

Über die alkoholische Verseifung der Benzolsulfosäureester

von

Artur Praetorius.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

In zwei Abhandlungen,¹ betitelt: »Kinetik der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters« wurde der Verlauf der Verseifung dieses Esters in wässriger, saurer und alkalischer Lösung und in Gegenwart von Halogenionen eingehend untersucht und die Anwendbarkeit der von R. Wegscheider aufgestellten Formeln² dargetan.

In allen bisher untersuchten Fällen war das Wasser im Überschusse vorhanden und in der vorliegenden Arbeit wurde der Verseifungsverlauf in Gegenwart geringer Wassermengen untersucht, um insbesondere die Rolle des Wassers bei der reinen Alkaliverseifung festzustellen und damit eventuell die Entscheidung der von R. Wegscheider aufgestellten theoretischen Möglichkeiten herbeizuführen. Hiemit wäre dann auch die Art der Verseifung in wässriger, saurer oder alkalischer Lösung, wie folgt, bestimmt.

Nach R. Wegscheider³ kann das Wasser entweder ohne Einfluß auf die reine Alkaliverseifung sein oder es kann die reine Alkaliwirkung noch außerdem der Wasserkonzentration

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1 (1905) und 27, 465 (1906).

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

³ Zeitschr. für physik. Chemie, 41, 54 (1902).

proportional sein und die diesbezüglichen Wegscheider'schen Ansätze für die Wasser-Alkaliverseifung lauten:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_E \cdot C_{H_2O} + K_2 \cdot C_E \cdot C_{OH'} \quad 1)$$

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_E \cdot C_{H_2O} + K_2' C_{H_2O} \cdot C_E \cdot C_{OH'} \quad 2)$$

In diesen Differentialgleichungen bedeuten dx die in dem Zeiteilchen dt pro Volumeinheit umgesetzte Menge des Esters, K_1 die Konstante für die Wasserwirkung, K_2 und K_2' die bezüglichen Konstanten für die Alkaliwirkung in beiden Fällen, C_E , C_{H_2O} , $C_{OH'}$ die zu dem betrachteten Zeitpunkte gehörigen Konzentrationen des Esters, Wassers, beziehungsweise der Hydroxylionen.

Mit Hilfe des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichtes des Wassers

$$C_{H_2O} = K C_{H'} \cdot C_{OH'} \quad 3)$$

kann die Differentialgleichung 1) umgeformt werden in

$$\frac{dx}{dt} = C_{OH'} \cdot C_E (K_1 K C_{H'} + K_2) \quad 4)$$

und die Gleichung 2) durch Herausheben von C_E und C_{H_2O} in

$$\frac{dx}{dt} = C_{H_2O} \cdot C_E (K_1 + K_2' C_{OH'}), \quad 5)$$

wobei in 4) die Konstanten K_1 und K zu einer neuen Konstanten vereint werden können. Die Verseifung des Esters in wässriger saurer oder alkalischer Lösung ist nach 4) bloß eine Wirkung der Hydroxylionen, die durch die Wasserstoffionen positiv katalysiert wird, nach 5) aber bloß eine Wirkung des Wassers, die durch die Hydroxylionen positiv katalysiert wird, wie bereits R. Wegscheider gefolgert hat.

Zur Durchführung der Untersuchung kam es zunächst darauf an, ein Medium zu finden, in welchem die Ester-, Alkali- und Wasserkonzentrationen den Versuchszwecken entsprechend variierbar waren.

Zuerst wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet, welches sich aber in mehrfacher Beziehung für diese Zwecke als ungeeignet erwies, wie im experimentellen Teile hierüber noch kurz berichtet werden wird.

Da kein anderes passendes Lösungsmittel gefunden werden konnte, mußte Äthylalkohol genommen werden, der sich als Medium wohl eignet, aber jedoch selbst mit dem Ester nach der Gleichung



reagiert.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion haben bereits Kastle und Murill¹ und Sagrebin² gemessen. Da für den vorliegenden Zweck eine andere Reaktionstemperatur eingehalten wurde, konnten obige Arbeiten nicht verwendet werden und es mußten eigene Versuche angestellt werden.

Um im folgenden Weitläufigkeiten durch Wiederholungen zu vermeiden, sei die Bedeutung folgender Größen vorweggenommen.

dx bezeichnet die in dem Zeiteilchen dt pro Volumeinheit umgesetzte Estermenge, C_E die Konzentration des Esters im betrachteten Zeitpunkte t , C_A analog die des Alkohols, C_w die des Wassers und $C_{OH'}$ die des Alkalis.

Mit Rücksicht auf die früheren Arbeiten bezeichnet K_1 die Konstante der reinen Wasserverseifung, K_2 die Konstante der alkalischen Verseifung, K_4 die der Alkoholverseifung.

Für die Verseifung des Esters in reinem Alkohol gilt dann die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_4 \cdot C_A \cdot C_E \quad (6)$$

und für Wasser-Alkoholgemische gilt

$$\frac{dx}{dt} = (K_4 C_A + K_1 C_w) C_E \quad (7)$$

¹ Am. chem. journ., 17, 290 (1895).

² Chem. Zentralbl., 1899, I, 1059.

Sind nun die Konzentrationen des Alkohols und des Wassers gegenüber der Esterkonzentration sehr groß, so bleiben innerhalb jeder Versuchsreihe die Größen C_A und C_w konstant und die Gleichungen 6) und 7) gehen in die Differentialgleichung der monomolekularen Reaktion über, deren Konstante $K_4 C_A$, beziehungsweise $K_4 C_A + K_1 C_w$ ist, welche direkt aus dem Experiment bestimmt werden.

Da aber C_A und C_w stets bekannt sind, kann K_4 und damit auch K_1 berechnet werden.

Die Versuche wurden mit dem Methyl- und Äthylester der Benzolsulfosäure sowohl im reinen Methyl- und Äthylalkohol als auch in Wassergemischen dieser Alkohole mit einem um 4 und 8% schwankenden Wassergehalt ausgeführt, wobei Wasser und Alkohol im Überschusse waren.

Die Reaktionstemperatur betrug 50° C.

Der Zahlenwert von K_4 hängt sowohl von der Einheit der Zeit als auch von der Einheit der Alkoholkonzentration ab, wie Gleichung 6) ohne weiteres zeigt.

Für vorliegende Zwecke wurde als Einheit der Alkoholkonzentration diejenige des absoluten Alkohols bei 50° C. genommen.

Der Zahlenwert von K_1 hängt von der Einheit der Zeit und der Wasserkonzentration ab.

Die Wasserkonzentration wurde im theoretischen Teile in Molen H_2O pro Liter gerechnet.

Als Einheit der Zeit wurde die Minute genommen.

Mit Bezug auf obige Einheiten und experimentelle Umstände ergeben sich folgende Werte von K_4 und K_1 :

A. Absolute Alkohole.

Mittelwerte von K_4 .

Methylester in Methylalkohol	...	$9 \cdot 84 \cdot 10^{-4}$	(1 Versuchsreihe mit 4 Konstanten)				
»	»	Äthylalkohol	...	$6 \cdot 22 \cdot 10^{-4}$	(1	»	» 5 »)
Äthylester	»	Methylalkohol	...	$4 \cdot 80 \cdot 10^{-4}$	(1	»	» 5 »)
	»	Äthylalkohol	...	$2 \cdot 52 \cdot 10^{-4}$	(1	»	» 5 »)

B. Wässerige Alkohole.

Mittelwerte von K_1 aus je 1 Versuchsreihe mit je 5 Konstanten.

	Zirka 4% H ₂ O	Zirka 8% H ₂ O
Methylester in Methylalkohol . . .	1·632·10 ⁻⁴	1·643·10 ⁻⁴
» » Äthylalkohol . . .	1·445·10 ⁻⁴	1·572·10 ⁻⁴
Äthylester » Methylalkohol . . .	0·791·10 ⁻⁴	0·791·10 ⁻⁴
» » Äthylalkohol . . .	0·628·10 ⁻⁴	0·609·10 ⁻⁴

Die Werte K_1 zeigen, daß die Wirkung des Wassers dem Massenwirkungsgesetz entspricht.

C. Übersichtstabelle.

K_1 = Mittelwert aus Tabelle B für zirka 4% und zirka 8% Wassergehalt.

Medium . . .	Methyl- alkohol	Methyl- alkohol—Wasser		Äthyl- alkohol	Äthyl- alkohol—Wasser	
		K_1	$K_2 : K_1$		K_1	$K_2 : K_1$
Konstanten	K_4	K_1	$K_2 : K_1$	K_4	K_1	$K_2 : K_1$
Methylester	9·84·10 ⁻⁴	1·638·10 ⁻⁴	6·00	6·22·10 ⁻⁴	1·509·10 ⁻⁴	4·12
Äthylester	4·80·10 ⁻⁴	0·791·10 ⁻⁴	6·07	2·52·10 ⁻⁴	0·619·10 ⁻⁴	4·07
Konstanten- verhältnis	2·05	2·07	—	2·47	2·44	—

Methylester:

$$\frac{K_4 \text{ Methylalkohol}}{K_4 \text{ Äthylalkohol}} = 1·52, \quad \frac{K_1 \text{ Methylalkohol}}{K_1 \text{ Äthylalkohol}} = 1·09.$$

Äthylester:

$$\frac{K_4 \text{ Methylalkohol}}{K_4 \text{ Äthylalkohol}} = 2·50, \quad \frac{K_1 \text{ Methylalkohol}}{K_1 \text{ Äthylalkohol}} = 1·28.$$

Die Übersichtstabelle zeigt, daß der Äthylester der Benzolsulfosäure sowohl mit den Alkoholen als auch mit dem Wasser eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit entwickelt als der Methylester und daß die analogen Reaktionen im Äthylalkohol langsamer ablaufen.

Ferner ist als bemerkenswert hervorzuheben, daß in einem und demselben Alkohol ein bestimmtes, von dem Ester unabhängiges Verhältnis zwischen der Wirkung des Alkohols und des Wassers besteht.

Da nun nach Tabelle *B* für die beiden verschiedenen Wasserkonzentrationen wenig abweichende Werte von K_1 erhalten wurden, war Aussicht vorhanden, die Rolle des Wassers bei der Alkaliverseifung festzustellen.

Für diese Zwecke liegen die Verhältnisse beim Äthylalkohol günstiger und die alkalischen Verseifungen wurden daher am Äthylester in Äthylalkohol studiert.

Wenn zur Wasser-Alkoholverseifung noch die Verseifung durch Alkali tritt, so geht unter Annahme einer gleichmäßigen Wirkung des Alkalihydroxyds und -äthylats der Ansatz 7) über in

$$\frac{dx}{dt} = (K_4 C_a + K_1 C_w + K_2 C_{OH}) C_E, \quad 8)$$

wenn das Wasser ohne Einfluß auf die Alkaliwirkung ist. Ist aber die Alkaliwirkung noch außerdem der Wasserkonzentration proportional, so ist analog wie bei Gleichung 1) K_2 in Gleichung 8) und auch in den folgenden Gleichungen durch $K'_2 C_w$ zu ersetzen.

Sind die Konzentrationen C_a und C_w gegenüber C_E groß, wie es bei den folgenden Versuchen auch der Fall war, so ist innerhalb jeder Versuchsreihe $K_4 C_a + K_1 C_w$ konstant. Ist ferner zur Zeit $t = 0$ die Esterkonzentration gleich A , die Alkali-konzentration gleich B und zur Zeit t die Menge des verseiften Esters gleich x , so erhält man aus Gleichung 8)

$$\frac{dx}{dt} = [(K_4 C_a + K_1 C_w + K_2 (B - x)) (A - x)]. \quad 9)$$

Das Integral der Gleichung 9) lautet:

$$\begin{aligned} K_4 C_a + K_1 C_w + K_2 (B - A) &= \\ &= \frac{1}{t} \log \text{nat} \frac{[K_4 C_a + K_1 C_w + K_2 (B - x)] A}{[K_4 C_a + K_1 C_w + K_2 B] (A - x)} \end{aligned} \quad 10)$$

Die Gleichung 10) hat dieselbe Form wie das Integral für die alkalische Wasserverseifung des Methylresters der Benzolsulfosäure.¹ Für das Gültigkeitsbereich und für die Auflösung der transzendenten Gleichung 10) gilt das dort Erwähnte.

Aus K_2 erhält man durch Division mit C_w den Wert K'_2 .

Es wurden zehn Versuche bei einer Temperatur von 50° C. gemacht, in denen die Alkohol-, Wasser-, Ester- und Alkali-konzentrationen variierten und erstere beide die Esterkonzentration beträchtlich übertrafen, wie es für die Anwendbarkeit der Gleichung 9) erforderlich ist.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Unter K_2 sind die arithmetischen Mittel aus den Alkali-konstanten (4—7) jeder Versuchsreihe für Minuten als Zeiteinheit und Molen pro Liter als Konzentrationseinheit angegeben, welchen Einheiten der Zahlenwert von K_2 direkt proportional ist. Unter K'_2 ist der durch Division von K_2 mit C_w in obigen Einheiten erhaltene Wert angegeben.

Ferner sind noch mit Rücksicht auf die weiteren Schlüsse die Anfangskonzentration des Esters A und des Alkalis B in Molen pro Liter angegeben.²

Tabelle D.

Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
C_w	0	1·036	1·790	1·844	1·928	2·072	3·351	3·516	3·629	5·028
$K_2 \cdot 10$.	3·32	4·53	4·24	3·47	2·77	2·97	2·37	3·49	2·72	2·13
$K'_2 \cdot 10$.	—	4·37	2·37	1·88	1·44	1·43	0·707	0·994	0·751	0·423
$A \cdot 10^2$.	3·561	2·925	1·479	2·346	2·018	2·649	2·856	1·330	2·060	2·809
$B \cdot 10^2$.	6·847	3·150	1·556	3·158	6·404	6·270	9·810	1·322	5·995	9·702

Die Tabelle zeigt, daß mit zunehmender Wasserkonzentration im allgemeinen ein Sinken der Konstanten K_2 und K'_2 ,

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 7 (1905).

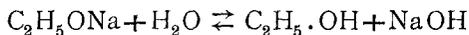
² Die wenig sich ändernden Alkoholkonzentrationen wurden nicht in die Tabelle aufgenommen.

insbesondere bei letzterer, eintritt. Allein ein einfacher Zusammenhang des Sinkens der Konstanten mit der Wasserkonzentration ist durchaus nicht ersichtlich.

Zieht man aber die Alkalianfangskonzentration B mit in Betracht, so kann man wahrnehmen, daß bei dem allgemeinen Sinken der Konstanten mit der Zunahme der Wasserkonzentration immer ein Ansteigen des Zahlenwertes dort eintritt, wo die Alkalikonzentration kleiner ist.

Bevor die dieser Arbeit zu Grunde liegende Frage des Wassereinflusses entschieden werden konnte, mußte der Einfluß der Alkalikonzentration klargestellt werden.

Die allgemeine Abnahme der Konstanten mit Zunahme der Wasserkonzentration kann auf eine Mediumsänderung durch Wasser oder auf ein Gleichgewicht zwischen Natriumäthylat und Natriumhydroxyd im Sinne der Gleichung



zurückgeführt werden, wobei das Äthylat mit dem Ester rascher reagieren müßte.

Die auf diesen Ursachen beruhenden Schwankungen müssen aber dort in den Hintergrund treten, wo die Wasser-Alkoholgemische nahezu gleiche Zusammensetzung haben, was in der Tabelle D bei den Versuchsreihen 15, 16, 17, 18 und 19, 20, 21 der Fall ist. Die hier stattfindenden Schwankungen sind auf Rechnung einer anderen Ursache zu setzen.

Diese zweite Ursache ist, wie Tabelle D sehr deutlich erkennen läßt, in den Dissoziationsverhältnissen des Alkalis in der wässerig-alkoholischen Lösung zu suchen. Zugleich sieht man, daß der Einfluß der Dissoziation ein sehr beträchtlicher ist und die anderen Ursachen der Konstantenschwankung überwiegt.

Da die alkalische Verseifung eine Wirkung des Hydroxylions, beziehungsweise Äthoxyllions ist, so ist nicht das gesamte Alkali, sondern nur der zerfallene Anteil in die Differentialgleichungen einzuführen.

Da die Gesamtalkalikonzentration aber jeweilig $B-x$ ist, so ist der zerfallene Anteil $\alpha(B-x)$, wenn α den Dissoziationsgrad des Alkalis im Wasser-Alkoholgemisch bezeichnet.

Die Gleichung 9) geht daher über in

$$\frac{dx}{dt} = [K_4 C_a + K_1 C_w + K_2^0 \alpha (B - x)](A - x), \quad 11)$$

wobei K_2^0 die eigentliche Konstante der Alkaliverseifung bedeutet. Hierbei ist wieder angenommen, daß Äthoxyl- und Hydroxylionen gleich stark verseifen.

Da die Geschwindigkeit der Verseifung als eine experimentelle Größe von der Art ihrer Darstellung unabhängig ist, so erhält man aus den Gleichungen 9) und 11)

$$K_2 = K_2^0 \alpha. \quad 12)$$

K_2 erscheint als eine Funktion des Dissoziationsgrades, der wieder eine Funktion von x ist, und die Gleichung 10) ist nicht anwendbar.¹

Setzt man aber den Dissoziationsgrad α innerhalb einer Versuchsreihe als konstant voraus, dann ist Integral 10) wieder anwendbar, und aus Gleichung 10) und 12) erhält man K_2^0 .

Diese Voraussetzung trifft nahezu ein, wie im folgenden ausgeführt wird.

Die Annahme eines während der Verseifung konstant bleibenden oder wenigstens sich nur schwach ändernden Dissoziationsgrades ist zulässig, weil einerseits in den allermeisten Fällen die Alkalikonzentration die des Esters mehr oder weniger stark übertrifft und weil andererseits die Titrationsen nie bis zum völligen Verbrauche des Esters fortgesetzt wurden. Auf diese Weise treten keine exzessiven Schwankungen in der Konzentration des Alkalis auf und damit sind auch solche des Dissoziationsgrades hintangehalten.

Ferner wirkt das im Laufe der Verseifung entstehende benzolsulfosaure Natrium der Vergrößerung des Dissoziationsgrades mit fortschreitendem Alkaliverbrauch, welcher ja einer fortschreitenden Verdünnung äquivalent ist, entgegen, da ja dieses Salz ein starker Elektrolyt ist und mit dem Alkali das Natriumion gemeinsam besitzt und daher nach den Regeln der

¹ Die Darstellung des Dissoziationsgrades α als Funktion von x mit Hilfe des Dissoziationsgleichgewichtes und der Dissoziationsbeeinflussung ist selber eine komplizierte Funktion von B , x und den Dissoziationskonstanten des Alkalis und des benzolsulfosauren Natriums.

Dissoziationsbeeinflussung gleichioniger Elektrolyte die Dissoziation des Alkalis zurückdrängt.

Den noch möglichen kleinen Schwankungen des Dissoziationsgrades innerhalb einer Versuchsreihe kann noch durch Einführung des mittleren Dissoziationsgrades für jede Versuchsreihe Rechnung getragen werden.

Daß die zweite ausschlaggebendere Ursache der Konstantenschwankungen in den Dissoziationsverhältnissen zu suchen ist, zeigt auch die Tabelle *D* an, indem einem größeren Werte von *B* ein kleinerer Dissoziationsgrad α und somit ein kleinerer Wert von K_2 entspricht und umgekehrt.

Aus dem Gesagten folgt, daß die mit Hilfe des zu ermittelnden mittleren Dissoziationsgrades und der Gleichung 12) aus K_2 berechneten Werte von K_2^0 eine ganz wesentlich bessere Übereinstimmung zeigen müssen als die Werte von K_2 .

Über den Dissoziationsgrad von Alkali in wässerig-alkoholischen Lösungen¹ bei einer Temperatur von 50° C. ist in der Literatur nichts bekannt und so mußte derselbe experimentell bestimmt werden.

Was die Messung des Dissoziationsgrades mit Hilfe der Leitfähigkeit anbelangt, so wurde von einer weitgehenden Genauigkeit aus mehrfachen Gründen abgesehen.

Zunächst kommen die Dissoziationsgrade mit den Konstanten K_2 in Verbindung, die als Konstanten der alkalischen Verseifung leicht Fehler von mehreren Prozenten aufweisen können.

Weiters sind die Alkoholatlösungen, namentlich in Gegenwart von Luft, nicht unverändert haltbar.² Ferner absorbieren die alkalischen Lösungen das in der Luft enthaltene Kohlendioxyd und bei 50° verdampft der Alkohol schon sehr merklich, so daß für sehr genaue Messungen eine umständliche Apparatur erforderlich gewesen wäre.

¹ G. Carrara hat die Leitfähigkeit des Natriummethylates in absolutem Methylalkohol untersucht. Jahresber. 1896, I, 125, beziehungsweise Gazz. chim. ital., 26 (1896). Ferner hat S. Tijmstra Bz. die Leitfähigkeit von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Alkoholgemischen bei 18° untersucht. Zeitschr. für physik. Chemie, 49, 345 (1904).

² Ber., 26, 268 (1893); Recueil, XVIII, p. 14 (1899).

Die Messung wurde mit der üblichen Apparatur mit Telephon und Widerstandsgefäß mit verjüngtem Ende vorgenommen.

Um bei den größeren Verdünnungen noch brauchbare Minima zu bekommen, wurde das gesamte System geerdet und ein Kondensator mit variabler Kapazität dem Rheostaten parallel geschaltet.

Die Verdünnungen wurden im Widerstandsgefäße selbst vorgenommen und mit den Elektroden gerührt.

Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde für eine Temperatur von 25° C. bestimmt, da die spezifische Leitfähigkeit von Chlorkaliumlösungen bloß bis zu 30° C. bekannt ist.¹ Ferner wurde die spezifische Leitfähigkeit der $\frac{1}{10}$ normalen Chlorkaliumlösung für 50° C. mit Hilfe der Angaben von Tabellen² graphisch extrapoliert und die Kapazität des Gefäßes mit einer für diese Temperatur $\frac{1}{10}$ normalen Chlorkaliumlösung bestimmt.

Beide Kapazitäten stimmten genügend überein, wie zu erwarten war.

Die Messungen und Verdünnungen wurden mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit der Lösungen, auf den verdampfenden Alkohol und insbesondere wegen der in kurzer Zeit eintretenden beträchtlichen Abnahme der Leitfähigkeit einer und derselben verdünnten Lösung mit möglichster Raschheit vollzogen.

Mit einer Füllung des Widerstandsgefäßes wurden höchstens drei Verdünnungen vorgenommen und diese waren so gewählt, daß die Meßpunkte das Gebiet der den Verseifungen entsprechenden Verdünnungen mit einschlossen.

Es wurden die Leitfähigkeiten in absolutem, über Natrium unter Anwendung eines Dampfwäschers destillierten Alkohol, in einem Alkohol, dessen Wasserkonzentration 1·920 und in einem anderen, dessen Wasserkonzentration 3·550 Mol pro Liter betrug, gemessen.

¹ Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte (1898), p. 204.

² Ebenda.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt und es bedeuten $\varphi \cdot 10^{-3}$ die Verdünnung in l , x die spezifische Leitfähigkeit der betreffenden Alkalilösung in reziproken Ohm pro Zentimeterwürfel, $\mu = x\varphi$ die molekulare Leitfähigkeit für die Verdünnung φ , $\alpha = \mu/\mu_\infty$ den zugeordneten Dissoziationsgrad.

Eine Ostwald'sche Verdünnungskonstante konnte bei den angewendeten Konzentrationen nicht erhalten werden. Sie sinkt mit steigender Verdünnung, wie es auch z. B. die Messungen von P. Walden¹ an Salzen in Alkoholen zeigen.

Tabelle E.

Leitfähigkeiten und Dissoziationsgrade.

I. $C_w = 0$.

$\varphi \cdot 10^{-3}$	9·48*	18·96	37·92	75·84	1422*	—	—	—	∞
$x \cdot 10^4$	20·01	12·05	7·030	3·88	0·339	—	—	—	—
μ	18·97	22·85	26·66	29·43	48·15	—	—	—	50
α	0·38	0·46	0·53	0·69	0·96	—	—	—	1

II. $C_w = 1\cdot920$.

$\varphi \cdot 10^{-3}$	9·02*	18·04	36·08	72·16	134·5*	269·0	370·0*	—	∞
$x \cdot 10^4$	27·07	16·12	9·20	4·89	3·30	1·78	1·33	—	—
μ	24·40	29·08	33·20	35·30	44·40	47·89	49·00	—	55
x	0·44	0·53	0·60	0·64	0·81	0·87	0·89	—	1

III. $C_w = 3\cdot550$.

$\varphi \cdot 10^{-3}$	9·11*	18·21	36·42	72·84	190·6*	381·2	762·4	1525	∞
$x \cdot 10^4$	31·25	18·40	10·58	5·89	2·69	1·400	0·719	0·407	—
μ	28·45	33·49	38·52	42·87	51·20	53·22	54·80	62·05	60
α	0·47	0·56	0·64	0·71	0·85	0·87	0·91	1·03	1

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 54, 136—137 (1906).

² Die unverdünnten Lösungen sind mit * bezeichnet.

Die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde durch graphische Extrapolation in der Weise ermittelt, daß der wahrscheinlichste Verlauf der Kurve der molekularen Leitfähigkeit nach den Meßpunkten gezeichnet und die Ordinate für unendliche Verdünnung geschätzt wurde, was bei dem guten asymptotischen Verlaufe der Kurve ohne Schwierigkeit geschehen konnte. Als Abszissen dienten natürlich die Verdünnungen. Aus einer graphischen Darstellung würde man ersehen, daß die Punkte am Ende einer Verdünnungsreihe aus dem Kurvenzuge herausfallen, wie es namentlich mit Rücksicht auf die Absorption von Kohlendioxyd und auf die Verdünnung zu erwarten ist. Die ersten Punkte der nächsten Verdünnungsreihe fallen ordnungsgemäß wieder in die Kurve.

Als Direktionskurve wurde die der Versuchsreihe III in Tabelle E entsprechende Kurve genommen, weil sie die relativ größten Leitfähigkeiten enthält und daher am genauesten ist.

Für die den Versuchsreihen I und II entsprechenden Kurven wurden so viele Punkte ermittelt, daß über ihren weiteren Verlauf kein Zweifel herrschen konnte.

Wiewohl Lobry de Bruyn und Alph. Steger¹ durch ihre Studien an der Zersetzung des *o*-Dinitrobenzols durch Natriummethylat und -äthylat in wässrigen Methyl- und Äthylalkohol gezeigt haben, daß in diesen Gemischen das Alkali teils als Alkoholat, teils als Hydroxyd vorhanden ist, ist die Messung des Dissoziationsgrades α durch die Leitfähigkeit dennoch einwandfrei, wie folgt:

Das Verhältnis zwischen Äthoxyl- und Hydroxylionen ist in ein und demselben Wasser-Alkoholgemisch konstant.

Bezeichnet man mit β jenen Bruchteil des dissoziierten Alkalis, der als dissoziiertes Alkoholat vorhanden ist, so ist der Bruchteil $(1-\beta)$ des dissoziierten Alkalis als Hydroxyd vorhanden.

Bezeichnet man die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriumions mit $l_{Na'}$, die des Äthoxylions mit $l_{Ae'}$ und die des Hydroxylions mit $l_{OH'}$, so ist die Leitfähigkeit eines Mols Alkali

$$\lambda = \alpha[\beta(l_{Na'} + l_{Ae'}) + (1-\beta)(l_{Na'} + l_{OH'})]$$

¹ Recueil, XVIII, 41 (1899).

und dessen Endleitfähigkeit im selben Wasser-Alkoholgemisch

$$\lambda_{\infty} = [\beta(l_{Na^+} + l_{Ac^-}) + (1 - \beta)(l_{Na^+} + l_{OH^-})],$$

woraus sich $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$ ergibt.

Die Dissoziationsgrade wurden in gleicher Weise wie die molekularen Leitfähigkeiten als Ordinaten und die Verdünnungen als Abszissen dargestellt. Die Kurven zeigen, daß bei sonst gleichen Umständen der Dissoziationsgrad mit dem Wassergehalte steigt.

Mit Hilfe dieser Kurven wurde in folgender Weise der mittlere Dissoziationsgrad bestimmt. Es wurde das arithmetische Mittel aller α einer Versuchsreihe gebildet und dieses von der Anfangskonzentration des Äthylats subtrahiert. Dieser mittleren Äthylatkonzentration entspricht der gesuchte mittlere Dissoziationsgrad, welcher gemäß der zu dieser gehörigen Verdünnung aus der Dissoziationskurve entnommen wurde.

In der nun folgenden Tabelle bedeuten C_a die Alkohol-, C_w die Wasserkonzentration, α_m den mittleren Dissoziationsgrad der Versuchsreihe, K_2 und K_2' die Konstanten der alkalischen Verseifung ohne Berücksichtigung der Dissoziation, K_2^0 und $K_2'^0$ die analogen Konstanten mit Berücksichtigung der Dissoziation nach Gleichung 12). Die Einheit der Alkoholkonzentration ist diejenige des reinen Alkohols bei 50° C. Die Wasserkonzentration und die Konstanten beziehen sich auf Mole pro Liter.

Tabelle F.

Versuchsreihe	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
C_a ¹	1·000	0·975	0·975	0·962	0·962	0·964	0·934	0·945	0·941	0·912
C_w	0	1·036	1·790	1·844	1·928	2·072	3·351	3·516	3·629	5·028
α_m	0·48	0·63	0·78	0·66	0·53	0·58	0·52	0·88	0·60	0·52
$K_2 \cdot 10$	3·32	4·53	4·24	3·47	2·77	2·97	2·37	3·49	2·72	2·13
$K_2^0 \cdot 10$	—	4·37	2·37	1·88	1·44	1·43	0·707	0·994	0·751	0·423
$K_2' \cdot 10$	6·92	7·19	5·44	5·26	5·23	5·12	4·56	3·97	4·54	4·10
$K_2'^0 \cdot 10$	—	6·93	3·50	2·85	2·72	2·47	1·36	1·13	1·25	0·814

¹ Daß zu gleichen Alkoholkonzentrationen verschiedene Wasserkonzentrationen kommen, rührt, von den Versuchsfehlern abgesehen, von dem zugesetzten Ester her.

Die Zahlen der Tabelle *F* zeigen ein mit der Zunahme des Wassergehaltes parallel gehendes Sinken der Konstanten der alkalischen Verseifung an, welches bei den Konstanten K_3^0 noch beträchtlicher ist.

Es ergibt sich also die bemerkenswerte Tatsache, daß innerhalb der untersuchten Wasser-Alkoholgemische und innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Versuche das Wasser die reine Alkoholverseifung und seine eigene Verseifung nicht beeinflusst, hingegen die Wirkung des Alkalis verzögert. (Nur bei sehr kleinem Wassergehalte scheint das Wasser die Alkaliwirkung zu beschleunigen.)

Während also das Wasser für die Alkohol- und Wasserverseifung keine Änderung des Mediums bezüglich der untersuchten Gemische hervorbringt, ist dies jedoch für die Alkali-verseifung der Fall. Infolgedessen kann nicht entschieden werden, ob das Wasser die Alkaliwirkung nach Gleichung 2) beschleunigt oder nicht, da prinzipiell zugegeben werden muß, daß Verzögerung der Alkaliverseifung durch Mediumsänderung und Beschleunigung nebeneinander bestehen können. Im vorliegenden Falle würde natürlich die Verzögerung überwiegen.

Für den Einfluß des Mediums läßt sich auf Grund folgender Annahmen eine die Verhältnisse gut darstellende Interpolationsformel aufstellen.

Je nach der Art des Lösungsmittels werden sich der Ester und das Alkali in einem für die Reaktion mehr oder weniger günstigen Zustande befinden, was in der Geschwindigkeitskonstanten zum Ausdrucke kommt. Diese kann man sich daher in zwei Faktoren zerlegt denken, welche die Reaktionsfähigkeit des Esters und des Alkalis darstellen. Die Geschwindigkeitskonstante muß als Produkt der Reaktionsfähigkeiten erscheinen, da die Reaktion schon ausbleibt, wenn ein Medium bloß einen Reaktionsbestandteil in einem ungeeigneten Zustand enthält, während der andere Bestandteil in einem für die Reaktion geeigneten Zustand wie in einem anderen Medium vorhanden sein kann.

Hat man ein Gemisch von zwei Medien, so wird sich die Reaktionsfähigkeit jedes Reaktionsbestandteiles nach den

Regeln der Mischungsrechnung wenigstens annähernd darstellen lassen.

Bezeichnet e_a die Reaktionsfähigkeit des Esters in Alkohol, e_w die in Wasser, a_a die des Alkalis in Alkohol und a_w die in Wasser, so wird zunächst die Geschwindigkeitskonstante der Alkali Verseifung in Alkohol $K_{2a} = e_a \cdot a_a$ und in Wasser $K_{2w} = e_w \cdot a_w$ sein.

Kommen in einem Gemisch pro Volumseinheit n_a Moleküle Alkohol auf n_w Moleküle Wasser, so ist nach der Mischungsrechnung

$$K_2^0 = \left(e_a \frac{n_a}{n_a + n_w} + e_w \frac{n_w}{n_a + n_w} \right) \left(a_a \frac{n_a}{n_a + n_w} + a_w \frac{n_w}{n_a + n_w} \right).$$

Hiebei stellen die Klammern die Reaktionsfähigkeiten des Esters und Alkohols im Gemisch dar. Beim Verschwinden von n_a , beziehungsweise n_w erhält man natürlich aus obiger Formel K_{2a} , beziehungsweise K_{2w} .

n_a und n_w können direkt durch c_a und c_w ersetzt werden.

Durch Umformung obiger Gleichung erhält man

$$K_2^0 = \frac{a + bx + cx^2}{(x + 1)^2},$$

worin $x = c_w/c_a$, $a = e_a \cdot a_a$, $b = e_w \cdot a_a + e_a \cdot a_w$ und $c = e_w \cdot a_w$ ist.

Bestimmt man passende Werte von a , b und c für obige Form, so ergeben die berechneten und gefundenen Werte eine genügend gute Übereinstimmung wie folgt:

Tabelle G.

$$a = 6 \cdot 60, \quad b = 18 \cdot 5, \quad c = 1 \cdot 20$$

$c_w/c_a \dots\dots$	0	1·062	1·836	1·917	2·003	2·150	3·588	3·720	3·855	5·512
$K_2^0 \cdot 10$ gef. ...	6·92	7·19	5·44	5·26	5·23	5·12	4·56	3·97	4·54	4·10
$K_2^0 \cdot 10$ ber ...	6·60	6·49	5·55	5·46	5·39	5·23	4·20	4·13	4·06	3·42

Ob diese Formel bloß für die vorliegenden Verhältnisse gilt oder ob sie prinzipiell die Änderung des Mediums bei Gemischen darstellt, kann mit dem vorliegenden geringen und überdies komplizierten Material nicht erhärtet werden.

Für reines Wasser ergibt sich nach der Extrapolationsformel $10 \cdot K_2^0 = 1.20$, während der Wert 0.903^1 gefunden wurde, wonach es scheint, daß die Formel für die ganze Mischreihe gilt.

Zu bemerken ist fernerhin noch, daß sich die Abnahme der Konstanten K_2^0 mit der Zunahme des Wassergehaltes nicht durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Wasser, Äthylat, Alkohol und Hydroxyd darstellen lassen, indem die mit Hilfe obiger Zahlen berechnete Gleichgewichtskonstante meist negativ ausfällt.

Experimenteller Teil.

A. Die Apparatur.

Das Nähere über die verwendete Apparatur ist in einer früheren Abhandlung² ausführlich angegeben.

Als Verseifungsgefäße dienten 200 cm^3 -Meßkolben aus Jenaerglas mit Kubikzentimeterteilung im Halse und eingeschliffenem Stöpsel.

Zur genaueren Bürettenablesung wurden Göckel'sche Blenden verwendet.

Bezüglich der Reaktionstemperatur von 50° C . ist zu bemerken, daß auch hier das Zehntelgradthermometer keine sichtbaren Schwankungen in der Thermostatentemperatur zeigte. Auch bei dieser Temperatur erwiesen sich die eingeschliffenen Stöpsel für die alkoholischen Lösungen als vollkommen genügend dicht.

B. Darstellung der Ester.

Bezüglich des Methylesters der Benzolsulfosäure ist die Darstellungsmethode ausführlich in einer früheren Mitteilung³ angegeben.

¹ Versuchsreihe Nr. 24 im experimentellen Teile.

² Monatshefte für Chemie, 26, 9 (1905).

³ Monatshefte für Chemie, 26, 8 (1905).

Für die Darstellung des Äthylesters wurde aus Alkohol umkrystallisiertes, bei 135° getrocknetes benzolsulfosaures Natrium und die äquivalente Menge Diäthylsulfat verwendet, welche durch 4 Stunden bei 150° aufeinander wirkten. Die Abscheidung des Äthylesters ist die gleiche wie beim Methyl-ester.

Bei der zweiten Fraktionierung ging der Ester bei 147° C. (unkorr.) und 9 *mm* Druck über.

Die Ausbeute war ebensogut wie beim Methyl-ester.

C. Das Medium der Reaktion.

Es war nicht leicht, ein Medium zu finden, in welchem sich Wasser, Ester und Alkali in Mengen nebeneinander lösen, wie es für die Versuchszwecke notwendig war. Das zuerst verwendete Aceton erfüllt wohl die Bedingungen bei Wasser und Ester, jedoch ist die Löslichkeit der fixen Alkalien in Wasser-Acetongemischen eine sehr geringe. Bei erhöhtem Alkalizusatz scheidet sich eine wässerig-alkalische Schichte ab. Versuche mit Tetraäthylammoniumhydroxyd ergab wohl eine etwas größere Alkalilöslichkeit, doch traten dieselben Übelstände ein. Zu diesen Mißlichkeiten kam noch hinzu, daß der Wassergehalt der verwendeten Alkalien nicht leicht bestimmbar ist und daß bei höheren Alkalikonzentrationen, also insbesondere bei Anwendung der Ammoniumbase, das Aceton sehr merklich kondensierte, wie eine eingehendere Untersuchung zeigte.

Bei Anwendung von wasserfreiem Aceton und wasserfreier Ammoniumbase, wobei eine ziemlich erhöhte Löslichkeit letzterer erzielt wurde, bräunte sich alsbald die Lösung, nach längerem Stehen trat Schichtenbildung durch das entstandene Kondensationswasser ein. Ferner geht der Alkalititer zurück.

Die Untersuchung der erhaltenen öligen Kondensationsprodukte ergab, daß durch das Tetraäthylammoniumhydroxyd im wesentlichen die Produkte der alkalischen Kondensation, namentlich Isophoron (Δ^1 -Trimethyl-1, 3, 3-Cyklohexanon-5 nach Kerp und Müller¹) und die sogenannten Xylitöle ent-

¹ W. Kerp und F. Müller, Ann., 299, 193 (1897).

stehen, wie Kerp,¹ Kerp und Müller,² Bredt und Rübel³ und andere Forscher gezeigt haben.

Statt des ungeeigneten Acetons wurden Methyl- und Äthylalkohol in Anwendung gebracht, welche wohl die für die vorliegenden Zwecke an das Medium zu stellenden Anforderungen erfüllen, jedoch selbst mitreagieren, wie schon erwähnt wurde.

Die Alkohole wurden mit gebranntem Kalk getrocknet und unter Anwendung eines Glasperlendeplegmators nochmals destilliert. Die Trockenheit wurde durch Dichtebestimmungen kontrolliert und die Alkohole erwiesen sich nahezu völlig absolut.

Die Wasserspuren, die den kalktrockenen Alkoholen anhafteten, sind ohne Belang. Der Wassergehalt wurde durch Mischen von gewogenem Wasser und Alkohol und Messen des Volumens bei 50° C. genau bestimmt. Es wurde aber auch das Wasser erst bei Zusammenstellung des Verseifungsgemisches zugesetzt.

D. Die Äthylatlösung.

Das zu den Versuchen nötige Alkali wurde durch Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol hergestellt. Durch Titration eines aliquoten Teiles der Lösung ist ihre Zusammensetzung bestimmt.

Die Äthylatlösung wurde für jede Versuchsreihe frisch und in entsprechender Stärke bereitet.

E. Die Verseifungen.

I. Alkoholverseifungen.

Die Zusammenstellung der Verseifungsgemische wurde in 200 cm^3 -Meßkolben mit 0·1 cm^3 -Teilung im Halse vorgenommen, indem 2 bis 3 g Ester auf 0·0001 g genau ein-

¹ Über die alkalische Kondensation des Acetons gibt W. Kerp ausführliche Literaturangaben in den Ann., 290, 123 (1896).

² W. Kerp und F. Müller, Ann., 299, 193 (1897).

³ J. Bredt und R. Rübel, Ann., 299, 160 (1897).

gewogen wurden und hierauf zirka 200 cm^3 Alkohol zugesetzt wurden.

Nach dem Temperatenausgleich wurde das Reaktionsvolumen abgelesen und mit der 25 cm^3 -Pipette zur Titration der entstandenen Säure abpipettiert, welche mit $0\cdot0659$ normaler Barytlösung, die bei allen Titrationen verwendet wurde, vorgenommen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde in zwei- bis dreifachem Überschuss von Leitfähigkeitswasser einfließen gelassen.

Die Gesamtesterkonzentration E für 25 cm^3 Verseifungsgemisch ist über die $0\cdot01\text{ cm}^3$ Barytlösung genau bekannt, wie leicht zu finden ist.

Die Esteranfangskonzentration A ist gleich der Gesamtesterkonzentration in Kubikzentimeter Baryt für 25 cm^3 Gemisch, vermindert um den Barytverbrauch der ersten Titration.

Das x entspricht der Zunahme des Barytverbrauches gegenüber der ersten Titration.

A und x werden hauptsächlich durch die Abpipettierungs- und Titrationsfehler beeinflusst. Um möglichst genau das Volumen von einer Temperatur von 50° C . abzu- pipettieren, wurde die Pipette durch Ausspülen mit dem Reaktionsgemisch vorgewärmt, wobei die Spülflüssigkeit weggegossen wurde.

Da das Füllen der Pipette in zirka 50 Sekunden beendet war, fand durch äußerliche Abkühlung keine erhebliche Kontraktion und somit kein wesentlicher Fehler in der Abpipettierung von 25 cm^3 Gemisch pro 50° C . statt. Übrigens ist dieser kleine Fehler wegen der gleichen Umstände konstant und für die Entscheidung der Frage belanglos, weil eigentlich ein um eine Spur größeres Volumen als 25 cm^3 abpipettiert wurde.

Als Zeitpunkt wurde die Mitte der Titrationsdauer genommen;

als Nullpunkt der Zeitzählung der Zeitpunkt der ersten Titration.

In folgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse sowie die experimentellen Umstände angegeben.

In den ersten beiden Spalten ist die Ester-Alkoholkombination ersichtlich, in der dritten Spalte bedeutet G das Gewicht des eingewogenen Esters in Grammen, V das Reaktionsvolumen in Kubikzentimetern bei 50°C ., E die Gesamtesterkonzentration in Kubikzentimetern der $0\cdot0659$ -normalen Barytlösung pro 25 cm^3 Gemisch von 50°C . und A die Esteranfängskonzentration, bezogen auf gleiche Umstände. Unter t ist die Zeit in Minuten, unter x die Zunahme des Barytverbrauches gegen die erste Titration pro 25 cm^3 Gemisch und unter $K_{\frac{1}{2}}$ die für jeden Versuch berechnete Konstante angegeben. Eigentlich ergibt der Versuch unmittelbar das Produkt $K_{\frac{1}{2}}C_A$, welches aber im Zahlenwerte gleich $K_{\frac{1}{2}}$ wird, wenn die Konzentration des absoluten Alkohols bei 50° gleich 1 gesetzt wird, was auch bei allen Berechnungen geschah. Von der Verdünnung des absoluten Alkohols durch den Ester wurde abgesehen, da sie ganz unbedeutend ist.

I. Alkoholverseifungen.

Ver- suchs- reihe Nr.	Alkohol	Ester	Zusammen- stellung	t	x	$K \cdot 10^4$
1	Methyl-	Methyl-	$G = 3\cdot0845$	0	0	—
			$V = 207\cdot0$	162	4\cdot52	9\cdot49
			$E = 32\cdot82$	445	11\cdot15	9\cdot92
			$A = 31\cdot14$	558	13\cdot77	10\cdot10
				1147	21\cdot65	10\cdot35
2	Methyl-	Äthyl-	$G = 3\cdot0153$	0	0	—
			$V = 207\cdot8$	96	1\cdot13	4\cdot79
			$E = 28\cdot03$	259	3\cdot00	5\cdot01
			$A = 24\cdot93$	518	5\cdot80	5\cdot11
				1017	10\cdot67	5\cdot25
				1589	14\cdot06	5\cdot22
	2693	22\cdot53	5\cdot18			

Ver- suchs- reihe Nr.	Alkohol	Ester	Zusammen- stellung	t	α	$K10^4$
3		Methyl-	$G = 2.5645$	0	0	—
			$V = 207.0$	100	1.60	6.01
			$E = 27.33$	790	10.25	6.20
			$A = 26.48$	1035	12.57	6.22
				1595	16.68	6.22
			2447	20.78	6.25	
4	Äthyl-	Äthyl-	$G = 2.9533$	0	0	—
			$V = 207.5$	406	2.70	2.98
			$E = 27.50$	1136	6.80	2.78
			$A = 25.90$	1854	10.20	2.77
				2629	13.30	2.78
			3134	15.08	2.82	

Die K_4 -Werte sind gut konstant und bei der Kombination Äthylalkohol-Äthylester am kleinsten, während die Methylverbindungen am raschesten reagieren.

II. Alkohol-Wasserverseifungen.

Bei den Wasser-Alkoholverseifungen ist es wichtig, die Wasser- und Alkoholkonzentrationen genügend genau zu kennen, insbesondere die eintretenden Kontraktionen beim Mischen zu beachten. Am bequemsten umgeht man die Komplikationen bei der Kontraktion und bei der Wärmeausdehnung durch Bestimmung des Alkohol- und Wassergewichtes und durch Messung des Volumens dieses Gemisches bei 50° C. Hiedurch ist die Zusammensetzung des Gemisches gravimetrisch und für 50° volumetrisch gegeben.

Pipettiert man zu den in die Reaktionskolben eingewogenen Estermengen bei 50° C. gemessene Volumina des Wasser-Alkoholgemisches und mißt man außerdem noch das Volum

des Verseifungsgemisches bei dieser Temperatur, so ist seine Zusammensetzung völlig bestimmt.

Alkohol und Wasser wurden auf 0·01 g und Ester auf 0·0001 g genau gewogen. Die größeren Alkohol- und Wassermengen wurden auf einer empfindlichen großen Wage gewogen. Ester und Alkoholmengen waren ungefähr dieselben wie früher, der Wassergehalt betrug 4 bis 8% des Gemisches.

Wurde destillierter gewöhnlicher Alkohol genommen, so wurde durch die Dichtenbestimmung seine Zusammensetzung ermittelt.

Hiezu wurden die Tabellen in Landolt-Börnstein-Meyerhoffer¹ verwendet.

Die Dichten des Alkohols wurden bei Zimmertemperatur bestimmt. Da die Tabellen die Gewichtsprocente Alkohol für die Dichten des Alkohols bei 10°, 15°, 20° und 30° C., bezogen auf Wasser von 15°, enthalten und die Dichtenänderungen bei den Gewichtsprozenten von 90 bis 100 pro Grad ziemlich gleiche sind, konnten die gefundenen Dichten für die Tabellen umgerechnet werden.

Um die Alkoholkonzentration im Verseifungsgemisch in Bruchteilen der Konzentration des absoluten Alkohols bei 50° ausdrücken zu können, muß man das Gewicht Alkohol im Gemisch und im absoluten Alkohol von 50° C. pro Volumseinheit kennen. Das Gewicht Alkohol pro Volumseinheit des Gemisches ist aus seiner Zusammenstellung bekannt und das Gewicht des absoluten Alkohols in der Volumseinheit bei 50° C. kann aus den Tabellen ermittelt werden.

Dividiert man beide Gewichtsmengen, so erhält man die Alkoholkonzentration in obigen Einheiten.

Die Konstante der Wasserverseifung wird folgendermaßen berechnet.

Es wird zunächst die Konstante monomolekular ausgerechnet. Sie sei mit k bezeichnet.

¹ Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physik.-chem. Tabellen, III. Aufl. (1905), p. 357, 358.

Dann ist

$$K_1 = \frac{k - K_4 C_a}{C_w},$$

woraus K_1 berechnet werden kann.

Da die Größen C_a und C_w innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe sich nicht merklich ändern, liefert jede einen bestimmten Wert von K_1 .

Stimmen für zwei Versuchsreihen mit verschiedener Wasserkonzentration die Werte K_1 überein, so ist keine Änderung des Mediums durch die Wasserzusätze bewirkt worden.

Bezüglich der experimentellen Durchführung der Wasser-Alkoholverseifungen gilt dasselbe wie für die Verseifungen mit den reinen Alkoholen.

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die vorkommenden Größen haben dieselbe Bedeutung wie früher.

Außerdem bedeutet C_w die Wasserkonzentration pro 25 cm^3 Verseifungsgemisch bei 50° C . in Kubikzentimetern der 0.0659 normalen Barytlauge, wobei ein Molekül H_2O einem halben Molekül $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit Rücksicht auf die verseifende Wirkung äquivalent gesetzt wurde.

C_a ist die Alkoholkonzentration im Gemisch bei 50° C . und k die errechnete monomolekulare Konstante der Versuchsreihe. Unter K_1 ist die aus dem k -Mittel berechnete Wasserkonstante verzeichnet.

Die Konstanten k stimmen in jeder Versuchsreihe gut überein. Auch die berechneten K_1 -Werte stimmen für zwei zusammengehörige Kombinationen genügend gut überein, woraus sich ergibt, daß bei zirka 4 bis 8% Wassergehalt noch keine Mediumsänderung entsteht und die Wasserwirkung der Wasserkonzentration proportional ist.

A. Methylalkohol-Methylester-Wasser.

Versuchsreihe Nr. 5.

Zusammenstellung	t	x	$k \cdot 10^4$	K_1
$V = 207 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 32 \cdot 12$	162	5 \cdot 30	12 \cdot 1	$4 \cdot 29 \cdot 10^{-7}$
$A = 30 \cdot 00$	263	8 \cdot 19	12 \cdot 2	
$C_W = 647$	444	12 \cdot 48	12 \cdot 1	
$C_A = 0 \cdot 960$	588	15 \cdot 31	12 \cdot 2	
	1148	22 \cdot 89	12 \cdot 5	
		k -Mittel...	12 \cdot 21	

Versuchsreihe Nr. 6.

Zusammenstellung	t	x	$k \cdot 10^4$	K_1
$V = 207 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 32 \cdot 54$	162	6 \cdot 16	14	$4 \cdot 32 \cdot 10^{-7}$
$A = 29 \cdot 84$	264	9 \cdot 45	14 \cdot 6	
$C_W = 1294$	444	14 \cdot 18	14 \cdot 6	
$C_A = 0 \cdot 920$	588	17 \cdot 15	14 \cdot 6	
	1149	24 \cdot 45	14 \cdot 9	
		k -Mittel...	14 \cdot 56	

B. Methylalkohol-Äthylester-Wasser.

Versuchsreihe Nr. 7.

Zusammenstellung	t	x	$k \cdot 10^4$	K_1
$V = 209 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 27 \cdot 29$	94	1 \cdot 25	5 \cdot 82	$2 \cdot 08 \cdot 10^{-7}$
$A = 23 \cdot 54$	257	3 \cdot 37	6 \cdot 08	
$C_W = 642$	516	6 \cdot 45	6 \cdot 16	
$C_A = 0 \cdot 940$	1069	11 \cdot 67	6 \cdot 49	
	1588	15 \cdot 48	6 \cdot 79	
	2692	21 \cdot 59	—	
		k -Mittel...	6 \cdot 27	

Versuchsreihe Nr. 8.

Zusammenstellung	t	x	$k \cdot 10^4$	K_1
$V = 206 \cdot 5$	0	0	—	—
$E = 27 \cdot 56$	94	1 \cdot 54	7 \cdot 81	$2 \cdot 08 \cdot 10^{-7}$
$A = 23 \cdot 08$	259	4 \cdot 07	7 \cdot 55	
$C_W = 1296$	516	7 \cdot 62	7 \cdot 81	
$C_A = 0 \cdot 920$	1069	13 \cdot 10	7 \cdot 85	
	1588	16 \cdot 83	7 \cdot 23	
	2691	21 \cdot 42	—	
		k -Mittel...	7 \cdot 65	

C. Äthylalkohol-Methylester-Wasser.

Versuchsreihe Nr. 9.

Zusammenstellung	t	x	$k \cdot 10^4$	K_1
$V = 212 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 26 \cdot 75$	101	2 \cdot 10	8 \cdot 61	$3 \cdot 80 \cdot 10^{-7}$
$A = 25 \cdot 45$	789	12 \cdot 75	8 \cdot 79	
$C_W = 650$	1036	15 \cdot 21	8 \cdot 95	
$C_A = 0 \cdot 972$	1597	19 \cdot 35	8 \cdot 88	
	2446	22 \cdot 63	9 \cdot 00	
		k -Mittel. . .	8 \cdot 85	

Versuchsreihe Nr. 10.

Zusammenstellung	t	x	$k \cdot 10^4$	K_1
$V = 218 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 26 \cdot 10$	103	2 \cdot 48	10 \cdot 48	$4 \cdot 13 \cdot 10^{-7}$
$A = 24 \cdot 45$	791	14 \cdot 10	11 \cdot 28	
$C_W = 1260$	1038	16 \cdot 68	11 \cdot 05	
$C_A = 0 \cdot 945$	1598	20 \cdot 31	11 \cdot 12	
	2447	23 \cdot 00	11 \cdot 60	
		k -Mittel. . .	11 \cdot 11	

D. Äthylalkohol-Äthylester-Wasser.

Versuchsreihe Nr. 11.

Zusammenstellung	t	x	$k \cdot 10^4$	K_1
$V = 207 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 27 \cdot 98$	404	3 \cdot 60	3 \cdot 288	$1 \cdot 65 \cdot 10^{-7}$
$A = 25 \cdot 68$	1135	8 \cdot 93	3 \cdot 262	
$C_W = 653$	1852	12 \cdot 96	3 \cdot 220	
$C_A = 0 \cdot 964$	2627	16 \cdot 51	3 \cdot 235	
	3134	18 \cdot 45	3 \cdot 257	
		k -Mittel . . .	3 \cdot 2524	

Versuchsreihe Nr. 12.

Zusammenstellung	t	x	$k \cdot 10^4$	K_1
$V = 207 \cdot 0$	0	0	—	—
$E = 28 \cdot 72$	404	4 \cdot 39	4 \cdot 015	$1 \cdot 60 \cdot 10^{-7}$
$A = 25 \cdot 67$	1135	10 \cdot 75	4 \cdot 020	
$C_W = 1306$	1853	15 \cdot 32	3 \cdot 990	
$C_A = 0 \cdot 936$	2628	18 \cdot 92	3 \cdot 940	
	3134	20 \cdot 80	3 \cdot 925	
		k -Mittel . . .	3 \cdot 9780	

III. Alkohol-Wasser-Alkaliverseifungen.

Die Zusammenstellung dieses Verseifungsgemisches geschah in der Weise, daß zu dem gewogenen, in vorher beschriebener Art bereiteten Wasser-Alkoholgemisch eine gewogene Menge der absoluten Äthylatlösung hinzugefügt und das Volumen der Mischung bei 50° C. gemessen wurde, wodurch die Zusammensetzung des Gemisches pro Volumseinheit bekannt ist.

Von diesem Gemisch wurden 200 cm^3 bei 50° C. zur eingewogenen Estermenge pipettiert und nach erfolgtem Temperaturengleiche wurde das Volumen des Reaktionsgemisches gemessen.

Die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile wurden für dieses Reaktionsgemisch berechnet.

Die Alkalikonzentration war der Esterkonzentration ungefähr gleich oder stieg bis zum zirka Vierfachen der letzteren.

Zur Titration gelangten wieder 25 cm^3 des Gemisches bei 50° C., welche in eine gemessene, durch Leitfähigkeitswasser reichlich verdünnte Salzsäure einfließen gelassen wurden. Der geringe Säureüberschuß wurde mit der Lauge zurücktitiert.

Lauge und unverdünnte Säure besaßen ungefähr gleiche Normalität.

Als Zeitpunkt jeder Titration wurde die Mitte der Einflußdauer in die Säure genommen, da in dieser mit Wasser verdünnten, abgekühlten schwach sauren Lösung die Reaktion viel langsamer fortschreitet als in der warmen alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit.

Zeitnullpunkt ist wieder die erste Titration. Das x entspricht der Abnahme der Alkalität des Verseifungsgemisches pro 25 cm^3 bei 50° C., von der ersten Titration an gerechnet.

Die Anfangskonzentrationen des Esters und des Äthylats, welche für ein Titrationsvolum von 25° C. in Kubikzentimetern der 0·0659 normalen Barytlauge berechnet sind, erfährt man, indem man von den in gleicher Weise berechneten Totalkonzentrationen die Abnahme der Äthylat-totalkonzentration bis zur ersten Titration abzieht.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der alkalischen Verseifung angegeben.

Zu den Bestimmungsangaben des Verseifungsgemisches kommt noch die Äthylatanfangskonzentration B in obigen Einheiten hinzu.

In den Versuchsreihen 23 und 24 sind die Resultate der wässerigen, beziehungsweise wässrig-alkalischen Verseifung des Äthylesters angeführt, welche wegen der geringen Löslichkeit des Esters keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit erheben und den Zweck haben, die Wirkung des Alkalis in reinem Wasser ungefähr zu schätzen.

E. Äthylalkohol-Wasser-Alkaliverseifungen des Äthylesters.

Versuchsreihe Nr. 13.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$
$V = 202.8$	20	4.44	8.33
$E = 14.33$	85.5	10.42	8.80
$A = 13.55$	110.5	11.44	9.12
$B = 26.05$	116.5	11.74	9.56
$C_W = 0$	163.5	12.39	8.72
$C_A = 1.000$	177.0	12.98	8.25
	185.5	12.99	8.25
		Mittel ...	8.72

Versuchsreihe Nr. 14.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$
$V = 201.4$	8.45	0.98	11.77
$E = 13.72$	27.40	2.54	11.55
$A = 11.13$	49.83	3.89	11.27
$B = 11.99$	87.58	5.82	12.17
$C_W = 394$	150.0	7.49	12.74
$C_A = 0.975$		Mittel ...	11.90

Versuchsreihe Nr. 15.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$
$V = 201 \cdot 0$	34·0	1·08	11·60
$E = 11 \cdot 63$	40 0	1·26	11·40
$A = 5 \cdot 63$	85·0	2·11	11·08
$B = 5 \cdot 92$	90·0	2·18	10·87
$C_W = 684$	174·0	3·26	11·96
$C_A = 0 \cdot 975$	180·0	3·30	10·96
		Mittel ...	11·14

Versuchsreihe Nr. 16.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$
$V = 204 \cdot 1$	15·08	1·39	11·54
$E = 11 \cdot 29$	35·00	2·67	9·32
$A = 8 \cdot 93$	49·95	3·22	8·39
$B = 12 \cdot 02$	72·75	4·08	8·28
$C_W = 720$	204·84	6·57	8·05
$C_A = 0 \cdot 962$		Mittel ...	9·12

Versuchsreihe Nr. 17.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$
$V = 201 \cdot 3$	18·22	2·17	7·71
$E = 12 \cdot 49$	34·50	3·51	7·74
$A = 7 \cdot 68$	49·13	4·28	7·48
$B = 24 \cdot 36$	72·42	5·15	7·06
$C_W = 733$	119·63	6·16	6·48
$C_A = 0 \cdot 962$		Mittel ...	7·29

Versuchsreihe Nr. 18.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$
$V = 201 \cdot 2$	13·0	1·92	8·12
$E = 14 \cdot 59$	27·5	3·80	7·96
$A = 10 \cdot 08$	55·5	5·94	7·99
$B = 23 \cdot 86$	103·5	7·98	7·99
$C_W = 788$	181·5	9·32	7·00
$C_A = 0 \cdot 964$		Mittel...	7·81

Versuchsreihe Nr. 19.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$
$V = 202 \cdot 1$	51·5	7·37	6·62
$E = 18 \cdot 08$	68·5	8·27	6·36
$A = 10 \cdot 87$	95·0	9·14	6·04
$B = 37 \cdot 33$	135·5	9·95	5·91
$C_W = 1274$		Mittel...	6·23
$C_A = 0 \cdot 934$			

Versuchsreihe Nr. 20.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$
$V = 207 \cdot 4$	88·0	1·42	9·12
$E = 11 \cdot 58$	92·0	1·48	8·90
$A = 5 \cdot 06$	178·0	2·48	8·99
$B = 5 \cdot 03$	183·0	2·58	9·70
$C_W = 1337$		Mittel...	9·18
$C_A = 0 \cdot 945$			

Versuchsreihe Nr. 21.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$
$V = 206 \cdot 2$	13·0	1·44	6·87
$E = 12 \cdot 72$	27·0	2·57	6·88
$A = 7 \cdot 84$	56·0	4·39	7·02
$B = 22 \cdot 81$	104·0	6·14	7·57
$C_W = 1380$	181·5	7·18	7·45
$C_A = 0 \cdot 941$		Mittel ...	7·16

Versuchsreihe Nr. 22.

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$
$V = 207 \cdot 1$	50·5	6·82	5·97
$E = 17 \cdot 22$	67·5	7·75	5·80
$A = 10 \cdot 69$	94·5	8·51	5·19
$B = 36 \cdot 92$	135·0	9·59	5·40
$C_W = 1912$		Mittel ...	5·59
$C_A = 0 \cdot 912$			

F. Äthylester und Wasser.

Versuchsreihe Nr. 23 (Wasserverseifung).

Zusammenstellung	t	x	$K_1 C_W \cdot 10^2$	$K_1 \cdot 10^{-7}$	$K_1^0 \cdot 10^4$
$V = 200 \cdot 7$	0	0	—	—	—
$E = 3 \cdot 84$	22·75	0·50	1·06	5·08	1·93
$A = 2 \cdot 34$	26·58	0·60	1·12	5·36	2·04
$B = 0$	62·83	1·15	1·09	5·23	1·99
$C_W = 2 \cdot 086 \cdot 10^4$		Mittel ..	1·09	5·23	1·99
$C_A = 0$					

Versuchsreihe Nr. 24 (Wasser-Alkaliverseifung).

Zusammenstellung	t	x	$K_2 \cdot 10^4$	$K_2^0 \cdot 10$
$V = 206 \cdot 3$	0	0	—	—
$E = 3 \cdot 84$	6 \cdot 20	0 \cdot 22	—	—
$A = 2 \cdot 64$	21 \cdot 72	1 \cdot 02	2 \cdot 91	1 \cdot 107
$B = 40 \cdot 67$	27 \cdot 20	1 \cdot 05	1 \cdot 87	0 \cdot 712
$C_{II} = 2 \cdot 086 \cdot 10^4$	72 \cdot 42	2 \cdot 01	2 \cdot 88	1 \cdot 096
$C_A = 0$		Mittel ...	2 \cdot 35	0 \cdot 903

Die Konstanten K_2 stimmen innerhalb der einzelnen Versuchsreihen meist gut überein. Zum Teil zeigen sie einen steigenden, zum Teil einen fallenden Gang, woraus sich ergibt, daß der Dissoziationsgrad innerhalb einer Versuchsreihe sich wenig ändert und der Einfluß seiner Schwankungen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen bleibt. Andernfalls müßten alle Konstanten steigen oder fallen, je nachdem der Dissoziationsgrad des entstehenden Natriumsalzes kleiner oder größer als der des Alkalis ist.

Faßt man die Ergebnisse dieser Arbeit über den Einfluß des Wassers auf die Verseifung der Sulfosäureester zusammen, so kann man sagen:

1. In Methyl- und Äthylalkohol mit einem Wassergehalte von 0 bis zu zirka 10% verseifen die Alkohole und das Wasser die Sulfosäureester entsprechend dem Massenwirkungsgesetze mit einer ihrer Konzentration proportionalen Wirkung.

Für die Alkohol- und Wasserverseifung bringt daher der Wasserzusatz bis zu zirka 10% noch keine Änderung des Mediums hervor.

2. Der Methylester der Benzolsulfosäure zeigt unter sonst gleichen Umständen eine größere Reaktionsfähigkeit mit den Alkoholen und dem Wasser als der Äthylester.

Die Ester werden beide vom Methylalkohol rascher verseift als vom Äthylalkohol. Auch das Wasser zeigt im Methylalkohol beiden Estern gegenüber eine größere Reaktionsfähigkeit.

3. In einem und demselben Alkohol ist das Verhältnis zwischen der Wasser- und Alkoholwirkung konstant und vom Ester unabhängig.

4. Die Wirkung des Alkalis in wässrig-alkoholischen Gemischen auf die Sulfosäureester ist eine Wirkung des Hydroxyl-, beziehungsweise Äthoxylions. Demnach nimmt nur der dissoziierte Anteil des Alkalis an der Reaktion teil, welcher der »aktiven« Masse des Alkalis entspricht.

5. Das Wasser spielt bei der Alkaliverseifung eine komplizierte Rolle. Einerseits erhöht es bei sonst gleichen Umständen die Dissoziation des Alkalis, was durch die Leitfähigkeitsmessungen dargetan wurde. Andererseits bewirkt das Wasser neben dieser Vermehrung der aktiven Masse des Alkalis durch Änderung des Mediums Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Verseifung.

Bei sehr kleinen Wasserkonzentrationen liegt die Möglichkeit einer beschleunigenden Wirkung des Wassers vor.

Bei größeren Wasserkonzentrationen wirkt es aber verzögernd auf die alkalische Verseifung.

Für die Wirkung des Wassers, beziehungsweise für den Zusammenhang zwischen Wasser-Alkoholkonzentration und Alkaliverseifungskonstanten ist eine die Verhältnisse ziemlich gut wiedergebende Interpolationsformel aufgestellt worden. Die Grundlage für die Ableitung dieser Formel bildet die Annahme einer verschiedenen Reaktionsfähigkeit des Esters und des Alkalis in Wasser und Alkohol, wonach für die Wasser-Alkoholgemische die Reaktionsfähigkeit nach den Regeln der Mischungsrechnung berechnet wurde.

Infolge der durch Wasser für die Alkaliwirkung hervor-
gebrachten Änderung des Mediums ist es nicht möglich, zu
entscheiden, ob das Wasser die Alkaliwirkung nach dem
Massenwirkungsgesetze beschleunigt oder nicht.

Zum Schlusse dieser Arbeit erfülle ich die angenehme
Pflicht, Herrn Prof. Wegscheider für seine freundliche Unter-
stützung bestens zu danken.
