

Kinetik der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters

(II. Mitteilung)

von

Artur Praetorius.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

In der ersten diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung¹ habe ich den experimentellen Beweis der Eignung der von R. Wegscheider vorgeschlagenen Formeln² für die mathematische Darstellung des Verlaufes der Verseifung der Sulfosäureester in wässriger, alkalischer und saurer Lösung erbracht, wobei für letztere Lösung jene Säuren ausgeschlossen waren, deren Anionen mit dem Ester in Nebenreaktionen eingingen. Die vorliegende Arbeit behandelt den Verlauf der Verseifung in Gegenwart von Anionen, die in Nebenreaktionen eingehen, und sie ist ebenso wie die erste Mitteilung auf Erprobung der Wegscheider'schen Formeln berechnet.

Theoretischer Teil.

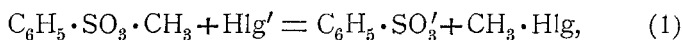
Untersucht wurde in dieser Arbeit der Verlauf der Sulfosäureesterverseifung in Gegenwart der die Nebenreaktion hervorrufenden Ionen des Chlors, Broms und Jods in wässriger Lösung. Die Nebenreaktion führen nicht nur die Halogenwasserstoffsäuren selbst, sondern auch die Salze derselben herbei, wie Kastle, Murill und Frazer gefunden haben.³ Die

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1 (1905).

² Zeitschrift für physik. Chemie, 41, 52 (1902).

³ Am. chem. Journ., 19, 894 (1897).

Nebenreaktion wird also durch das Halogenion bewirkt und sie kann allgemein geschrieben werden mit



wobei Hlg »Halogenatom« bedeutet.

Diese Reaktion läuft neben der Wasserverseifung einher und unterscheidet sich von ihr durch die Bildung von Halogenalkyl statt Alkohol. Die Halogennebenreaktion, sei sie durch Säure oder Salz hervorgebracht, beeinflusst den acidimetrischen Titer des Verseifungsgemisches nicht, während dies bei der wässrigen und alkalischen Verseifung der Fall war. Sie vermindert bloß die Ester- und Halogenionkonzentration. Aus diesen Gründen werden die Formeln für die Verseifung der Sulfosäureester in wässriger Lösung in Gegenwart von Alkalien und Halogenverbindungen in ihren speziellen Ausführungen sich sehr wesentlich voneinander unterscheiden.

Für die Verseifung der Sulfosäureester in wässriger Lösung in Gegenwart von Halogenionen stellen sich die von Wegscheider aufgestellten Formeln folgendermaßen dar:

Bei konstanter Temperatur wird in dem Zeiteilchen dt durch Wasser allein pro Volumeneinheit eine Estermenge dx verseift, welche durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_E C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

gegeben ist, worin K_1 die Konstante der Wasserverseifung, C_E und $C_{\text{H}_2\text{O}}$ die in der Volumeneinheit des Gemisches jeweilig vorhandenen Ester- und Wassermengen bedeuten.

Für die Umsetzung mit dem Halogenion allein ergibt sich

$$\frac{dy}{dt} = K_3 C_E \cdot C_{\text{Hlg}'}, \quad (3)$$

worin dy die pro Volumeneinheit in dem Zeiteilchen dt umgesetzte Estermenge, C_E und $C_{\text{Hlg}'}$ die in dem betrachteten Zeitpunkte pro Volumeneinheit vorhandene Ester-, beziehungsweise Halogenionmenge und K_3 die Konstante der Halogennebenreaktion bedeuten.

Nennt man die zur Zeit $t=0$ pro Einheit des Volumens vorhandene Estermenge A , die des Halogenions C , die zur

Zeit t pro Volumeneinheit durch Wasser allein verseifte Estermenge x , die durch Halogenreaktion umgesetzte Estermenge mit y und hat man außerdem Wasserüberschuß, so gehen die Gleichungen (2) und (3) über in

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x-y) \quad (4)$$

$$\frac{dy}{dt} = K_3(A-x-y)(C-y), \quad (5)$$

wobei für die konstante Größe $K_1 C_{H_2O}$, wie in der ersten Abhandlung K , geschrieben wurde.

Dividiert man die Gleichungen durcheinander und integriert, so erhält man

$$\frac{1}{x} \log \frac{C}{C-y} = \frac{K_3}{K} \cdot 2 \cdot 3026^{-1}. \quad (6)$$

Da K als die Konstante der Wasserverseifung bei Wasserüberschuß bekannt ist, kann auch K_3 berechnet werden. Die Gleichung (5) zeigt ohneweiters, daß K_3 bezüglich der Dimension und Zahlwertänderungen bei Einführung neuer Einheiten mit K_2 ,¹ der Konstanten der Alkaliverseifung übereinstimmt.

Stellen die Gleichungen (4) und (5) den Reaktionsverlauf dar, so muß die linke Seite der Gleichung (6) einen konstanten Wert haben. Dies haben auch die Versuche im allgemeinen ergeben. Nur bei den Versuchen mit Chloriden ist die Konstanz dieses Ausdruckes durch den großen Einfluß der Versuchsfehler verdunkelt. Schärfer konnte die Anwendbarkeit der Wegscheider'schen Gleichungen für die Darstellung des Reaktionsverlaufs durch Rückrechnung der x und y aus den Mittelwerten der Konstanten bewiesen werden; hiebei traten keine Abweichungen auf, welche die denkbaren Versuchsfehler überschreiten würden.

Um vergleichbare Zahlenwerte des nach Gleichung (6) erhaltenen konstanten Ausdruckes $K_3 : 2 \cdot 3026 K$ zu erzielen, wurden sie alle auf jene Werte umgerechnet, die sie bei Titration

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 6 (1905).

von 50 cm^3 Verseifungsgemisch mit Normallösungen (gemessen in Kubikzentimeter) und Minuten als Zeiteinheit annehmen würden. Diese Werte sind in den folgenden Tabellen für die Versuchstemperatur von 25° C . angegeben. Aus diesen Werten ergibt sich dann K_3 in den gleichen Einheiten.

Fünf Versuchsreihen mit 26 Konstantenwerten bei wechselnder Salzsäurekonzentration ergaben ein arithmetisches Mittel aus den Mitteln der Versuchsreihen von

$$K_3 = 0.0000297$$

und drei Versuchsreihen mit verschiedener Chlornatriumkonzentration aus 14 Konstantenwerten ebenso ein Mittel von

$$K_3 = 0.0000309.$$

Die gute Übereinstimmung der Konstanten für Säure und Salz beweist sohin, daß die Nebenreaktion eine Wirkung des Chlorions ist, daß die Wasserstoffionen keinen katalytischen Einfluß zeigen, was auch mit den bisherigen Befunden in Einklang steht.

Das Mittel aus diesen beiden Mittelwerten ergibt dann

$$K_3 = 0.0000303,$$

welcher Wert bei den Zurückrechnungen der x aller Versuche mit Chloriden verwendet wurde. Richtiger ist es übrigens, die Mittel mit Hinweglassung zweier besonders stark abweichender Werte aus Beobachtungen mit kleinem Umsatz zu bilden. Man erhält dann für Salzsäure $K_3 = 0.04273$ und für Chlornatrium $K_3 = 0.04281$ oder im Mittel

$$K_3 = 0.04277.$$

Nachdem durch diese Versuche dargetan wird, daß die Wirkung von Säure und Salz äquivalent ist und die Nebenreaktion daher nur dem Anion allein zuzuschreiben ist, sind die weiteren Versuche mit Brom und Jod nur mit den Kalisalzen durchgeführt worden, da hierbei nur der mit Wasser verseifte Ester bei der acidimetrischen Titration und nicht auch die überschüssig vorhandene Zusatzsäure zu titrieren war, was ein wesentlich genaueres Arbeiten gestattet.

Für Kaliumbromid ergaben zwei Versuchsreihen mit verschiedenem Bromgehalt und elf Konstantenwerten aus ihren arithmetischen Mitteln ein Mittel von

$$K_3 = 0.000103$$

und für Kaliumjodid zwei Versuchsreihen mit verschiedenem Jodgehalt und zehn Konstanten aus ihren arithmetischen Mitteln ein Mittel von

$$K_3 = 0.000797,$$

welche sich auf dieselben Einheiten wie K_3 für Chlorion beziehen und mit denen die Berechnungen des x gemacht wurden.

Für die Konzentrationseinheit Grammolekül pro Liter und Minuten als Zeiteinheit ergeben sich für K_3 die folgenden Werte, denen noch die Konstanten für die Alkaliverseifung in gleichen Einheiten beigegeben sind:

HCl und NaCl	KBr	KJ	NaHO
0.00139 ¹	0.00513	0.0398	0.0528

Die Rechnungen sind durchwegs mit den Gesamtkonzentrationen der Halogenverbindungen geführt worden, obwohl es sich zweifellos um eine Reaktion der Halogenionen handelt; denn die Dissoziationsgrade sind bekanntlich nicht einwandfrei angebar und ändern sich innerhalb der verwendeten Konzentrationen jedenfalls nur wenig. Schätzt man bei den verwendeten Konzentrationen den Dissoziationsgrad der Salzsäure zu 0.955 bis 0.965, den des Chlornatriums zu 0.84 bis 0.90, den des Bromkaliums zu 0.85 bis 0.88, den des Jodkaliums zu 0.87 bis 0.89, so erhält man für wahre Ionenkonzentrationen (Mol : Liter) folgende K_3 -Werte:

Cl'	Br'	J'	OH'
0.00154 ²	0.00561	0.0454	0.0561.

¹ Wegscheider und Furcht haben »behufs einer rohen Kennzeichnung der Größenordnung der Geschwindigkeitskonstante« den nicht allzuweit abweichenden Wert 0.0018 gegeben (Monatshefte für Chemie, 23, 1104 [1902]).

² Mittelwert aus den Versuchen mit HCl (0.00145) und mit NaCl (0.00163).

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion zwischen Benzolsulfosäuremethylester und den Ionen Cl' , Br' , J' , OH' verhalten sich daher bei 25° wie $1:3\cdot6:29:36$. Bemerkenswert ist insbesondere, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des J' der des OH' nur wenig nachsteht.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des Esters sowie die sonstige Apparatur ist bereits in der ersten Mitteilung beschrieben worden. Die zur Halogentitration nach Volhard dienenden Silber- und Rhodanlösungen wurden mit gewöhnlichem destilliertem Wasser bereitet, da die Halogentitration nach der acidimetrischen Messung erfolgte. Die Silberlösung ($\frac{1}{15}$ - bis $\frac{1}{10}$ normal) entsprach in der Stärke ungefähr dem Halogengehalt des Verseifungsgemisches. Die Rhodanlösung wurde meist schwächer gehalten. Ferriammonsulfat wurde durch wiederholtes Umkristallisieren von Halogenspuren befreit und auch die zugesetzte Salpetersäure war frei von solchen. Als Titersubstanz für die Silberlösung wurde Chlornatrium verwendet, ferner wurde der Silber-titer auch mit der durch die Barytlösung und mit Natriumcarbonat gestellten Salzsäure auf Übereinstimmung geprüft.

Die Titrationsmethode.

Der Halogenverbrauch beträgt gewöhnlich nur einige Pro-zente der Halogengesamtkonzentration und betrug bei den Versuchen mit Chlorion im günstigsten Falle $0\cdot5\text{ cm}^3$ der Silberlösung. Die Halogentitration mußte demnach mit mög-lichster Genauigkeit gemacht werden.

Jod konnte nach den Angaben von Volhard¹ genügend genau bestimmt werden, indem Silberlösung in geringem Über-schuß bis zum Ballen des Jodsilbers einlaufen gelassen und unter vielem Schütteln sogleich mit Rhodanlösung bis zur bleibenden Rötung zurücktitriert wurde.

Für Chlor und Brom wurde das von Jahn² eingehaltene Verfahren angewendet, welches darin besteht, daß aus der

¹ Ann. Chem., 190, 34 (1878).

² Zeitschrift für physik. Chemie, 37, 677 (1901).

nach mehrstündigem Stehen am Wasserbade völlig geklärten Lösung ein aliquoter Teil durch ein trockenes Filter filtriert wurde, nachdem durch dieses bereits ein Teil der zu filtrierenden Lösung gelaufen war. Das Ergebnis dieses Verfahrens ist, wie schon Jahn hervorgehoben hat, sehr befriedigend.

Nach dieser Methode wurde der Titer der Silberlösung und das Verhältnis zwischen ihr und den als Zusatz zu der Esterlösung dienenden Halogenlösungen ermittelt. Die Halogenlösungen wurden im Thermostaten auf 25° gebracht, 50 cm^3 abpipettiert und auf ein solches Volumen verdünnt, daß die Normalität des Halogens ungefähr der im Verseifungsgemisch entsprach. Von dieser Lösung wurden dann mindestens zwei Proben à 50 oder 100 cm^3 titriert und aus dem um kaum 0.1% voneinander abweichenden Resultaten das Mittel genommen.

Für die die Wasserverseifung messende Titration gilt das in der ersten Mitteilung Gesagte.¹

Die Zusammenstellung des Verseifungsgemisches.

Zur Herstellung des Verseifungsgemisches dienten die Lösungen der erwähnten Halogenverbindungen und wässrige Esterlösungen. Die letzteren wurden ebenso wie bei den Wasserverseifungen² hergestellt, nur das Lösungswasser wurde auf zirka 25° im Thermostaten erwärmt, um eine größere gelöste Estermenge zu erzielen. Die Lösung wurde in den Thermostaten gebracht und nach erfolgtem Temperatenausgleich wurden 100 cm^3 derselben mit Baryt titriert und das Mittel der Zeit zu Anfang und zu Ende der Titration als zugehöriger Zeitpunkt notiert. Dann wurde in einem trockenen, im Thermostaten bereits eingestellten Jenaer Kolben gemessene Mengen von Ester und Halogenlösung rasch eingefüllt, gut durchgeschüttelt, der Zeitpunkt nach beendetem Einfüllen notiert und zum Nullpunkt der Zeitmessung genommen. Von der wässrigen Esterlösung wurden dann weitere 100 cm^3 von 25° C. genommen und mit Baryt unter gleicher Festlegung des Zeitpunktes wie oben titriert.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 13 (1905).

² Ibid., p. 13.

Zur Bestimmung der Esteranfangskonzentration A , in Kubikzentimetern der jeweiligen Titrationsbarytlauge pro 50 cm^3 Verseifungsgemisches gemessen, wurden mindestens je zwei Proben von 100 cm^3 der wässrigen Esterlösung in der bereits geübten Weise¹ völlig verseift und mit Baryt titriert. Jedoch wurde vom Kochen mit Alkaliüberschuß abgesehen und nur mit Wasser allein verseift, welches Verfahren die besten Resultate gibt; die Abweichungen betragen hier maximal 0.1 cm^3 Baryt gegen 0.2 cm^3 Baryt bei Alkaligebrauch.¹

Aus dieser Titration ergibt sich die Gesamtstermenge pro 100 cm^3 der wässrigen Lösung. Die bereits in der wässrigen Lösung allein verseiften Ester Mengen sind für die zwei den Nullpunkt der Zeitrechnung einschließenden Zeitpunkte vor und nach der Mischung für 100 cm^3 Lösung bekannt und man kann daher die bis zum Nullpunkt verseifte Estermenge durch geradlinige Interpolation wegen ihrer geringen Zeitdistanz berechnen. Die Differenz zwischen der Gesamtstermenge und der eben berechneten verseiften Menge gibt die Esterkonzentration zur Zeit $t = 0$ für 100 cm^3 der wässrigen Lösung. Der Anteil dieser Lösung am Gemisch ist bekannt und man kann daher die Anfangskonzentration A des Esters pro 50 cm^3 Gemisch berechnen.

Die Gesamtsterkonzentration pro 50 cm^3 wässriger Lösung ist auf 0.02 cm^3 Baryt genau, die Titrations vor und nach dem Nullpunkt sind sicher auf 0.05 cm^3 genau, der Fehler pro 50 cm^3 Lösung kann im schlimmsten Falle daher $2 \times \frac{0.05}{2} = 0.05$ betragen. Die Esteranfangskonzentration für 50 cm^3 Lösung kann dann höchstens einen Fehler von 0.07 haben. Für A ist der Fehler natürlich etwas kleiner, weil in 50 cm^3 Verseifungsgemisch weniger als 50 cm^3 Esterlösung ist.

Die Konzentration des Halogens im Verseifungsgemisch für 50 cm^3 in Kubikzentimeter der jeweiligen Titrationssilberlösung zur Zeit $t = 0$ (C) ist ebenfalls aus den zusammengebrachten Mengen von Esterlösung und Halogenlösung zu berechnen.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 13 (1905).

Die Bestimmung von x und y .

Der acidimetrische Titer des Verseifungsgemisches zur Zeit Null ergibt sich aus dem für diese Zeit interpolierten Säuregehalt der Esterlösung, bei Versuchen mit Salzsäure unter Hinzufügung des diesem Zusatz entsprechenden Titors. Die Änderung des acidimetrischen Titors x , welcher den durch Wasser verseiften Anteil des Esters mißt, wurde durch Titration von je 50 cm^3 des Verseifungsgemisches mit Barytlösung verfolgt.

Die Bestimmung von x bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäure ist erheblich ungenauer als bei Zusatz eines Haloidsalzes, weil im ersteren Falle x nur einen kleinen Bruchteil der zur Neutralisation des Gemisches erforderlichen Barytmengen ausmacht und weil der Fehler des abpipettierten Volumens einen ebenso großen prozentischen Fehler bei Barytverbrauch bedingt; der für einen bestimmten Pipettierfehler entstehende Fehler in Kubikzentimeter Barytlösung ist proportional dem gesamten Säuregehalt des Gemisches und überträgt sich ganz auf das x .

Nach Beendigung der acidimetrischen Titration wurde in dieselbe Flüssigkeit Silberlösung in geringem Überschuß einfließen gelassen, geschwenkt und so das Halogenion aus dem Reaktionsgemisch praktisch entfernt, wodurch die Nebenreaktion ausgeschaltet wird. Als Zeitpunkt für x und y wurde das Mittel aus den Zeitpunkten zu Beginn der Baryttitration und der Beendigung des Einfließens der Silberlösung genommen, was zulässig ist, da beide Operationen in durchschnittlich 2 bis 3 Minuten beendet waren. Das Halogensilber wurde dann in der angegebenen Weise behandelt und der Silberüberschuß bestimmt, der Silberverbrauch mißt direkt $C-y$ in Kubikzentimetern Silberlösung.

Die Richtigkeit der Halogentitration ist aber an folgende Bedingungen geknüpft:

1. Die Barytlösung muß frei von Halogensalz sein, was bei jeder konstatiert wurde.

2. Das nach der Ausfällung des Halogens überschüssige Silbernitrat darf unter den Versuchsbedingungen nicht verändert

werden, insbesondere nicht mit dem Methylhalogen in Reaktion treten.

Um zu prüfen, ob bei der Titration selbst durch die Gegenwart von Chlormethyl ein Fehler entsteht, wurden $12\cdot0\text{ cm}^3$ Silberlösung, die $14\cdot12\text{ cm}^3$ Rhodanlösung entsprachen, bei Gegenwart von Salpetersäure und etwas Methylalkohol einmal mit, einmal ohne Zusatz einer chlorwasserstofffreien Lösung von Chlormethyl in Methylalkohol titriert. Der Verbrauch an Rhodanlösung betrug im ersten Falle $14\cdot05\text{ cm}^3$, im zweiten $14\cdot01\text{ cm}^3$. Die Gegenwart von Chlormethyl hat daher auf die Titration keinen außerhalb der Titrationsfehler fallenden Einfluß. Das Chlormethyl wurde nach der Vorschrift von Grove¹ dargestellt, durch Waschen mit Wasser und Leiten über Natronkalk von Chlorwasserstoff befreit und in Methylalkohol aufgefangen. Die zugesetzte Chlormethylmenge wurde nicht bestimmt, überstieg aber jedenfalls weit die bei den Verseifungsversuchen auftretende.

Ferner war zu prüfen, ob Chlormethyl während der Versuchsdauer durch Wasser bei Gegenwart von Salzsäure merklich verseift wird. Würde diese Reaktion eintreten, so würde die Verseifung des Esters zu Alkohol und Säure zum Teil direkt, zum Teil über Chlormethyl als Zwischenprodukt eintreten; der nach letzterer Reaktion verseifte Ester würde nicht bei der Silbertitration, sondern bei der acidimetrischen Titration gefunden werden. Es wurde daher destilliertes Wasser mit säurefreiem Chlormethyl gesättigt, wodurch eine ungefähr $\frac{1}{5}$ normale Chlormethylösung entsteht. Dann wurden je $20\cdot0\text{ cm}^3$ ungefähr $\frac{1}{20}$ normaler Salzsäure (entsprechend $20\cdot55\text{ cm}^3$ Silberlösung) einmal mit 5, einmal mit 20 cm^3 der Chlormethylösung versetzt, über Nacht bei 25° stehen gelassen und dann titriert. Der Verbrauch betrug $20\cdot49$, beziehungsweise $20\cdot58\text{ cm}^3$ Silberlösung, also innerhalb der Versuchsfehler gleich der Silbermenge, welche der ursprünglich vorhandenen Salzsäure entspricht. Da überdies die Verseifungsmischungen sehr viel ärmer an Chlormethyl sind, kommt auch diese Reaktion nicht in Betracht.

¹ Annalen, 174, 378 (1874).

Zeichenerklärung.

In den nun folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt. Im Kopfe derselben sind die Art des Halogenzusatzes und die experimentellen Umstände, unter denen die Verseifung durchgeführt wurde, angegeben.

Es bedeutet e das Verhältnis der Anfangskonzentration des Halogens zu der des Esters, n die Normalität des Halogens im Verseifungsgemische, a die Estermenge in 100 cm^3 der wässrigen Esterlösung von 25° C. in Kubikzentimetern der Barytlauge, deren Normalität unter n_1 angegeben ist, b die Halogenmenge in 100 cm^3 der Zusatzlösung von 25° C. in Kubikzentimetern der Silberlösung, deren Normalität n_2 bezeichnet. \mathfrak{A} bezeichnet die Zahl der Kubikzentimeter wässriger Esterlösung von 25° C. und \mathfrak{B} die der Zusatzhalogenlösung von 25° C. , welche zum Gemisch vereinigt worden sind. a_1 und a_2 bedeuten die Kubikzentimeter Barytlösung, welche zur Neutralisation von 100 cm^3 wässriger Esterlösung von 25° C. vor und nach dem Mischen benötigt wurden, t das dazugehörige Zeitintervall in Minuten, m das Zeitintervall von der ersten Titration bis zum Mischen. A bezeichnet die Anfangskonzentration des Esters pro 50 cm^3 Gemisch bei 25° C. in Kubikzentimetern Barytlösung, B die des Halogens in Kubikzentimetern Baryt und C dieselbe in Kubikzentimetern Silberlösung ausgedrückt.

In den Spalten der Tabelle sind verzeichnet für jede Titration unter t die Zeit in Minuten vom Momente des Mischens an gerechnet, unter x gefunden die experimentell gefundenen, unter x berechnet die unter Benützung des aus den Versuchen stammenden Mittelwertes von K_3 berechneten Werte von x in Kubikzentimetern der Barytlauge pro 50 cm^3 Gemisch bei 25° C.

Über die Berechnung von x wird an die Tabellen anschließend Näheres berichtet. Δx ist die Differenz zwischen x gefunden und x berechnet.

y gefunden bezieht sich auf die experimentellen, y berechnet auf die aus x berechnet berechneten Werte von y in Kubikzentimeter Silberlösung pro 50 cm^3 Verseifungsgemisch bei 25° C. , Δy die Differenz y gefunden— y berechnet. Unter k sind

die sämtlich untereinander vergleichbaren Werte $K_3:K.2 \cdot 3026$, nach Gleichung (6) berechnet, angegeben und beziehen sich auf Titration von 50 cm^3 Gemisch bei 25°C . mit normaler Barytlauge und Minuten als Zeiteinheit.

Ferner ist am Ende der Spalte das arithmetische Mittel von k für die Versuchsreihe angeben.

Versuche mit Chlorwasserstoff.

Tabelle I.

$e = 3 \cdot 19$	$a = 33 \cdot 75$	$n_1 = 0 \cdot 05048$
$n = 0 \cdot 04039$	$b = 231 \cdot 41$	$n_2 = 0 \cdot 08727$
$\mathfrak{A} = 600$	$a_1 = 4 \cdot 80$	$A = 12 \cdot 54$
$\mathfrak{B} = 150$	$a_2 = 5 \cdot 40$	$B = 40 \cdot 01$
$m = 8$	$t = 12$	$C = 23 \cdot 14$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
322	2·52	2·51	0·01	0·13	0·11	0·02	0·0163
790	4·99	4·89	0·10	0·16	0·24	—0·08	0·0120
1356	7·19	7·21	—0·02	0·31	0·36	—0·05	0·0161
2014	8·94	8·91	0·03	0·43	0·44	—0·01	0·0180
2901	10·34	10·25	0·09	0·45	0·51	—0·06	0·0163
Mittel							0·0157

Tabelle II.

$e = 4.44$	$a = 14.06$	$n_1 = 0.10201$
$n = 0.05323$	$b = 485.2$	$n_2 = 0.12032$
$\mathfrak{A} = 500$	$a_1 = 1.60$	$A = 5.88$
$\mathfrak{B} = 50$	$a_2 = 1.74$	$B = 26.10$
$m = 10$	$t = 20$	$C = 22.05$

t	x ge- funden	x be- rechnet	Δx	y ge- funden	y be- rechnet	Δy	k
113	0.28	0.41	-0.13	0.06	0.18	-0.12	—
1302	3.18	3.37	-0.19	0.49	0.46	0.03	0.0205
1859	3.95	4.05	-0.10	0.55	0.53	0.02	0.0194
2959	4.70	4.75	-0.05	0.80	0.61	0.19	0.0266
4346	5.15	5.09	+0.06	0.54	0.63	-0.09	0.0221
Mittel							0.0221

Tabelle III.

$e = 4.59$	$a = 19.34$	$n_1 = 0.06603$
$n = 0.05322$	$b = 783.4$	$n_2 = 0.07460$
$\mathfrak{A} = 500$	$a_1 = 2.50$	$A = 8.79$
$\mathfrak{B} = 50$	$a_2 = 2.80$	$B = 40.33$
$m = 19$	$t = 25$	$C = 35.61$

t	x ge- funden	x be- rechnet	Δx	y ge- funden	y be- rechnet	Δy	k
81.5	0.49	0.49	0.00	0.17	0.05	0.12	0.0642
379	2.00	2.02	-0.02	0.26	0.21	0.05	0.0230
1301	5.09	5.16	-0.07	0.46	0.51	-0.05	0.0168
1495	5.54	5.45	0.09	0.52	0.55	-0.03	0.0175
2970	7.34	7.38	-0.04	0.79	0.72	0.07	0.0201
3266	7.49	7.44	0.05	0.85	0.77	0.08	0.0212
Mittel							0.0271

Tabelle IV.

$e = 3.45$	$a = 24.26$	$n_1 = 0.06625$
$n = 0.06765$	$b = 1117.6$	$n_2 = 0.07499$
$\mathfrak{A} = 500$	$a_1 = 0.93$	$A = 10.56$
$\mathfrak{B} = 50$	$a_2 = 1.10$	$B = 57.50$
$m = 8$	$t = 14$	$C = 50.80$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
213	1.28	1.45	-0.17	0.17	0.21	-0.04	0.0171
961	4.73	4.93	-0.20	0.50	0.71	-0.21	0.0110
1260	5.85	5.83	0.02	0.63	0.84	-0.21	0.0140
1601	6.55	6.62	-0.07	0.84	0.95	-0.11	0.0167
4062	8.95	9.10	-0.15	1.12	1.31	-0.19	0.0131
Mittel							0.0144

Tabelle V.

$e = 6.35$	$a = 33.75$	$n_1 = 0.05048$
$n = 0.06732$	$b = 231.41$	$n_2 = 0.08727$
$\mathfrak{A} = 600$	$a_1 = 2.21$	$A = 10.48$
$\mathfrak{B} = 300$	$a_2 = 2.48$	$B = 66.53$
$m = 4$	$t = 12$	$C = 38.57$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
781	4.11	4.26	-0.15	0.19	0.36	-0.17	0.0108
1344	5.81	6.05	-0.24	0.31	0.49	-0.18	0.0123
2028	7.16	7.36	-0.20	0.38	0.61	-0.23	0.0122
2956	8.16	8.31	-0.15	0.48	0.69	-0.21	0.0135
5090	9.06	9.05	0.01	0.58	0.76	-0.18	0.0147
Mittel							0.0127

Versuche mit Chlornatrium.

Tabelle VI.

$e = 0.93$ $a = 26.63$ $n_1 = 0.06651$
 $n = 0.02587$ $b = 212.61$ $n_2 = 0.1354$
 $\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 1.40$ $A = 11.418$
 $\mathfrak{B} = 50$ $a_2 = 1.65$ $B = 10.637$
 $m = 7$ $t = 16$ $C = 9.664$

t	x ge- funden	x be- rechnet	Δx	y ge- funden	y be- rechnet	Δy	k
361	2.54	2.53	0.01	0.04	0.06	-0.02	0.0127
578	3.81	3.98	-0.17	0.10	0.10	0.00	0.0201
1350	6.94	6.79	0.15	0.16	0.17	-0.01	0.0174
1901	8.24	8.09	0.15	0.22	0.20	0.02	0.0201
2797	9.46	9.34	0.12	0.31	0.23	0.08	0.0247
Mittel							0.0190

Tabelle VII.

$e = 4.11$ $a = 23.05$ $n_1 = 0.06625$
 $n = 0.05374$ $b = 792.4$ $n_2 = 0.07199$
 $\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 1.40$ $A = 9.72$
 $\mathfrak{B} = 50$ $a_2 = 1.80$ $B = 40.77$
 $m = 11$ $t = 17$ $C = 36.02$

t	x ge- funden	x be- rechnet	Δx	y ge- funden	y be- rechnet	Δy	k
120	0.79	0.78	0.01	0.15	0.08	0.07	0.0345
214	1.44	1.35	0.09	0.15	0.14	0.01	0.0188
360	2.26	2.05	0.21	0.23	0.21	0.02	0.0186
1435	6.17	6.00	0.17	0.62	0.61	0.01	0.0184
3156	8.47	8.22	0.25	0.85	0.84	0.01	0.0183
Mittel							0.0217

Tabelle VIII.

$e = 7.46$	$a = 26.63$	$n_1 = 0.06151$
$n = 0.09853$	$b = 425.23$	$n_2 = 0.1354$
$\mathfrak{A} = 500$	$a_1 = 1.40$	$A = 10.45$
$\mathfrak{B} = 100$	$a_2 = 1.65$	$B = 78.01$
$m = 9$	$t = 16$	$C = 35.44$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
367	2.36	2.32	0.04	0.23	0.22	0.01	0.0183
584	3.46	3.37	0.09	0.32	0.32	0.00	0.0171
1361	6.01	6.00	0.01	0.57	0.56	0.01	0.0164
1907	7.15	7.13	0.02	0.67	0.65	0.02	0.0152
Mittel							0.0168

Versuche mit Bromkalium.

Tabelle IX.

$e = 3.73$	$a = 26.25$	$n_1 = 0.06151$
$n = 0.05328$	$b = 432.9$	$n_2 = 0.1354$
$\mathfrak{A} = 500$	$a_1 = 0.58$	$A = 11.63$
$\mathfrak{B} = 50$	$a_2 = 0.80$	$B = 43.31$
$m = 6$	$t = 13$	$C = 19.68$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
362	2.50	2.49	0.01	0.46	0.45	0.01	0.0650
597	3.69	3.70	-0.01	0.72	0.65	0.07	0.0700
1677	6.73	6.78	-0.05	1.16	1.17	-0.01	0.0630
2070	7.26	7.30	-0.04	1.28	1.26	0.02	0.0648
2849	7.93	7.91	0.02	1.53	1.36	0.17	0.0698
3403	8.13	8.14	-0.01	1.45	1.50	-0.05	0.0659
Mittel							0.0664

Tabelle X.

$e = 7.47$	$a = 26.25$	$n_1 = 0.06151$
$n = 0.09768$	$b = 432.9$	$n_2 = 0.1354$
$\mathfrak{A} = 500$	$a_1 = 0.58$	$A = 10.64$
$\mathfrak{B} = 100$	$a_2 = 0.80$	$B = 79.41$
$m = 8$	$t = 13$	$C = 36.08$

t	x ge- funden	x be- rechnet	Δx	y ge- funden	y be- rechnet	Δy	k
372	2.25	2.24	0.01	0.81	0.72	0.09	0.0708
602	3.30	3.20	0.10	1.01	1.03	-0.02	0.0604
1683	5.45	5.38	0.07	1.48	1.70	-0.22	0.0529
2077	5.83	5.63	0.20	1.74	1.78	-0.04	0.0597
3406	6.28	6.30	-0.02	1.82	1.99	-0.17	0.0580
Mittel							0.0604

Versuche mit Jodkalium.

Tabelle XI.

$e = 3.80$	$a = 26.47$	$n_1 = 0.06151$
$n = 0.05295$	$b = 544.7$	$n_2 = 0.10676$
$\mathfrak{A} = 500$	$a_1 = 0.65$	$A = 11.57$
$\mathfrak{B} = 50$	$a_2 = 0.90$	$B = 42.97$
$m = 5$	$t = 7.5$	$C = 24.76$

t	x ge- funden	x be- rechnet	Δx	y ge- funden	y be- rechnet	Δy	k
120	0.83	0.83	0.00	1.28	1.39	-0.11	0.451
218	1.33	1.32	0.01	2.21	2.18	0.03	0.496
327	1.71	1.75	-0.04	2.72	2.85	-0.13	0.480
641	2.43	2.49	-0.06	3.82	3.95	-0.13	0.487
1409	2.73	3.01	-0.28	4.71	4.69	0.02	0.546
Mittel							0.492

Tabelle XII.

$e = 7.40$	$a = 26.47$	$n_1 = 0.06151$
$n = 0.09708$	$b = 544.7$	$n_2 = 0.10676$
$\mathfrak{A} = 500$	$a_1 = 0.65$	$A = 10.66$
$\mathfrak{B} = 100$	$a_2 = 0.90$	$B = 78.79$
$m = 7$	$t = 7.5$	$C = 45.39$

t	x ge- funden	x be- rechnet	Δx	y ge- funden	y be- rechnet	Δy	k
124	0.70	0.71	-0.01	2.02	2.30	-0.28	0.460
222	1.01	1.05	-0.04	2.94	3.21	-0.27	0.468
332	1.23	1.30	-0.07	3.79	3.94	-0.15	0.501
645	1.53	1.60	-0.07	4.75	4.80	-0.05	0.510
1413	1.61	1.73	-0.12	5.20	5.23	-0.03	0.534
Mittel							0.495

Berechnung von x und y .

Die Berechnung der Werte von x geschah in folgender Weise:

Löst man Gleichung (6) nach y auf und setzt in Gleichung (4) ein, so erhält man

$$dt = f(x) \cdot dx, \quad (7)$$

wobei

$$f(x) = \frac{1}{K[C10^{-kx} - (C - A + x)]}$$

und

$$k = \frac{K_3}{K \cdot 2 \cdot 3026} \text{ ist.}$$

Die Gleichung (7) ist nicht in geschlossener Form integrierbar und t muß näherungsweise berechnet werden. t kann als die von der Kurve $f(x)$, der Abszissenachse, einer fixen (hier Ordinatenachse) und einer laufenden Ordinate eingeschlossene Fläche angesehen werden. Diese kann dann nach der Simpson'schen Regel berechnet werden.

Es wurden so t -Werte für äquidistante x berechnet. Die Intervalle der x wurden nach Bedarf zu 0·4, 0·2 oder 0·1 gewählt. Die t -Werte der Versuche fielen nun zwischen je zwei derart errechnete t hinein. Für sie wurde dann das zugehörige x durch lineare Interpolation bestimmt, was wegen der Kleinheit der gewählten x -Intervalle zulässig ist.

Diese umständliche Methode läßt sich nicht selten sehr vereinfachen. Ist nämlich kx klein, so kann man die Exponentialgröße in eine Reihe entwickeln und mit der ersten Potenz von x abbrechen. Man erhält so:

$$C10^{-kx} - (C - A + x) = A - \left(\frac{K_3 C}{K} + 1 \right) x.$$

Das heißt: Der reziproke Wert von $f(x)$ ist eine lineare Funktion von x . In jenen Bereichen, innerhalb deren diese lineare Beziehung zutrifft, wurde daher gesetzt

$$f(x) = \frac{1}{K(a - bx)} \quad (8)$$

und die Koeffizienten a und b aus den berechneten Werten von $[C10^{-kx} - (C - A + x)]$ abgeleitet. Diese a und b sind begrifflicherweise von A , beziehungsweise $\left(\frac{K_3 C}{K} + 1 \right)$ ein wenig verschieden. Durch Einsetzung von (8) in (7) und Integration erhält man

$$bKt = \log \text{nat} \frac{a}{a - bx}, \quad (9)$$

welche Formel x aus t bequem zu berechnen gestattet.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß die Größe C , die in den Tabellen in Kubikzentimetern Silberlösung angegeben ist, für diese Rechnungen in derselben Einheit wie A und x , also am bequemsten in Kubikzentimeter Barytlauge ausgedrückt werden muß.

Aus den so erhaltenen x berechnet wurden mit Hilfe der Gleichung (6) die y berechnet erhalten, und zwar in Kubikzentimetern Silberlösung, wenn C in dieser Einheit gemessen ist.

Ergebnisse der Berechnung.

Die Brauchbarkeit der verwendeten Formeln ergibt sich am unmittelbarsten aus dem Vergleich der gefundenen und berechneten x und y . Die gefundenen x und y werden sowohl durch die Fehler der Anfangskonzentrationen als auch durch Fehler der Titrationsen zur Zeit t beeinflusst und können daher leicht um 0.2 cm^3 fehlerhaft sein. Die größte gefundene Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung (0.28) übersteigt allerdings diesen Betrag etwas. Aber die große Mehrzahl der Differenzen bleibt weit unter diesem Werte, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Versuche mit	Zahl der Beobachtungen	Δx			Δy		
		bis 0.1	0.1 bis 0.2	über 0.2	bis 0.1	0.1 bis 0.2	über 0.2
Chloriden	40	23	14	3	28	8	4
Bromiden	11	10	1	—	8	2	1
Jodiden	10	8	1	1	4	4	2

Die k zeigen bei den Jodidversuchen befriedigende, bei den Bromidversuchen ausreichende Konstanz. Dagegen scheint dies auf den ersten Blick bei den Chloridversuchen nicht der Fall zu sein. Dies kommt aber nur daher, daß die Konstanten insbesondere für kleine Werte von $\frac{y}{C}$, wie sie bei den Chloridversuchen ausschließlich auftreten, von den Fehlern der Halogenbestimmung in sehr hohem Maße beeinflusst werden. Selbst in den günstigsten Fällen, nämlich bei den letzten Beobachtungen der Versuchsreihen, wo $\frac{y}{C}$ den größten Wert hat, beeinflusst ein Fehler der Silbertitrierung um 0.2 cm^3 die Konstante bei den Chloridversuchen um 20 bis 60% ihres Wertes (je nach dem Werte von C und $\frac{y}{C}$); bei Beobachtungen mit weniger weit vorgeschrittenem Umsatz kann der Einfluß eines Titrationsfehlers von 0.2 ein Vielfaches des Wertes der Konstanten erreichen. Bei den Bromid- und Jodidversuchen liegen die Verhältnisse günstiger; bei den Jodidversuchen beeinflusst der

gleiche Titrationsfehler die Konstante nur um 4 bis 16%. Ein Fehler von gleicher Größe wird durch einen Fehler der Anfangskonzentration des Halogens eingeführt und dieser zweite Fehler kann sich in ungünstigen Fällen zu dem ersten addieren. Somit ist die scheinbare Inkonzanz der k bei den Chloridversuchen begreiflich. Insofern ganze Versuchsreihen (Tabelle IV und V) stark abweichende k -Werte geben, muß die Ursache in einem Fehler von C gesucht werden, während starke Schwankungen der k in derselben Versuchsreihe von Fehlern der einzelnen Titrierungen herrühren.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Wasserverseifung und die durch Halogenwasserstoffsäuren oder Halogensalze bewirkte Umsetzung der Sulfosäureester, welche in der Bildung von Alkylhalogen und Sulfosäure besteht, Nebenreaktionen sind. Die durch die Halogenverbindung erzeugte Nebenreaktion ist eine ausschließliche Wirkung des Halogenanions, was durch die Äquivalenz der Wirkung von Säure und Salz hervorgeht. Außerdem ergibt sich, daß für die Halogennebenreaktion die Wasserstoffionen ebenfalls wie für die Wasserverseifung ohne Einfluß sind.

Die von R. Wegscheider aufgestellten, diese Verhältnisse beschreibenden Gleichungen¹ haben sich innerhalb des Umfangs der Untersuchungen als völlig zureichend erwiesen, was durch die Konstanten und durch die zurückgerechneten Werte von x und y dargetan wird.

Ich fühle mich verpflichtet, am Schlusse dieser Arbeit Herrn Prof. Wegscheider für die mir zu teil gewordene Unterstützung wärmstens zu danken.

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