

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

III. Die Beobachtungen und Vorstellungen von Donnan und Le Rossignol
über die Kinetik [...]

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

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

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

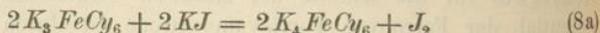
Donnan und Le Rossignol setzen bei ihren Betrachtungen, auf die wir später eingehend zurückkommen, die Beträge der sekundären Dissociation des Ferrocyanions und des Ferricyanions, welche nach dieser Rechnung im Verhältnis 1:157 000 stehen, einander gleich. Die grosse Verschiedenheit dieser beiden sekundären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

$$\text{also: } 10^{3.19} = \frac{(a-x)(b-x)}{x \sqrt{\frac{x}{2}}}. \quad (9a)$$

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 hinfällig, 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 weiteren 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

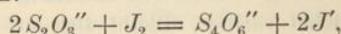
¹⁾ Loc. cit.

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 zufügten, 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.

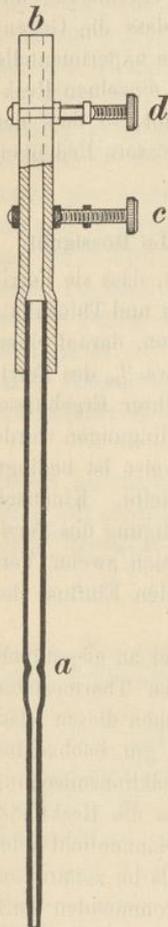


Fig. 2.

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.

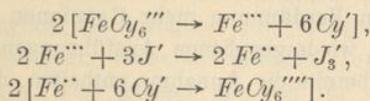
<i>c</i>	<i>t</i>	K_1	K_2
15-2902	6.30	0.01188	0.000749
14-1009	14.25	0.01094	0.000719
12-9116	23.83	0.01025	0.000704
11.7233	35.35	0.00963	0.000697
10-5330	49.35	0.00907	0.000694
9-3437	66.58	0.00852	0.000696
			Mittel 0.000710

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