

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

A. Prüfung der Methode und Einfluss der Reversibilität

[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.

t	c
6.82	7.0584
10.26	5.8771
14.77	4.6958
23.88	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:

$$\frac{0.55 \cdot 682}{2.2 \cdot 2.3 \cdot 60} = 0.0026 \text{ Minuten,}$$

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 Ferricyankalium 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 Ferricyankaliums 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 Ferricyankaliums 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, wengleich 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-