeit möglichst hoch gehalten, da sich hierdurch die Periode bis zur Einstellung des richtigen Sauerstoffpartialdrucks verkürzen liess.

V. Die Beteiligung des Eisensalzes an der Reaktion.

Die in dem vorigen Abschnitt mitgeteilten Versuche gestatten uns bereits, über die Ordnung, mit welcher das Eisensalz an der Reaktion beteiligt ist, zu entscheiden. Das Resultat, zu dem wir hierbei gelangen, lässt sich auch an allen später mitzuteilenden Versuchen kontrollieren und bestätigen. Sieht man zunächst von einem Einfluss der Kohlensäure ab, betrachtet also nur einzelne Versuche, in denen der Kohlensäurepartialdruck während des Reaktionsablaufs bei der von uns gewählten Versuchsanordnung konstant bleibt, oder vergleicht man verschiedene Versuche mit gleichem Kohlensäuredruck, so gilt für die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$-\frac{dc_a}{dt} = kc_a^m \cdot c_b^n. \quad (2a)$$

Diese Gleichung haben wir der Berechnung der Konstanten *K*₁ und *K*₂ zugrunde gelegt. Dabei setzen wir für *c*_a die Gesamtkonzentration an

Ferrobicarbonat ein, wie sie uns durch die Titrations mit Permanganat gegeben wird, und für c_b den Partialdruck des Sauerstoffs in der Gasmischung. Danach behält Gleichung 2 ihre Gültigkeit so lange bei, als die tatsächlich in Reaktion tretenden Stoffe, beim Ferrobicarbonat irgendwelche Spaltstücke, dieser Gesamtkonzentration einerseits, sowie diesem Partialdruck andererseits innerhalb der Konzentrationsgrenzen, zwischen denen sich unsere Versuche bewegen, proportional gesetzt werden können. Die Absolutwerte der Konstanten enthalten natürlich diese Proportionalitätsfaktoren. Obige Gleichung erfährt noch dadurch eine Vereinfachung, dass während eines jeden unserer Versuche auch der Partialdruck des Sauerstoffs konstant bleibt. Sie geht dadurch über in:

$$-\frac{dc_a}{dt} = k' c_a^m, \quad (2b)$$

wobei $k' = kc_b^n$ ist. Indem wir diese letzte Gleichung einmal für $m = 1$ und dann für $m = 2$, also unter Annahme der ersten oder der zweiten Reaktionsordnung für das Eisensalz integrierten, erhielten wir die in unseren Tabellen mit K_1 und K_2 bezeichneten Werte von k' .

Die mitgeteilten Versuche 1 bis 4 lassen erkennen, dass die Werte von K_1 praktisch konstant sind, indem sie um einen Mittelwert schwanken, während dagegen die Werte von K_2 in allen Fällen, von kleinen Schwankungen abgesehen, regelmässig und stark ansteigen. Das Kriterium der Konstanz führt danach entschieden zur Annahme der ersten Ordnung in bezug auf das Eisensalz. Versuche mit stark voneinander abweichenden Ausgangskonzentrationen an Ferrobicarbonat liessen sich bei der geringen Löslichkeit desselben schwer ausführen. Wir mussten deshalb darauf verzichten, mit Hilfe des Kriteriums von Noyes den obigen Schluss einer weitem Prüfung zu unterziehen. Das Kriterium der Konstanz gibt unter Umständen zu Täuschungen Anlass, und zwar meist dann, wenn die Reaktionsprodukte irgendwie störend auf den Reaktionsverlauf einwirken. Dass das letztere in unserm Fall nicht zutrifft, konnten wir dadurch erweisen, dass wir bereits zu Anfang des Versuchs der Reaktionsflüssigkeit eine grössere Menge von Ferrihydroxyd zusetzten. Dabei war es nicht angängig, ein Präparat zuzufügen, welches durch Fällen einer Eisensalzlösung, Abfiltrieren und Auswaschen auf dem Filter hergestellt war, da ein solches Präparat hierbei so viel Luft adsorbierte, dass sein Einbringen in Ferrobicarbonatlösung ein Ausfallen von weiterm Ferrihydroxyd veranlasste. Wir verfahren deshalb in der Weise, dass wir in dem Reaktionsgefäss selbst Ferrobicarbonatlösung durch Luft teilweise ausfällten und nach Ab-

saugen des grössten Teiles der Flüssigkeit weitere Ferrobicarbonatlösung zufügten und nun deren Ausfällung durch einen Gasstrom in der gewöhnlichen Weise verfolgten. In Tabelle 5 ist ein solcher Versuch gegeben. Er zeigt, dass die Geschwindigkeit höchstens um einen geringen

Tabelle 5.

Gasgemisch I. 19.5% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 15.8% CO_2 , 4.8% O_2 , Rest: N_2 .		
t	c	x	K_1	K_2	
0	4.25	—	—	—	
21.80	3.86	0.39	0.00192	0.00109	
33.03	3.62	0.63	0.00211	0.00124	
52.17	3.29	0.96	0.00213	0.00132	
64.00	3.07	1.18	0.00221	0.00141	
80.58	2.84	1.41	0.00217	0.00145	
97.00	2.68	1.57	0.00206	0.00142	
119.58	2.42	1.83	0.00205	0.00149	
136.53	2.27	1.98	0.00199	0.00150	
215.83	1.58	2.67	0.00199	0.00184	
247.57	1.52	2.73	0.00180	0.00171	
258.78	1.45	2.80	0.00180	0.00176	
278.00	1.31	2.94	0.00184	0.00190	
297.78	1.21	3.04	0.00183	0.00199	
315.17	1.10	3.15	0.00186	0.00214	
336.45	1.00	3.25	0.00187	0.00227	
362.17	0.88	3.37	0.00189	0.00249	

Mittel: 0.00197

Betrag grösser ist, als bei andern später mitgeteilten Messungen mit ähnlichen Gaszusammensetzungen, und dass, worauf es hier in erster Linie ankommt, auch mit diesem Zusatz des Reaktionsprodukts gute Konstanten erster Ordnung erhalten werden, während diejenigen der zweiten wiederum stark ansteigen. Eine das Reaktionsbild störende Wirkung des im Laufe der Reaktion mehr und mehr zunehmenden Ferrihydroxyds liegt also nicht vor. Von vornherein ausgeschlossen schien eine solche Wirkung nicht, indem es wohl möglich gewesen wäre, dass das Ferrihydroxyd durch teilweise Adsorption des eingeleiteten Sauerstoffs die Oxydation des Ferrobicarbonats mehr und mehr hätte verzögern können. In diesem Falle aber hätte dann in Versuch 5 die Oxydationsgeschwindigkeit von Anfang an eine weit geringere sein und auch einen andern Verlauf nehmen müssen als bei Versuchen ohne Zusatz.

Es ist somit nachgewiesen, dass das Ferrobicarbonat nach der ersten Ordnung sich an der Reaktion beteiligt. Auf die Frage, in welchem Zustande es reagiert, d. h. welches seiner Spaltstücke als eigentlicher

Reaktionsteilnehmer zu betrachten sei, können wir erst später eingehen, wenn auch die Rolle, welche Sauerstoff und Kohlensäure spielen, aufgeklärt sein wird. Wir beschäftigen uns deshalb im nächsten Abschnitte mit dem Einfluss des Sauerstoffdruckes auf die Reaktion.

Tabelle 6.

Gasgemisch I. 26.2% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 25.0% CO_2 , 3.9% O_2 , Rest: N_2 .	
t	c	x	K_1	K_2
0	2.74	—	—	—
53.02	2.58	0.16	0.000493	0.000427
84.75	2.49	0.25	0.000492	0.000432
114.63	2.40	0.34	0.000502	0.000451
157.88	2.24	0.50	0.000554	0.000516
201.33	2.14	0.60	0.000533	0.000508
231.87	2.08	0.66	0.000516	0.000499
266.03	2.00	0.74	0.000514	0.000508
351.68	1.80	0.94	0.000519	0.000542
393.68	1.70	1.04	0.000527	0.000567
433.67	1.64	1.10	0.000514	0.000564
479.77	1.54	1.20	0.000522	0.000591
537.07	1.43	1.31	0.000526	0.000623
600.35	1.31	1.43	0.000534	0.000664
651.78	1.20	1.54	0.000550	0.000719

Mittel: 0.000524

Tabelle 7.

Gasgemisch I. 27.0% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 24.7% CO_2 , 7.6% O_2 , Rest: N_2 .	
t	c	x	K_1	K_2
0	2.81	—	—	—
17.48	2.69	0.12	0.00108	0.000909
36.72	2.56	0.25	0.00110	0.000947
107.00	2.11	0.77	0.00116	0.000110
139.40	1.94	0.87	0.00115	0.000114
169.75	1.75	1.06	0.00121	0.000127
198.22	1.62	1.19	0.00127	0.000132
231.08	1.50	1.31	0.00118	0.000134
261.82	1.44	1.37	0.00111	0.000129
289.75	1.37	1.44	0.00108	0.000129
330.10	1.24	1.57	0.00108	0.000137
409.27	1.07	1.74	0.00102	0.000141
450.23	0.99	1.82	0.00101	0.000145
511.95	0.87	1.94	0.000995	0.000155
572.42	0.76	2.05	0.000992	0.000167
631.63	0.67	2.14	0.000986	0.000180

Mittel: 0.00109

VI. Die Beteiligung des Sauerstoffs an der Reaktion.

Bei den folgenden Versuchen (Tabelle 6 bis 14) handelt es sich um die Abhängigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Sauerstoffpartialdruck. Es kam deshalb darauf an, bei allen diesen Versuchen den Partialdruck der Kohlensäure möglichst gleich zu halten, denjenigen des Sauerstoffs aber möglichst zu variieren. Dadurch konnten dann die zwischen den einzelnen Versuchen hervortretenden Unterschiede allein auf Rechnung des Sauerstoffeinflusses gesetzt werden.

Tabelle 8.

Gasgemisch I. 25.2% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 26.0% CO_2 , 14.5% O_2 , Rest: N_2 .	
t	c	x	K_1	K_2
0	2.45	—	—	—
10.98	2.34	0.11	0.00182	0.00175
22.08	2.23	0.22	0.00185	0.00182
37.62	2.09	0.36	0.00183	0.00187
54.65	1.91	0.54	0.00198	0.00211
67.78	1.80	0.65	0.00198	0.00217
100.77	1.57	0.88	0.00192	0.00227
156.65	1.25	1.20	0.00187	0.00250
174.87	1.15	1.30	0.00188	0.00264
200.12	1.04	1.41	0.00186	0.00277
233.22	0.91	1.54	0.00184	0.00296
360.22	0.53	1.92	0.00185	0.00410

Mittel: 0.00188

Tabelle 9.

Gasgemisch I. 24.2% CO_2 , Rest: N_2 .			Gasgemisch II. 23.0% CO_2 , 20.3% O_2 , Rest: N_2 .	
t	c	x	K_1	K_2
0	1.83	—	—	—
15.58	1.63	0.20	0.00323	0.00430
31.68	1.42	0.41	0.00348	0.00498
47.42	1.29	0.54	0.00320	0.00482
66.87	1.10	0.73	0.00331	0.00542
98.53	0.87	0.96	0.00328	0.00612
118.90	0.74	1.09	0.00331	0.00677
135.92	0.71	1.12	0.00303	0.00634

Mittel: 0.00326

An der Hand der hier mitgeteilten Versuche mit wechselndem Sauerstoffdruck können wir jetzt die Beteiligung des Sauerstoffs an der Reaktion aufklären. Dabei ist in zwei Richtungen eine Entscheidung zu treffen, einmal, in welcher Form der Sauerstoff in Reaktion tritt, ob als Atom O oder als Molekül O_2 , und dann, in welcher Zahl, d. h. ob

die Reaktion in bezug auf das Atom, bzw. das Molekül erster, zweiter oder höherer Ordnung ist. Die letztere Frage ist allerdings von untergeordneter Bedeutung, da, besonders nachdem für das Eisensalz oder seine Spaltstücke die erste Ordnung nachgewiesen wurde, für die Auffassung, dass mehrere Sauerstoffatome, bzw. Moleküle in erster Reaktionsphase das Eisen angreifen sollten, kaum irgendwelche Gründe beizubringen sein dürften.

Zur Entscheidung der hier gestellten Fragen müssen wir auf die frühern Gleichungen 2a und 2b zurückgreifen. Bei der Ableitung von Gleichung 2a hatten wir c_b definiert als Konzentration derjenigen Form des Sauerstoffs, in der derselbe in Reaktion tritt. Während eines jeden unserer Versuche blieb c_b konstant und konnte deshalb mit k zu einer

Tabelle 10.

Gasgemisch I. 27.7% CO_2 , Rest: N_2 .		Gasgemisch II. 23.5% CO_2 , 25.0% O_2 , Rest: N_2 .		
t	c	α	K_1	K_2
0	2.32	—	—	—
10.50	2.16	0.16	0.00296	0.00304
20.03	1.97	0.35	0.00355	0.00382
30.00	1.81	0.51	0.00359	0.00405
41.12	1.64	0.68	0.00366	0.00435
50.85	1.50	0.82	0.00372	0.00463
64.03	1.35	0.97	0.00367	0.00484
79.85	1.19	1.13	0.00365	0.00513
91.55	1.05	1.27	0.00376	0.00569
111.93	0.88	1.44	0.00376	0.00630
134.55	0.72	1.60	0.00378	0.00712
170.17	0.51	1.81	0.00387	0.00899
			Mittel: 0.00363	

Tabelle 11.

Gasgemisch I. 26.4% CO_2 , Rest: N_2 .		Gasgemisch II. 23.8% CO_2 , 26.2% O_2 , Rest: N_2 .		
t	c	α	K_1	K_2
0	2.49	—	—	—
10.23	2.31	0.18	0.00319	0.00306
21.32	2.05	0.44	0.00396	0.00404
29.25	1.90	0.59	0.00402	0.00426
39.67	1.72	0.77	0.00405	0.00453
49.57	1.54	0.95	0.00421	0.00500
60.30	1.40	1.09	0.00415	0.00519
82.20	1.13	1.36	0.00417	0.00588
102.48	0.94	1.55	0.00413	0.00646
167.48	0.60	1.89	0.00369	0.00755
			Mittel: 0.00395	

Tabelle 12.

Gasgemisch I. 23.4% CO ₂ , Rest: N ₂ .			Gasgemisch II. 27.4% CO ₂ , 27.6% O ₂ , Rest: N ₂ .	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
0	2.07	—	—	—
7.25	1.95	0.12	0.00358	0.00410
15.60	1.84	0.23	0.00328	0.00387
23.28	1.74	0.33	0.00324	0.00394
34.32	1.62	0.45	0.00310	0.00391
43.05	1.51	0.56	0.00318	0.00416
51.87	1.41	0.66	0.00321	0.00436
62.58	1.29	0.78	0.00328	0.00467
73.48	1.18	0.89	0.00332	0.00496
83.25	1.15	0.92	0.00307	0.00464
95.27	1.03	1.04	0.00318	0.00512
107.92	0.91	1.16	0.00331	0.00571
120.92	0.86	1.21	0.00315	0.00562
135.57	0.75	1.32	0.00325	0.00627
153.92	0.66	1.41	0.00323	0.00671
199.65	0.47	1.60	0.00323	0.00824
227.93	0.39	1.68	0.00318	0.00913

Mittel: 0.00324

Tabelle 13.

Gasgemisch I. 25.2% CO ₂ , Rest: N ₂ .			Gasgemisch II. 23.5% CO ₂ , 29.0% O ₂ , Rest: N ₂ .	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>x</i>	<i>K</i> ₁	<i>K</i> ₂
0	1.73	—	—	—
9.83	1.57	0.16	0.00429	0.00599
19.12	1.42	0.31	0.00449	0.00660
28.57	1.30	0.43	0.00434	0.00669
52.57	1.04	0.69	0.00420	0.00730
64.37	0.92	0.81	0.00426	0.00791
79.05	0.79	0.94	0.00431	0.00870
108.12	0.59	1.14	0.00432	0.01033

Mittel: 0.00432

neuen Konstanten: $k' = k c_b^n$ (3)
 zusammengezogen werden. Auf Grund unserer Erfahrungen über das Eisensalz können wir für *k'* den Mittelwert von *K*₁ unserer Tabellen setzen. Bei unsern Versuchen ist uns der Partialdruck *p*_{O₂} des Sauerstoffs im Gasraum ausgedrückt in Volumenprozenten bekannt¹⁾; wir haben nun *c*_b durch diesen Partialdruck auszudrücken. Für den Fall, dass in

¹⁾ Der Partialdruck wurde stets gleich dem hundertsten Teile des Volumenprozentgehalts gesetzt. Die darin liegende Annahme, dass der Gasdruck einer Atmosphäre gleich ist, gilt zwar im Hinblick auf die atmosphärischen Druckschwankungen nicht mit vollkommener, aber mit völlig zureichender Genauigkeit.

der Lösung Sauerstoffmoleküle reagieren, dass also c_b deren Konzentration bedeuten soll, gilt nach dem Henryschen Gesetz:

$$c_b = a p_{O_2}, \quad (4)$$

wo a der Proportionalitätsfaktor ist. Sollten hingegen Sauerstoffatome reagieren, und c_b deren Konzentration vorstellen, so wäre auf Grund der Gleichung:

$$O_2 = O + O \quad (5)$$

$$c_b = a \sqrt{p_{O_2}}. \quad (6)$$

Die beiden verschiedenen Ausdrücke (4) und (6) für c_b in (3) eingesetzt, geben:

$$\frac{K_1}{p^n_{O_2}} = \text{konst.} \quad \text{und} \quad \frac{K_1}{\sqrt{p^n_{O_2}}} = \text{konst.}, \quad (7)$$

d. h. sie verlangen Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und n -ter Potenz des Sauerstoffdrucks im Falle der reagierenden Moleküle, während beim Eingreifen der Sauerstoffatome Proportionalität mit der $0.5n$ -ten Potenz aus dem Sauerstoffdruck erkennbar sein müsste. Eines ist allerdings sofort ersichtlich, dass sich auf diesem Wege nicht entscheiden lässt, ob ein Molekül O_2 oder zwei Atome O an der Reaktion teilnehmen, da dann die obigen Ausdrücke (7) — $n = 1$ im ersten und $n = 2$ im zweiten — identisch werden. Indessen entbehrt, wie schon oben angedeutet, die Vorstellung zweier gleichzeitig in Reaktion tretender Atome jeglicher Begründung, so dass wir sie im folgenden ausser acht lassen können. Aus den mit wechselndem Sauerstoffdruck angestellten Versuchen sind die Grössen:

$$\frac{K_1}{\sqrt{p_{O_2}}}, \quad \frac{K_1}{p_{O_2}} \quad \text{und} \quad \frac{K_1}{p^2_{O_2}}$$

in folgender Tabelle 14 zusammengestellt. Es muss indes betont werden, dass eine völlige Konstanz des einen oder des andern Ausdrucks nicht

Tabelle 14.

Nr. des Versuchs	p_{O_2}	K_1	$\frac{K_1}{\sqrt{p_{O_2}}}$	$\frac{K_1}{p_{O_2}}$	$\frac{K_1}{p^2_{O_2}} \cdot 10^{-6}$
6	3.9	0.000524	0.000265	0.000134	34.5
7	7.6	0.00109	0.000395	0.000143	18.8
8	14.5	0.00188	0.000494	0.000130	8.97
4	15.2	0.00236	0.000605	0.000155	10.2
3	16.0	0.00262	0.000655	0.000163	10.2
9	20.3	0.00326	0.000724	0.000161	7.93
10	25.0	0.00363	0.000726	0.000145	5.80
11	26.2	0.00395	0.000772	0.000151	5.76
12	27.6	0.00324	0.000617	0.000117	4.24
13	29.0	0.00432	0.000802	0.000149	5.14

erwartet werden kann, da die in den obigen Betrachtungen enthaltene Bedingung vollkommen gleichen Partialdrucks der Kohlensäure nur annähernd bei den Versuchen erfüllt war.

Diese Zusammenstellung in Tabelle 14 lehrt uns, dass, namentlich in Rücksicht auf den nicht ganz ausgeglichenen Einfluss der Kohlensäure, der sich später als sehr wesentlich herausstellen wird, einzig und allein der Ausdruck $\frac{K_1}{p_{O_2}}$ während einer Änderung des Sauerstoffdrucks von 3.9 bis 59.0 % annähernd konstant bleibt, während $\frac{K}{\sqrt{p_{O_2}}}$ etwa auf das Dreifache des ersten Wertes steigt, $\frac{K_1}{p_{O_2}^2}$ hingegen auf etwa den siebenten Teil sinkt. Durch diese Konstanz von $\frac{K_1}{p_{O_2}}$ ist aber im Hinblick auf die obigen Betrachtungen nachgewiesen, dass der Sauerstoff keineswegs als ein Atom O, sondern als ein Molekül O₂ in der Lösung mit dem Eisensalz in Reaktion tritt. Es bestätigt sich somit für den vorliegenden Fall auf kinetischem Wege die wesentliche Grundlage unserer heutigen Vorstellungen über Autoxydationsvorgänge, wie sie sich durch die Arbeiten von Traube, Engler, Bach und Haber entwickelt haben. Um die Verhältnisse unserer Reaktion in jeder Hinsicht klar zu stellen, haben wir uns im nächsten Abschnitt noch mit dem Einfluss, den der Partialdruck der Kohlensäure ausübt, beschäftigt.

VII. Die Beteiligung der Kohlensäure an der Reaktion.

Dass die Geschwindigkeit unserer Reaktion in hohem Grade beeinflusst wird durch den Partialdruck der Kohlensäure im Gasraum, bzw. ihre Konzentration in der Lösung, trat schon bei der Besprechung der eingangs erwähnten Arbeit von Bunte und Schmidt hervor. Während es nun einerseits gilt, den dort beobachteten mehr qualitativen Zusammenhang durch quantitative Messungen zu ersetzen, tritt daneben die Frage auf, wodurch überhaupt diese Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Stoff bedingt ist, der doch entschieden nicht als direkter Reaktionsteilnehmer betrachtet werden kann. Beginnen wollen wir mit der Bestimmung der Grösse des Kohlensäureeinflusses, da, wie wir sehen werden, dessen genaue Kenntnis uns von selbst auf die Lösung der zweiten Frage führt und uns gleichzeitig über die Art desjenigen Bestandteiles des Eisensalzes, der in die Reaktion eingreift, bis zu gewissem Grade Aufschluss gibt.

Bei den folgenden Messungen hätten wir analog den Beobachtungen zur Feststellung des Sauerstoffeinflusses den Partialdruck des Sauerstoffs annähernd konstant zu halten und denjenigen der Kohlensäure

möglichst zu variieren. Da wir aber durch das Vorangehende über die Wirkung des Sauerstoffs bereits ins Klare gekommen sind, so genügt es, den frühern Messungen noch einige Versuchsreihen mit möglichst verschiedenem Kohlensäurepartialdruck und beliebigem Sauerstoffdruck hinzuzufügen und rechnerisch den Einfluss des letztern zu berücksichtigen.

Tabelle 15.

Gasgemisch I.
14.0% CO_2 , Rest: N_2 .

t	c
0	1.39
10.05	1.23
32.08	0.97
57.78	0.69
75.08	0.56

Gasgemisch II.

12.0% CO_2 , 9.0% O_2 , Rest: N_2 .

K_1	K_2
—	—
0.00528	0.00931
0.00487	0.00971
0.00526	0.01263
0.00526	0.01420

Mittel: 0.00517

Tabelle 16.

47.2% CO_2 , Rest: N_2 .

t	c
0	1.81
29.92	1.69
59.88	1.57
90.27	1.45
149.70	1.31
180.40	1.21
256.92	1.05
331.27	0.92
360.72	0.87

45.2% CO_2 , 19.8% O_2 , Rest: N_2 .

K_1	K_2
—	—
0.000996	0.00131
0.001032	0.00141
0.001066	0.00152
0.000938	0.00141
0.000969	0.00152
0.000920	0.00156
0.000887	0.00161
0.000882	0.00165

Mittel: 0.000961

Tabelle 17.

70.0% CO_2 , Rest: N_2 .

t	c
0	2.18
30.18	2.12
83.72	2.02
137.57	1.87
161.87	1.85
188.52	1.79
251.48	1.68
432.33	1.41
512.62	1.33
545.35	1.29
658.02	1.14
720.07	1.06
785.10	0.97
914.15	0.75

62.6% CO_2 , 20.6% O_2 , Rest: N_2 .

K_1	K_2
—	—
0.000402	0.000430
0.000395	0.000434
0.000484	0.000553
0.000440	0.000506
0.000454	0.000530
0.000450	0.000543
0.000438	0.000579
0.000419	0.000572
0.000418	0.000580
0.000428	0.000636
0.000435	0.000673
0.000448	0.000729
0.000507	0.000957

Mittel: 0.000443

Bei den zuletzt mitgeteilten Versuchen, z. B. beim Vergleich von 16 und 17, in denen der Sauerstoffdruck annähernd derselbe ist, fällt vor allem der sehr stark verzögernde Einfluss der Kohlensäure auf. Um denselben quantitativ festzulegen, greifen wir auf die Geschwindigkeitsgleichung zurück, die unser bisheriges Resultat darstellt, wonach die Geschwindigkeit der Reaktion proportional sein muss der ersten Potenz der Konzentration des gesamten Eisensalzes und der ersten Potenz des Sauerstoffdrucks, bzw. der Konzentration der Sauerstoffmoleküle in der Lösung. Es gilt also:

$$-\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K c_{\text{Eisensalz}} \cdot c_{o_2}. \quad (8)$$

Diese Gleichung regiert den Vorgang, solange man den Kohlendäureinfluss ausser Betracht lassen kann, d. h. also, solange der Partialdruck der Kohlensäure konstant und bei allen Versuchen derselbe bleibt. Bei einer Variation des Kohlendäuredrucks erhält obige Geschwindigkeitsgleichung noch ein Zusatzglied und geht dann über in:

$$-\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K' c_{\text{Eisensalz}} c_{o_2} \cdot p_{co_2}^n. \quad (9)$$

Statt des Partialdrucks kann ebensogut die diesem proportionale Konzentration der Kohlensäure in der Lösung gesetzt werden. Nachdem wir den Einfluss der Kohlensäure als einen verzögernden erkannt haben, können für n nur negative Werte in Betracht kommen. Schon hieraus ersieht man, dass die Kohlensäure, trotzdem sie in ganz analoger Form wie Eisensalz und Sauerstoff in der Geschwindigkeitsgleichung auftritt, nicht als direkter Reaktionsteilnehmer zu betrachten ist.

Da auf Grund unserer Versuchsbedingungen der Partialdruck der Kohlensäure ebenso wie derjenige des Sauerstoffs während des Reaktionsablaufes konstant bleibt, so können wir bei der Berechnung eines Versuchs nach der kinetischen Gleichung auch den Partialdruck der Kohlensäure in ähnlicher Weise, wie wir dies früher beim Sauerstoff getan haben, mit in die Konstante hineinziehen, so dass wir für den Wert K_1 unserer Tabelle den Ausdruck erhalten:

$$K_1 = K' c_{o_2} c_{co_2}^n.$$

Danach muss bei allen Versuchen die Grösse $\frac{K_1}{c_{o_2} c_{co_2}^n}$ eine konstante sein. Für n wurden nacheinander die Werte -1 , -2 und -3 in diesen letzten Ausdruck eingesetzt, und derselbe für alle Versuche berechnet. Die Konstanz des Ausdrucks für einen dieser Werte von n

muss uns demnach über den Einfluss der Kohlensäure Aufschluss geben. Die Resultate sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18.

Nr. des Versuchs	p_{O_2}	p_{CO_2}	K_1	$K_1 p_{CO_2}$	$K_1 p_{CO_2}^2$	$K_1 p_{CO_2}^3$
				p_{O_2}	p_{O_2}	p_{O_2}
15	9.0	12.0	0.00517	0.00689	0.0827	0.99
1	3.0	17.0	0.000910	0.00516	0.0877	1.49
2	3.2	16.9	0.000928	0.00490	0.0828	1.39
3	16.0	25.0	0.00262	0.00409	0.1023	2.56
4	15.2	24.0	0.00236	0.00373	0.0895	2.15
9	20.3	23.0	0.00326	0.00369	0.0849	1.95
7	7.6	24.7	0.00109	0.00354	0.0874	2.16
13	29.0	23.5	0.00432	0.00350	0.0823	1.93
10	25.0	23.5	0.00363	0.00341	0.0801	1.88
8	14.5	26.0	0.00188	0.00337	0.0876	2.28
6	3.9	25.0	0.000524	0.00336	0.0840	2.21
12	27.6	27.4	0.00324	0.00322	0.0882	2.38
11	26.2	23.8	0.00395	0.00321	0.0764	1.82
16	19.8	45.2	0.000961	0.00219	0.0990	4.47
17	20.6	62.6	0.000443	0.00135	0.0845	5.29

Bei Beurteilung der Konstanz der verschiedenen Ausdrücke in den letzten drei Kolumnen der Tabelle 18 ist besonderes Gewicht auf die zu Anfang und zu Schluss stehenden Versuche zu legen, da hier der Kohlensäurepartialdruck, durch dessen Exponenten allein sich jene drei Ausdrücke unterscheiden, stark variiert. Bei den in der Mitte stehenden Versuchen unterscheidet sich der Kohlensäuregehalt nur wenig, so dass hier schliesslich alle drei Grössen mehr oder weniger konstant sein müssen. Es ist wohl unverkennbar, dass die Werte für $\frac{K_1 p_{CO_2}}{p_{O_2}}$, während der begleitenden Konzentrationsänderungen des Sauerstoffs von 3.0 bis 29.0 % und der Kohlensäure von 12.0 bis 62.6 % recht gut konstant bleibt, während $\frac{K_1 p_{CO_2}}{p_{O_2}}$ zwischen 0.00689 und 0.00135, und $\frac{K_1 p_{CO_2}^2}{p_{O_2}}$ zwischen 0.99 und 5.92 schwanken. Der Einfluss der Kohlensäure ist danach umgekehrt proportional dem Quadrate von deren Konzentration. Danach wäre also die Geschwindigkeit unserer Reaktion in Abhängigkeit von den Konzentrationen aller Stoffe, welche auf den Vorgang von Einfluss sind, gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K \frac{c_{\text{Eisensalz}} \cdot c_{O_2}}{c_{CO_2}^2} \quad (10)$$

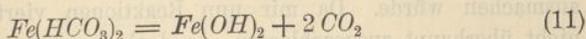
VIII. Die Reaktionsgleichung.

Nachdem rein experimentell die Bedingungen, von denen die Reaktionsgeschwindigkeit im vorliegenden Fall abhängig ist, klar gestellt sind, stehen wir vor der Aufgabe, auf Grund dieser Resultate die Art des Vorganges, also die chemische Gleichung festzustellen, die unserer Reaktion zugrunde liegt. Hier ist vor allem die bereits oben gestreifte Frage zu beantworten, wodurch es bedingt ist, dass ein Stoff, der nicht als unmittelbarer Reaktionsteilnehmer angesprochen werden kann, trotzdem in dem kinetischen Ausdrucke für die Reaktionsgeschwindigkeit, in unserm Falle im Nenner desselben, auftritt. Offenbar ist dies nur dann möglich, wenn in der Gleichung ein weiterer Stoff als Reaktionsteilnehmer figuriert, der in der Tat kein solcher ist, so dass das Produkt, bzw. der Quotient, der mit bestimmten Exponenten versehenen Konzentrationen dieser beiden Stoffe erst die Konzentration eines dritten Stoffes oder einer Ionenart ausmachen, welche letztere dann tatsächlich der primär an der Reaktion beteiligte Bestandteil ist. Dies bedeutet also, dass ein wahrer unbekannter Reaktionsteilnehmer durch Gleichgewichtsbeziehungen mit den von uns eingeführten scheinbaren Reaktionsteilnehmern in Beziehung stehen muss. Während nun in unserm Falle die Konzentration der Kohlensäure mit derjenigen des Sauerstoffs in keiner Weise verknüpft ist, hängt sie mit der des Ferrobicarbonats eng zusammen. Wir werden deshalb bei der Suche nach dem wahren Reaktionsteilnehmer auf den richtigen Weg geführt, wenn wir denjenigen Stoff zu ermitteln trachten, dessen Konzentration durch den Quotienten

$\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2}$ bestimmt ist.

Bei den folgenden Umformungen machen wir von dem früher erwähnten Resultat Gebrauch, dass die äquivalente Leitfähigkeit der Ferrobicarbonatlösungen sich innerhalb der Konzentrationsgrenzen, zwischen denen sich unsere kinetischen Versuche bewegen, nicht wesentlich verändert. Dadurch sind wir berechtigt, für die Konzentration des in der Lösung vorhandenen undissociierten Eisensalzes den dieser Konzentration stets proportionalen und uns durch die Titrationen bekannten Gesamtgehalt an Eisensalz einzusetzen.

Die Kohlensäure und das Ferrobicarbonat stehen bei uns durch das hydrolytische Gleichgewicht:



miteinander in Verbindung. Dies führt zu dem Ausdruck:

3*

$$\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2} = c_{\text{Fe(OH)}_2} \quad (12)$$

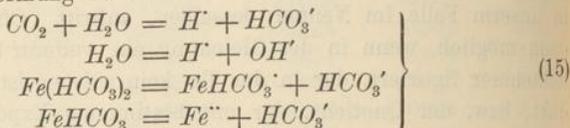
Andererseits ist:

$$\text{Fe(OH)}_2 = \text{Fe}'' + 2 \cdot \text{HO} \quad (13)$$

so dass wir auch:

$$\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2} = c_{\text{Fe}''} \cdot c_{\text{OH}}^2 \quad (14)$$

setzen können. Die letztere Beziehung lässt sich auch erhalten, wenn wir uns der dem folgenden Gleichungskomplex entsprechenden Gleichgewichte zur Umformung bedienen:



$$\left. \begin{aligned} k_1 p_{\text{CO}_2} &= c_{\text{H}} \cdot c_{\text{HCO}_3'} \\ k_2 &= c_{\text{H}} \cdot c_{\text{OH}'} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$$k_3 c_{\text{Fe(HCO}_3)_2} = c_{\text{FeHCO}_3'} \cdot c_{\text{HCO}_3'}$$

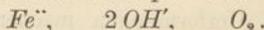
$$k_4 c_{\text{FeHCO}_3'} = c_{\text{Fe}''} \cdot c_{\text{HCO}_3'}$$

Setzen wir den einen oder den andern der oben abgeleiteten Ausdrücke für $\frac{c_{\text{Eisensalz}}}{c_{\text{CO}_2}^2}$ in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ein, so nimmt dieselbe eine der beiden folgenden Formen an:

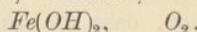
$$-\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K c_{\text{Fe(OH)}_2} \cdot c_{\text{O}_2} \quad (17)$$

$$-\frac{dc_{\text{Eisensalz}}}{dt} = K' c_{\text{Fe}''} \cdot c_{\text{OH}}^2 \cdot c_{\text{O}_2} \quad (18)$$

Im zweiten Falle wären danach die primären Reaktionsteilnehmer:



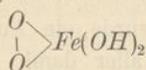
Im ersten Falle:



Man sieht auf den ersten Blick, dass rein chemisch zwischen diesen beiden Möglichkeiten kein wesentlicher Unterschied besteht, indem einmal ein Mol Ferrohydroxyd als Ganzes, das andere Mal ein solches in Form seiner Spaltstücke bei der Reaktion verschwindet. Vom rein kinetischen Standpunkte aus betrachtet, besteht allerdings eine Verschiedenheit, indem im ersten Falle das Zusammentreffen von vier Massenteilchen zum Reaktionsablauf notwendig wäre, während im zweiten die Vereinigung zweier Moleküle einen Reaktionsablauf zweiter Ordnung ausmachen würde. Da mir nun Reaktionen vierter Ordnung, wenn nicht überhaupt ausgeschlossen, so doch äusserst unwahrscheinlich erscheinen, so werden wir uns vom kinetischen Standpunkte aus zu der

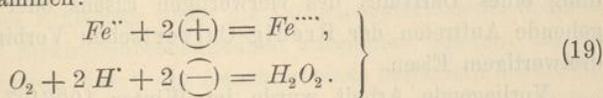
zweiten Auffassung bekennen, wonach die von uns gemessene Reaktion in langsamer Umwandlung von Sauerstoff und Ferrohydroxyd bestehen muss. Die Nachbildung des letztern aus Ferroionen und Hydroxylionen würde dann in einer sich schnell abspielenden Vorstufe dieser Hauptreaktion vor sich gehen.

Wie die Umwandlung sich vollzieht, ist damit indessen noch nicht ausgemacht. Wenn alle jene auf das stöchiometrische Verhalten gegründeten Kenntnisse von Autoxydationsvorgängen nicht vorhanden wären, so würde man sich aus Rücksicht auf die Einfachheit ohne weiteres dafür entscheiden, eine Addition des Sauerstoffmoleküls an das durch die hydrolytische Spaltung entstandene Ferrohydroxyd, also die Zwischenbildung eines Stoffs anzunehmen, der in der Englerschen Bezeichnungsweise ein Moloxyd, in der Bredigschen ein Peroxydat von der Formel:



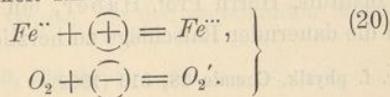
und mithin ein Derivat des vierwertigen Eisens darstellte. Diese Verbindung würde mit der Eisensäure gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch sein, da in der Eisensäure ein Derivat des sechswertigen Eisens vorliegt. Von den hypothetischen intermediären höhern Eisenoxyden Manchots ist die Verbindung durch ihren höhern Sauerstoffgehalt unterschieden.

Im Hinblick aber auf unsere sonstige Kenntnis von der Autoxydation müssen wir betonen, dass der Vorgang auch sehr wohl als ein elektrochemisch gekoppelter Teilvorgang im Sinne der Haberschen Ausführungen gedeutet werden kann. In diesem Falle ist die Formulierung des Resultats noch auf zwei Wegen möglich, je nachdem wir vierwertiges Eisen oder einfach geladenen Sauerstoff als Zwischenprodukt annehmen wollen. Wählen wir zunächst die erste Auffassung, so setzt sich der Gesamtvorgang aus den beiden elektrochemisch gekoppelten Teilvorgängen zusammen:



Das vierwertige Eisen und das Wasserstoffsuperoxyd gehen dann durch gesonderte momentane Folgereaktionen mit weiterm zweiwertigen Eisen in das dreiwertige Endprodukt über.

Die zweite Möglichkeit findet ihren Ausdruck in den Gleichungen:



In diesem Falle erscheint als primäres Reduktionsprodukt des Sauerstoffs die Form HO_2 des Wasserstoffsperoxyds, welche von Bredig und Calvert¹⁾ neben der Form H_2O_2 im Wasserstoffsperoxyd nachgewiesen, bzw. sehr wahrscheinlich gemacht wurde. Die Folgereaktion besteht dann ausschliesslich in dem sehr raschen Übergang dieser ersten Reduktionsstufe des Sauerstoffs mit weiterem zweiwertigen Eisen in Wasser und dreiwertiges Eisen.

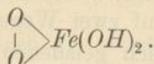
Während die Resultate, wie dies durch die Natur der kinetischen Methode bedingt ist, nach dieser Richtung eine Mannigfaltigkeit der Deutung offen lassen, sind sie insofern eindeutig, als die Annahme der Manchotschen Oxyde FeO_2 und Fe_2O_5 als Zwischenprodukte ausgeschlossen ist.

IX. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde ein Autoxydationsfall in Abhängigkeit von der Konzentration aller damit in Zusammenhang stehender Stoffe kinetisch untersucht. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1. Die Kinetik lehrt, dass die molekulare Menge des Sauerstoffs, also die Menge $2O$, bzw. O_2 in erster Phase reagiert, was zu dem Schluss führt, dass der Sauerstoff hier als Ganzes, als Mol in Reaktion tritt.

2. Die Kinetik vermag nicht eindeutig zu zeigen, auf welchem Wege sich das Sauerstoffmol mit dem Eisensalz umsetzt, es lässt sich aber nachweisen, dass bei dieser Reaktion nicht zwei, sondern ein Molekül Eisensalz neben dem molekularen Sauerstoff an der Umwandlung beteiligt ist. Nimmt man die Bildung eines Moloxyds an, so folgt für dasselbe, abweichend von der Manchotschen Annahme, die Formel:



Nimmt man hingegen elektrische Koppelung an, so führt dies entweder auf die intermediäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd neben der Bildung eines Derivates des vierwertigen Eisens oder auf das vorübergehende Auftreten der Bredig-Calvert'schen Verbindung HO_2 neben dreiwertigem Eisen.

Vorliegende Arbeit wurde im Winter 1906/07 und im Sommer 1907 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule zur Karlsruhe ausgeführt. Bei den Versuchen waren mir die Herren Fainberg, v. Holtorf, Kruse und Terres behilflich. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Haber, bin ich für die so lebhaftige Anregung und die dauernden Ratschläge zu herzlichem Danke verpflichtet.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 513 (1902).

Die Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium.

(Mit 2 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

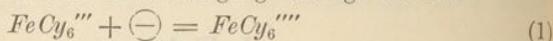
Es ist wohl bekannt, dass die Potentialdifferenz an der Einzelelektrode von dem umkehrbaren Vorgang abhängt, der sich an ihr vollzieht. Die Nernst-Peterssche Formel erlaubt, bis auf eine empirische Konstante die Potentialdifferenz anzugeben, welche dem unendlich langsamen Ablauf des Vorgangs bei gegebenen 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).

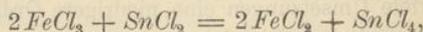
prüfung unterzogen werden. Das Ergebnis der Untersuchung hat zu einer Aufklärung des Zusammenhangs geführt, denn es hat sich gezeigt, dass der Teilvorgang 1 keineswegs als eine einfache Ladungsänderung und damit als ein Momentanvorgang aufzufassen ist; wenn er diesen Charakter zeigt, so liegt dies allein 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

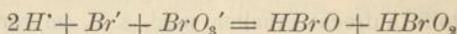
¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 257 (1904).

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).

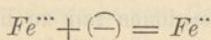
³⁾ Noyes und Wason, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 210 (1897).

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:

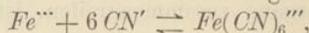


entspricht. Der Umstand, dass diese beiden Teilvorgänge nicht zu einem momentanen Gesamtvorgang zusammengreifen, ist auch hier auffällig. Eine konstitutive Verschiedenheit des Ferroions und des Ferriions erscheint ausgeschlossen, wenn man diesen Ionen die durch die Formelzeichen ausgedrückte einfache 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-Ferricyanoelektrode.

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 einstellte.

¹⁾ Lieb. Ann. 29, 323 (1839).

²⁾ Lieb. Ann. 105, 57 (1858).

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

⁴⁾ Loc. cit.

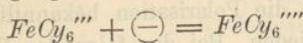
In unserm Falle lege nun die in der Einleitung diskutierte Frage nach dem Grunde für die Langsamkeit unserer Reaktion eine ganz analoge vergleichende Untersuchung nahe zwischen den Stromspannungskurven an der Jod-Jodionenelektrode und denjenigen an der Ferri-Ferrocyanoelektrode. Die Bedeutung feinerer 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-Ferri-cyanoelektrode in gleicher Weise wie die Jod-Jodionenelektrode an Platin als Elektrodenmaterial unpolarisierbar ist, während an Elektroden aus andern Metallen das System Ferrocyankalium—Ferri-cyankalium 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-Ferri-cyanoelektrode 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. Ferricyanikalium + $\frac{1}{20}$ -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 qcm.

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-Ferricyanelektrode 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-Ferri-elektrode und der Ferrocyan-Ferricyanelektrode, deren wir für die Würdigung der Erklärungsweise bedürfen, welche Donnan und Le

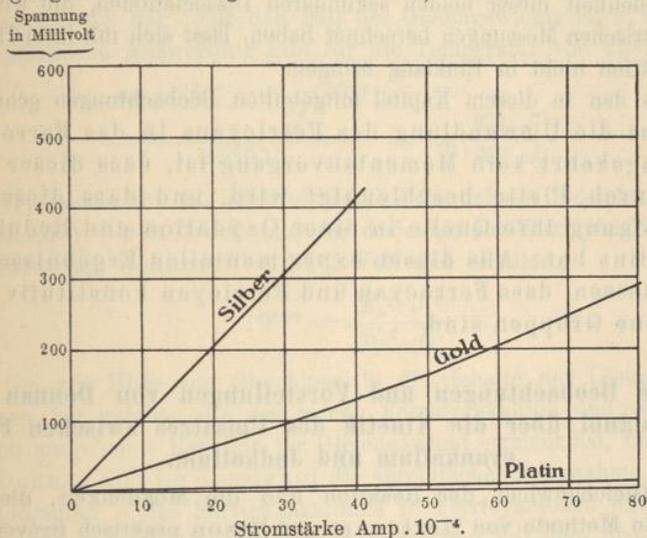


Fig. 1.

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:

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

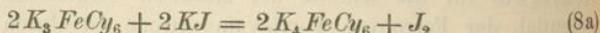
Donnan und Le Rossignol setzen bei ihren Betrachtungen, auf die wir später eingehend zurückkommen, die Beträge der sekundären Dissociation des Ferrocyanions und des Ferricyanions, welche nach dieser Rechnung im Verhältnis 1:157 000 stehen, einander gleich. Die grosse Verschiedenheit dieser beiden sekundären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

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.

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 weitem 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

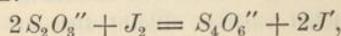
¹⁾ Loc. cit.

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 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.

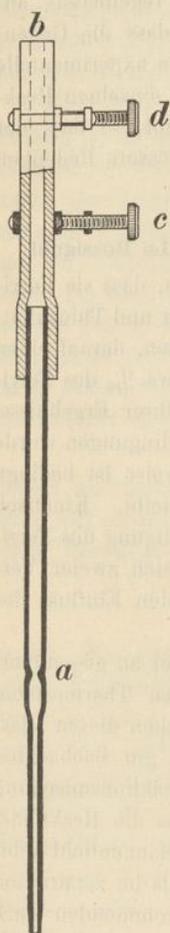


Fig. 2.

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.

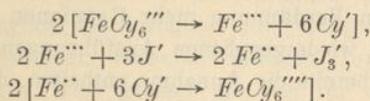
<i>c</i>	<i>t</i>	K_1	K_2
15-2902	6.30	0.01188	0.000749
14-1009	14.25	0.01094	0.000719
12-9116	23.83	0.01025	0.000704
11.7233	35.35	0.00963	0.000697
10-5330	49.35	0.00907	0.000694
9-3437	66.58	0.00852	0.000696
			Mittel 0.000710

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.

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 Ferrocyankalium, 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 Ferrocyankaliums:

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

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

wurden die beiden folgenden Versuche 38 und 39 angestellt. Während 38 als Vergleichsversuch in der üblichen Weise ausgeführt wurde, fand bei 39 jedesmal ein Zusatz von 2 Pipettenfüllungen (Thiosulfatlösung) gleichzeitig statt. In dem letztern Versuch beginnt demnach jede Periode mit der doppelten Thiosulfatkonzentration als im Vergleichsversuch, und auch während der Dauer der Perioden bleibt diese Konzentration stets eine höhere.

Tabelle 38.

Temperatur 34.7°.

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

c	t	K_1	K_2
7.5289	3.82	0.0236	0.00300
6.8181	9.22	0.0205	0.00277
6.1073	16.00	0.0187	0.00265
5.3965	24.70	0.0171	0.00259
4.6857	35.75	0.0158	0.00257
3.9749	50.53	0.0144	0.00258
3.2641	71.67	0.0129	0.00258

Tabelle 39.

c	t	K_1	K_2
6.8181	8.93	0.0212	0.00283
5.3965	23.92	0.0177	0.00267
3.9749	49.15	0.0148	0.00265

Ein Blick auf die beiden letzten Tabellen lehrt, dass die vergleichbaren Werte von t bei der hohen Thiosulfatkonzentration (Tabelle 39) etwas geringer, diejenigen von K_1 und K_2 etwas höher ausfallen als im Vergleichsversuch, dass also die Reaktion hier etwas schneller verläuft. Es entsteht die Frage, ob der Unterschied daher stammt, dass das Thiosulfat langsam direkt mit dem Ferricyankalium reagiert, oder ob die Beschleunigung dadurch entsteht, dass bei gleichzeitigem Zusatz von je zwei Pipettenfüllungen das vorzugsweise reversible Stück in der Nähe der Endpunkte in der ersten, dritten, fünften usw. Periode vermieden wird. Auch können diese beiden Einflüsse gleichzeitig in Betracht kommen. Anhaltspunkte für den verhältnismässigen Betrag dieser beiden Störungen geben die folgenden Versuche.

Wir prüfen zunächst die direkte Einwirkung des Ferricyankaliums auf das Thiosulfat. 50 ccm, $1/20$ -norm. Ferricyankalium wurden mit drei Pipetten Thiosulfat versetzt und blieben bei Zimmertemperatur 19 Stunden lang stehen. Nachdem sie dann auf 34.7° gebracht waren, wurde durch Zusatz von 50 ccm 1-norm. Jodkaliumlösung die Hauptreaktion eingeleitet und nach Auftreten der Jodausscheidung durch weitem Zusatz einzelner Pipetten Thiosulfat in der üblichen Weise fortgesetzt. Tabelle 40

enthält das Resultat. In Tabelle 41 finden wir den Parallelversuch, bei dem die ersten drei Pipettenfüllungen zusammen erst kurz vor dem Jodkalium zugeführt wurden. In diesen Tabellen stehen unter Δt die Zeiten zwischen den einzelnen Jodausscheidungen.

Tabelle 40.

Temperatur 34.7°.

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

Δt	t	c
17.58	17.58	4.69585
22.60	40.18	3.51455
49.82	90.00	2.33325

Tabelle 41.

28.85	28.85	4.69585
23.35	52.20	3.51455
51.30	103.50	2.33325

Bei Versuch 14 tritt die erste Jodausscheidung 11.24 Minuten früher auf als bei Versuch 15. Der Verlauf in den weiteren Phasen ist dann praktisch wieder der gleiche, indem die vierte Pipettenfüllung bei Versuch 40 in 22.06 Minuten, bei 41 in 23.35 Minuten verbraucht wird. Dass eine direkte Reaktion zwischen Thiosulfat und Ferricyankalium stattfindet, ist hiermit sicher nachgewiesen, ja es ist sogar ein beträchtlicher Teil des mit den drei Pipetten zugesetzten Thiosulfats umgesetzt worden; allerdings war auch die Dauer der Einwirkung eine verhältnismässig grosse. Es bleibt jetzt zu beurteilen, ob überhaupt und in welchem Masse diese Nebenreaktion unsere Resultate stört und die Methode unbrauchbar macht. Die normale Zeit für den Umsatz der ersten drei Pipettenfüllungen beträgt bei den gegebenen Versuchsbedingungen (Tabelle 41) 28.85 Minuten. Setzen wir die durchschnittliche Thiosulfatkonzentration in dieser Zeit gleich $1\frac{1}{2}$ Pipettenfüllungen, und berücksichtigen wir noch, dass während der 19stündigen Einwirkung die Konzentration des Ferricyankaliums sowie des Thiosulfats die doppelten sind als zu Beginn des Versuchs, da ja die Zufügung des Jodkaliums das Volumen verdoppelt, so würde der direkte Verbrauch des Thiosulfats in jenen 28.85 Minuten eine Verfrühung der Jodausscheidung um $\frac{11.24 \cdot 28.85}{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 19 \cdot 60} = 0.036$ Minuten bedingen. Dieser

Betrag liegt vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen. Bei einem weiteren Versuch fand die vorherige Einwirkung nur einer Pipettenfüllung nicht bei Zimmertemperatur, sondern bereits bei 34.7° statt. Tabelle 42 berichtet darüber, und Tabelle 43 gibt den Vergleichsversuch.

Tabelle 42.

Temperatur 34.7°.

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

Δt	t	c
6.27	6.27	7.0584
10.26	16.53	5.8771
14.75	31.28	4.6958

Tabelle 43.

Δt	t	c
6.82	6.82	7.0584
10.26	17.08	5.8771
14.77	31.85	4.6958
23.88	55.73	3.5145

Die dreistündige Einwirkung der einen Pipettenfüllung ruft hier eine Verfrühung der Jodausscheidung um 0.55 Minuten hervor. Eine ähnliche Berechnung wie oben liefert als Zeitkorrektur für die erste Periode von 6.82 Minuten:

$$\frac{0.55 \cdot 682}{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 60} = 0.0026 \text{ Minuten,}$$

also wiederum eine vollkommen zu vernachlässigende Grösse. Jedenfalls ist danach diese Fehlerquelle viel zu gering, um irgendwie in Betracht zu kommen, aber auch zu gering, um die beobachtete, allerdings nicht sehr starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Thiosulfatkonzentration zu erklären. Dieselbe muss danach allein auf die Verzögerung durch die Gegenreaktion in den letzten Teilen der einzelnen Reaktionsphasen zurückgeführt werden. Es ist nicht versäumt worden, aus den Versuchen 38 und 39 die Beschleunigung zu berechnen,

Tabelle 44.

Temperatur 34.7°.

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

c	t beob.	t korr.	K_1 beob.	K_1 korr.	K_2 beob.	K_2 korr.
7.5289	3.67	3.07	0.0246	0.0293	0.00312	0.00373
6.8181	9.38	8.06	0.0202	0.0235	0.00270	0.00314
6.1073	16.30	14.14	0.0187	0.0212	0.00260	0.00300
5.3965	24.97	21.82	0.0170	0.0194	0.00256	0.00293
4.6857	36.18	31.74	0.0156	0.0178	0.00254	0.00290
3.9749	51.00	44.93	0.0143	0.0162	0.00255	0.00290
3.2641	72.17	64.08	0.0128	0.0145	0.00256	0.00289

Tabelle 45.

c	t
7.5289	3.62
6.1073	15.58
4.6857	34.47
3.2641	68.83

welche durch Übergehung der ungeraden Endperioden erzielt wurde, und ein zweites Versuchspaar, das in den Tabellen 44 und 45 gegeben ist, wurde zu gleichem Zwecke benutzt. Aber diese Korrekturen ändern ziemlich wenig an den Versuchsergebnissen.

Es wird deshalb genügen, wenn in Tabelle 44 die mit den Korrekturen versehenen Konstanten neben den unkorrigierten aufgenommen werden, ohne dass näher auf die Einzelheiten der Rechnung eingegangen wird, deren numerische Ergebnisse auch darum unsicher sind, weil es sich um kleine Differenzen grosser Werte handelt.

Durch die voranstehenden Versuche schien uns indessen der Nachweis noch nicht sicher erbracht, dass der Verlauf der Reaktion in Gegenwart von Thiosulfat sich praktisch irreversibel gestaltet. Vornehmlich gab der Umstand zu weiteren Versuchen Anlass, dass nach Donnan und Le Rossignol ein gemeinsamer Bestandteil des Ferricyankaliums und des Ferrocyankaliums auf den Reaktionsablauf Einfluss üben sollte. Diese Annahme besagt im Grunde nichts anderes, als eine Gegenwirkung des Ferrocyankaliums, welche in der Tat bei den folgenden Versuchen sehr deutlich hervortritt. Durch Zusatz von Ferrocyankalium zu der Ferricyankaliumlösung wurde eine gemeinsame Lösung von solchen Konzentrationen hergestellt, dass die Reaktionsmischung nach Zusatz des Jodkaliums $\frac{1}{40}$ -norm. an Ferricyankalium und $\frac{1}{4}$ -norm. an Ferrocyankalium war. Die Konzentration des Jodkaliums in der Mischung war $\frac{1}{2}$ -norm. Unter diesen Umständen fand selbst nach mehreren Stunden überhaupt keine Jodausscheidung statt. Erst als wir unter sonst gleichen Bedingungen die Konzentration des Jodkaliums auf das Dreifache steigerten, eine Steigerung, die unter gewöhnlichen Umständen die Reaktion im Anfang zu einer ganz ungeheuer raschen machte, liess sich ein Versuch ausführen. Derselbe ist in Tabelle 46 gegeben.

Tabelle 46.

Temperatur 34.7°.

$c_a = \frac{1}{40}$ -norm. $c_b = 1.5$ -norm.

$\frac{1}{4}$ -norm. Ferrocyankali.

7.5700	1.95	0.0435	0.00551
6.9003	4.32	0.0412	0.00568
6.2306	7.22	0.0387	0.00542
5.5609	10.90	0.0359	0.00536
4.8912	15.57	0.0350	0.00534
4.2215	21.93	0.0304	0.00527

Ob diese Gegenwirkung des Ferrocyankaliums davon herrührt, dass die Reaktion durch das Thiosulfat nicht genügend reversibel gemacht wurde oder auf ein beiden Blutlaugensalzen gemeinsames Spaltstück

zurückging, liess sich entscheiden, wenn dem Jod Gelegenheit gegeben wurde, seinerseits eine grössere Gegenwirkung auszuüben. Würde unter solchen Bedingungen eine stark vermehrte Gegenreaktion beobachtet, so war der Ferrocyankaliumeinfluss ein Einfluss der Gegenwirkung. War indessen diese Massnahme beim Jod unwirksam, so musste geschlossen werden, dass es ein Spaltstück mit dem Ferricyanalkalium gemeinsam hatte, dessen Massenwirkung den Reaktionsverlauf verzögert. Wir änderten deshalb die Arbeitsweise dahin, dass wir die Thiosulfatlösung ganz langsam zutropfen liessen und die Geschwindigkeit des Zutropfens so regulierten, dass der Zustand der Reaktionsmischung sich dauernd dicht an der Grenze des Eintritts der Jodstärkereaktion befand. Es lässt sich leicht erreichen, dass die Lösung stets die Färbung der eben im Entstehen begriffenen Jodstärke besitzt. Bei dieser Art des Arbeitens ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus dem zeitlichen Verlauf des Verbrauchs der aus einer Bürette zutropfenden Thiosulfatlösung. In der folgenden Tabelle ist ein solcher Versuch mitgeteilt¹⁾. Man sieht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende eine geringere ist als bei analogen Versuchen, bei denen das Thiosulfat portionsweise zugesetzt wurde. Indessen ist diese Verzögerung fast ausschliesslich nicht auf eine Gegenwirkung des Jods zurückzuführen, sondern wir müssen einen andern Grund für dieselbe geltend machen. Bei dieser Versuchweise konnte man, um die Lösung einigermaßen gleichmässig in der Nähe des Punktes zu halten, in dem die Jodausscheidung beginnt, zum Zutropfen nur eine verdünntere Thiosulfatlösung verwenden. Dadurch wurde aber das Volumen der Reaktionsmischung mit Ablauf des Versuchs allmählich ein grösseres und dadurch die Geschwindigkeit eine geringere. Es lässt sich dieser Einfluss wenigstens annähernd rechnerisch bestimmen. Aus unsern übrigen Messungen geht hervor, dass die Geschwindigkeit der Reaktion der ersten Potenz des Ferricyanalkaliums proportional ist, und dass sie ausserdem bei Verdopplung der Jodkaliumkonzentration etwa auf das Siebenfache ansteigt. Dieser letztere Anstieg bedeutet aber Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und 2.81. Potenz der Konzentration des Jodkaliums. Da bei dem letztgenannten Versuch durch das zutropfende Thiosulfat die Konzentration beider Reaktionsteilnehmer verringert wird, so können wir den dadurch bedingten Fehler eliminieren und erhalten ein richtiges Bild des Reaktionsverlaufs, wenn wir die einzelnen Zeitintervalle im obigen Versuch

¹⁾ Aus dem Thiosulfatverbrauch wurde wie früher die Änderung der im Liter enthaltenen Menge des Ferricyanalkaliums berechnet.

mit dem Verhältnis der Verdünnung zu Anfang des Versuchs und der Verdünnung im Mittelpunkt der entsprechenden Periode, beide erhoben zur 3-81. Potenz, multiplizieren. Mit Hilfe der so korrigierten Zeitskala wurden die unter K_1 korr. stehenden Werte in Tabelle 47 berechnet. Vergleichen wir diese korrigierten Werte mit denjenigen Werten, welche wir bei analogen Versuchen nach der gewöhnlichen Methode früher erhalten hatten (z. B. Versuch 25, 26 und 27), so sehen wir praktisch keinen Unterschied, denn während z. B. in Versuch 27 die Konstante erster Ordnung während etwa die Hälfte der Ausgangsmenge des Ferri-cyankaliums verbraucht wird, von 0.0232 etwa auf 0.0155 sinkt, findet bei Versuch 47 während des gleichen Bruchteils der Reaktion ein Sinken des korrigierten Wertes von K_1 von 0.0235 auf 0.0150 statt. Aus diesem Vergleich geht unzweifelhaft hervor, dass wenn eine Gegenwirkung des Jods vorhanden ist, dieselbe jedenfalls äusserst geringfügig ist im Verhältnis zu der Gegenwirkung des Ferrocyankaliums.

Tabelle 47.

Temperatur 34.7°

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

c	t	t korr.	K_1	K_1 korr.	K_2
7.5325	4.00	3.82	0.0224	0.0235	0.00285
6.9667	8.50	7.77	0.0197	0.0216	0.00261
6.5423	12.52	11.08	0.0184	0.0208	0.00252
6.1179	17.33	14.83	0.0172	0.0201	0.00234
5.6936	23.10	19.10	0.0160	0.0194	0.00235
4.8439	39.82	30.53	0.0133	0.0174	0.00214
4.5620	48.17	35.86	0.0123	0.0165	0.00203
4.2791	59.08	42.60	0.0111	0.0154	0.00190
3.9962	71.33	49.01	0.0101	0.0145	0.00181

Wir teilen zum Schluss noch diejenigen Versuche mit, welche wir dem eingangs erwähnten Produkte gewidmet haben, welches durch Einwirkung von Jod auf Ferrocyankaliumlösung entsteht, und welches möglicherweise bei unserer Reaktion eine gewisse Rolle spielt. Nach der Angabe von Preuss suchten wir das Produkt in folgender Weise herzustellen. Zu möglichst konzentrierter, heisser Ferrocyankaliumlösung wurde Jod in fester Form oder gelöst in Jodkaliumlösung so lange zugegeben, bis die Lösung eine olivengrüne Farbe annahm. Aus dieser Lösung schied sich beim Abkühlen oder beim Zusatz von Alkohol eine grosse Menge des von den frühern Forschern beschriebenen, in gelblich-grünen Schuppen kristallisierenden Körpers aus. Derselbe wurde möglichst schnell auf der Nutsche von der Lösung getrennt, mit Alkohol

nachgewaschen und in den Exsikkator gebracht. Dort begann das Salz nach kurzer Zeit sich unter Jodabgabe braun zu färben; auch auf die Unterlage — Filtrierpapier oder Tonscherben — dehnte sich die Braunfärbung aus. Nach längerer Zeit nahm das Salz wieder eine gelbe Färbung an und bestand dann aus reinem Ferrocyankalium. Auch das Auswaschen des schnell abfiltrierten Produktes mit Alkohol und nachheriges Übergießen mit Petroläther führte nicht zum Ziel, da hierbei schon auf der Nutsche Jod entweicht. Falls das schnell abgenutzte Produkt in Wasser gelöst wurde, konnte qualitativ nach Zusatz von Salzsäure Jod in der Lösung nachgewiesen werden. Das Jod quantitativ zu bestimmen, war nicht möglich. Als Anhalt für die Formel der Verbindung kann dann noch die Angabe von Blomstrand dienen, dass 37 Teile Jod von 64 Teilen Ferrocyankalium aufgenommen werden. Dies entspricht einem Molekularverhältnis von 0.63 Molen Jod auf 1 Mol Ferricyankalium, also einem Verhältnis, welches über den Wert von $\frac{1}{2}$ Mol Jod auf 1 Mol Ferricyankalium hinausgeht. Indessen ist es schwierig, die Eigenschaften dieser Verbindung zu übersehen. Während sie im festen Zustande auf das leichteste Jod abspaltet, ist auf der andern Seite der Joddruck in verdünnter Lösung so klein, dass beim Eintropfen von Jod in Ferrocyankaliumlösung, die mit Stärke versetzt ist, zunächst keine Jodfärbung zu erhalten ist. Bei etwas größerem Zusatz tritt die Jodfärbung zunächst auf, um dann allmählich wieder zu verschwinden. Jedenfalls geht aus dem Umstande, dass Zutropfen von Jod stärkehaltige Ferrocyankaliumlösung nicht sofort wenigstens vorübergehend färbt, mit Sicherheit hervor, dass die Gegenwart von Thiosulfat keine Bürgschaft dafür bieten kann, dass eine solche Zwischenverbindung überhaupt nicht in merklicher Menge entsteht. Andererseits machen die beschriebenen Eigenschaften der Verbindung klar, dass man sich über die Menge derselben in der Lösung durch analytische Bestimmung keinen Aufschluss verschaffen kann. Einen Hinweis auf ihre Bildung bei der Reaktion erkennen wir darin, dass die Lösungen gegen Ende einen cyanartigen Geruch annehmen, der sicher nicht dem Jod eigen ist, wenngleich nach diesem Geruch eine Übereinstimmung des in der Lösung auftretenden Produktes mit der Substanz, die durch Einwirkung von Jod auf Ferricyankaliumlösung erhalten wird, nicht behauptet werden kann.

Anmerkung. Es sei erwähnt, dass eine Verwendung von Kaliumthiosulfat an Stelle des Natriumthiosulfats den Reaktionsverlauf in keiner Weise verändert.

Tabelle 48.

Temperatur 34.7°.

$c_a = 1/40$ -norm. $c_b = 1/3$ -norm.

c	t	K_1	K_2
7.2219	5.78	0.0228	0.00296
6.2041	14.52	0.0196	0.00274
5.1863	26.55	0.0174	0.00269
4.1685	43.97	0.0155	0.00270
3.1507	72.00	0.0133	0.00272

Mittel: 0.00276

Dieser letzte Versuch mit Kaliumthiosulfat ist direkt vergleichbar mit den frühern Versuchen 25, 26 und 27. Während dort die Mittelwerte für K_2 0.00275, 0.00279 und 0.00275 betragen, haben wir hier 0.00276.

Dass die während der Reaktion regelmässig ansteigende Menge des Tetrathionats, wie zu erwarten, keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausübt, zeigt ein weiterer Versuch, der hier nicht besonders mitgeteilt zu werden braucht. Bei demselben wurde von vornherein eine grössere Menge Tetrathionat zugesetzt; die Zeiten der Jodausscheidung waren innerhalb der Fehlergrenzen genau die gleichen wie bei den Versuchen ohne diesen Zusatz.

B. Die Bestimmung der Reaktionsordnung des Ferricyankaliums nach der Methode von Noyes-van 't Hoff.

Nach den Ausführungen des voranstehenden Abschnitts erscheint die Beurteilung der Reaktionsordnung auf Grund der Konstanz der für K_1 und K_2 berechneten Werte als unzulässig. Dieses Kriterium ist indessen glücklicherweise nicht das einzige und, wie besonders van 't Hoff betont hat, bei weitem nicht das beste. Weit überlegen ist eine andere Methode, bei der die Unterschiede zwischen den einzelnen Ordnungen vielmehr zur Geltung kommen, so dass eventuelle Störungen meist dagegen verschwinden. Diese sog. Methode bei veränderlichem Volumen beruht darauf, dass das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Anfangskonzentrationen, d. h. bei verschiedenen Volumina, also $\left(\frac{dc}{dt}\right)_v : \left(\frac{dc}{dt}\right)_v$ beim Verlauf erster Ordnung gleich ist dem umgekehrten Verhältnis der Volumina $\frac{V}{v}$, bei zweiter Ordnung gleich $\frac{V^2}{v^2}$, bei dritter Ordnung gleich $\frac{V^3}{v^3}$. Je mehr man jetzt V und v verschiedenen voneinander wählt, um so deutlicher prägt sich der Unterschied zwischen den einzelnen Ordnungen aus. Wir erhalten für die Ordnungs-

zahlen aus:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_v : \left(\frac{dc}{dt}\right)_v = V^m : v^m$$

den Ausdruck:

$$m = \frac{\log\left(\frac{dc}{dt}\right)_v - \log\left(\frac{dc}{dt}\right)_v}{\log c_v - \log c_v}$$

Die Gleichung ist in dieser Form schwer anwendbar, da sich die Differentiale $\frac{dc}{dt}$ nicht mit genügender Genauigkeit durch die experimentell bestimmbareren Differenzen $c_1 - c_2$ ersetzen lassen. Man kommt aber durch Integration der Formel¹⁾:

$$-\frac{dc}{dt} = Kc^m$$

und Einführung der Bedingungen zweier Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen zu dem Ausdruck:

$$n = 1 + \frac{\log \frac{t_1}{t_2}}{\log \frac{c_2}{c_1}}$$

in dem t_1 und t_2 die Zeiten bedeuten, in denen bei zwei Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen c_1 und c_2 die gleichen Bruchteile der letztern sich umgesetzt haben.

In der Tat kann van 't Hoff²⁾ eine Reihe von Beispielen anführen, in denen die Methode der Konstanz der K -Werte vollkommen versagt und zu falschen Schlüssen führt, während die letztgenannte die wahre Ordnung erkennen lässt. So fanden Noyes³⁾ und Scott die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd nach der letztern bimolekular, während die erstere einen trimolekularen Verlauf wahrscheinlich gemacht hatte. In gleicher Weise verhält sich die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff. Ferner ist hier die von Schwicker⁴⁾ untersuchte Zersetzung des Kaliumhypoiodids zu nennen. Auch hier erhielt Schwicker meist gute, allerdings von der Anfangskonzentration stark abhängige Konstanten dritter Ordnung, während später die Anwendung des zweiten Kriteriums den Verlauf nach der zweiten Ordnung unzweifelhaft feststellte.

¹⁾ Integration, von Noyes ausgeführt, siehe van 't Hoff, Chemische Dynamik. 1898.

²⁾ Chemische Dynamik. 1896.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 118 (1895).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 16, 303 (1895).

Donnan und Le Rossignol erwähnen in ihrer Arbeit die Formel von Noyes und zeigen, dass deren Anwendung auf ihre Resultate für die Ordnung des Ferricyankaliums etwa den Wert 1.2 ergibt. Wie oben gezeigt, gelangt man zu der Formel von Noyes durch Integration des Ausdrucks $-\frac{dc}{dt} = Kc^m$, wobei man K als konstant und unabhängig von der Anfangskonzentration annimmt. Da nun Donnan und Le Rossignol auf Grund der Konstanz ihrer K_2 -Werte unbedingt an den Verlauf zweiter Ordnung glauben, ihre bezüglichen Konstanten K_2 aber die verlangte Unabhängigkeit von der Anfangskonzentration nicht besitzen, so halten sie sich zur Anwendung jener Methode in ihrem Falle nicht berechtigt. Indem wir im folgenden nachweisen, dass das van 't Hoff'sche Kriterium auf die erste Ordnung bei allen Temperaturen führt, während das Kriterium der Konstanz der zweiten Ordnung nur bei 34.7° befriedigt ist, beweisen wir, dass die Überlegenheit, welche das van 't Hoff'sche Kriterium im allgemeinen hat, auch im vorliegenden speziellen Falle, gilt und die daraus abgeleitete erste Ordnung hinsichtlich des Ferricyankaliumsalzes die richtige ist.

Eine Abhängigkeit der Konstanten K_1 von der Anfangskonzentration besteht nicht.

C. Kinetische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen.

Zunächst wurde eine Reihe von kinetischen Versuchen bei 25° angestellt, deren Resultate in den folgenden Tabellen 49—54 enthalten sind.

Tabelle 49.

Temperatur 25.0°.

$c_a = 1/20$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
15.0213	5.83	0.0159	0.00101
13.5631	13.26	0.0147	0.00098
12.1048	22.23	0.0139	0.00099
10.6467	33.18	0.0130	0.00100
9.1885	47.76	0.0122	0.00101
7.7303	67.26	0.0113	0.00102
			Mittel: 0.00100

Tabelle 50.

c	t	K_1	K_2
15.0213	5.95	0.0156	0.00099
13.5631	13.38	0.0146	0.00098
12.1048	22.40	0.0138	0.00098
10.6467	33.07	0.0132	0.00101
9.1885	47.74	0.0122	0.00101
7.7303	66.09	0.0115	0.00104
6.2721	91.42	0.0106	0.00108
			Mittel: 0.00101

Tabelle 51.

Temperatur 25.0°.

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

c	t	K_1	K_2
7.5106	6.58	0.0141	0.00179
6.7815	14.81	0.0132	0.00176
6.0524	24.89	0.0124	0.00176
5.3233	36.97	0.0118	0.00180
4.5942	51.95	0.0112	0.00185
3.8651	71.32	0.0106	0.00193
3.1360	97.99	0.0099	0.00202

Mittel: 0.00184

Tabelle 52.

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

c	t	K_1	K_2
7.5106	6.53	0.0142	0.00180
6.7815	14.76	0.0132	0.00177
6.0524	24.73	0.0125	0.00177
5.3233	36.71	0.0119	0.00181
4.5942	51.58	0.0113	0.00187
3.8651	70.83	0.0107	0.00194
3.1360	97.63	0.0099	0.00202

Mittel: 0.00185

Tabelle 53.

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

c	t	K_1	K_2
3.7564	6.60	0.0139	0.00356
3.3929	15.40	0.0126	0.00338
3.0294	25.90	0.0119	0.00337
2.6659	38.60	0.0113	0.00343
2.3024	54.73	0.0106	0.00350
1.9389	75.68	0.0100	0.00361
1.5754	104.28	0.0092	0.00377

Mittel: 0.00352

Tabelle 54.

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

c	t	K_1	K_2
3.7564	6.58	0.0140	0.00357
3.3929	15.43	0.0126	0.00338
3.0294	26.06	0.0118	0.00335
2.6659	38.83	0.0112	0.00341
2.3024	55.05	0.0106	0.00348
1.9389	76.22	0.0098	0.00358
1.5754	105.25	0.0091	0.00372

Mittel: 0.00350

Das Gesamtbild hat sich gegenüber demjenigen bei 34.7° etwas verschoben. Der Temperatureinfluss äussert sich darin, dass die Mittelwerte von K_2 bei dieser Erniedrigung um annähernd 10° auf etwa den 1.5. bis 1.6. Teil gesunken sind. Die Reihe der K_1 -Werte ist ebenfalls

ungefähr um den gleichen Betrag heruntergerückt, so dass die eigentümliche Abhängigkeit von K_2 von der Anfangskonzentration, die Unabhängigkeit dagegen bei K_1 bestehen bleibt. Dabei tritt aber bei K_2 das Minimum früher ein, und das nachherige Ansteigen wird entschieden stärker, die Konstanz also eine weniger gute. Dementsprechend rücken die Werte von K_1 mehr zusammen. Vergleichen wir z. B. die analogen Versuche 49 und 24. In den ersten sechs Reaktionsstufen ändert sich K_1 im ersten Falle bei 34.7° von 0.0259 auf 0.0172, d. h. rund um 34% des Anfangswertes, im zweiten Versuch dagegen bei 25° von 0.0156 auf 0.0115, also nur etwa um 26.4% des ersten Wertes. Es stellt sich hier die Frage, ob weitere Temperaturniedrigung eine weitere Verschiebung im gleichen Sinne zur Folge hat. Es folgen deshalb jetzt Versuche bei 15° .

Tabelle 55.

Temperatur 15.0° .

$c_a = 1/20$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
15.0213	10.08	0.00918	0.000584
13.5631	22.68	0.00859	0.000579
12.1048	37.68	0.00818	0.000582
10.6467	55.28	0.00789	0.000601
9.1885	77.18	0.00758	0.000624
7.7303	104.71	0.00746	0.000657
6.2721	141.26	0.00684	0.000697
			Mittel 0.000618

Tabelle 56.

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

7.5106	11.23	0.00817	0.00104
6.7815	25.26	0.00771	0.00103
6.0524	41.59	0.00742	0.00105
5.3233	60.72	0.00720	0.00109
4.5942	84.69	0.00690	0.00114
3.8651	113.57	0.00667	0.00121
3.1360	152.89	0.00632	0.00129
			Mittel 0.00112

Tabelle 57.

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

3.7564	11.93	0.00770	0.00198
3.3929	26.68	0.00728	0.00197
3.0294	43.91	0.00700	0.00201
2.6659	64.71	0.00673	0.00207
2.3024	90.04	0.00646	0.00216
1.9389	121.94	0.00618	0.00227
1.5754	164.36	0.00585	0.00247
			Mittel 0.00213

6*

In der Tat kommen die bei 25° erkannten Veränderungen hier bei 15° noch in weit stärkerer Masse zum Ausdruck. Die Werte von K_2 sind jetzt überhaupt nicht mehr als Konstante anzusprechen, während diejenigen von K_1 noch mehr zusammenrücken. Noch deutlicher werden die Veränderungen bei den folgenden Versuchen bei 6° und 0°. Bei 6° wurde in einem durch Wasserzufluss gekühlten Thermostaten gearbeitet, bei 0° stand das Reaktionsgefäß in einem mit fein verteiltem Eis gefüllten Behälter. Da manche der Versuche mehrere Tage in Anspruch nahmen, so musste dieser Behälter gegen Wärmeabgabe geschützt, und ausserdem das Eis öfters erneuert werden.

Tabelle 58.

Temperatur 6.0°.

$c_a = 1/20$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
15.0213	16.82	0.00550	0.000350
13.5631	37.09	0.00525	0.000354
12.1048	61.04	0.00504	0.000359
10.6467	89.27	0.00491	0.000372
9.1885	122.94	0.00474	0.000400
7.7303	164.36	0.00461	0.000418

Tabelle 59.

Temperatur 0°.

$c_a = 1/20$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

15.0412	24.33	0.00375	0.000238
13.6028	52.75	0.00364	0.000243
12.1644	85.62	0.00355	0.000251
10.7200	122.09	0.00352	0.000266
9.2876	163.92	0.00350	0.000286
7.8492	216.10	0.00343	0.000309
6.5108	283.37	0.00334	0.000336

Tabelle 60.

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

7.5206	25.80	0.00355	0.000450
6.8014	54.72	0.00350	0.000469
6.0822	87.97	0.00345	0.000489
5.3630	127.55	0.00336	0.000510
4.6438	173.72	0.00329	0.000541
3.9246	230.47	0.00322	0.000579
3.2054	300.55	0.00311	0.000634

Tabelle 61.

Temperatur 0°.

c	t	$c_a = 1/80$ -norm.	$c_b = 1/2$ -norm.	K_3
3-7613	27-83		K_1	
3-4027	61-58		K_1	
3-0441	99-33		K_1	
2-6855	143-63		K_1	
2-3269	195-76		K_1	
1-9683	219-23		K_1	

Tabelle 62.

$c_a = 1/40$ -norm. $c_b = 3/8$ -norm.

c	t	$c_a = 1/40$ -norm.	$c_b = 3/8$ -norm.	K_3
7-5206	62-50		K_1	
6-8014	134-17		K_1	
6-0822	217-42		K_1	
5-3630	315-84		K_1	
4-6438	429-76		K_1	

Tabelle 63.

$c_a = 1/40$ -norm. $c_b = 1/4$ -norm.

c	t	$c_a = 1/40$ -norm.	$c_b = 1/4$ -norm.	K_3
7-5206	195-58		K_1	
6-8014	419-58		K_1	
6-0822	684-16		K_1	
5-3630	993-24		K_1	
4-6438	1369-32		K_1	
3-9246	1839-74		K_1	

Diese Versuche bei 0° bringen den bisher erkannten Temperatureinfluss noch in erhöhtem Masse zur Geltung. Die Werte für K_2 steigen in allen Versuchen fast regelmässig an, das Minimum ist verschwunden; als Konstanten sind dieselben in keiner Weise mehr zu betrachten. Die Werte von K_1 fallen auch hier immer noch etwas, wenn auch bedeutend weniger als bei den höhern Temperaturen. Wegen des Gefrierens der Lösungen lässt sich die Temperaturerniedrigung nicht weiter treiben. Jedenfalls ist der Schluss berechtigt, dass der Reaktionsverlauf in bezug auf das Ferricyankalium, was das Kriterium der Konstanz betrifft, einem solchen erster Ordnung sehr nahe kommt, und dass dieser bei tiefen Temperaturen gut zu beobachtende Lauf bei höhern Temperaturen durch irgendwelche Störungen beeinflusst sein muss. Die Auffassung, dass die Reaktion zwar bei tiefern Temperaturen für das Ferricyankalium nach der ersten, bei höhern aber nach der zweiten Ordnung sich abspielt, ist kaum durchführbar; dabei bliebe einerseits die Abhängigkeit von der Anfangskonzentration ungeklärt, und andererseits wäre die Konstanz von K_2 ja nicht etwa in einem grössern Temperaturgebiete, sondern

gerade nur in der Nähe der einen zufällig von Donnan und Le Rosignol gewählten Temperatur von 35° zu beobachten. Während, wie wir gesehen haben, Temperaturerniedrigung die Werte von K_2 zum Steigen bringt, zeigen sie bei höherer Temperatur einen deutlich fallenden Gang. Ein Versuch bei 45° (Tabelle 64) lässt dies erkennen. Allerdings sind nun bei 45° und noch mehr bei höhern Temperaturen die Versuche schwer ausführbar, da das Auftreten der Jodfärbung immer mehr unscharf wird und oberhalb 60° vollständig ausbleibt. Jedenfalls wird hier die Jodstärkereaktion unempfindlich, dadurch kommt der rückläufige Vorgang in erhöhtem Masse zur Geltung und stört das Reaktionsbild.

Tabelle 64.

Temperatur 45.0°.

$$c_a = \frac{1}{40}\text{-norm.} \quad c_b = \frac{2}{5}\text{-norm.}$$

c	t	K_2
7.5206	5.88	0.00198
6.8014	13.92	0.00184
6.0822	24.07	0.00179

Wir finden also, dass das Kriterium der Konstanz für die Ordnung der Reaktion bezüglich des Ferricyankaliums bei tiefen Temperaturen mehr auf den Wert 1 als auf den Wert 2 führt. Benutzen wir aber aus den früher erläuterten Gründen die überlegene Formel von Noyes, so erhalten wir für das Ferricyankalium bei allen Temperaturen die erste Ordnung, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 65.

Temperatur	Nummern der Versuche	Anfangskonzentration		Umgesetzter Bruchteil der Anfangskonzentration	m
		c_{a1}	c_{a2}		
34.7°	23 und 25	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{40}$ -n.	$\frac{1}{3}$	1.20
34.7°	24 „ 26	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{40}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.15
34.7°	24 „ 29	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{80}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.11
25.0°	49 „ 51	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{40}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.09
25.0°	49 „ 54	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{80}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.10
15.0°	55 „ 57	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{80}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.12
0.0°	59 „ 60	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{40}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.09
0.0°	59 „ 61	$\frac{1}{20}$ -n.	$\frac{1}{80}$ -n.	$\frac{1}{2}$	1.12

Danach erscheint uns eine andere Auffassung als die der ersten Ordnung für das Ferricyankalium eine Berechtigung nicht mehr zu besitzen.

Analoge Versuche sind statt mit Jodkalium mit Jodnatrium ausgeführt worden und in den folgenden Tabellen enthalten.

Tabelle 66.

Temperatur 34.7°.

$c_a = 1/20$ -norm. $c_b = 1/2$ -norm.

c	t	K_1	K_2
15-7412	2-72	0-0169	0-001046
15-0029	6-08	0-0154	0-000987
14-2646	10-12	0-0143	0-000925
13-5263	14-37	0-0137	0-000922
12-7880	18-92	0-0134	0-000926
12-0497	24-10	0-0130	0-000926
11-3114	30-02	0-0125	0-000924
10-5731	36-45	0-0122	0-000930
9-8348	42-98	0-0120	0-000954
9-0965	52-57	0-0113	0-000937
8-3582	62-50	0-0109	0-000944

Tabelle 67.

15-7412	2-70	0-0170	0-001054
15-0029	6-17	0-0152	0-000968
14-2646	10-10	0-0143	0-000927
13-5263	14-37	0-0137	0-000922
12-7880	19-08	0-0133	0-000918
12-0497	24-37	0-0128	0-000915
11-3114	30-28	0-0124	0-000916
10-5731	36-92	0-0120	0-000918
9-8348	44-53	0-0116	0-000921

Tabelle 68.

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

7-5015	7-58	0-0124	0-00158
6-7632	16-37	0-0121	0-00162
6-0249	28-52	0-0110	0-00156
5-2866	43-67	0-0102	0-00155
4-5483	62-87	0-0095	0-00157

Tabelle 69.

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

3-7496	5-48	0-0172	0-00437
3-3794	15-83	0-0125	0-00336
3-0092	28-75	0-0109	0-00312
2-6389	45-08	0-0099	0-00302
2-2687	66-25	0-0090	0-00299
1-8985	95-67	0-0081	0-00297

Tabelle 70.

Temperatur 34.7°.

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

c	t	K_1	K_2
3.7496	5.75	0.0164	0.00417
3.3794	16.22	0.0122	0.00328
3.0092	29.33	0.0107	0.00305
2.6389	45.58	0.0098	0.00299
2.2687	66.92	0.0089	0.00296
1.8985	96.08	0.0081	0.00296

Tabelle 71.

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

c	t	K_1	K_2
15.2898	9.65	0.0078	0.000489
14.1001	22.68	0.0069	0.000452
12.9104	37.97	0.0064	0.000442
11.7207	56.17	0.0061	0.000439
10.5310	78.48	0.0057	0.000435

Tabelle 72.

Temperatur 34.7°.

$c_a = 1/40$ -norm. $c_b = 3/8$ -norm.

c	t	K_1	K_2
7.8695	10.33	0.0044	0.000553
7.4993	23.08	0.0041	0.000519
7.1291	37.13	0.0039	0.000509
6.7588	52.42	0.0038	0.000507
6.3886	69.83	0.0036	0.000504

Tabelle 73.

c	t	K_1	K_2
7.8695	10.30	0.0045	0.000554
7.4993	23.28	0.0040	0.000515
7.1291	37.25	0.0039	0.000508
6.7588	52.73	0.0038	0.000504
6.3886	69.92	0.0037	0.000503

Tabelle 74.

$c_a = 1/80$ -norm, $c_b = 3/8$ -norm.

c	t	K_1	K_2
3.7496	25.22	0.0037	0.000950
3.3794	59.33	0.0033	0.000895
3.0092	101.58	0.0031	0.000882
2.6389	154.33	0.0029	0.000882

Tabelle 75.
Temperatur 0°.

c	t	K_1	K_2
15-2689	67-12	0-00114	0-0000717
14-0583	142-42	0-00111	0-0000734
12-8477	221-97	0-00112	0-0000773
11-6371	315-03	0-00110	0-0000802
10-4265	421-92	0-00108	0-0000835
9-2159	543-42	0-00107	0-0000880
8-0053	688-47	0-00105	0-0000933
6-7947	866-33	0-00102	0-0001000
5-5841	1092-08	0-00099	0-0001084

Tabelle 76.

15-2689	68-17	0-00112	0-0000706
14-0583	148-03	0-00107	0-0000706
12-8477	235-08	0-00106	0-0000730
11-6371	332-33	0-00105	0-0000760

Tabelle 77.

Temperatur 34.7°.

Vergleich von JK und JNa.

c_a	t (1/2) mit KJ	t (1/2) mit NaJ
$1/_{30}$ -norm.	39-99	63-01
$1/_{40}$ "	44-02	76-92
$1/_{50}$ "	45-20	82-83

Tabelle 78.

Ordnung der Reaktion nach Noyes-van 't Hoff.

Temperatur	Nummern der Versuche	Anfangskonzentration		Umgesetzter Bruchteil der Anfangskonzentration	m
		c_{a1}	c_{a2}		
34.7°	66 und 68	$1/_{30}$ -n.	$1/_{40}$ -n.	$1/3$	1.26
34.7°	60 „ 69	$1/_{30}$ -n.	$1/_{80}$ -n.	$1/3$	1.15
34.7°	68 „ 69	$1/_{40}$ -n.	$1/_{80}$ -n.	$1/3$	1.03

Das allgemeine Bild, das uns die Versuche mit Jodnatrium geben, entspricht ganz dem bei den Versuchen mit Jodkalium gewonnenen. Auch hier bei hohen Temperaturen die bessere Konstanz von K_2 und Sinken von K_1 , auch hier der Einfluss der Temperaturerniedrigung, der K_2 steigen, K_1 bei 0° aber nahe konstant werden lässt.

Aber wenn wir aus den mit Jodnatrium angestellten Versuchen auf diese Weise hinsichtlich der Ordnung des Ferricyansalzes zu dem gleichen Schlusse geführt werden, wie früher, so tritt uns auf der andern Seite ein überraschendes Ergebnis insofern entgegen, als alle mit Jodnatrium ausgeführten Versuche wesentlich langsamer verlaufen. Diese Veränderung der Geschwindigkeit kann vielleicht auf eine veränderte Beschaffenheit des hypothetischen Zwischenprodukts zurück-

geführt werden. Aber man kann in ihr auch einen Hinweis darauf erblicken, dass nicht die Ferricyanionen, die ja durch die Vertauschung des Jodkaliums durch Jodnatrium nicht nennenswert beeinflusst werden, sondern das undissociierte Ferricyanalsalz Träger des Umsatzes ist.

Auch mit Ersatz des Ferricyankaliums durch Ferricyannatrium wurde noch eine Gruppe von Messungen ausgeführt. Die einzelnen Versuche sollen hier nicht wiedergegeben werden, da keine wesentlich neuen Gesichtspunkte dadurch gewonnen wurden. Das Ferricyannatrium wurde, da es nicht in genügender Reinheit im Handel zu erhalten war, durch Einleiten von Chlor in Ferrocyanatriumlösung hergestellt. Ein sehr häufiges Umkristallisieren des gewonnenen Produkts ist notwendig, um es von dem bei der Darstellung gleichzeitig entstehenden Chlor-natrium zu trennen. Die kinetischen Versuche hatten folgendes Ergebnis. Vergleicht man zwei Messungen miteinander, in denen bei gleichen Konzentrationen ein bestimmtes Jodsalz einmal mit Ferricyan-kalium, das anderemal mit Ferricyannatrium reagiert, so ist fast immer die Reaktionsgeschwindigkeit im letztern Falle, also beim Natriumsalz, geringer, indes ist diese Verzögerung viel zu unbedeutend, um daraus Folgerungen über den tatsächlich reagierenden Bestandteil des Ferri-cyanalsalzes aufzubauen; bei der Geringfügigkeit der beobachteten Wirkung wären solche nur bei genauester Kenntnis der Dissociationsverhältnisse der vier Salze gestattet. Weiter versteht es sich von selbst, dass wenn wir zwei Versuche vergleichen, bei denen in einem die beiden Natrium-salze, im andern die beiden Kaliumsalze reagieren, die Geschwindigkeit in analoger Weise wie bei den früher angeführten Versuchen, in denen allein das Jodkalium durch Jodnatrium ersetzt war, bei den Natrium-salzen eine ganz bedeutend geringere ist.

Aus den im vorstehenden Kapitel mitgeteilten Versuchen geht hervor, dass die Reaktion hinsichtlich des Ferricyan-salzes erster Ordnung ist.

V. Gründe für die Beteiligung des undissociierten Ferricyan-kaliums und für die zweite Ordnung der Reaktion in bezug auf Jodkalium.

Das wesentliche Moment, welches durch die im folgenden mit-geteilten weitem Versuche für die Erklärung der Reaktion beigebracht wird, lässt sich dahin kennzeichnen, dass die Geschwindigkeit der Reak-tion sich annähernd verdoppelt, wenn der Gehalt an Kaliumionen in der Lösung durch Zusatz eines indifferenten Kaliumsalzes annähernd verdoppelt wird. Während die Geschwindigkeit derselben Reaktion auf

das 7- bis 8fache steigt, wenn der Gehalt an Kaliumionen und an Jodionen gleichzeitig durch Verdopplung des Jodkaliumgehalts verdoppelt wird. Dieser Sachverhalt besteht bei 0° wie bei 35°. Folgende Versuche dienen dafür zum Belege.

Tabelle 79.

Temperatur 34.7°.

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

c	t	K_1	K_2
7-5289	3-82	0-0236	0-00300
6-8181	9-22	0-0205	0-00277
6-1073	16-00	0-0187	0-00265
5-3965	24-70	0-0171	0-00259
4-6857	35-75	0-0158	0-00257
3-9749	50-53	0-0144	0-00258
3-2641	71-67	0-0129	0-00258
			Mittel 0-00268

Tabelle 80.

$\frac{1}{2}$ -norm. Chlorkalium.

7-5289	1-67	0-0540	0-00686
6-8181	4-42	0-0427	0-00573
6-1073	7-83	0-0383	0-00541
5-3965	12-00	0-0353	0-00533
4-6857	17-32	0-0326	0-00532
3-9749	24-45	0-0298	0-00533
3-2641	34-92	0-0265	0-00530
			Mittel 0-00561

Tabelle 81.

$\frac{1}{2}$ -norm. Bromkalium.

7-5700	1-58	0-0536	0-00680
6-9003	3-92	0-0452	0-00601
6-2306	5-72	0-0416	0-00582
5-5609	10-13	0-0389	0-00577
4-8912	14-38	0-0363	0-00578
4-2215	19-95	0-0342	0-00578
3-5518	27-40	0-0307	0-00585
			Mittel 0-00597

Tabelle 82.

$\frac{1}{2}$ -norm. Kaliumnitrat.

7-5700	2-20	0-0385	0-00488
6-9003	5-17	0-0342	0-00455
6-2306	8-75	0-0319	0-00447
5-5609	13-12	0-0300	0-00446
4-8912	18-53	0-0281	0-00448
4-2215	25-47	0-0263	0-00454
			Mittel 0-00455 ¹⁾

¹⁾ Der im Vergleich mit der Wirkung der andern Kaliumsalze etwas niedrigere Wert hängt wohl mit der geringern Dissociation des Kaliumnitrats zusammen.

Tabelle 83.

c	t	K_1	K_2
7.5700	15.83	0.00535	0.000678
6.9003	37.67	0.00471	0.000625
6.2306	63.57	0.00440	0.000616
5.5609	96.50	0.00408	0.000606

Tabelle 84.

$c_a = 1/20$ -norm.	$c_b = 1/4$ -norm.	$1/4$ -norm. Chlorkalium.	
15.8097	7.05	0.00588	0.000365
15.1400	15.77	0.00537	0.000341
14.4703	25.40	0.00508	0.000329
13.8006	36.17	0.00490	0.000325
13.1309	47.63	0.00477	0.000325
12.4612	60.77	0.00460	0.000322
11.7915	75.12	0.00446	0.000321

Tabelle 85.

Temperatur 0°.

$c_a = 1/20$ -norm.	$c_b = 1/2$ -norm.	$1/2$ -norm. Bromkalium.	
15.8097	5.25	0.00788	0.000490
15.1400	11.38	0.00745	0.000472
14.4703	17.87	0.00728	0.000472
13.8006	24.83	0.00715	0.000474
13.1309	32.35	0.00702	0.000478
12.4612	40.53	0.00689	0.000483
11.7915	49.22	0.00680	0.000490

Mittel 0.000480

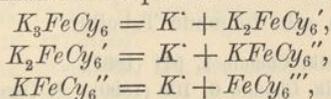
Tabelle 86.

$c_a = 1/20$ -norm.	$c_b = 1$ -norm.		
15.8097	1.23	0.0337	0.00209
15.1400	2.72	0.0312	0.00197
14.4703	4.52	0.0238	0.00186
13.8006	6.33	0.0280	0.00186
13.1309	8.40	0.0270	0.00184
12.4612	10.53	0.0266	0.00186
11.7915	12.87	0.0260	0.00187
11.1218	15.35	0.0256	0.00190
10.4521	18.15	0.0251	0.00193
9.7824	21.18	0.0246	0.00196
9.1127	24.42	0.0243	0.00201
8.4430	28.10	0.0238	0.00206
7.7733	32.20	0.0233	0.00211
7.1036	36.77	0.0229	0.00218
6.4339	41.97	0.0224	0.00226
5.7642	47.97	0.0221	0.00235

Mittel 0.00201

Aus den vorliegenden Messungen ergeben sich sehr verschiedene Schlüsse, je nach der Auffassung, die man über den gemessenen Vorgang hegt. Wollte man nämlich annehmen, dass nichts gemessen wird als die Geschwindigkeit, mit der ein momentan gebildetes Zwischenprodukt in Jod und Ferricyankalium zerfällt, so würden die Einflüsse der Kaliumionen und der Jodionen auf die elektrolytische Dissociation und auf die Masse des Zwischenprodukts in der Volumeneinheit der Lösung wirken. Es ergebe sich der Schluss, dass das Zwischenprodukt an seinem undissociierten Anteile den gemessenen Zerfall erleidet, und dass sein Gehalt in der Lösung durch die erste Potenz des Ferrisalzes und die zweite des Jodsalzes bedingt wird. Ersteres würde aus der früher nachgewiesenen ersten Ordnung hinsichtlich des Ferricyankaliums folgen; letzteres wäre abzuleiten aus den voranstehenden Versuchen dieses Kapitels. Diese Ableitung ist dieselbe, die wir — und zwar mit dem gleichen Resultat — auch zu machen haben, wenn wir den Mechanismus anders auffassen, und sei darum erst nach Erörterung dieser andern Möglichkeit vorgebracht.

Die Vorstellung, dass sich das Zwischenprodukt momentan bildet und dann langsam zerfällt, vermag ich nun in keiner Weise für wahrscheinlich zu halten. Mit dem Auftreten des Zwischenprodukts ist, wie früher erwähnt, stets Geruch und Verfärbung verbunden, während nichts davon beim ersten Zusammenbringen der Ausgangslösungen auftritt. Diese Veränderungen werden stets erst beobachtet, nachdem ein grösserer Bruchteil des stöchiometrisch möglichen Gesamtumsatzes erfolgt ist. Ich habe daraus die Überzeugung gewonnen, dass die Bildung des Zwischenprodukts ein langsamer Vorgang ist, und die gemessene Geschwindigkeit in erster Linie durch das Tempo bestimmt wird, in welchem die Ausgangsstoffe Ferricyankalium und Jodkalium zusammentreten. Ist doch sogar die Frage, ob die mehrfach berührten Veränderungen der Farbe und des Geruches überhaupt ein Zwischenprodukt oder ein Nebenprodukt kennzeichnen, nicht sicher auszumachen. Nehmen wir die Vorstellung zur Grundlage, dass Ferricyankalium und Jodkalium die Träger der Reaktion sind, deren Geschwindigkeit wir messen, so ist zunächst für die Verwertung unserer Daten über die Massenwirkung der Kaliumionen und der Jodionen die Betrachtung der Zustandseigenschaften des gelösten Ferricyankaliums wichtig. Als dreibasiches Salz spaltet sich Ferricyankalium entsprechend den folgenden Gleichungen:



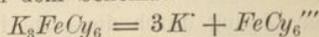
woraus man erhält:

$$c_{K_3FeCy_6} k_1 = c_K \cdot c_{K_2FeCy_6'}$$

$$c_{K_2FeCy_6'} k_2 = c_K \cdot c_{KFeCy_6''}$$

$$c_{KFeCy_6''} k_3 = c_K \cdot c_{FeCy_6'''}$$

Wir besitzen in der Literatur eine Reihe von Messungen über Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten von Ferricyankaliumlösungen. Wenn dieselben uns auch die Kenntnis verschaffen, bis zu welchem durchschnittlichen Gesamtbetrag wir uns das Salz gespalten denken können, falls nur Dissociation nach dem Schema:



stattfinde, so geben dieselben doch keinen Aufschluss darüber, in welcher Weise sich die tatsächliche Spaltung auf die oben angeführten drei Stufen verteilt, so dass damit eine numerische Auswertung der Grössen k_1 , k_2 und k_3 unmöglich bleibt. Als besondere Schwierigkeit kommt noch hinzu, dass das Ferricyankalium dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht folgt. Es läge nahe, infolgedessen auf eine der Formeln von Rudolphi oder van't Hoff zurückzugreifen, doch ist dabei zu bedenken, dass diese auch nur imstande sind, die vorhandenen Leitfähigkeitswerte miteinander zu verknüpfen, ohne über die tatsächlichen Konzentrationen oder die Art der in Lösung vorhandenen Spaltstücke Aufschluss zu geben.

Die Leitfähigkeit des Ferricyankaliums wurde zuerst von Walden¹⁾ im Konzentrationsgebiet $\frac{1}{32}$ - bis $\frac{1}{1024}$ -äquivalentnormal, d. h. $\frac{1}{3 \cdot 32}$ bis $\frac{1}{3 \cdot 1024}$ molekularnormal bei 25° bestimmt. Die äquivalente Leitfähigkeit steigt hierbei von 129.7 auf 163.2, die molekulare also von 389.1 auf 489.6. Kistjakowsky²⁾ misst die Leitfähigkeit bei 18° und bei 25°, bei Konzentrationen 0.003913- bis 0.00002013-äquivalentnormal, also von 0.001304 bis 0.00000671-molekularnormal. Bei 0° endlich gewinnt Jones³⁾ für die molekulare Leitfähigkeit μ_v bei den Verdünnungen v die folgenden Werte:

v	μ_v
2.5	146.1
3.33	149.2
5.00	154.3
10.00	162.8
20.00	172.4

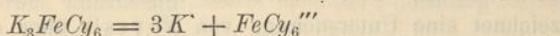
Gefrierpunkte finden wir bei Kistjakowsky und bei Jones. Die Resultate des erstern gibt folgende Tabelle:

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 541 (1887).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 100 (1890). ³⁾ Carnegie Papers, Washington.

Mole/Liter	Erniedrigung	i
0.06277	0.350	2.89
0.1259	0.647	2.72
0.2529	1.26	2.64
0.5021	2.235	2.44

Sowohl die Leitfähigkeiten als die Gefrierpunkte lassen erkennen, dass wir das Ferricyankalium zu den stark dissociierten Kaliumsalzen zu zählen haben. Dagegen ist eine Entscheidung nicht möglich, ob bei steigender Verdünnung zuerst die erste Dissociation eine nahezu vollständige wird und dann erst die zweite und dritte einsetzt, ob also k_1 gegenüber k_2 und k_3 sehr gross ist, oder ob beim Verdünnen mit Zunahme der ersten Dissociation auch die zweite und dritte gleichzeitig stark wachsen, so dass die komplexen Anionen K_2FeCy_6' und $KFeCy_6''$ überhaupt nur in sehr geringer Menge in Lösung vorhanden wären. Liegen die Verhältnisse derart, dann müssten k_2 und k_3 etwa gleich oder wahrscheinlich grösser als k_1 sein, und wir würden uns dem Falle nähern, in dem wir einer Betrachtung der Dissociation die einfache Gleichung:



zugrunde legen könnten.

Da uns die über das Ferricyankalium vorhandenen Daten in diesem Punkt im Stiche lassen, so bleibt uns nur die Möglichkeit, aus einem Vergleich mit andern Salzen gewisse Schlüsse zu ziehen. Wir hätten uns also mit der Frage zu beschäftigen, in welchem Verhältnis bei andern mehrstufig dissociierenden Stoffen die verschiedenen Dissociationsstufen zueinander stehen. Für eine Reihe von Säuren ist diese Frage weitgehend entschieden. So besitzt z. B. nach Ostwald bei der Oxalsäure die Konstante der ersten Dissociation den Wert $1 \cdot 10 \cdot 10^{-1}$; für diejenige der zweiten ermittelten Abegg und Schäfer¹⁾ $1 \cdot 10 \cdot 10^{-4}$, während Noyes²⁾ nach Beobachtungen von Trevor den noch kleinern Wert $1 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ findet. Auch bei einer Reihe anderer Säuren, wie Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Malonsäure, ist nach Noyes der Wert von k_2 klein gegenüber demjenigen von k_1 . Gleiches Resultat finden wir nach der Untersuchung von Knox³⁾ beim Schwefelwasserstoff und nach derjenigen von Smith⁴⁾ bei einer Reihe zweibasischer organischer Säuren. Endlich ist hier die von Luther⁵⁾ ausgeführte

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 293 (1906).

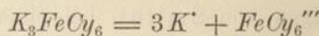
²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 459 (1893).

³⁾ Z. f. Elektroch. **12**, 477 (1906).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 144, 193 (1898).

⁵⁾ Z. f. Elektroch. **13**, 294 (1907).

Berechnung der zweiten Dissociationskonstante der Schwefelsäure anzuführen. Nun sind aber die Verhältnisse der mehrstufigen Abspaltung von Wasserstoffionen nicht direkt übertragbar auf die Dissociation von starken Ionen, wie z. B. NO_3' oder K' . Bei solchen starken Ionen sprechen alle Tatsachen dafür, dass die Konstante der zweiten Dissociation eine grössere ist als die der ersten, so dass die Lösungen solcher Salze bei mittlern Verdünnungen neben dem Undissociierten weit überwiegende Mengen mehrwertiger Ionen und nur kleine oder nicht nachweisbare Mengen der einwertigen Ionen besitzen, welche bei der Dissociation eines Salzes $M(NO_3)_2$ oder SK_2 durch die Abspaltung eines einzigen NO_3 — oder Kaliumions entstehen würden. Bei den zweibasischen Säuren dagegen, bei denen, wie oben ausgeführt, die zweite Dissociationskonstante sehr viel kleiner ist als die erste, findet im Gegensatz dazu ein Zurückgehen der Produkte der ersten Dissociation und ein Vorherrschen derjenigen der zweiten erst in Verdünnungen statt, bei denen die Menge des Undissociierten verschwindend gering geworden ist. Den Sachverhalt hinsichtlich der starken Ionen kennzeichnet eine Untersuchung von Noyes¹⁾ über das Kaliumsulfat und eine solche von Abegg und Spencer²⁾ über Thallinitrat. Die Ergebnisse von Noyes lassen sich dahin zusammenfassen, dass die Konzentration der KSO_4' -Ionen in einer Lösung, die 0.1-molekularnormal an Kaliumsulfat ist, die also noch beträchtliche Mengen an undissociiertem Kaliumsulfat enthält, nicht mehr als wenige Prozente der Gesamtkonzentration beträgt. Noyes bringt den Beweis dadurch, dass er die Überführungszahl des Kaliumsulfats zwischen den Konzentrationsgrenzen von 0.1 bis 0.02 Mol pro Liter bestimmt, wobei er findet, dass dieselbe sich nur um etwa 0.6% ändert. Ähnliche Versuche für das Ferricyankalium liegen nicht vor. Aber die Analogie zwischen Ferricyankalium und Kaliumsulfat erscheint nahe genug, um auch beim Ferricyankalium die Annahme zu rechtfertigen, dass die Konstanten der zweiten und dritten Dissociation derjenigen der ersten nahe liegen oder sie noch übertreffen. Wir behandeln danach das Ferricyankalium zunächst so, als ob es ausschliesslich im Sinne der Gleichung:



sich spaltete.

Legen wir nun weiter die Vorstellung zugrunde, dass es sich bei der gemessenen Geschwindigkeit unserer Reaktion um die Geschwindigkeit des

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 63 (1901).

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 379 (1903).

Zusammentretens der Ausgangsstoffe handelt, so sind vier Stoffpaare als wirkliche Teilnehmer der gemessenen Hauptreaktion prinzipiell möglich:

1. undissociiertes Jodkalium und undissociiertes Ferricyankalium,
2. undissociiertes Jodkalium und Ferricyanionen,
3. Jodionen und undissociiertes Ferricyankalium,
4. Jodionen und Ferricyanionen.

Dann scheidet zunächst Fall 4 aus, denn hierbei müsste ein Zusatz fremder Kaliumionen unter allen Umständen verzögern, während dieselben, wie die mitgeteilten Tabellen lehren, durchwegs beschleunigen. Es scheidet aber weiter auch der Fall 2 aus, weil die beobachtete Massenwirkung der Kaliumionen grösser ist, als dass sie allein auf die Zurückdrängung der Dissociation des Jodkaliums, bzw. auf die Vermehrung von dessen undissociiertem Anteil geschoben werden könnte. Wir zeigen dies am Beispiel der Parallelversuche 79 und 80. Die Konzentration an Jodkalium ist in beiden Fällen 0.5-normal, der Dissoziationsgrad aus der Leitfähigkeit berechnet bei 18° 0.805, also die Konzentration an undissociiertem Jodkalium $\frac{1-\alpha}{v} = 0.0977$ -normal¹⁾. Eine

Beeinflussung des Dissoziationsgrades durch die verhältnismässig geringe Menge der vom Ferri- und Ferrocyankalium abgespaltenen Kaliumionen lassen wir ausser Betracht. Für die Beeinflussung zweier Elektrolyte mit gemeinsamem Ion gelten auf Grund des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes die folgenden Formeln²⁾:

$$k_1 = \frac{\alpha_1 c_1 (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)}{(1 - \alpha_1) c_1} = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2), \quad (1)$$

$$k_2 = \frac{\alpha_2 c_2 (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2)}{(1 - \alpha_2) c_2} = \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2} (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2). \quad (2)$$

k_1 und k_2 sind die Dissoziationskonstanten und die Dissoziationsgrade der beiden Elektrolyte in der Mischung und c_1 und c_2 ihre Konzentrationen. In unserm Falle soll sich die erste Gleichung auf Jodkalium, die zweite auf Chlorkalium beziehen. Wir suchen also α_1 . Da in Versuch 80 $c_1 = c_2$, so vereinfachen sich die beiden Gleichungen:

$$k_1 = \frac{\alpha_1 (\alpha_1 + \alpha_2) c}{1 - \alpha_1} = \frac{\alpha_1 (\alpha_1 + \alpha_2)}{(1 - \alpha_1) v}, \quad (1')$$

$$k_2 = \frac{\alpha_2 (\alpha_1 + \alpha_2) c}{1 - \alpha_2} = \frac{\alpha_2 (\alpha_1 + \alpha_2)}{(1 - \alpha_2) v}. \quad (2')$$

¹⁾ Der Übergang zu andern Temperaturen ergibt keine wesentlich verschiedenen Verhältnisse.

²⁾ Diese Berechnungen sind dem Buch von Abegg: „Die Theorie der elektrolytischen Dissociation“, entnommen.

(2') nach α_2 aufgelöst gibt:

$$\alpha_2 = \sqrt{k_2 v + \left(\frac{\alpha_1 + k_2 v}{2}\right)^2} - \frac{\alpha_1 + k_2 v}{2}. \quad (3)$$

Dies setzen wir in (1') ein:

$$k_1 = \frac{\alpha_1 \left[\alpha_1 + \sqrt{k_2 v + \left(\frac{\alpha_1 + k_2 v}{2}\right)^2} - \frac{\alpha_1 + k_2 v}{2} \right]}{(1 - \alpha_1) v}. \quad (4)$$

Die Auswertungen der Gleichungen, die gemäss den Abegg'schen Ausführungen entwickelt sind, lässt sich wieder nur so durchführen, dass wir für die Dissociationsgrade Werte wählen, die sich aus den Leitfähigkeiten ergeben, womit bedingt ist, dass wir die Unstimmigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes in Kauf nehmen müssen. Damit folgt auch, dass die einzusetzenden Werte nicht eindeutig bestimmt sind. Man kann das aus dem Verdünnungsgesetz sich ergebende k wählen, entweder für die Konzentration, die das Salz allein besitzt, oder für die Gesamtkonzentration an beiden Salzen. Vermutlich liegen die richtigen Werte dazwischen. Wir führen die Rechnung für die beiden Grenzfälle durch:

1. Die Gesamtkonzentration an Jodkalium + Chlorkalium ist in Versuch 80 1.0 normal. Bei solcher Konzentration sind die Dissociationsgrade $\alpha_{KCl} = \frac{98.27}{129.95} = 0.756$ und $\alpha_{KJ} = \frac{103.4}{132.0} = 0.783$. Damit berechnen sich $k_{1(KJ)}$ zu 2.83 und $k_{1(KCl)}$ zu 2.34. Diese Werte setzen wir in Gleichung 4 ein. Man gewinnt α_1 am schnellsten durch Probieren verschiedener Werte. So wird:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1.70 \text{ für } \alpha_1 = 0.70, \\ k_1 &= 2.26 \text{ „ } \alpha_1 = 0.75, \\ k_1 &= 2.55 \text{ „ } \alpha_1 = 0.77, \\ k_1 &= 2.72 \text{ „ } \alpha_1 = 0.78. \end{aligned}$$

α_1 ist also etwa 0.782 für das Jodkalium in der Mischung mit der äquivalenten Menge Chlorkalium. Dann ist die Konzentration des undissociierten Jodkaliums, d. h. $\frac{1 - \alpha}{v} = 0.109$. Dieselbe hätte sich danach durch den Chlorkaliumzusatz im Verhältnis von 0.0977:0.109 vergrössert.

2. Wir berechnen k_1 und k_2 , indem wir nun die Eigenkonzentrationen jedes Salzes berücksichtigen, es werden: $k_1 = 1.66$ und $k_2 = 1.45$. Gleichung (4) gibt hiermit:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 0.70 & k_1 &= 1.60, \\ \alpha_2 &= 0.71 & k_2 &= 1.69. \end{aligned}$$

Gleichung 4 ist danach erfüllt für α_1 etwa = 0.707. Dies liefert weiter für die Konzentration des undissociierten Jodkaliums in der Mischung den Wert $\frac{1-\alpha_1}{v} = 0.1465$; dieselbe hätte sich also durch das Chlorkalium von 0.977-norm. auf 0.1465-norm. erhöht.

Welche Rechnung wir gelten lassen, ein Schluss ist sicher, dass der äquivalente Chlorkaliumzusatz die Konzentration des undissociierten Chlorkaliums keineswegs zu verdoppeln imstande ist. Da aber in Versuch 80 die Geschwindigkeit sich gegenüber dem Versuch 79 verdoppelt hat, so können wir nur annehmen, dass neben dem Einfluss der Kaliumionen auf die Dissociation des Jodkaliums die Massenwirkung auf das Ferricyankalium eine Rolle spielt. Damit folgt aber, dass die Zurückdrängung der Konzentration der Ferricyanionen die Reaktion beschleunigt, und mithin müssen wir das undissociierte Ferricyankalium als Reaktionsteilnehmer ansprechen. Es bleiben also von den vier Möglichkeiten, die früher angegeben wurden, nur 1 und 3 übrig, indem neben 4 auch 2 ausscheidet. Hätten wir andere Beispiele neben den Versuchen 79 und 80 den vorhergehenden Betrachtungen zugrunde gelegt, so würden sich analoge Verhältnisse ergeben haben. Von den Ausführungen über die Zustandseigenschaften des Ferricyankaliums ist der Schluss offenbar insoweit abhängig, als in jedem Falle ein Rückgang seiner Dissociation als förderlich für die Geschwindigkeit des Umsatzes sich ergibt. Ob aber undissociiertes Ferricyankalium oder ein anderes unvollständiges Dissociationsprodukt (K_2FeCy_6' ; $KFeCy_6''$) in Reaktion tritt, folgt damit nicht, sondern kann nur ausgemacht werden mit Hilfe einer nähern Kenntnis dieser Dissociationsverhältnisse. Immerhin erscheint nach obigen Ausführungen die Vorstellung, dass es sich um undissociiertes K_3FeCy_6 handelt als die wahrscheinlichste.

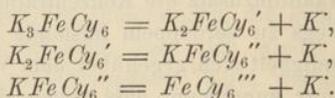
Wir haben uns jetzt noch mit der Reaktionsordnung des Jodkaliums zu beschäftigen. Die Ableitung von Donnan und Le Rossignol ist bereits erwähnt worden. Sie führte diese Autoren zu dem Ausdruck:

$$n = \frac{\log \frac{K_1}{K_2}}{\log \frac{c_1}{c_2}},$$

in welchen die Gesamtkonzentrationen an Jodkalium c_1 und c_2 noch mit dem betreffenden Dissociationsgrad multipliziert werden mussten

auf Grund ihrer Annahme, dass die Jodionen der tatsächlich reagierende Bestandteil seien. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass diese Ableitung nicht korrekt ist; die strengere Betrachtung führt zu folgendem abweichenden Resultat.

Wir bezeichnen im folgenden mit S die molekulare Gesamtkonzentration des Ferricyankaliums, mit U diejenige der undissociierten Moleküle K_3FeCy_6 und weiter A_1, A_2, A_3 und K die Konzentration der Ionen $K_2FeCy_6', KFeCy_6'', FeCy_6'''$ und K . Das Salz dissociiert nach folgenden Gleichungen:



Dies führt zu:

$$\begin{aligned} Uk_1 &= A_1K, \\ A_1k_2 &= A_2K, \\ A_2k_3 &= A_3K, \\ S &= U + A_1 + A_2 + A_3. \end{aligned}$$

Die drei ersten der obigen Gleichungen zeigen, dass solange K die Konzentration der Kaliumionen konstant bleibt, wie dies bei jedem unserer Versuche praktisch der Fall ist, dann auch die Verhältnisse $\frac{U}{A_1}, \frac{U}{A_2}, \frac{U}{A_3}$ konstant bleiben. Daraus folgt weiter, dass während des Ablaufs der Reaktion sowohl U wie A_1, A_2 und A_3 in jedem Augenblick S proportional sind. Wir können also, wie wir dies ja tatsächlich bei der Ausrechnung der Versuche getan haben, in die Geschwindigkeitsgleichung die Gesamtkonzentration an Ferricyankalium einsetzen und erhalten ein richtiges Bild des Reaktionsverlaufs, gleichgültig, ob nun die undissocierte Molekel oder eines der drei Anionen der tatsächlich an der Reaktion primär beteiligte Stoff ist. Sobald indes zwei Versuche, in denen die Konzentration der Kaliumionen eine verschiedene ist, miteinander verglichen werden sollen, muss eine Entscheidung getroffen werden, denn jetzt ist der Proportionalitätsfaktor zwischen S einerseits und U oder A_1, A_2 oder A_3 andererseits in jedem Versuch ein verschiedener. Diese verschiedene Massenbeeinflussung des Ferricyankaliums durch die Kaliumionen beim Übergang von einer Jodkaliumkonzentration auf eine andere, ist in der oben angeführten Ableitung für die Reaktionsordnungen, wie sie Donnan und Le Rossignol gegeben, nicht berücksichtigt. Wenn wir diesen Einfluss für den von uns wahrscheinlich gemachten Fall, dass das undissocierte Ferricyankalium reagiert, auswerten wollen, so müssen wir, sobald wir Versuche mit

verschiedenen Jodkaliumkonzentrationen vergleichen wollen, in die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit das undissociierte Ferricyanalkalium als Funktion der Gesamtkonzentration und der vorhandenen Konzentration der Kaliumionen einführen. Aus unsern obigen Gleichungen (1) und (2) ergibt sich für das undissociierte der Ausdruck:

$$U = \frac{S}{\left(1 + \frac{k_1}{K} + \frac{k_1 k_2}{K^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{K^3}\right)}$$

Setzen wir dies in die strenggültige Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k c_{KJ}^n \cdot U$$

ein, so erhalten wir:

$$-\frac{dc}{dt} = k c_{KJ}^n \left[\frac{S}{\left(1 + \frac{k_1}{K} + \frac{k_1 k_2}{K^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{K^3}\right)} \right]$$

Der Vergleich zweier Versuche würde dann zu folgendem Ausdruck für die Reaktionsordnung des Jodkaliums führen:

$$= \frac{\log \bar{K}_1 \left(1 + \frac{k_1}{\bar{K}_1} + \frac{k_1 k_2}{\bar{K}_1^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{\bar{K}_1^3}\right) - \log \bar{K}_2 \left(1 + \frac{k_1}{\bar{K}_2} + \frac{k_1 k_2}{\bar{K}_2^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{\bar{K}_2^3}\right)}{\log c_{1(KJ)} - \log c_{2(KJ)}}$$

Die im Nenner vorkommenden beiden Jodkaliumkonzentrationen wären entweder mit α oder mit $(1 - \alpha)$ zu multiplizieren, je nachdem man undissociiertes Jodkalium oder Jodionen als Reaktionsteilnehmer betrachtet. Eine Prüfung des Versuchsmaterials an dieser Gleichung zur Bestimmung der Ordnung des Jodkaliums ist nicht ratsam, weil wir gemäss unsern frühern Betrachtungen nicht in der Lage sind, auch nur mit einiger Wahrscheinlichkeit richtige Werte für die drei Dissociationskonstanten des Ferricyanalkaliums einzusetzen.

Es blieb uns deshalb der einzige Ausweg auf experimentelle Weise die Massenbeeinflussung der Kaliumionen von der Wirkung, welche eine Veränderung der Jodkaliumkonzentration dadurch hervorbringt, dass damit die Konzentration des zweiten Reaktionsteilnehmers sich ändert zu trennen. Die früher mitgeteilten Versuche über die Beein-

¹⁾ Mit \bar{K}_1 und \bar{K}_2 sind hier die Mittelwerte der Konstanten erster Ordnung in zwei Versuchen bezeichnet, in denen die Konzentrationen der Kaliumionen K_1 und K_2 sind.

flussung der Reaktion durch Zusatz von Kaliumsalzen geben uns das notwendige Material zu dieser Feststellung. Wenn wir nämlich solche Versuche miteinander vergleichen, in denen die Jodkaliumkonzentration eine verschiedene ist, in denen aber dadurch, dass bei dem einen ein fremdes Kaliumsalz zugegen war, die Konzentration der Kaliumionen dieselbe war, so wird in diesen zwei Versuchen die Beeinflussung der Dissociation des Ferricyankaliums durch die Kaliumionen die gleiche und darum zu vernachlässigen sein. Für solche Versuche werden wir deshalb für die Jodordnung die von Donnan und Le Rossignol gegebene Formel:

$$n = \frac{\log \frac{K_1}{K_2}}{\log \frac{c_1}{c_2}}$$

benutzen können. Wie bereits oben erwähnt, multiplizieren Donnan und Le Rossignol c_1 und c_2 mit dem Dissociationsgrad des Jodkaliums für die beiden miteinander verglichenen Konzentrationen auf Grund ihrer Annahme, dass die Jodionen der reagierende Bestandteil sind. Würde das undissociierte Jodkalium reagieren, so müsste man mit 1 minus dem Dissociationsgrad multiplizieren. Wir konnten nicht entscheiden, ob die Jodionen oder das undissociierte Jodid Träger der Reaktion seien; allerdings erschien uns die erste Annahme als wahrscheinlicher. Indessen ist bei uns weder im einen, noch im andern Fall bei Anwendung der obigen Formel eine Multiplikation mit α , bzw. mit $1 - \alpha$ notwendig, da bei den Versuchen mit verschiedener Jodkaliumkonzentration, die wir miteinander vergleichen, infolge der Anwesenheit eines andern Kaliumsalzes bei je einem der Versuche die Dissociation des Jodkaliums, wie dies aus unsern frühern Berechnungen hervorging, in den beiden verglichenen Versuchen praktisch dieselbe ist.

Mit Hilfe der obigen Formel berechnet sich durch den Vergleich der Versuche 79 und 83, in denen die Konzentration der Kaliumionen annähernd die gleiche ist, die des Jodkaliums aber im ersten $\frac{1}{2}$ -norm., im zweiten $\frac{1}{4}$ -norm. beträgt, für die Jodkaliumordnung der Wert 2.10. In ähnlicher Weise erhalten wir aus den Versuchen 84 und 23 $n = 2.18$. Schliesslich liefern uns die beiden Versuche bei 0° (85 und 86) den Wert 2.00. Damit ist erwiesen, dass innerhalb des ganzen von uns untersuchten Temperaturgebietes das Jodkalium nach der zweiten Ordnung reagiert.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde die Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium eingehend untersucht. Dabei ergab sich:

1. Die Umwandlung des Ferrocyanions in das Ferricyanion besteht nicht in einem momentanen Ladungsaustausch allein, sondern ist mit einer konstitutiven Umwandlung des Ions verbunden. An Platin als Elektrodenmaterial geht diese Umwandlung rasch vor sich, dementsprechend ist die Ferricyanelektrode an diesem Elektrodenmaterial unpolarisierbar; an Gold und Silber dagegen ist die Elektrode stark polarisierbar. Im Einklang damit ergibt sich, dass die Gesamtreaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium durch Platin katalytisch beschleunigt wird.

2. Die Beobachtungen von Donnan und Le Rossignol über den kinetischen Verlauf der Reaktion sind vollkommen richtig, aber ihre Deutung derselben als Reaktion fünfter Ordnung ist unhaltbar. Diese Deutung führt auf Widersprüche mit den Potentialmessungen, und ihre Ableitung ist, soweit die Jodordnung in Frage kommt, unter einer unzulässigen Vereinfachung gewonnen. Dieselbe stützt sich hinsichtlich des Ferricyankaliums nur auf das Kriterium der Konstanz, und dieses Kriterium versagt, wenn die Reaktion bei andern Temperaturen verfolgt wird.

3. Die Formel von Noyes und van't Hoff ergibt hingegen bei allen Temperaturen einen Ablauf nach der ersten Ordnung hinsichtlich des Ferricyankaliums.

4. Die Ordnung des Jodkaliums lässt sich bestimmen, indem man die Massenwirkung der Kaliumionen studiert und dieses Studium nötigt, die zweite Ordnung hinsichtlich des Jodsalzes anzunehmen. Die Reaktion ist also insgesamt dritter Ordnung.

5. Das Studium der Massenwirkungseinflüsse führt zu dem Schlusse, dass das undissociierte Ferricyankalium an der Reaktion teilnimmt.

6. Ob Jodion oder undissociiertes Jodsalz in die Reaktion eingehen, bleibt experimentell unentschieden, doch erscheint aus allgemeinen Gründen wahrscheinlich, dass die Jodionen die Träger der Reaktion sind. Eine vollständige kinetische Gleichung wird nicht gegeben, doch wurden folgende Einflüsse nachgewiesen, welche für die Aufstellung einer solchen zu berücksichtigen sind:

- a. Von den entstehenden Produkten verzögert zwar das Ferrocyan-
kalium aber nicht das Jod die Reaktion in erheblichem Masse.
- b. Cyanionen und Fluorionen beschleunigen dieselbe.
- c. Hydroxylionen verlangsamen, Wasserstoffionen beschleunigen.

7. Es liegen Andeutungen für die Entstehung eines Zwischenprodukts vor.

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1907 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt. Bei den Versuchen wurde ich von den Herren Polotzky und Siebert unterstützt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Haber, bin ich für die reiche Anregung und das dauernde Interesse an vorliegender Arbeit zu grossem Danke verpflichtet.



N11< 51973230 090

KIT-Bibliothek

