

Kinetik der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters

(I. Mitteilung)

von

Arthur Praetorius.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

In einer Abhandlung über die Verseifung der Carbon- und Sulfonsäureester¹ stellt Prof. Rud. Wegscheider die Differentialgleichungen des zeitlichen Verlaufes der Verseifung dieser Ester auf. Die wesentlichen Unterschiede in der Verseifung beider Esterarten liegen einerseits darin, daß im Gegensatz zu den Carbonsäureestern die Sulfonsäureester durch Wasser allein in erheblichem Maße verseift werden, andererseits aber sind Säuren, sofern sie keine Nebenreaktionen bewirken, bei der Verseifung der Sulfonsäureester ohne Einfluß. Die Grundlagen dieser theoretischen Betrachtungen bilden einige vorläufige Versuche von R. Wegscheider und M. Furcht² und einige Versuchsreihen von Kastle, Murrill und Frazer.³ Diese Versuche sind für den vorliegenden Zweck teils nicht in dem entsprechenden Umfang angestellt, teils nicht mit der genügenden Genauigkeit durchgeführt worden, um die von

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 41, p. 52 (1902).

² Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1097 (1902).

³ Americ. Chem. Journ., Bd. 19, p. 894 (1897).

R. Wegscheider aufgestellten Formeln entscheidend prüfen zu können.

Über Prof. Wegscheider's Anregung habe ich es unternommen, seine vorgeschlagenen Formeln auf ihre Richtigkeit mit möglichster Genauigkeit zu prüfen und hierdurch die Grundlagen der Theorie rückwirkend zu verfestigen.

Theoretischer Teil.

Hier sollen die Verseifungen des Benzolsulfosäuremylesters durch Wasser, Säuren mit Ausschluß jener, die in Nebenreaktionen eingehen und welche im Vereine mit den Resultaten der Verseifung mit wechselnden Wasserkonzentrationen einen später zu veröffentlichenden Teil der Abhandlung bilden sollen, und durch Alkalien behandelt werden. Die näheren Umstände bei den einzelnen Versuchsreihen werden im experimentellen Teile näher berührt werden, aus welchen auch der Grad der Genauigkeit und Umfang der Erprobung entnommen werden kann.

A. Verseifung in rein wässriger Lösung.

Der zeitliche Verlauf der Verseifung des Benzolsulfosäuremylesters bei konstanter Temperatur durch Wasser allein wird durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_E C_{H_2O} \quad (1)$$

beschrieben, worin dx die pro Volumeinheit in dem Zeiteilchen dt verseifte Menge des Esters, K_1 eine Konstante, C_E , C_{H_2O} die zu dem betrachteten Zeitpunkte gehörigen Konzentrationen des Esters beziehungsweise des Wassers bedeuten. Ist die Wasserkonzentration C_{H_2O} sehr groß gegenüber der Esterkonzentration C_E , so wird C_{H_2O} durch den infolge der Verseifung entstehenden Wasserverbrauch nicht erheblich geändert und kann daher als konstant angesehen werden. Das gibt aber

die Differentialgleichung für Verseifungen in rein wässriger Lösung

$$\frac{dx}{dt} = K C_E, \quad (1')$$

worin K das konstante Produkt $K_1 C_{H_2O}$ bedeutet.

Nennt man die in der Volumseinheit der wässrigen Lösung zur Zeit $t=0$ vorhandene Estermenge A , die zur Zeit t verseifte Estermenge x , so ist $C_E = A-x$ und Gleichung (1') kann geschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x). \quad (2)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich die Dimension der Konstanten K als $[K] = t^{-1}$,¹ wenn t das Symbol für Zeitgrößen ist. Die Konstante K hängt demnach nicht von den Konzentrationen, sondern nur von dem gewählten Zeitmessungssystem ab und ihr Zahlenwert ist der Größe der Zeiteinheit proportional.

Die Integration der Gleichung (2) gibt bekanntlich

$$K = \frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{A}{A-x}. \quad (3)$$

Berechnet man nach dieser Gleichung den Wert von K , so erweist er sich als gut konstant und verifiziert hiermit die gemachte Annahme, daß bei großem Wasserüberschuß (wässrige Lösung) die Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters wie monomolekular verläuft.

Für Minuten als Zeiteinheit und bei einer konstanten Temperatur von 25° C. ergibt sich aus 16 Bestimmungen der Wert von K zu

$$K = 0.0007015 \pm 0.0000037.$$

R. Wegscheider und M. Furcht² haben auf Grund vorläufiger, zu anderen Zwecken ausgeführter Versuche die Konstante K auf ungefähr 0.0006 geschätzt, welcher Zahlenwert

¹ Ostwald, Allgemeine Chemie, II (2), p. 231.

² Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1097 (1902).

mit obigem Wert ohneweiters vergleichbar ist, da sie ebenfalls Minuten als Zeiteinheit verwendet haben. Die Schätzung gab also die Größenordnung richtig wieder.¹

Kastle, Murrill und Frazer² haben am *p*-Brombenzolsulfosäureäthylester, den sie in Acetonlösung mit Wasserüberschuß verseiften, qualitativ die gleichen Verhältnisse vorgefunden.

B. Verseifungen in wässriger Lösung bei Gegenwart von Säuren, deren Anionen mit dem Ester in keine Nebenreaktionen eingehen.

Schon die Gültigkeit der Gleichung (1) auf p. 2 läßt erkennen, daß die Wasserstoffionen nicht in erheblichem Maße katalysierend wirken können, da nach Maßgabe der Verseifung des Esters Benzolsulfosäure entsteht, die als starke Säure und insbesondere bei den in Betracht kommenden Konzentrationen als völlig dissoziiert angesehen werden kann.

Eine zu berücksichtigende Katalyse durch Wasserstoffionen bei wässrigen Verseifungen würde die Wasserverseifungskonstante beeinflussen und führt zur Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x) + \kappa(A-x)(B+x), \quad (4)$$

worin A und x die frühere Bedeutung besitzen. Das hinzutretene Glied $\kappa(A-x)(B+x)$ leitet sich aus

$$\kappa C_E C_H = \kappa(A-x)(B+x)$$

her, wo κ eine Konstante, B die zur Zeit $t = 0$ pro Volumeneinheit gebildete Menge der Benzolsulfosäure bedeutet.

Die Gleichung (4) liefert als Integral

$$K + \kappa(A+B) = \frac{1}{t} \log \text{nat} \left[\frac{A}{A-x} \left(1 + \frac{\kappa}{K + \kappa B} x \right) \right]. \quad (5)$$

¹ Prof. Wegscheider ersucht mich, mitzuteilen, daß der dort mit $K = 0.0006$ berechnete Wert von x mit einem Rechenfehler behaftet ist. Es soll heißen: 7.17.

² L. c.

Entspricht Gleichung (5) den Tatsachen, so kann der bei der Wasserverseifung berechnete Wert von $\frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{A}{A-x}$ nicht konstant sein, denn erst durch Hinzufügung des veränderlichen Gliedes $\frac{1}{t} \log \text{nat} \left(1 + \frac{\varkappa}{K+\varkappa B} x \right)$ erhält man eine Konstante, die übrigens von der Anfangskonzentration des Esters und der Säure abhängt.

Die Konstanz des Ausdruckes $\frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{A}{A-x}$ beweist sohin, daß $\varkappa = 0$ oder gegen K sehr klein ist. Die Vernachlässigung von \varkappa führt Gleichung (5) auf Gleichung (3) zurück.

Um nicht etwa einen kleinen Wert von \varkappa zu übersehen, wurden in schwefelsaurer Lösung Verseifungen des Esters durchgeführt, was auf eine Vergrößerung des B hinauskommt und eine Verschiebung der Konstanten K deutlicher hervortreten lassen müßte. Da auch in diesen Fällen K gut konstant blieb, so lassen sich die Ergebnisse in den Satz zusammenfassen, daß bei einer Temperatur von 25° durch Wasserstoffionen die Verseifung mit Wasser nicht merkbar katalytisch beeinflußt wird; der von manchen Säuren auf diese Verseifung ausgeübte Einfluß muß daher als eine Wirkung ihres Anions betrachtet werden.

Die Beobachtungen von Kastle, Murrill und Frazer¹ am *p*-Brombenzolsulfosäureäthylester führen zu dem gleichen Schlusse, wie Wegscheider bereits hervorgehoben hat.

C. Verseifung in wässriger Lösung bei Gegenwart von Alkalien.

Bei der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters in wässriger Lösung bei Gegenwart von Alkalien darf die verseifende Wirkung des Wassers allein nicht außeracht gelassen werden. Demgemäß erhält man die Differentialgleichung für die alkalische Verseifung, wenn man zu Gleichung (1), p. 2, noch das Glied $+K_2 C_E C_{OH}$, entsprechend der verseifenden Wirkung der OH-Ionen, deren Konzentration zur betrachteten

¹ L. c.

Zeit C_{OH} beträgt, hinzufügt. C_E bedeutet die eben vorhandene Esterkonzentration, K_2 die Konstante der OH-Verseifung. Die vollständige Gleichung lautet also:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_{H_2O} C_E + K_2 C_E C_{OH}. \quad (6)$$

Für die alkalische Verseifung von Carbonsäureestern gilt bekanntlich der Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = K_2 C_E C_{OH}, \quad (7)$$

der aber nicht, wie im experimentellen Teile gezeigt werden wird, den tatsächlichen Verlauf dieser Verseifung bei den Sulfosäureestern wiedergibt.

Nennt man die im Volumen $V=1$ der wässerig-alkalischen Lösung, in welcher das Wasser wieder im Überschusse sei, enthaltene Estermenge zur Zeit $t=0$ A , die Alkalimenge B , wobei die Maßzahlen A und B sich auf die gleiche Einheit beziehen sollen,¹ so hat man aus Gleichung (6), wenn man noch x die in obiger Einheit gemessene, zur Zeit t in der Volumseinheit verseifte Estermenge nennt,

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x) + K_2(A-x)(B-x). \quad (8)$$

Die Dimension von K_2 ist

$$[K_2] = t^{-1}c^{-1} = t^{-1}va^{-1},^2$$

worin t Zeitgrößen, c Konzentrationsgrößen, v Volumsgrößen und a Massen symbolisieren. Während K bloß von der Zeiteinheit abhängig ist, so wird K_2 außer von dieser noch durch die Einheiten des Volums und der Masse beeinflusst. Der Zahlwert von K_2 ist demnach der Größe der Zeit- und Masseneinheit direkt, der Größe der Volumseinheit jedoch verkehrt proportional.

¹ Die Estermenge A wird durch den zur völligen Verseifung erforderlichen Alkaliverbrauch gemessen.

² Ostwald, Allgemeine Chemie, 2. Aufl.; II [2], p. 231.

Die Gleichung (8) liefert als ihr Integral

$$K + K_2(B - A) = \frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{[K + K_2(B - x)]A}{[K + K_2B](A - x)}. \quad (9)^1$$

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß die Gleichung (6) auch für saure Lösungen, beziehungsweise im Falle $B < A$ auch nach dem völligen Verbrauch des Alkalis gilt, während Gleichung (8) beziehungsweise (9) ihre Anwendbarkeit bei dem Punkte verlieren, wo durch die Verseifung das Alkali eben aufgebraucht ist und die Lösung sauer zu werden beginnt. In sauren Lösungen ist C_{OH} sehr klein und kommt daher nicht in Betracht. Hingegen wird von dem Punkte $x = B$ an die Alkalikonzentration in der Rechnung negativ, was keine reale Bedeutung hat. Man darf eben dann nicht mehr die Hydroxylionenkonzentration durch die Alkalikonzentration ersetzen.

Diese Gleichung läßt sich so auf ihre Gültigkeit prüfen, daß die aus ihr berechneten Werte von K_2 sich als konstant erweisen.

In Bezug auf die Größe K_2 ist Gleichung (9) transzendent, K_2 kann daher durch Näherungsmethoden berechnet werden, was mit beliebiger Genauigkeit geschehen kann.

Trotzdem K_2 gegen Versuchsfehler ziemlich empfindlich ist, ergeben sich die aus 52 Bestimmungen mit Hilfe der Newton'schen Näherungsmethode berechneten Werte von K_2 als genügend konstant, womit die Gültigkeit der diesbezüglichen Ansätze bewiesen wird.

Um vergleichbare Zahlenwerte von K_2 zu erhalten, sind dieselben alle auf jene Werte umgerechnet, die sie annehmen würden, wenn die Volumseinheit 50 cm^3 , die Zeiteinheit Minuten und die Alkalimengeneinheit die Menge Alkali eines Kubikzentimeters normaler Barytlösung sind.

Das Mittel von K_2 in Bezug auf diese Einheiten und für eine angewendete Temperatur von $25 \cdot 0^\circ \text{ C}$. beträgt

$$K_2 = 0 \cdot 001055.$$

¹ Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1100 (1902).

Wählt man als Konzentrationseinheit ein Mol pro Liter, so erhält man $K = 0.05275$.

R. Wegscheider und M. Furcht¹ haben die Konstante K_2 bei 25° C. und Anwendung der letzterwähnten Einheiten auf 0.05, also ziemlich übereinstimmend geschätzt.

Ob nun die Verseifung mit Alkalien in wässriger Lösung als eine Wirkung des Wassers, welche die OH-Ionen katalytisch beschleunigen, oder als eine Wirkung der OH-Ionen, welche dann die H-Ionen katalytisch beschleunigen, aufgefaßt werden muß, soll in einer folgenden Abhandlung untersucht werden. Beide Möglichkeiten hat bereits R. Wegscheider² aufgestellt und die Formeln hiefür angegeben.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung des Benzolsulfosäuremethylesters.

Den Ausgangspunkt für die Darstellung des Esters bildete das benzolsulfosaure Natrium, welches nach der Vorschrift von Gattermann³ aus Benzol und Schwefelsäure erhalten wurde. Mit dem bei 110° getrockneten Salz wurden einige Esterifizierungsversuche gemacht, von denen nur die Behandlung des Salzes mit der drei- bis vierfachen Menge Dimethylsulfat bei einer Temperatur von 150 bis 160° durch zirka zwei Stunden befriedigende Resultate ergab. Es konnten bei der Aufarbeitung zirka 90%₀ der theoretischen Estermenge isoliert werden.⁴ Der Brei aus dem Natriumsalz und Dimethylsulfat wurde nach der Reaktion zu einer durchscheinenden, kleisterartigen Masse. Zur Aufarbeitung wurde sie mit viel kaltem

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1104 (1902).

² Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 41, p. 55 (1902).

³ Gattermann, Praxis des organ. Chemikers, 1. Aufl., p. 217.

⁴ Seinerzeit unbekannt mit den Angaben Ullmann's über die Bildung der Sulfosäureester aus Natriumsalz und Dimethylsulfat (Lieb. Ann., Bd. 327, p. 117 [1902]), habe ich im wesentlichen dieselben Bedingungen dieser ausgezeichneten Esterifikationsmethode für die Benzolsulfosäure als die besten befunden, welche Ullmann für die Naphtalinsulfosäure ermittelt hat.

Wasser ausgeschüttelt, um das gebildete methylschwefelsaure Natrium zu entfernen, während Ester und Dimethylsulfat als Schichte sich abschieden. Nimmt man zu wenig Wasser, so tritt die Schichtentrennung sehr langsam ein. Dies wurde einige Male wiederholt. Da der Ester im Wasser etwas löslich ist,¹ so ist hier der auf die theoretische Ausbeute fehlende Esterbetrag von zirka 10%₀ zu suchen. Das feuchte Dimethylsulfat-Estergemenge wird bei vermindertem Drucke (12 *mm*) und Durchleiten von über Schwefelsäure getrockneter Luft von den Wasseranteilen befreit und bei möglichst vermindertem Drucke fraktioniert.

Bei zirka 82° C. und einem Drucke von 13 *mm* Quecksilbersäule ging Dimethylsulfat über, bei 120° C. zeigten sich bereits im Dimethylsulfatkolben Esterschlieren und bei 149° C. und 13 *mm* Quecksilbersäule ging reiner Ester über.²

Von jeder neuen Esterfraktion wurde eine Wasserverseifung gemacht und aus den übereinstimmenden Konstanten der verschiedenen Fraktionen auf die Reinheit derselben geschlossen. Länger gestandene Estervorräte wurden immer vor Verwendung fraktioniert.

Hervorzuheben ist noch die schlechte Ausbeute an Ester, wenn zur Darstellung nicht reines, aus absolutem Alkohol umkristallisiertes Natriumsalz verwendet wurde.

B. Die Apparatur.

Als Thermostat diente ein großer Ostwald'scher Thermostat mit Toluolregulator und Schaufelrührwerk, das von einem Heißluftmotor angetrieben wurde. Die Temperatur blieb bei 25° C. innerhalb kaum bemerkbarer Schwankungen an einem Zehntelgradthermometer konstant. Das Thermometer wurde auf seine Zuverlässigkeit durch seine Angaben des Eispunktes (gef. 0·0° C.) und Umwandlungspunkt des reinen Glaubersalzes (gef. 32·40° C.) geprüft. Es erwies sich als genau.

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1096 (1902).

² Nach Krafft geht bei 150° C. und 15 *mm* Druck reiner Ester über. Bd. 25, p. 2256 (1902).

Sämtliche Verseifungsgefäße waren aus Jenaer Normalglas und wurden vor jeder Versuchsreihe gedämpft. Als Verschluss dienten Kautschuk- und paraffinierte Korkstopfeln, die durch Drahtschleifen niedergehalten wurden. Die zur Bestimmung der Esterkonzentration verwendeten Rückflußkühler und Kolben waren gleichfalls aus Jenaer Glas und durch abwärts-hängende Natronkalkröhren gegen Luftkohlen-säure geschützt.

Die Meßgeräte wurden, soweit es anging, ebenfalls gedämpft und alle sorgfältig geeicht und die Abweichungen in Korrektionstabellen vermerkt.

Die Pipetten wurden durch Auswägen mit Wasser geeicht, wobei der Auftrieb der Luft und ihre Feuchtigkeit, die Wägung mit Messinggewichten, die Lufthältigkeit des Wassers und die Temperatur berücksichtigt wurden. Bei der 50 cm^3 -Pipette betrug der mittlere Fehler weniger als $\pm 0.5\text{‰}$ des Gesamtvolums, bei der 100 cm^3 -Pipette $\pm 0.06\text{‰}$ des Gesamtvolums. Die Pipetten waren auf Ausfluß, Anlegen und Ausblasen geeicht, ihre Ausflußzeit betrug zirka 50 Sekunden.

Die Büretten wurden nach der Ostwald'schen Methode mit der auf 0.5‰ mit Berücksichtigung obgenannter Umstände genau geeichten Kalibrierpipette von 1 cm^3 Inhalt korrigiert. Die Büretten wurden alle sorgfältig gegen Luftkohlen-säure geschützt durch abwärts-hängende Natronkalkröhren. Insbesondere war dies bei der Barytbürette notwendig, denn die geringsten Spuren von gebildetem Bariumcarbonat bewirkten, abgesehen von der Titeränderung, das Hängenbleiben von Tropfen in der Bürette und machten die Messungen hiemit unzuverlässig.

Die Zeitmessungen erfolgten anfangs mit einer gewöhnlichen Taschenuhr, da Zeitfehler von geringem Einfluß sind; hiebei betrug der Fehler zirka 0.03‰ . Späterhin wurde jedoch ein Chronometer verwendet.

Die Titrierflüssigkeiten wurden für jede neue Versuchsreihe frisch gestellt und zur Herstellung Leitfähigkeitswasser, welches auch zur Bereitung der Verseifungslösungen diente, verwendet. Das destillierte Wasser wurde durch Durchleiten von reiner, staub- und kohlen-säurefreier Luft verbessert und jedesmal vor der Verwendung die Leitfähigkeit desselben

bestimmt. Die Leitfähigkeiten schwankten zwischen $1 \cdot 19$ bis $2 \cdot 00 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm pro Zentimeterwürfel und für die Zwecke der Verseifung und Titrierung war daher das Wasser genügend rein.

Die Barytlösung wurde nach Ostwald's Angaben¹ bereitet und vollkommen klar erhalten und ihr Titer mit Kaliumtetroxalat, das von Merck in Darmstadt bezogen wurde, gestellt. Die Barytlösungen waren zirka $\frac{1}{20}$ - bis $\frac{1}{40}$ normal.

Die Salzsäurelösung wurde wie die Barytlösung bereitet, jedoch im Titer meist stärker gehalten.

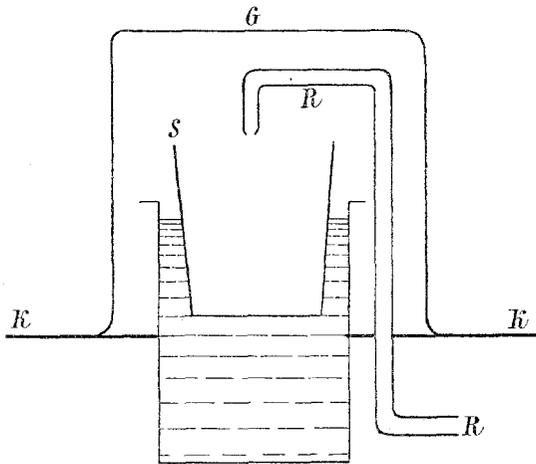
Natronlauge wurde ebenfalls als Alkali bei den Verseifungen und Titrationen verwendet. Da es wegen des als Indikator verwendeten Phenolphthaleins darauf ankam, kohlenstofffreie Lauge zu erhalten, wurde sie aus metallischem Natrium bereitet. Anfangs wurden in einen ziemlich vollen Jenenserkolben kleine Natriumstücke eingetragen. Diese Methode erwies sich nicht als zweckmäßig, weil eine größere Natriumfläche der Luft ausgesetzt wurde, andererseits blieben an den Natriumstückchen Filterfasern hängen, die dann in der Lösung schwammen.

Von den zur Bereitung der Natronlauge aus Metall vorgeschlagenen Methoden scheint wohl die direkte Betropfung mit Wasser die zweckmäßigste zu sein.² Für die vorliegenden Zwecke wurde die Betropfmethode verwendet und einige Verbesserungen angebracht. Ein Silbertiegel *S* (siehe die Figur) wurde in ein mit Leitfähigkeitswasser (CO_2 hältiges Kühlwasser nicht brauchbar) gefülltes Becherglas eingehangen. Dieses Becherglas stak passend in einem Karton *K*, durch welchen auch passend die mehrfach gebogene Glasröhre *R* geht, die mit Hilfe eines vom Kartonrande zum Loch für die Röhre führenden Scherenschnittes eingeführt wurde. Durch diese Röhre tropft, von einem Quetschhahne reguliert, das Leitfähigkeitswasser. Über die Röhre und den Tiegel wird nun das Becherglas *G* gestülpt, das auf der Kartonfläche ruht. In den trockenen Silbertiegel wird ein zirka 2 cm^3 großes Stück

¹ Ostwald-Luther, Physik.-chem. Messungen, p. 453.

² Ebenda, p. 424.

abgetrockneten Natriums getan, das Becherglas *G* aufgestülpt und aus der Röhre *R* auf das Natrium Wasser tropfen gelassen. Der sich entwickelnde sehr reine Wasserstoff verdrängt die Luft aus *G*, das nicht zu groß genommen werden darf, und bewirkt so einen kohlendioxysicheren und gefahrlosen Abschluß. Wird gegen Ende der Umsatz durch Ätznatronüberschuß träger, so mäßigt man auch den Wasserzufluß, damit nicht etwa das Natrium, von einer zufälligen Natriumhydroxydrinde plötzlich befreit, in eine allzu wasserreiche Lauge kommt.



Hiebei wird auch das durch eine rege Gasentwicklung hervorgerufene Verspritzen der dicklichen Lauge vermieden.

Tritt keine Gasentwicklung mehr ein, so löst man durch Zutropfeln den am Boden liegenden, vollständig natriumfreien Ätznatronkuchen auf, wobei das nunmehr heiße Kühlwasser die Lösung unterstützt. Diese starke Lauge wurde in einen mit Leitfähigkeitswasser vorbereiteten Kolben aus Jenaer Glas gegossen, geschüttelt, kohlendioxysicher verschlossen und bei 25° C. ihr Titer gestellt.

Als Indikator wurde bei den Titrationen Phenolphthalein angewendet und die zum Eintritt einer bestimmten Rotfärbung erforderliche Barytmenge bei verschiedenen Titerstärken und Volumsverhältnissen jedesmal bestimmt und in Rechnung

gezogen. Das Phenolphthalein war in Methylalkohol gelöst und es wurden jedesmal zwei Tropfen der zu titrierenden Flüssigkeit zugesetzt.

C. Die Verseifungen.

1. Wasserverseifungen.

Die wässrige Lösung des Benzolsulfosäuremethylesters wurde durch Schütteln von Ester und Leitfähigkeitswasser im Jenenserkolben hergestellt und von dem ungelösten Ester durch Filtration durch ein nasses Filter getrennt. Die Löslichkeit¹ des Esters in Wasser ist sehr gering. Bei 25° C. lösen sich 3·12 g Ester in 1 l Wasser, welche gesättigte Lösung $\frac{1}{55}$ normal ist.

Die zur Verseifung bestimmten wässrigen Esterlösungen wurden bei zirka 15 bis 18° C. hergestellt und im Thermostaten auf 25·0° C. gebracht. Die erste Titration wurde nach dem Einstellen in den Thermostaten in ungefähr $\frac{3}{4}$ bis einer Stunde gemacht. Diese diente bloß als Orientierung für die Titration, während bei der sogleich darauffolgenden Titration der Nullpunkt der Zeit genommen wurde. Zur Titration gelangten immer je 50 cm³. Als Zeitpunkt wurde das Mittel aus der Anfangs- und Endzeit des Titrierens genommen.

Die zur Zeit $t = 0$ vorhandene Esterkonzentration A wurde durch die Differenz aus der Säuremenge E , die durch vollständige Verseifung von 50 cm³ wässriger Esterlösung von 25·0° C. erhalten wird, und der in 50 cm³ bis zur Zeit $t = 0$ gebildeten Säuremenge ermittelt. Die von hier an gerechnete Zunahme der Säuremenge pro 50 cm³ stellt das in die Rechnung für die Wasserverseifung eingeführte x dar.

Die Säuremenge E , welche der Menge des in 50 cm³ Lösung überhaupt vorhanden gewesenen Esters entspricht, wurde in der Weise ermittelt, daß in die auf p. 10 erwähnten, mit Rückflußkühlern versehenen Kolben der Genauigkeit halber 100 cm³ wässrige Esterlösung von 25·0° C. gebracht und einige Stunden durch den heißen Luftstrom einer kleinen Flamme

¹ R. Wegscheider und M. Furcht, Monatshefte für Chemie, Bd. 23, p. 1096 (1902).

eben im schwachen Sieden erhalten wurden. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Kolben von den Rückflußkühlern entfernt und die Titration vorgenommen. Durch das Kochen der wässrigen Esterlösung für sich wurde der allergrößte Teil des noch vorhandenen Esters verseift. Zur vollständigen Zersetzung der noch unverseift gebliebenen Esterspuren wurden nun einige Kubikzentimeter der zur Titration verwendeten Barytlösung zugesetzt und die Lösung der vorhergegangenen Behandlung unterworfen. Die kalte Lösung wurde mit der Salzsäure angesäuert und mit der Barytlösung zurücktitriert. So lange sich ein Alkaliverbrauch zeigte, wurde neuerlich mit Barytlösung weiterverseift. Alle hier in Betracht kommenden Operationen wurden so durchgeführt, daß die Esterlösungen möglichst kurz mit der Außenluft in Berührung kamen, da bei den angewendeten Verdünnungen der Lösungen (Esterlösung zirka $\frac{1}{55}$ -, Titrierflüssigkeiten zirka $\frac{1}{20}$ - bis $\frac{1}{40}$ -normal) und Phenolphthaleïn als Indikator der Kohlendioxydgehalt der Luft sich sehr merklich macht. Die auf p. 21 gemachten Bemerkungen zeigen, daß die Bestimmung von E aus der wässrigen Lösung genauer ausfällt als aus einer von Anfang an alkalischen.

Da E die Gesamtstermenge pro 50 cm^3 Lösung ist, experimentell aber mindestens je zwei Bestimmungen für eine Versuchsreihe mit je 100 cm^3 Esterlösung von 25° C . gemacht wurden und die Resultate höchstens um 0.2 cm^3 voneinander abwichen, so ist E auf zirka 0.05 cm^3 genau bestimmt.

Ferner ist die bis zur Zeit $t = 0$ entstandene Säuremenge mit Hilfe der vorausgegangenen Orientierungstitration auf zirka 0.05 cm^3 genau bestimmbar, so daß A , die Esterkonzentration zur Zeit $t = 0$, höchstens um 0.1 cm^3 ungenau ist.

Für den zeitlichen Verlauf der Wasserverseifung gilt die Formel (3), p. 3, wenn das Wasser im Überschuß ist. In der folgenden Tabelle sind für jede Versuchsreihe, die unter »Nr.« fortlaufend numeriert sind, angegeben: Unter n die Normalität der zur Titration verwendeten Barytlauge; unter A die Anfangskonzentration des Esters in Kubikzentimetern dieser Lauge; unter t die Zeit in Minuten; unter x gef. beziehungsweise x ber. die experimentell, beziehungsweise durch Zurückrechnung mit

dem nachfolgend besprochenen Mittelwerte der Wasserverseifungskonstanten gefundene Menge des verseiften Esters in Kubikzentimetern der Barytlauge; unter $K \cdot 10^4$ die mit 10^4 multiplizierte Konstante der Wasserverseifung, wie sie sich unmittelbar für jedes x gef. und das zugehörige t ergibt.

Tabelle I.

Nr.	n	A	t	x gef.	x ber.	$K \cdot 10^4$
1	0·0676	13·36	—	—	—	—
			15·0	0·15	0·13	—
			153·0	1·33	1·36	6·86
			1313·5	8·03	8·04	6·99
			1653·5	9·20	9·17	7·06
			4199·5	12·75	12·66	—
			5666·0	13·26	13·11	—
2	0·0676	12·92	—	—	—	—
			231·0	1·70	1·93	—
			1292·0	7·51	7·70	6·74
			2769·0	11·03	11·07	6·94
			4586·5	12·36	12·40	—
3	0·03275	21·00	—	—	—	—
			99·0	1·60	1·42	—
			227·0	3·20	3·12	7·283
			443·0	5·68	5·66	7·116
			1334·0	12·80	12·77	7·049
			1765·0	15·05	14·90	7·145
2763·0	18·05	17·98	7·103			
4	0·03275	19·78	—	—	—	—
			135·0	1·80	1·79	7·068
			1075·0	10·50	10·48	7·040
			1291·5	11·80	11·79	7·029
			1519·0	13·10	12·96	7·147
			2574·0	16·70	16·53	7·225
2930·5	17·40	17·25	7·226			

Über die Bildung des Mittelwertes von K ist folgendes zu sagen: Da die möglichen Fehler der Zeitbestimmung von geringem Einfluß sind, kommen hauptsächlich die Fehler von A und x in Betracht. Der Fehler von A beeinflusst die einzelne Versuchsreihe in gleichem Sinne. Es schien daher am geratensten, das Gesamtmittel aus den Mittelwerten der einzelnen Versuchsreihen (nicht aus den Einzelwerten) zu bilden. Innerhalb der einzelnen Versuchsreihen kommt in Betracht, daß die Fehler von A insbesondere bei jenen Versuchen von starkem Einfluß sind, bei denen der Umsatz schon sehr weit vorgeschritten ist, der Fehler von x dagegen bei Versuchen mit geringem Umsatz. Es wurden daher die Versuche mit sehr geringem und sehr großem Umsatze bei der Bildung des Mittels außer Betracht gelassen. Bei den berücksichtigten Versuchen sind die Fehler von x am einflußreichsten. Dieser Einfluß ist sehr schwankend und am geringsten bei mittlerem Umsatz. Es wurde daher den für die Bildung des Mittelwertes von K berücksichtigten Versuchen ein verschiedenes Gewicht, entsprechend dem Einfluß der Fehler von x , beigelegt.

Wenn x um dx fehlerhaft bestimmt ist, so wird K um

$$dK = \frac{\partial K}{\partial x} dx = \frac{1}{t(A-x)} dx$$

falsch. Es wurde daher den einzelnen Werten von K das Gewicht $p = t^2(A-x)^2$ beigelegt und der Mittelwert einer Versuchsreihe nach der Formel

$$M = \frac{\Sigma pK}{\Sigma p}$$

gebildet. Aus diesen M wurde dann das arithmetische Mittel genommen.

Es ergab sich

$$M_1 = 0.00070207$$

$$M_2 = 0.00068140$$

$$M_3 = 0.00071094$$

$$M_4 = 0.00071140$$

und als arithmetisches Mittel hievon

$$K = 0.0007015 \pm 0.0000037.$$

Dieser Mittelwert wurde zur Ausrechnung der in die Tabellen aufgenommenen x ber. benützt. Sie stimmen meist sehr gut mit den beobachteten Zahlen überein. Daß die Differenz x ber.— x gef. innerhalb der Versuchsreihe 2 durchwegs positiv, innerhalb der Versuchsreihen 3 und 4 durchwegs negativ ist, rührt von einem kleinen Fehler in den Anfangskonzentrationen her, welcher die Zahlen einer Versuchsreihe immer in demselben Sinne beeinflusst.

2. Schwefelsaure Verseifungen.

Die Verseifung mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser wurde in der Weise durchgeführt, daß bestimmte Mengen von einer wässrigen Esterlösung, deren Estergehalt bestimmt wurde, und die auf $25 \cdot 0^\circ$ im Thermostaten gebracht worden war, in einen leeren, trockenen Kolben, der ebenfalls eingewärmt war, hineinpipettiert wurden. Dann wurde die in der gleichen Weise vorbereitete verdünnte Schwefelsäure hineinpipettiert, gut umgeschüttelt und in zirka drei Viertelstunden mit der Titration begonnen.

Es wurde eine schwefelsaure Verseifung mit Barytlösung und zwei, um den Bariumsulfatniederschlag zu umgehen, mit Natronlauge titriert.

Wie schon früher, gelangten auch hier immer je 50 cm^3 Verseifungsgemisch zur Titration.

In den folgenden Tabellen II, III und IV sind die Resultate der schwefelsauren Verseifung angegeben. Es bedeutet \mathfrak{A} die Zahl der Kubikzentimeter wässriger Esterlösung von 25° , \mathfrak{B} die Zahl der Kubikzentimeter der Zusatzschwefelsäure, welche zum Gemisch genommen wurden. In Kubikzentimeter der jeweiligen Titrationslauge ausgedrückt, sind ferner angegeben: Unter E die Estermenge in 1 cm^3 wässriger Esterlösung; unter S die Schwefelsäuremenge in 1 cm^3 der Zusatzschwefelsäure; unter A' die ursprüngliche Estermenge in 50 cm^3 Verseifungsgemisch, unter B die Schwefelsäuremenge in 50 cm^3 Verseifungsgemisch; unter A ($= A' - x_0$) die Anfangsesterkonzentration; unter n die Normalität der Titrationslauge; endlich unter x_0 die bis zur $t = 0$ verseifte Estermenge.

Tabelle II.

Titration mit Barytlauge.

$$\begin{aligned} \mathfrak{N} &= 750 & E &= 0.4395 & A' &= 20.60 \\ \mathfrak{B} &= 50 & S &= 1.5835 & B &= 20.57 \\ n &= 0.03275 & x_0 &= 2.48 & A &= 18.12 \end{aligned}$$

Versuchsreihe	t	x gef.	x ber.	$K \cdot 10^4$
Nr. 5	151.8	1.80	1.83	6.893
	1264.5	10.70	10.66	7.061
	1694.5	12.60	12.60	7.015
	2612.3	15.18	15.22	6.962
	3035.5	16.07	15.96	7.179
	3045.0	16.00	15.98	7.045
	4016.0	17.00	17.02	6.931
	4472.0	17.50	17.33	—
	10 ⁴ K im Mittel....			

Tabelle III.

Titration mit Natronlauge.

$$\begin{aligned} \mathfrak{N} &= 600 & E &= 0.2512 & A' &= 11.59 \\ \mathfrak{B} &= 50 & S &= 6.8460 & B &= 26.33 \\ n &= 0.05375 & x_0 &= 0.77 & A &= 10.82 \end{aligned}$$

Versuchsreihe	t	x gef.	x ber.	$K \cdot 10^4$
Nr. 6	8.0	0.15	0.06	—
	32.0	0.30	0.24	—
	96.0	0.80	0.70	—
	200.7	1.49	1.42	7.169
	326.7	2.39	2.22	7.499
	440.2	3.09	2.87	7.522
	671.7	4.24	4.07	7.315
	1285.7	6.69	6.43	7.416
	1861.5	8.14	7.82	7.419
	10 ⁴ K im Mittel....			

Tabelle IV.

Titration mit Natronlauge.

$$\begin{aligned} \mathfrak{N} &= 300 & E &= 0.2512 & A' &= 10.77 \\ \mathfrak{B} &= 50 & S &= 6.8460 & B &= 48.90 \\ n &= 0.05375 & x_0 &= 0.90 & A &= 9.87 \end{aligned}$$

Versuchsreihe	t	x gef.	x ber.	$K \cdot 10^4$
Nr. 7	56.5	0.36	0.42	6.578
	202.3	1.40	1.30	7.562
	338.5	2.10	2.08	7.068
	433.0	2.75	2.58	7.543
	661.0	3.60	3.85	6.867
$10^4 K$ im Mittel. . . .				7.124

Die Konstanten K der schwefelsauren Verseifung zeigen im allgemeinen größere Schwankungen als die Konstanten der Wasserverseifung. Dieser Umstand hat seinen Grund in der Natur der Sache. Es kann eine kleine Abweichung in den einzubringenden 50 cm^3 Schwefelsäure stattfinden, die bei den vorliegenden Verhältnissen einen, wie die Überlegung zeigt, zirka eineinhalb- bis siebenfachen Fehler in der Anfangskonzentration des Esters hervorbringt. Ein solcher kleiner konstanter Fehler dürfte in Versuchsreihe Nr. 6, Tabelle 3, vorliegen. Andererseits kann ein kleiner Fehler in den abpipettierten 50 cm^3 Gemisch haften. Da in den vorliegenden Fällen die Schwefelsäure meist weitaus im Überschuß gegen die gebildete Benzolsulfosäure ist, so wird nach der Sachlage der Volumsfehler im Abpipettieren in vervielfachter Größe auf das x übertragen. Notwendig muß hier ein stärkeres Schwanken der Konstanten eintreten, um so mehr, als die K gegen x -Fehler, wie Tabelle III bei dem fünften und sechsten x und K sehr deutlich zeigt, sehr empfindlich sind.

Beachtet man diese in der Natur der Sache gelegene mindere Schärfe der x - und A -Bestimmung, so ergibt sich mit

Sicherheit der über die schwefelsaure Verseifung bereits gezogene Schluß.

Nimmt man das Mittel aus den Mittelwerten K der einzelnen Versuchsreihen, so erhält man allerdings $10^4 K = 7 \cdot 175$, also etwas höher als der Versuch mit reinem Wasser. Aber diesem Unterschied ($0 \cdot 16$) kann aus drei Gründen keine reelle Bedeutung beigelegt werden. Erstens ist der Unterschied gering gegenüber den Abweichungen der einzelnen K -Werte vom Mittel. Zweitens zeigen die Konstanten der Tabelle II kein regelmäßiges Ansteigen, obwohl sich während der Verseifung die Säuremenge verdoppelt. Drittens steigen die Mittelwerte der K der einzelnen Versuchsreihen nicht mit der Schwefelsäuremenge an, wie es bei einem Einfluß der Wasserstoffionen der Fall sein müßte. Das zeigt folgende Zusammenstellung:

	Normalität der H_2SO_4 im Reaktionsgemische $\left(\frac{Bm}{50}\right)$		
	0·0135	0·0283	0·0526
K	7·01	7·39	7·12

Somit haben Wasserstoffionen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen dieser Versuche keinen nachweisbaren Einfluß auf die Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters durch Wasser.

3. Alkaliverseifungen.

Bei diesen Verseifungen wurde als Alkali Natronlauge verwendet, welche aus Natriummetall kohlendioxydfrei hergestellt wurde. Sie wurde im Thermostaten auf $25^\circ C$. gebracht und ihr Alkaligehalt durch Titration bestimmt. Durch die Wahl entsprechender Mengen der Natronlauge konnte der Titer auf zirka $0 \cdot 1\%$ genau bestimmt werden. Ferner wurde eine wässrige Esterlösung hergestellt und im Thermostaten auf die Versuchstemperatur gebracht. Nachdem Lauge und Esterlösung die Thermostatentemperatur angenommen hatten, wurden von beiden Flüssigkeiten bestimmte Mengen in einen bereits in den Thermostaten eingestellten und trockenen Jenenserkolben hineinpipettiert und durch Schütteln gründlich gemischt. Die erste Titration erfolgte in ungefähr einer halben Stunde.

Von dem Reste der wässerigen Esterlösung wurden mindestens zweimal je 100 cm^3 bei 25° C . abpipettiert und durch vollständige Verseifung an den Rückflußkühlern ihr Estergehalt in Kubikzentimetern Barytlösung bestimmt. Weniger genau ist es, aus dem Verseifungsgemische direkt die Gesamtesterkonzentration zu bestimmen. An und für sich ist in den 100 cm^3 des Verseifungsgemisches schon weniger Ester vorhanden, außerdem wird durch die Neutralisation der Natronlauge eine weitere Verdünnung hervorgerufen.

Hiedurch und durch das umständlichere Verfahren werden die Fehlerquellen vermehrt, während die vollständig verseifte wässerige Lösung bloß titriert zu werden braucht. Während der Manipulationen absorbiert auch das alkalische Gemisch etwas Kohlendioxyd. Hiedurch kann die Gesamtestermenge insbesondere bei Gemischen, die im Thermostaten längere Zeit eingestellt waren, erhebliche Fehler bekommen.

Zur Ermittlung der Konzentration der Esterlösung wurden mindestens zwei Bestimmungen mit je 100 cm^3 gemacht, die (bei Verseifung mit Wasser) höchstens um 0.2 cm^3 voneinander abwichen. Daher kann die Estermenge in 50 cm^3 Esterlösung (ausgedrückt in Kubikzentimetern Barytlösung) im Mittel mit einem Fehler von 0.05 cm^3 behaftet sein.

Aus der Zusammenstellung des Verseifungsgemisches ist die Menge der Natronlauge und des Esters für 50 cm^3 Gemisch bekannt.

In der Anfangskonzentration des Esters, die im folgenden mit A bezeichnet ist, vergrößert sich der mögliche Fehler um den Fehler in der Titration der zur Zeit 0 bereits verseiften Menge, welche letzterer im Mittel zirka 0.05 cm^3 beträgt. Die Esteranfangskonzentration kann im schlimmsten Falle mit zirka 0.1 cm^3 Fehler behaftet sein.

Von dem Verseifungsgemische wurden je 50 cm^3 der Titration unterzogen. Die Titration wurde durch Übersättigen mit Salzsäure und Zurücktitrieren mit Barytlauge vorgenommen. Der Salzsäureverbrauch (nach Abzug des durch Baryt zurücktitrierten Überschusses) mißt das jeweilig vorhandene Ätznatron. Die Abnahme des Salzsäureverbrauches gibt daher sowohl

die verschwundene Ätznatronmenge als auch die Menge des verseiften Esters an.

Als Zeitpunkt wurde das Mittel aus den Zeitpunkten bei Beginn und bei Beendigung des Einfließens in die Salzsäure genommen. Da wegen des geringen Säureüberschusses die Titration rasch beendet war, andererseits in der sauren Lösung die Verseifung langsamer fortschritt, wurde durch die Wahl dieses Zeitpunktes kein erheblicher Fehler begangen.

Als Nullpunkt der Zeit ist der Zeitpunkt der ersten Titration genommen. Die zum Zeitpunkt der ersten Titration gehörigen Ester- und Laugenkonzentrationen werden dann zu Anfangskonzentrationen. Die von diesem Zeitpunkt aus betrachtete Zunahme der verseiften Estermenge ist dann durch die Differenz der jeweilig verseiften und der zur Zeit Null verseiften Estermenge gegeben.

Im Vereine mit der früher ermittelten Konstanten der Wasserverseifung sind nun alle zur Bestimmung der Konstanten der alkalischen Verseifung in Betracht kommenden Größen bekannt.

Die Konzentration der Hydroxyionen ist mit der Alkalikonzentration gleichgesetzt worden, da die mittleren Normalitäten der Natronlauge bei den einzelnen Versuchsreihen $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{80}$ betrug. Nur bei der letzten Reihe betrug sie im Mittel $\frac{1}{30}$. Die Vernachlässigung der Dissoziation der Natronlauge rechtfertigt sich erstens dadurch, daß eine einwandfreie Berücksichtigung derselben überhaupt nicht möglich ist, und zweitens dadurch, daß die Versuchsfehler jedenfalls größer sind als der Einfluß der Dissoziation.

Strenge genommen müßte in Gleichung (8) $B-x$ ersetzt werden durch $(B-x)\alpha$, wo α den jeweiligen Dissoziationsgrad des Ätznatrons bedeutet.

Bezeichnet ferner K_2 die nach Gleichung (8) (ohne Berücksichtigung der Dissoziation) gerechnete Konstante der Alkali-verseifung und \mathfrak{R}_2 ihren unter Berücksichtigung der Dissoziation gerechneten Wert, so ist $K_2 = \mathfrak{R}_2\alpha$. Wenn die Verseifung von der Hydroxyionenkonzentration abhängt, so ist nur \mathfrak{R}_2

eine wirkliche Konstante und K_2 muß einen Gang zeigen entsprechend der Veränderlichkeit von α .

Wie sich α bei einem und demselben Verseifungsversuche mit der Zeit ändert, läßt sich nicht angeben. Das Sinken der Konzentration des Ätznatrons macht α steigen; dem wirkt aber die Vermehrung der Konzentration des Neutralsalzes entgegen, so daß α steigen, abnehmen oder konstant bleiben kann. Letzteres müßte (unter Annahme der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes) eintreten, wenn Ätznatron und benzolsulfosaures Natrium die gleiche Dissoziationskonstante haben. Tatsächlich zeigt sich innerhalb der einzelnen Versuchsreihen kein ausgesprochener Gang von K_2 , so daß nach dieser Richtung kein Anhaltspunkt für die Berücksichtigung der Dissoziation vorliegt.

Aber auch beim Übergange von einer Versuchsreihe zur anderen zeigt sich kein Gang des K_2 , gleichgültig, ob man die Versuchsreihen nach der Alkalikonzentration zur Zeit Null oder nach der Konzentration des Gesamtnatrons ordnet. Das ist auch begreiflich. Denn die Konstante kann durch Versuchsfehler um 5 bis 10% beeinflußt werden. Die in den Versuchen vorkommenden Normalitäten liegen aber im äußersten Falle zwischen $\frac{1}{25}$ und $\frac{1}{250}$. Diesem Unterschied entspricht aber eine Änderung der molekularen Leitfähigkeit um rund 12 Einheiten,¹ woraus sich bei einer Endleitfähigkeit von mindestens 210 der Höchstwert der Änderung von α zu weniger als 6% ergibt.

Schätzt man den Dissoziationsgrad der Natronlauge bei den Versuchen im Durchschnitte zu etwa 94%, so würde \mathfrak{K}_2 um rund 6% höher sein als der im folgenden mitgeteilte Mittelwert von K_2 .

Die Konstante K_2 wurde aus der Gleichung (9), p. 7, berechnet. Die Verseifungskonstante für rein wässrige Lösungen K ist mit dem ermittelten Wert 0.0007015 hiebei in Rechnung gezogen.

¹ Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, p. 160.

Das Newton'sche Näherungsverfahren gestaltet sich hier folgendermaßen:

In Gleichung (9) wurden alle Glieder auf eine Seite gebracht und gleich y gesetzt. Man erhält

$$y = \frac{2 \cdot 3026}{t} \log \frac{[K + K_2(B-x)]A}{[K + K_2B](A-x)} - [K + K_2(B-A)].^1 \quad (10)$$

Bildet man $\frac{dy}{dK_2} = y'$, so erhält man

$$\frac{dy}{dK_2} = y' = -\frac{1}{t} \frac{Kx}{[K + K_2(B-x)][K + K_2B]} - (B-A). \quad (11)$$

Setzt man einen Wert K_2 in diese Gleichungen ein, so erhält man aus den dazugehörigen y und y' den genäherten Wert K_2' als $K_2' = K_2 - \frac{y}{y'}$.

In der dritten Annäherung wurden die ersten drei gültigen Ziffern meist nicht mehr geändert. Auf diesem etwas umständlichen Wege wurden 52 Konstante K_2' berechnet, wobei die drei ersten geltenden Ziffern als rechnerisch richtig anzunehmen sind.

Da bei der experimentellen Durchführung der Verseifungen in alkalischer Lösung von den auf den Wert der Konstanten K_2' Einfluß habenden Einheiten bloß der Titer der Barytlauge geändert wurde, so sind diese Werte von K_2' noch für die Titration mit normaler Barytlauge umgerechnet und in den folgenden Tabellen unter K_2 neben K_2' angegeben.

Die Werte K_2 sind alle unmittelbar miteinander vergleichbar.

Um außerdem darzutun, daß die Formeln für die alkalische Verseifung der Carbonsäureester nicht für die der Sulfosäureester anwendbar sind, wurden nach ersteren die Konstanten berechnet und mit k_2 bezeichnet. Zur Berechnung wurde die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot C_E \cdot C_{OH},$$

¹ Der Faktor 2·3026 stammt von der Einführung der Brigg'schen Logarithmen.

welche für Carbonsäureester gilt, integriert und ergibt bekanntlich:

$$k_2 = \frac{1}{t(B-A)} \log \text{nat} \frac{A(B-x)}{B(A-x)}, \quad (12)$$

worin t , A , B , x die bekannte Bedeutung haben. Die hieraus berechneten k_2 sind in derselben Weise wie K_2' von den Einheiten abhängig. Für die Tabellen sind sie für Titration mit normaler Barytlösung umgerechnet und als unmittelbar vergleichbar unter k_2 verzeichnet.

Rechnet man aus den Geschwindigkeitsgleichungen beider Formelarten, aus

$$\frac{dx}{dt} = C_E(K + K_2 C_{OH})$$

und

$$\frac{dx}{dt} = k_2 C_E C_{OH}$$

den Wert $\frac{1}{C_E} \frac{dx}{dt}$ aus, so muß er als ein und dieselbe experimentell ermittelbare Größe für beide Ausdrücke gleich sein. Dann ist aber auch

$$K + K_2 C_{OH} = k_2 C_{OH}$$

oder

$$k_2 = \frac{K}{C_{OH}} + K_2.$$

Dieser Ausdruck besagt, daß für jede Versuchsreihe die Konstante k_2 einen Gang nach aufwärts zeigen muß und daß die k_2 verschiedener Versuchsreihen umso kleiner ausfallen müssen, je größer der Alkaliüberschuß ist. Das Steigen innerhalb einer Versuchsreihe muß naturgemäß bei Versuchsreihen mit geringer Alkalikonzentration ein viel größeres sein, weil mit fortschreitender Verseifung das C_{OH} verhältnismäßig kleiner wird als bei Versuchsreihen, bei denen die Alkalimenge die Estermenge weitaus überwiegt. Für solche Versuchsreihen

wird $\frac{K}{C_{OH}}$ nahezu konstant bleiben, der gering gewordene Gang durch Versuchsfehler verwischt werden.¹

In den nun folgenden Tabellen sind im Kopfe derselben die experimentellen Umstände, unter denen die Versuchsreihe durchgeführt wurde, angegeben.

Es bedeutet e das Verhältnis zwischen der Anfangskonzentration der Natronlauge und der Anfangskonzentration des Esters. Die Normalität der jeweiligen Titrationsbarytlauge ist unter n angegeben. \mathfrak{A} und \mathfrak{B} bedeuten die Anzahl Kubikzentimeter der wässrigen Esterlösung, beziehungsweise der Natronlauge bei 25° C., aus denen das Verseifungsgemisch zusammengesetzt wurde.

Ferner ist in Kubikzentimetern der Barytlauge der Versuchsreihe angegeben: E die Estermenge in 1 cm^3 wässriger Esterlösung bei 25° C., N die Alkalimenge von 1 cm^3 der Natronlauge bei 25° C., x_0 die zur Zeit $t = 0$ verseifte Estermenge, A und B die Ester- und Alkalimengen in 50 cm^3 des Verseifungsgemisches zur Zeit $t = 0$ (Anfangskonzentrationen). Diese beiden letzten Größen sind in Kubikzentimeter normaler Barytlauge unter A_0 beziehungsweise B_0 angegeben.

In den Spalten der Tabellen sind verzeichnet unter t die Zeit in Minuten, unter x gef. beziehungsweise x ber. die experimentell, beziehungsweise durch Zurückrechnung mit dem auf p. 30 behandelten Mittelwert der Konstanten der alkalischen Verseifung gefundenen Mengen des zur Zeit t verseiften Esters in Kubikzentimetern der Barytlauge der Versuchsreihe; unter $K'_2 \cdot 10^5$ die mit 10^5 multiplizierte Konstante der alkalischen Verseifung, wie sie sich für jedes x der Versuchsreihe unmittelbar ergibt; unter $K_2 \cdot 10^3$ ist dieselbe für die Titration mit normaler Barytlösung umgerechnet und mit 10^3 multipliziert; unter $k_2 \cdot 10^3$ die mit 10^3 multiplizierte und für die Titration mit normaler Barytlösung bereits umgerechnete Konstante der alkalischen Verseifung bei Anwendung der Formeln für Carbonsäureester.

¹ Dieser Umstand hat dazu beigetragen, daß sich der von Wegscheider und Furcht (Monatshefte für Chemie) angeführte Versuch auch nach der Formel für Carbonsäureester hat berechnen lassen.

Tabelle V.

$$e = 1.2$$

$$n = 0.03275$$

$$\mathfrak{A} = 750 \quad A = 15.95 \quad A_0 = 0.5224$$

$$\mathfrak{B} = 100 \quad B = 19.42 \quad B_0 = 0.6360$$

$$E = 0.41284 \quad N = 3.6922 \quad x_0 = 2.29$$

Versuchsreihe	t	x gef.	x ber.	$K'_2 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
Nr. 8	275.8	4.72	4.75	3.421	1.045	2.311
	1335.3	12.17	12.26	3.362	1.027	2.995
	1690.8	13.32	13.30	3.495	1.067	3.053
				Mittel	1.046	2.786

Tabelle VI.

$$e = 1.4$$

$$n = 0.02547$$

$$\mathfrak{A} = 500 \quad A = 19.48 \quad A_0 = 0.4961$$

$$\mathfrak{B} = 50 \quad B = 27.00 \quad B_0 = 0.6876$$

$$E = 0.5479 \quad N = 2.8033 \quad x_0 = 5.42$$

Versuchsreihe	t	x gef.	x ber.	$K'_2 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
Nr. 9	123.2	2.95	3.05	2.488	0.977	2.057
	287.5	6.22	6.23	2.619	1.028	2.228
	395.3	7.80	7.87	2.540	0.998	2.254
	497.5	9.05	9.21	2.509	0.986	2.271
	503.0	9.20	9.27	2.502	0.983	2.311
	557.0	9.85	9.90	2.487	0.977	2.350
	1303.5	15.00	15.20	2.125	0.830	2.638
	1782.5	16.80	16.82	—	—	—
			Mittel	0.968	2.301	

Tabelle VII.

$$e = 1.8, \quad n = 0.04175$$

$$\mathfrak{A} = 750$$

$$A = 11.60$$

$$A_0 = 0.4843$$

$$\mathfrak{B} = 100$$

$$B = 22.38$$

$$B_0 = 0.9344$$

$$E = 0.31405$$

$$N = 4.1887$$

$$x_0 = 2.26$$

Versuchsreihe	t	x gef.	x ber.	$K_2' \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
Nr. 10	149.0	2.48	2.50	—	—	—
	220.5	3.35	3.52	4.230	1.013	1.800
	383.0	5.16	5.21	4.376	1.048	1.889
	514.0	6.40	6.38	4.532	1.085	2.013
	1249.0	9.58	9.60	4.400	1.054	2.116
	1385.0	9.88	9.91	4.400	1.054	—
	1721.0	10.63	10.49	—	—	—
	1916.0	10.99	10.73	—	—	—
Mittel					1.051	1.954

Tabelle VIII.

$$e = 3.2, \quad n = 0.02547$$

$$\mathfrak{A} = 500$$

$$A = 16.59$$

$$A_0 = 0.4225$$

$$\mathfrak{B} = 100$$

$$B = 53.20$$

$$B_0 = 1.3550$$

$$E = 0.5479$$

$$N = 2.8033$$

$$x_0 = 6.24$$

Versuchsreihe	t	x gef.	x ber.	$K_2' \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
Nr. 11	130.1	3.94	3.92	2.780	1.091	1.600
	286.5	7.46	7.30	2.830	1.111	1.672
	295.5	7.62	7.45	2.831	1.111	1.672
	402.5	9.22	9.14	2.798	1.098	1.652
	506.5	10.49	10.45	2.784	1.093	1.653
	561.5	11.22	11.04	2.830	1.111	1.703
	1310.5	15.09	15.11	—	—	—
	1790.5	16.14	15.91	—	—	—
Mittel					1.103	1.658

Tabelle IX.

$$e = 3.4, \quad n = 0.04175$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{A} &= 450 & A &= 10.84 & A_0 &= 0.4526 \\ \mathfrak{B} &= 100 & B &= 36.07 & B_0 &= 1.5060 \\ E &= 0.31405 & N &= 4.1887 & x_0 &= 2.01 \end{aligned}$$

Versuchsreihe	t	x gef.	x ber.	$K_2' \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
Nr. 12	143.0	2.89	2.95	4.257	1.019	—
	152.0	3.09	3.10	4.477	1.072	1.536
	225.0	4.24	4.21	4.442	1.064	1.566
	385.0	6.14	6.07	4.471	1.071	1.601
	517.0	7.47	7.23	4.857	1.163	1.719
	1252.0	9.97	9.93	5.000	1.198	—
	1387.0	10.18	10.13	—	—	—
	1423.0	10.65	10.46	—	—	—
Mittel					1.098	1.605

Tabelle X.

$$e = 5.09, \quad n = 0.03658$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{A} &= 600 & A &= 12.22 & A_0 &= 0.3343 \\ \mathfrak{B} &= 200 & B &= 62.31 & B_0 &= 1.7033 \\ E &= 0.3696 & N &= 5.1018 & x_0 &= 1.47 \end{aligned}$$

Versuchsreihe	t	x gef.	x ber.	$K_2' \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
Nr. 13.	19.8	0.83	0.74	—	—	—
	39.0	1.50	1.38	—	—	—
	67.2	2.30	2.26	3.853	1.053	1.388
	99.2	3.30	3.18	4.076	1.114	1.433
	181.5	5.28	5.12	3.942	1.086	1.435
	288.7	7.28	7.00	4.173	1.140	1.467
	364.0	8.28	8.00	4.174	1.140	—
	428.2	9.04	8.69	4.156	1.136	—
	466.7	9.21	9.04	4.000	1.093	—
	Mittel					1.109

Tabelle XI.

$$e = 5 \cdot 12$$

$$n = 0 \cdot 02547$$

$$\mathfrak{A} = 500$$

$$A = 14 \cdot 85$$

$$A_0 = 0 \cdot 3782$$

$$\mathfrak{B} = 150$$

$$B = 76 \cdot 09$$

$$B_0 = 1 \cdot 9850$$

$$E = 0 \cdot 5479$$

$$N = 2 \cdot 8033$$

$$x_0 = 6 \cdot 22$$

Versuchsreihe	t	x gef.	x ber.	$K_2 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
Nr. 14	139·5	4·47	4·63	2·574	1·011	1·367
	294·5	7·85	7·98	2·570	1·010	1·400
	410·0	9·53	9·71	2·577	1·012	1·396
	514·5	10·80	10·87	2·591	1·017	1·430
	576·3	11·45	11·44	2·649	1·040	—
	1320·0	14·07	14·27	—	—	—
	1799·5	14·48	14·67	—	—	—
			Mittel....		1·010	1·398

Die Übereinstimmung der Konstanten K_2 ist als eine gute zu bezeichnen, zumal hier ebenfalls wie bei den schwefelsauren Verseifungen eine in der Natur der Sache gelegene, etwas geringere Genauigkeit in der Ermittlung des A und des x vorliegt. Außerdem macht sich der Kohlendioxydgehalt der Luft in sehr fühlbarer Weise bemerkbar. Dadurch wird leicht das gefundene x gegen Ende der Versuchsreihen merklich zu groß.

Da neben den Fehlern in x die Fehler in A bei den alkalischen Verseifungen nicht zu vernachlässigen sind, wurde ein Mittelwert dergestalt gebildet, daß aus den arithmetischen Mitteln der einzelnen Versuchsreihen wieder das Mittel genommen wurde. Hierzu wurden sämtliche in den Tabellen verzeichnete Konstanten K_2 herangezogen; für extreme Anfangs- und Endzustände der Verseifung wurden mit Rücksicht auf die hiebei vorhandene große Empfindlichkeit von K_2 gegen Versuchsfehler keine Konstanten berechnet.

Auf diese Weise wurde der allgemeine Mittelwert von K_2 zu

$$K_2 = 0.001055$$

gefunden.

Für Gramm-Molekel im Liter geht dieser Wert über in 0.05275.

Mit Hilfe der Zurückrechnung des Wertes von x wurde geprüft, ob der zeitliche Verlauf der Alkaliverseifungen in genügender Weise wiedergegeben wird.

Das x wurde nach der aus der Gleichung (9) sich ergebenden Formel

$$x = \frac{A(e^N - 1)}{e^N - \frac{K_2 A}{K + K_2 B}},$$

wo

$$N = t(K + K_2(B - A)),$$

berechnet.

Erwägt man die zahlreichen Fehlerquellen, welche sich bei der alkalischen Verseifung ergeben und die durch die gegenseitige rechnerische Verbindung bedingte Empfindlichkeit der in Betracht kommenden Größen gegen kleine Fehler, so wird man die immerhin gut stimmenden Zurückrechnungen als eine Bestätigung der Richtigkeit und Zulässigkeit der in Anwendung gebrachten Ansätze ansehen müssen. Da ferner die Konstanten K_2 und k_2 die theoretisch abgeleiteten Eigenschaften (p. 25), wie im folgenden ausgeführt wird, zeigen, so ergibt sich, daß die Anwendbarkeit der für die alkalische Verseifung der Carbonsäureester gültigen Formel auf die Sulfosäureester durch die Versuche zweifellos ausgeschlossen ist.

Während die K_2 innerhalb der einzelnen Versuchsreihen ein unregelmäßiges Schwanken zeigen, tritt bei den k_2 deutlich jener mit der Zeit aufsteigende Gang ein, den sie zeigen müssen, wenn die Wegscheider'sche Formel für die Sulfosäureester zutrifft. Das ist aus den Tabellen unmittelbar ersichtlich.

Ebenso verhalten sich die Mittelwerte der Konstanten der einzelnen Versuchsreihen so, wie es bei Gültigkeit der Wegscheider'schen Formel zu erwarten ist. Die K_2 zeigen keine

Beziehung zu dem Alkaliüberschuß, der im Mittel einer Versuchsreihe durch $B_0 - \frac{A_0}{2}$ gemessen werden kann. Die k_2 dagegen nehmen, wie es nach den früheren Erörterungen zu erwarten ist, mit dem Alkaliüberschuß ab. Das zeigt folgende Zusammenstellung:

Versuchsreihe						
8	9	10	11	12	13	14
$B_0 - \frac{A_0}{2} :$						
0·3748	0·4395	0·6922	1·1437	1·2797	1·5361	1·7959
$10^3 \cdot K_2$ im Mittel:						
1·046	0·968	1·051	1·103	1·098	1·109	1·010
$10^3 \cdot k_2$ im Mittel:						
2·786	2·301	1·954	1·658	1·605	1·431	1·398

Aus dem starken Fallen der k_2 mit steigendem Alkaliüberschuß ergibt sich unmittelbar, daß die Berechnung der x mit dem Mittelwert aller k_2 keine befriedigende Übereinstimmung mit den gefundenen x geben kann.

Als Beispiel hierfür seien einige, mit dem Mittel

$$k_2 \cdot 10^3 = 1 \cdot 88$$

berechnete x angeführt, wobei D die Differenz x gef. $- x$ ber. bedeutet. d bezeichnet die analoge Differenz bei Anwendung der Wegscheider'schen Formel.

Versuchsreihe Nr. 9.

t	123·2	287·5	395·3	497·5	503·0	557·0	1303·5
x gef.	2·95	6·22	7·80	9·05	9·20	9·85	15·00
x ber.	2·73	5·49	6·92	8·07	8·10	8·60	13·30
D	+0·22	+0·73	+0·88	+0·98	+1·10	+1·25	+ 1·70
d	-0·10	-0·01	-0·07	-0·16	-0·07	-0·05	- 0·20

Versuchsreihe Nr. 14.

t	139·5	294·5	410·0	514·5	576·3
x gef.	4·47	7·85	9·53	10·80	11·45
x ber.	5·73	9·36	11·04	12·08	12·19
D	-1·26	-1·51	- 1·51	- 1·28	- 0·74
d	-0·16	-0·13	- 0·18	+ 0·01	- 0·20

Die Formel für die Carbonsäureesterverseifung ist also vollständig ungeeignet, die Verseifung des Sulfosäureesters durch Alkalien darzustellen. Trotzdem lassen sich einzelne Versuchsreihen mit dem aus derselben Reihe abgeleiteten k_2 ziemlich gut berechnen, wie bereits aus dem von Wegscheider und Furcht ausgeführten Versuch hervorgeht. Der ausgesprochene Gang der k_2 mit der Zeit zeigt innerhalb der einzelnen Versuchsreihen die Unzulänglichkeit der Carbonsäureformel viel schärfer als die Differenz zwischen gefundenem und berechneten x . Immerhin übersteigt aber auch unter diesen Umständen bei nicht zu großem Alkaliüberschuß und bei weit vorgeschrittenem Umsatz die Differenz zwischen gefundenem und berechneten x weit die Versuchsfehler. Das zeigt z. B. die folgende Rechnung der Versuchsreihe 9. $10^3 k_2$ wurde 2·283 (Mittel der in dieser Reihe gefundenen k_2 -Werte mit Ausschluß der stark abweichenden ersten und letzten Werte) gesetzt.

t	x gef.	x ber.	Differenz
123·2	2·95	3·20	—0·25
287·5	6·22	6·32	—0·10
395·3	7·80	7·89	—0·09
494·5	9·05	9·06	—0·01
503·0	9·20	9·18	+0·02
557·0	9·85	9·75	+0·10
1303·5	15·00	14·31	+0·69
1782·5	16·80	15·77	+1·03

Die Differenzen zwischen x gef. und x ber. übersteigen nur bei den zwei letzten Zeiten die Versuchsfehler bedeutend, zeigen aber einen sehr regelmäßigen Gang. Man hat hier ein lehrreiches Beispiel dafür, wie wichtig die Beachtung des Ganges einer Konstanten ist, wenn sie auch die Versuche ziemlich gut darzustellen gestattet.

Zum Schlusse seien kurz zusammenfassend die Resultate dieser Arbeit wiederholt:

1. Die Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters in rein wässriger Lösung verläuft wie monomolekular

und die Verseifungsgeschwindigkeit ist hierbei der Esterkonzentration proportional.

2. Die Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters wird in rein wässriger Lösung durch Wasserstoffionen nicht nachweisbar beschleunigt. Damit ist die Annahme R. Wegscheider's,¹ daß bei den Sulfosäureestern die verseifende Wirkung des Wassers durch Wasserstoffionen katalytisch nicht beschleunigt wird, bestätigt.

3. Bei der alkalischen Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters darf die verseifende Wirkung des Wassers nicht vernachlässigt werden. Demgemäß sind die Formeln für die alkalische Verseifung der Carbonsäureester für die alkalische Verseifung der Sulfosäureester nicht anwendbar und es gelten die von R. Wegscheider² aufgestellten Formeln.

Weiterhin werden noch die wässrigen Verseifungen des Benzolsulfosäuremethylesters in Gegenwart von Säuren, deren Anion mit dem Ester in Nebenreaktionen eingeht, untersucht werden. Ferner soll die Entscheidung über die beiden von R. Wegscheider³ aufgestellten Möglichkeiten der Auffassung der alkalischen Verseifung der Sulfosäureester erbracht werden.

Ich fühle mich verpflichtet, am Schlusse dieser Abhandlung Herrn Prof. Rudolf Wegscheider für die mir zuteil gewordene Unterstützung auf das wärmste zu danken.

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 41, p. 54 (1902).

² L. c.

³ Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 41, p. 55 (1902).
