

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen

Just, Gerhard

Leipzig, 1908

Die Reaktion zwischen Ferrieyankalium und Jodkalium

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

Die Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium.

(Mit 2 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

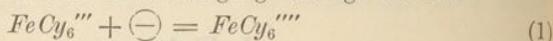
Es ist wohl bekannt, dass die Potentialdifferenz an der Einzelelektrode von dem umkehrbaren Vorgang abhängt, der sich an ihr vollzieht. Die Nernst-Peterssche Formel erlaubt, bis auf eine empirische Konstante die Potentialdifferenz anzugeben, welche dem unendlich langsamen Ablauf des Vorgangs bei gegebenen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



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

¹⁾ Z. f. Elektroch. 10, 433 (1904).

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



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

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

²⁾ Trans. Chem. Soc. 83, 703 (1903).

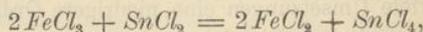
prüfung unterzogen werden. Das Ergebnis der Untersuchung hat zu einer Aufklärung des Zusammenhangs geführt, denn es hat sich gezeigt, dass der Teilvorgang 1 keineswegs als eine einfache Ladungsänderung und damit als ein Momentanvorgang aufzufassen ist; wenn er diesen Charakter zeigt, so liegt dies allein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

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

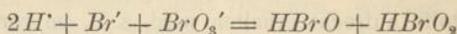
¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 257 (1904).

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

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



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



geführt hat⁶⁾.

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

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

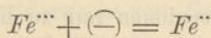
³⁾ Noyes und Wason, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 210 (1897).

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

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

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

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

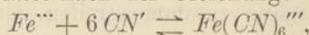


entspricht. Der Umstand, dass diese beiden Teilvorgänge nicht zu einem momentanen Gesamtvorgang zusammengreifen, ist auch hier auffällig. Eine konstitutive Verschiedenheit des Ferroions und des Ferriions erscheint ausgeschlossen, wenn man diesen Ionen die durch die Formelzeichen ausgedrückte einfache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

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

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

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



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

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

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

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

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Z. f. Elektroch. 10, 604 (1904).

ein hydrolytisches Spaltstück denken mögen. Aber in dieser komplizierten Verbindungsgruppe ist es ungemein schwer, bei der Annahme, dass ein solches Spaltstück reagieren sollte, einen einfachen Ausdruck abzuleiten, der uns die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der kinetisch gemessenen Reaktion und den Konzentrationen der von uns verwendeten Ausgangsstoffe darstellen könnte. Dazu kommt noch der Umstand, dass wir nicht wissen, ob bei unserer Reaktion nicht eine Jodverbindung auftritt, auf deren Möglichkeit wir schon vorher hingewiesen haben. Preuss¹⁾, Mohr²⁾ und Blomstrand³⁾ haben gezeigt, dass Jod mit Ferrocyankalium eine Verbindung liefert, und wir sind dieser Spur nachgegangen, indem wir die ältern Versuche nachmachten. Wir haben uns aber überzeugt, dass die Unbeständigkeit der Verbindung in isoliertem Zustand zu gross ist, um ihre Zusammensetzung aufzuklären. So führt auch dieser Weg nicht weiter, und wir müssen uns mit dem Nachweis begnügen, dass die Reaktion nicht fünfter, sondern dritter Ordnung ist, und dass sie weder durch die Ferricyanionen, noch durch die Ferriionen, sondern wahrscheinlich durch das undissociierte Ferricyanalsalz vermittelt wird, während hinsichtlich ihres genauern Mechanismus eine Lücke bleibt.

II. Die Ferrocyan-Ferricyanoelektrode.

Die einfachste und sicherste Beurteilung der Reaktionsgeschwindigkeit eines Teilvorganges gewinnt man durch Verfolgung der Stromspannungskurve der Einzelelektrode. Auf diese Weise gelang es z. B. Haber und Russ⁴⁾ zu zeigen, dass bei der Reduktion des Chinons zu Hydrochinon die Langsamkeit des Gesamtvorganges bedingt ist durch die Langsamkeit der Umwandlung Chinon-Hydrochinon, während der andere Teilvorgang ungeheuer rasch verläuft. Dieser Geschwindigkeitsunterschied ergibt sich aus dem Vergleich der beiden Polarisationskurven an den Einzelelektroden, indem die der Chinon-Hydrochinonelektrode entsprechende Kurve infolge starker Polarisation rasch ansteigt, während der schwache Anstieg der Kurve für die Jodelektrode lediglich auf Diffusionsvorgänge zurückgeführt wird. Dabei ist die Langsamkeit der Chinonumwandlung keine so grosse, dass das Ruhepotential sich nicht noch mit genügender Sicherheit einstellte.

¹⁾ Lieb. Ann. 29, 323 (1839).

²⁾ Lieb. Ann. 105, 57 (1858).

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

⁴⁾ Loc. cit.

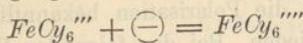
In unserm Falle lege nun die in der Einleitung diskutierte Frage nach dem Grunde für die Langsamkeit unserer Reaktion eine ganz analoge vergleichende Untersuchung nahe zwischen den Stromspannungskurven an der Jod-Jodionenelektrode und denjenigen an der Ferri-Ferrocyanoelektrode. Die Bedeutung feinerer Verschiedenheiten dieser Kurven würde sich allerdings erst auf Grund einer ins einzelne gehenden Untersuchung erkennen lassen, wobei die Diffusionskonstanten der Stoffe ihrem numerischen Werte nach zu berücksichtigen wären. Ein Eingehen auf diese feineren Verhältnisse, wie sie z. B. bei der Jodelektrode von Brunner¹⁾ erörtert wurden, ist indes im vorliegenden Falle entbehrlich, da es hier lediglich darauf ankommt, zu zeigen, dass die Ferrocyan-Ferriocyanoelektrode in gleicher Weise wie die Jod-Jodionenelektrode an Platin als Elektrodenmaterial unpolarisierbar ist, während an Elektroden aus andern Metallen das System Ferrocyanalkalium—Ferriocyanalkalium anodisch sowohl als kathodisch in stärkstem Masse Polarisierung erleidet.

Die Ruhepotentiale der beiden Elektroden sind durch ältere Untersuchungen bekannt; ich habe bei meinen Messungen auf eine genaue Reproduktion verzichtet und ausschliesslich auf die Veränderung der Werte bei Stromdurchgang meine Aufmerksamkeit gerichtet. Mit dem Ruhepotential der Jodelektrode haben sich Smale²⁾, Küster und Crotono³⁾, [Luther und] Sammet⁴⁾ und zuletzt Maitland⁵⁾ beschäftigt, dem Ruhepotential der Ferrocyan-Ferriocyanoelektrode sind Versuche von Schaum⁶⁾ und Fredenhagen⁷⁾ gewidmet. Bezieht man die numerischen Werte der Potentiale auf die $\frac{1}{1}$ -norm. Normalelektrode als Nullwert und das Vorzeichen auf die Elektrode und nicht auf die Lösung, so ist das elektrolytische Potential des Vorgangs:

$$J' + \oplus = J$$

$$\varepsilon_c = +0.3415 \text{ Volt}$$

und dasjenige des Vorgangs:



$$\varepsilon_c = 0.153 \text{ Volt.}$$

Die folgenden Polarisationsmessungen sind nach der gleichen Me-

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 590 (1894).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 84 (1897); **24**, 247 (1897).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 641 (1905).

⁵⁾ Loc. cit.

⁶⁾ Z. f. Elektroch. **5**, 316 (1898/99).

⁷⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 396 (1902).

thode ausgeführt, die zuerst von Haber¹⁾ bei seinen Untersuchungen über elektrische Reduktion ausgearbeitet und verwendet wurde. Die Anordnung der Apparate und die Ausführung der Beobachtungen ist die gleiche wie dort, so dass eine eingehende Beschreibung sich erübrigt. Als Nullinstrument wurde das Lippmannsche Kapillarelektrometer verwandt, und als Verbindung zwischen der Normalelektrode und der zu polarisierenden Elektrode diente der von Haber nach Luggin benannte Fadenheber. Da es hier ausschliesslich auf die Veränderung des Potentials durch den Polarisationsstrom ankam, so sind in den folgenden Tabellen unter „Volt“ die direkt gemessenen Spannungen der Kette:

Polarisierte Elektrode	Elektrolyt	Heberfüllung	1-norm. <i>KCl</i> Calomelektrode
------------------------	------------	--------------	--------------------------------------

gegeben. Unter Δ stehen die abgerundeten Differenzen gegen das Ruhepotential ausgedrückt in Millivolt. Bei einigen Versuchen war die Lugginsche Kapillare mit Salpetersäure, bei andern mit Kalilauge gefüllt. Infolgedessen sind wegen Verschiedenheit der Kontaktpotentiale die Ruhewerte bei Verwendung von Salpetersäure um etwa 0.04 Volt höher, während auf den Verlauf der Polarisationskurven die Heberfüllung sich als völlig einflusslos erwies. Das Vorzeichen der mitgeteilten Spannungen ist dasjenige der polarisierten Elektroden. Bei den zur Anwendung gelangenden Platin- und Silberelektroden wurde, nachdem sie vollkommen mit Paraffin überzogen waren, nur einseitig eine rechteckige Fläche des Metalls freigelegt. Bei der Goldelektrode lag die Metallfläche beiderseitig frei.

Die Versuche 1—11 lassen erkennen, dass die Ferrocyan-Ferricyan-elektrode an Platin als Elektrodenmaterial, wie bereits von Fredenhagen betont, weder anodisch, noch kathodisch nennenswert polarisierbar ist²⁾. Die beobachteten Polarisierungen bewegen sich vollkommen in denselben Grenzen wie bei der zum Vergleich gemessenen Jod-Jodkaliumelektrode; bei dieser beruht aber die Polarisation bekanntlich ausschliesslich auf Konzentrationsunterschieden. Bei den folgenden Versuchen fanden Gold und Silber als Elektrodenmaterial Verwendung.

Jetzt stehen wir völlig veränderten Verhältnissen gegenüber. Auf die Jodelektrode bleibt, wie zu erwarten, der Wechsel des Elektrodenmaterials ohne Einfluss. Die Ferrocyan-Ferricyan-elektrode hingegen zeigt, wenn sich auch die Ruhewerte noch richtig einstellen an Gold

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 193 u. 271 (1901). — Z. f. Elektroch. **4**, 506 (1898) u. **5**, 77 (1899). — Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 433.

²⁾ Fredenhagen, loc. cit.

Tabelle 1.

Kathodische Polarisation.
 Elektrode: blankes Platin; 3.0 qcm.
 Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Jod + $\frac{1}{20}$ -norm. Jodkalium.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.3988	—
0.5	10	0.3957	3
1.0	20	0.3937	5
1.5	40	0.3743	25
2.0	80	0.3539	45
2.5	40	0.3804	18
3.0	20	0.3896	9
3.5	10	0.3957	3
4.0	0	0.3988	—

Tabelle 2.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.3988	—
0.5	10	0.3937	5
1.0	20	0.3896	9
1.5	40	0.3815	17
2.0	80	0.3590	40
2.5	120	0.3182	81
3.0	80	0.3631	36
3.5	40	0.3815	17
4.0	20	0.3896	9
4.5	10	0.3937	5
5.0	0	0.3988	—

Tabelle 3.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.3988	—
1	5	0.3978	1
2	10	0.3957	3
3	20	0.3906	9
4	40	0.3825	16
5	80	0.3651	33
6	120	0.3050	94
7	80	0.3743	25
8	40	0.3835	15
9	20	0.3906	8
10	10	0.3947	4
11	5	0.3978	1
12	0	0.3988	—

Tabelle 4.

Anodische Polarisation.
 Elektrode: blankes Platin; 3.0 qcm.
 Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm.¹⁾ Ferrocyankalium + $\frac{1}{20}$ -norm. Ferricyanikalium + $\frac{1}{20}$ -norm. KOH.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1989	—
0.5	5	0.2009	2
1.0	10	0.2040	5

¹⁾ molekularnormal.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
1.5	20	0.2081	9
2.0	40	0.2193	20
2.5	80	0.2509	52
3.0	40	0.2346	36
3.5	20	0.2091	10
4.0	10	0.2040	5
4.5	5	0.2009	2
5.0	0	0.1979	—

Tabelle 5.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1887	—
1	10	0.1918	3
2	20	0.1969	8
3	40	0.2030	14
4	80	0.2203	31
5	120	0.2377	49
6	80	0.2203	31
7	40	0.2060	17
8	20	0.1969	8
9	10	0.1918	3
10	0	0.1887	—

Tabelle 6.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1989	—
1	5	0.1989	0
2	10	0.1999	1
3	20	0.2040	5
4	40	0.2081	9
5	80	0.2244	25
6	120	0.2479	49
7	80	0.2264	27
8	40	0.2101	11
9	20	0.2020	3
10	10	0.1999	1
11	5	0.1989	0
12	0	0.1989	—

Tabelle 7.

Kathodische Polarisation.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1928	—
0.5	5	0.1928	0
1.0	10	0.1918	1
1.5	20	0.1877	5
2.0	40	0.1775	15
2.5	80	0.1530	40
3.0	120	0.1102	83
3.5	80	0.1550	38
4.0	40	0.1705	13
4.5	20	0.1877	5
5.0	10	0.1907	2
5.5	5	0.1928	0
6.0	0	0.1928	—

Tabelle 8.

Kathodische Polarisation.

Elektrode: blankes Platin; 3·0 qcm.

Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Ferrocyankalium
+ $\frac{1}{20}$ -norm. Ferricyanikalium + $\frac{1}{10}$ -norm.
KOH.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10 ⁻⁴	Volt	Δ
0	0	+ 0.1989	—
0.5	5	0.1958	3
1.0	10	0.1928	6
1.5	20	0.1987	9
2.0	40	0.1775	21
2.5	80	0.1479	51
3.0	100	0.1163	83
3.5	80	0.1469	52
4.0	40	0.1765	22
4.5	20	0.1877	11
5.0	10	0.1918	7
5.5	5	0.1938	5
6.0	0	0.1989	—

Tabelle 9.

0	0	+ 0.1989	—
1	5	0.1948	4
2	10	0.1938	5
3	20	0.1918	7
4	40	0.1816	17
5	80	0.1652	34
6	40	0.1816	17
7	20	0.1918	7
8	10	0.1938	5
9	5	0.1958	3
10	0	0.1989	—

Tabelle 10.

0	0	+ 0.1877	—
1	10	0.1836	4
2	20	0.1805	7
3	40	0.1693	19
4	80	0.1469	41
5	120	0.1081	80
6	80	0.1510	37
7	40	0.1734	15
8	20	0.1826	5
9	10	0.1856	2
10	0	0.1887	—

Tabelle 11.

0	0	+ 0.1494	—
1	10	0.1443	5
2	20	0.1413	8
3	40	0.1343	15
4	80	0.1123	37
5	40	0.1263	23
6	20	0.1383	11
7	10	0.1433	6
8	0	0.1494	—

Tabelle 12.

Kathodische Polarisation.

Elektrode: blankes Platin; 3·0 qcm.

Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Ferrocyankalium
+ $\frac{1}{20}$ -norm. Ferricyanikalium + $\frac{1}{10}$ -norm.
KOH.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10 ⁻⁴	Volt	Δ
0	0	+ 0.1494	—
1	10	0.1453	4
2	20	0.1413	8
3	40	0.1293	20
4	80	0.0991	49
5	40	0.1263	23
6	20	0.1393	10
7	10	0.1443	5
8	0	0.1494	—

Tabelle 13.

Vergleich der kathodischen Polarisationen an blankem Platin.

Abgerundete Differenzen der Potentiale gegen die Ruhewerte.

Ferrocyanikalium	Strom Amp. 10 ⁻⁴	Jod Jodkalium
0	0	0
4	10	3
7	20	8
18	40	16
41	80	34
80	120	94
37	80	25
14	40	15
5	20	8
2	10	4
0	0	0

Tabelle 14.

Kathodische Polarisation.

Elektrode: chemisch reines, blank
geriebene Gold; ca. 1.5 qcm.

Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Jod + $\frac{1}{20}$ -norm.
Jodkalium.

0	0	+ 0.3917	—
0.5	5	0.3917	0
1.0	10	0.3855	6
1.5	20	0.3804	12
2.0	40	0.3692	23
2.5	80	0.3345	57
3.0	40	0.3692	23
3.5	20	0.3794	13
4.0	10	0.3855	6
4.5	5	0.3917	0
5.0	0	0.3917	—

Tabelle 15.

Kathodische Polarisation.
 Elektrode: chemisch reines, blank geriebenes Gold; ca. 1.5 pcm.
 Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Ferrocyanalkium + $\frac{1}{20}$ -norm. Ferricyanalkium + $\frac{1}{10}$ -norm. KOH.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1907	—
0.5	10	0.1856	5
1.0	20	0.1306	60
1.5	40	0.0306	160
2.0	20	0.1326	58
2.5	10	0.1836	7
3.0	0	0.1918	—

Tabelle 16.

Anodische Polarisation.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1918	—
0.5	10	0.2264	34
1.0	20	0.2621	70
1.5	40	0.3232	130
2.0	80	0.4835	292
2.5	40	0.3233	131
3.0	20	0.2519	60
3.5	10	0.2183	26
4.0	0	0.1887	—

Tabelle 17.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1928	—
0.5	10	0.2346	42
1.0	20	0.2835	91
1.5	40	0.3835	191
2.0	80	0.4692	276
2.5	40	0.3162	123
3.0	20	0.2529	60
3.5	10	0.2203	27
4.0	0	0.1928	—

Tabelle 18.

Elektrode: chemisch reines Silber; 1.5 qcm

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1377	—
1	10	0.2464	108
2	20	0.3761	238
3	40	0.5526	415
4	80	0.6693	521
5	40	0.4978	360
6	20	0.3701	232
7	10	0.2823	142
8	0	0.1417	—

Tabelle 19.

Elektrode: chemisch reines Silber; 1.5 qcm.
 Anodische Polarisation.
 Elektrolyt: $\frac{1}{20}$ -norm. Ferrocyanalkium + $\frac{1}{20}$ -norm. Ferricyanalkium + $\frac{1}{10}$ -norm. KOH.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1486	—
1	10	0.3422	193
2	20	0.4080	259
3	40	0.6384	491
4	80	1.0654	917
5	40	0.6424	494
6	20	0.4529	304
7	10	0.3631	214
8	0	0.1486	—

Tabelle 20.

Zeit in Min.	Strom Amp. 10^{-4}	Volt	Δ
0	0	+ 0.1476	—
1	10	0.3372	189
2	20	0.4150	267
3	40	0.5347	387
4	80	0.6065	559
5	40	0.4669	319
6	20	0.3950	246
7	10	0.3352	187
8	0	0.1476	—

Tabelle 21.

Vergleich der kathodischen Polarisationen an Gold nach Versuch 14 u. 15. Abgerundete Differenzen der Potentiale gegen die Ruhewerte.

Ferricyanalkium	Strom Amp. 10^{-4}	Jod Jodkalium
—	0	—
5	10	6
60	20	12
160	40	23
—	80	57
160	40	23
58	20	13
7	10	6
—	0	—

Tabelle 22.

Vergleich der anodischen Polarisation der Ferrocyan-Ferricyanelektrode an Platin, Gold und Silber.

Strom Amp. 10^{-4}	Abweichung vom Ruhewert abgerundet in Millivolt		
	Platin	Gold	Silber
0	—	—	—
10	1	30	110
20	2	65	235
40	5	130	415
80	13	292	530
120	25	—	—

4*

und noch mehr an Silber eine äusserst starke Polarisierbarkeit. Dieser Einfluss des Elektrodenmaterials auf die Ferrocyan-Ferricyanelektrode lässt sich am besten aus Tabelle 22 erkennen, in der wir die Abweichungen vom Ruhewert in Abhängigkeit von der polarisierenden Stromstärke für die drei untersuchten Metalle zusammengestellt haben. Da die gemessenen Werte wegen der grössern Oberfläche des Platins nicht unmittelbar vergleichbar sind, so wurden die Zahlen für das Platin durch 2 dividiert, so dass sich alle Angaben auf eine Oberfläche von annähernd 1.5 qcm beziehen. Die Werte von Tabelle 22 sind in beifolgenden Kurven graphisch aufgetragen. Sehr deutlich sieht man hier das starke Ansteigen der Stromspannungskurve beim Gold und noch mehr beim Silber, während die für das Platin ganz flach nahe der x -Achse verläuft.

Die durch diese Polarisationsmessung gewonnene Tatsache, dass das Platin die Eigenschaft besitzt, auch den zweiten Teilvorgang unserer Reaktion, die an und für sich langsame Umwandlung des Ferricyans und Ferrocycans, zu einem raschen Ablauf zu befähigen, führt uns weiter zu dem Schluss, dass dann das Platin auch die Eigenschaft besitzen muss, die Gesamtreaktion katalytisch zu beschleunigen. Und in der Tat lässt sich dies durch ein Experiment bestätigen. Es wurde zu einer Mischung gleicher Volumina von $\frac{1}{40}$ -norm. Ferricyankalium und $\frac{1}{2}$ -norm. Jodkalium neben Stärke so viel Thiosulfat zugesetzt, dass das Auftreten der Jodfärbung erst nach etwa 15 Minuten zu erwarten war. Filtrierte man einen Teil dieser Mischung durch einen Neubauerschen¹⁾ Tiegel, wodurch eine innige Berührung zwischen Platin und Lösung erreicht wurde, so zeigte sich die ablaufende Lösung sofort durch Jodstärke dunkel gefärbt, während sich der Tiegel bald durch ausgeschiedenes Jod verstopfte. Es genügt auch eine solche Reaktionsmischung, in der eine Jodausscheidung erst nach einiger Zeit erfolgt, in eine Platinschale zu bringen, um bald an der Berührungsfläche zwischen Platin und Lösung das Auftreten der Jodfärbung wahrzunehmen, lange bevor die übrige Flüssigkeit sich dunkel färbt.

Diese katalytische Wirkung des Platins scheint auf einer intermediären Bildung eines Platinoxyds zu beruhen. Ein blankes Platinblech wurde kathodisch in verdünnter Schwefelsäure polarisiert, so dass beim Daraufbringen eines Tropfens angesäuertes, mit Stärke versetzter Jodkaliumlösung eine Jodausscheidung nicht stattfand. Legt man das

¹⁾ Ein aus Platin gefertigter Goochtiegel, in dessen Boden als Filtriermaterial Platinmohr eingebrannt ist.

Blech jetzt einige Minuten in konzentrierte Ferricyankaliumlösung und entfernt dann die Lösung sorgfältig durch Abspülen, so ist das Platin jetzt imstande, Jodausscheidung hervorzurufen. Wird das Platinblech nach dem Behandeln mit Ferricyankalium in Ferrocyankalium gebracht, so verliert es darin die Fähigkeit der Jodausscheidung vollkommen.

Bevor wir diesen Abschnitt verlassen, wollen wir noch eine Betrachtung anstellen über die elektrolytischen Potentiale der Ferro-Ferrielektrode und der Ferrocyan-Ferricyanelektrode, deren wir für die Würdigung der Erklärungsweise bedürfen, welche Donnan und Le

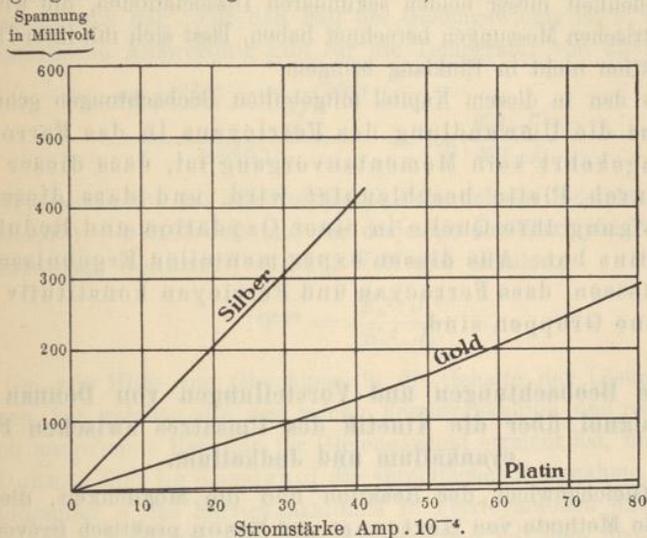


Fig. 1.

Rossignol für die Kinetik der Reaktion vorgeschlagen haben. Das Potential der Ferrocyan-Ferricyanelektrode ist durch den Ausdruck gegeben:

$$E = e_c + 0.0591 \log \frac{FeCy_6'''}{FeCy_6''''}$$

und dasjenige an der Ferro-Ferrielektrode durch:

$$E = e_c + 0.0591 \log \frac{Fe'''}{Fe''}$$

Die numerischen Werte für die beiden elektrolytischen Potentiale sind +0.46 Volt¹⁾ und +0.153 Volt²⁾. Daraus folgt für eine Lösung, in der die Konzentrationen an Ferricyanionen und an Ferrocyanionen

¹⁾ Maitland, loc. cit.

²⁾ Schaum, loc. cit.

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

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

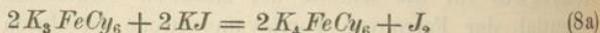
Donnan und Le Rossignol setzen bei ihren Betrachtungen, auf die wir später eingehend zurückkommen, die Beträge der sekundären Dissociation des Ferrocyanions und des Ferricyanions, welche nach dieser Rechnung im Verhältnis 1:157 000 stehen, einander gleich. Die grosse Verschiedenheit dieser beiden sekundären Dissociationen, die wir hier aus elektrischen Messungen berechnet haben, lässt sich mit ihrer Theorie der Reaktion nicht in Einklang bringen.

Aus den in diesem Kapitel mitgeteilten Beobachtungen geht hervor, dass die Umwandlung des Ferricyans in das Ferrocyan und umgekehrt kein Momentanvorgang ist, dass dieser Vorgang durch Platin beschleunigt wird, und dass diese Beschleunigung ihre Quelle in einer Oxydation und Reduktion des Platins hat. Aus diesen experimentellen Ergebnissen ist zu schliessen, dass Ferrocyan und Ferricyan konstitutiv verschiedene Gruppen sind.

III. Die Beobachtungen und Vorstellungen von Donnan und Le Rossignol über die Kinetik des Umsatzes zwischen Ferricyankalium und Jodkalium.

A. Das Gleichgewicht der Reaktion und die Möglichkeit, dieselbe durch die Methode von Hartcourt und Esson praktisch irreversibel zu gestalten.

Es steht fest, dass unsere durch die stöchiometrische Gleichung



dargestellte Reaktion umkehrbar verläuft. Der Vorgang von rechts nach links, also die Oxydation des Ferrocyanalkaliums, ist seit langem bekannt. Dass indes diese Reaktion nicht vollständig bis zum Verbrauch der Ausgangsstoffe abläuft, und dass auch der umgekehrte Vorgang stattfinden kann, wurde zuerst von Mohr¹⁾ erkannt. Er betont auch schon den Einfluss, den Temperatur und Konzentration auf die Richtung der Umsetzung jener vier Stoffe ausüben. Die genaue Lage des Gleichgewichts ergibt sich, indem wir die Ferrocyan-Ferricyanelektrode mit einer Jod-elektrode zu einer Kette von der E. K. Null kombiniert denken.

¹⁾ Lieb. Ann. 105, 53 (1858).

Für die Kraft der in Betracht kommenden Kette gilt nach bekannten Grundsätzen¹⁾:

$$E = \left(e_{c \frac{K_4}{K_3}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_4^2}{K_3^2} \right) - \left(e_{c \frac{J^2}{J_2}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{J^2}{J_2} \right),$$

wobei mit K_3 , K_4 , J' und J_2 die molekularen Konzentrationen der Ferricyanionen, der Ferrocyanionen, der Jodionen und des Jods bezeichnet sind. Die Klammerausdrücke stellen die Kräfte der Ferricyan-Ferrocyan-elektrode und der Jod-Jodionenelektrode in Abhängigkeit von den Konzentrationen dar. Für den Fall des Gleichgewichts ist $E = 0$ und die numerische Auswertung gibt für die Temperatur von 25°:

$$\frac{e_{c \frac{J^2}{J_2}} (25^\circ) - e_{c \frac{K_4}{K_3}} (25^\circ)}{0.02915} = \log \frac{K_3^2 \cdot J^2}{K_4^2 \cdot J_2}.$$

Wir setzen für das elektrolytische Potential der Jodelektrode nach Maitland²⁾ + 0.3415 Volt und für dasjenige der Ferricyan-Ferrocyan-elektrode nach Schaum³⁾ + 0.153 Volt und erhalten:

$$10^{6.88} = \frac{K_3^2 \cdot J^2}{K_4^2 \cdot J_2}. \quad (9)$$

Um mit Hilfe von Gleichung (9) die Gehalte der Lösung zu berechnen, bei welchen die von reinem Ferricyankalium und reinem Jodkalium ausgehende Reaktion ihr Gleichgewicht erreicht hat, machen wir mit Donnan und Le Rossignol die vereinfachende Annahme, dass der Spaltungsgrad α des Ferricyankaliums in Ferricyanionen und Kaliumionen während der Reaktion gleich bleibt und mit dem Spaltungsgrad des Ferrocyanalkaliums übereinstimmt. Der Spaltungsgrad β des Jodkaliums sei ebenfalls dauernd derselbe. Die Anfangsmenge des Ferricyankaliums in g-Mol. sei a , die des Jodkaliums b , dann ergibt sich für die Anfangsmenge der Ferricyanionen $a\alpha$, für die Anfangsmenge der Jodionen $b\beta$, und für die Gleichgewichtsgehalte, die sich herstellen, nachdem x g-Mole sich umgesetzt haben, würde man erhalten:

$$K_3 = (a - x)\alpha; \quad K_4 = x\alpha; \quad J' = (b - x)\beta; \quad J_2 = \frac{x}{2},$$

¹⁾ Der Vollständigkeit wegen sei angemerkt, dass die Kraft der Ferrocyan-Ferricyanelektrode in saurer Lösung nach Schoch (Journ. Americ. Chem. Soc. 26, 1422 [1904]) Unregelmäßigkeiten aufweist, die für die vorliegende, in neutraler Lösung durchgeführte Untersuchung nicht in Betracht kommen.

²⁾ Z. f. Elektroch. 12, 263 (1906).

³⁾ Z. f. Elektroch. 5, 316 (1899), vgl. auch Fredenhagen, loc. cit.

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

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 hin-fällig, wenn aus den Ausgangsstoffen Ferricyankalium und Jodkalium nicht nur die Endstoffe Ferrocyanalium und Jod hervorgehen, sondern etwa ein Zwischenprodukt, dessen Auftreten nach den früher zitierten Versuchen von Preuss, Mohr und Blomstrand vermutet werden kann, entsteht und in der Reaktionsflüssigkeit nennenswerte Gehalte erreicht. Das Auftreten eines solchen Zwischenproduktes beeinträchtigt aber nicht das Zusammensetzungsverhältnis im Gleichgewicht, welches durch den Ausdruck Formel 9 gekennzeichnet wird. Aus diesem Ausdruck geht unmittelbar hervor, dass die Konzentrationen der Ausgangsstoffe, die im Zähler der rechten Seite erscheinen, stets sehr viel grösser sind als diejenigen der im Nenner auftretenden Endstoffe, und es wird also durch die mögliche Bildung eines Zwischenproduktes nichts an dem Schlusse geändert, dass unsere Reaktion, so wie sie durch Formel 8a dargestellt wird, nicht weit fortschreiten kann, wenn wir nicht durch besondere Massnahmen die entstehenden Stoffe immer wieder fortnehmen. Eine solche Massnahme ist im Zusatz von Natriumthiosulfat zu der Reaktionsmischung gelegen. Die Anwendung dieses Verfahrens bezeichnet man als die Methode von Harcourt und Esson. Donnan und Le Rossignol haben mit Benutzung des Kunstgriffes gearbeitet, und meine eigenen Versuche sind in derselben Weise ausgeführt. Gegen die Methode bestehen gewisse Bedenken, die zum Teil in der Literatur hervorgehoben sind, zum Teil sich erst bei der weitem Untersuchung aufgedrängt haben, und die zunächst geschildert werden mögen.

Schükarew¹⁾ bespricht die Möglichkeit, dass die Gegenwart von Thiosulfat den normalen Verlauf einer Jodausscheidenden Reaktion verändern könne. Aus dem gleichen Grunde glaubt auch Bray²⁾, dass die fünfte Ordnung für die Reaktion, von der hier gehandelt wird, nicht sicher sei, da sie von Donnan und Le Rossignol unter Thiosulfatzusatz untersucht wurde. Bell³⁾ erörtert in einer zusammenfassenden Studie die hauptsächlichsten Fälle, in denen die Methode von Harcourt und Esson benutzt worden ist, und bespricht die Fehler, welche dadurch entstehen können, dass das Thiosulfat nicht nur entstehendes Jod wieder in Jodionen zurückverwandelt, sondern auch anderweitige Veränderungen der am Umsatz beteiligten Stoffe hervorbringt, durch die es selbst aufgebraucht wird, so dass die Zeitdauer seines Verschwindens kein richtiger Massstab mehr für den Ablauf der Hauptreaktion bleibt. Auch auf katalytische Einflüsse, die das Thiosulfat ausüben kann, weist Bell hin.

Diese möglichen Fehlerquellen lassen sich gemeinsam dadurch prüfen, dass man die Menge des in den einzelnen Portionen zuzusetzenden Thiosulfats möglichst variiert. Bleibt dies auf den Reaktionsverlauf ohne Einfluss, so kann keiner jener störenden Faktoren vorhanden sein, denn ein jeder ist abhängig von der Thiosulfatkonzentration.

Diese Prüfung, von der weiterhin die Rede sein wird, ergibt im vorliegenden Falle, dass die Bedenken gegen die Anwendung der Methode von Harcourt und Esson hier unbegründet sind. Von der Konzentration des Thiosulfats unabhängige Einflüsse werden allerdings dadurch nicht ausgeschlossen, sondern könnten nur durch Anwendung einer völlig verschiedenen Untersuchungsweise als nicht vorhanden erkannt werden. Ihr Vorhandensein wird indessen durch nichts begründet oder wahrscheinlich gemacht. Dagegen bleibt die Frage offen, welche bei der Erörterung der Methode in der Literatur eine nähere Betrachtung nicht gefunden hat, ob nämlich der Thiosulfatzusatz vollkommen in dem beabsichtigten Sinne wirksam ist, das heisst, ob er wirklich dem Reaktionsverlauf streng irreversiblen Charakter erteilt, oder ob die mit seiner Hilfe beobachteten Geschwindigkeitsstadien darum einer Korrektur bedürfen, weil ein gewisser Einfluss der Gegenreaktion auch in Anwesenheit von Thiosulfat bestehen bleibt. Diese Frage wird durch die Erwägung nahegerückt, dass, wie früher erwähnt, unter der Grenze der Jodstärkeempfindlichkeit gelegene Jodkonzentrationen bei verdünnten

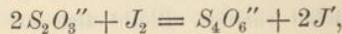
¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 731 (1906).

³⁾ Journ. Phys. Chem. 7, 61 (1903).

Lösungen bereits dem Gleichgewichte entsprechen, somit weit unter dieser Grenze gelegene Konzentrationen an Jod in bestimmten Fällen schon eine messbare Gegenreaktion veranlassen könnten. Es bedarf also einer besondern Prüfung, ob die in Gegenwart von Thiosulfat möglichen Jodkonzentrationen klein genug sind, um den Einfluss der Gegenreaktion auszuschalten.

Es bietet ein gewisses Interesse, die Natur dieser letztgenannten Fehlerquellen noch etwas näher zu beleuchten. Der Grad nämlich, bis zu dem die Reaktion bei gegebener Konzentration der Ausgangsstoffe durch das Thiosulfat irreversibel gestaltet wird, ist keineswegs während des ganzen Reaktionsverlaufs ein konstanter, sondern er ändert sich einmal im Laufe einer jeden der durch einen Thiosulfatzusatz gekennzeichneten Perioden und nimmt ausserdem von Periode zu Periode einen andern Betrag an. Es lässt sich dies leicht in folgender Weise zeigen. Man erhält diejenigen Jodkonzentrationen, welche neben dem Thiosulfat in jedem Augenblick in der Lösung vorhanden sind, aus dem Gleichgewicht der Reaktion:



dessen Konstante sich mit Hilfe des bereits früher benutzten Potentials einer Jod-Jodionenelektrode und des von Loimaranta¹⁾ bestimmten einer Thiosulfat-Tetrathionatelektrode annähernd zu:

$$K = 10^{15} = \frac{S_4O_6'' \cdot J^2}{S_2O_3^2'' \cdot J_2}$$

ergibt. Wir nehmen an, dass dieses Gleichgewicht sich momentan einstellt; ein Einstellungsverzug desselben würde den Einfluss der Gegenreaktion Jod + Ferrocyankalium erhöhen. Die im Zähler des letzten Ausdruckes stehende Konzentration der Jodionen bleibt während des ganzen Reaktionsverlaufs praktisch konstant. Betrachten wir eine einzelne Periode, so hat zum Anfang derselben das Thiosulfat seinen Maximalwert; während der Periode steigt das Tetrathionat, das Thiosulfat aber sinkt, so dass diese beiden Einflüsse gleichzeitig die vorhandene Jodkonzentration grösser und grösser werden lassen, womit die Gefahr der Gegenreaktion gegen das Ende der Perioden mehr und mehr wächst. Vergleichen wir weiter übereinstimmende Punkte in den verschiedenen Perioden, d. h. also Punkte, in denen die Thiosulfatkonzentration dieselbe ist, so muss hier die Jodkonzentration mit jeder weiteren Periode eine höhere sein, weil ja, wie schon erwähnt, die im Zähler obigen Ausdruckes stehende Tetrathionatkonzentration regelmässig an-

¹⁾ Z. f. Elektroch. 13, 33 (1907), vgl. Luther; ebenda 13, 289 (1907).

steigt. Weiterhin hängt aber die Gefahr einer Gegenreaktion nicht allein von der Konzentration des in jedem Augenblick vorhandenen Jods, sondern auch noch von der Konzentration des Ferrocyankaliums ab. Da auch diese während des ganzen Reaktionsablaufes regelmässig ansteigt, so wird auch hierdurch noch die Möglichkeit, dass die Gegenreaktion sich bemerkbar macht, stetig ansteigen. Nähere experimentelle Prüfung hat ergeben, dass das reversible Endstück der einzelnen Reaktionsphasen einen verhältnismässig geringen Einfluss übt, so dass der Anwendung der Methode von Harcourt und Esson grössere Bedenken nicht im Wege stehen.

B. Nachprüfung der Ergebnisse von Donnan und Le Rossignol.

Donnan und Le Rossignol sind so vorgegangen, dass sie Ferricyanalkaliumlösung und Jodkaliumlösung mischten, Stärke und Thiosulfatlösung 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.

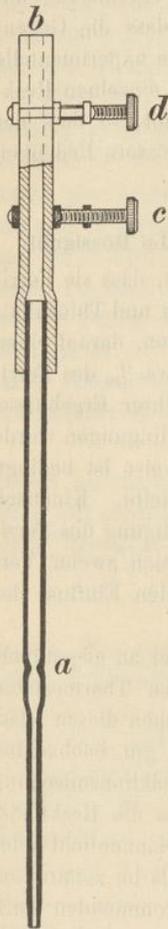


Fig. 2.

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.

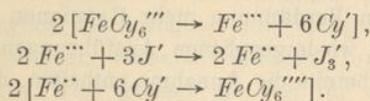
<i>c</i>	<i>t</i>	K_1	K_2
15-2902	6.30	0.01188	0.000749
14-1009	14.25	0.01094	0.000719
12-9116	23.83	0.01025	0.000704
11.7233	35.35	0.00963	0.000697
10-5330	49.35	0.00907	0.000694
9-3437	66.58	0.00852	0.000696
			Mittel 0.000710

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

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

Tabelle 38.

Temperatur 34.7°.

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

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

Tabelle 39.

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

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

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

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

Tabelle 40.

Temperatur 34.7°.

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

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

Tabelle 41.

28.85	28.85	4.69585
23.35	52.20	3.51455
51.30	103.50	2.33325

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

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

Tabelle 42.

Temperatur 34.7°.

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

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

Tabelle 43.

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

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

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

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

Tabelle 44.

Temperatur 34.7°.

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

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

Tabelle 45.

c	t
7.5289	3.62
6.1073	15.58
4.6857	34.47
3.2641	68.83

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

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

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

Tabelle 46.

Temperatur 34.7°.

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

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

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

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

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

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

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

Tabelle 47.

Temperatur 34.7°

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

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

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

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

zahlen aus:

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

den Ausdruck:

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

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

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

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

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

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

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

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

²⁾ Chemische Dynamik. 1896.

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

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

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

Eine Abhängigkeit der Konstanten K_1 von der Anfangskonzentration besteht nicht.

C. Kinetische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen.

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

Tabelle 49.

Temperatur 25.0°.

$c_a = \frac{1}{20}$ -norm. $c_b = \frac{1}{2}$ -norm.

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

Tabelle 50.

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

Tabelle 51.

Temperatur 25.0°.

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

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

Mittel: 0.00184

Tabelle 52.

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

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

Mittel: 0.00185

Tabelle 53.

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

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

Mittel: 0.00352

Tabelle 54.

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

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

Mittel: 0.00350

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

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

Tabelle 55.

Temperatur 15.0° .

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

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

Tabelle 56.

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

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

Tabelle 57.

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

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

6*

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

Tabelle 58.

Temperatur 6.0°.

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

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

Tabelle 59.

Temperatur 0°.

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

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

Tabelle 60.

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

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

Tabelle 61.

Temperatur 0°.

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

Tabelle 62.

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

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

Tabelle 63.

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

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

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

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

Tabelle 64.

Temperatur 45.0°.

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

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

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

Tabelle 65.

Temperatur	Nummern der Versuche	Anfangskonzentration		Umgesetzter Bruchteil der Anfangskonzentration	m
		c_{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.

c	t	K_1	K_2
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.

c	t	K_1	K_2
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.

c	t	K_1	K_2
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	Anfangs- konzentration		Umgesetzter Bruch- teil der Anfangs- konzentration	m
		c_{a1}	c_{a2}		
34.7°	66 und 68	$1/_{30}$ -n.	$1/_{40}$ -n.	$1/3$	1.26
34.7°	60 „ 69	$1/_{30}$ -n.	$1/_{80}$ -n.	$1/3$	1.15
34.7°	68 „ 69	$1/_{40}$ -n.	$1/_{80}$ -n.	$1/3$	1.03

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabelle 79.

Temperatur 34.7°.

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

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

Tabelle 80.

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

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

Tabelle 81.

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

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

Tabelle 82.

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

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

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

Tabelle 83.

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

Tabelle 84.

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

Tabelle 85.

Temperatur 0°.

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

Mittel 0.000480

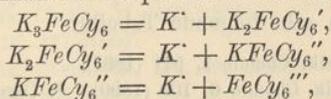
Tabelle 86.

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

Mittel 0.00201

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

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



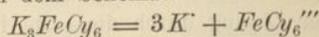
woraus man erhält:

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

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

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

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



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

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

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

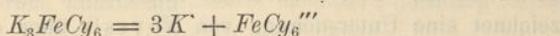
Gefrierpunkte finden wir bei Kistjakowsky und bei Jones. Die Resultate des erstern gibt folgende Tabelle:

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

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

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

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



zugrunde legen könnten.

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

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

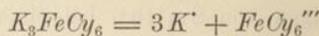
²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 459 (1893).

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

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

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

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



sich spaltete.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(2') nach α_2 aufgelöst gibt:

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

Dies setzen wir in (1') ein:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

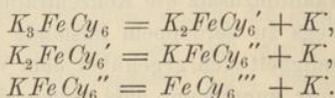
Wir haben uns jetzt noch mit der Reaktionsordnung des Jodkaliums zu beschäftigen. Die Ableitung von Donnan und Le Rossignol ist bereits erwähnt worden. Sie führte diese Autoren zu dem Ausdruck:

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

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

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

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



Dies führt zu:

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

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

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

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

Setzen wir dies in die strenggültige Geschwindigkeitsgleichung:

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

ein, so erhalten wir:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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