

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

IV. Begründung der ersten Ordnung für das Ferricyankalium

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

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.

	$\frac{1}{40}$ -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 Hoffsche 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 Hoffsche 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	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			
3-0441	99-33			
2-6855	143-63			
2-3269	195-76			
1-9683	219-23			

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			
6-8014	134-17			
6-0822	217-42			
5-3630	315-84			
4-6438	429-76			

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			
6-8014	419-58			
6-0822	684-16			
5-3630	993-24			
4-6438	1369-32			
3-9246	1839-74			

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_{a_1}	c_{a_2}		
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 Ferricyanalsalzes 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 mitgeteilten weitem Versuche für die Erklärung der Reaktion beigebracht wird, lässt sich dahin kennzeichnen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion 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