

Über das Verhalten der Schwefelsäure bei der Esterbildung

von

Anton Kailan.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1908.)

Schwefelsäure wird sehr häufig an Stelle von alkoholischer Salzsäure als Katalysator bei der Esterdarstellung verwendet. Es war daher interessant, über das Verhältnis der Wirksamkeit dieser beiden Katalysatoren bei verschiedenen Konzentrationen in wasserarmem und in wasserreicherem Alkohol Messungen anzustellen. Dabei benützte ich als zu veresternde Säure die Hydrozimtsäure, deren Veresterungsgeschwindigkeit mit alkoholischer Salzsäure ich in dem gewünschten Gebiet bereits gemessen hatte.¹

Da nun aber der Titer der alkoholischen Schwefelsäure verhältnismäßig rasch abnimmt, mußten auch über die Geschwindigkeit der Äthylschwefelsäurebildung, um die es sich unter den Versuchsbedingungen wohl ausschließlich gehandelt haben konnte, eine Reihe von Messungen gemacht werden.

Bei dieser Äthylschwefelsäurebildung war nun wieder, da hier ein Fall von sogenannter direkter Esterbildung vorlag, die Entscheidung der Frage wichtig, ob sich der Reaktionsverlauf nach der Gleichung für monomolekulare oder nach der für bimolekulare, beziehungsweise sesquimolekulare² Reaktionen

¹ Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIb, Bd. CXVI, p. 1055 (1907).

² Bd. CXVII, p. 521 (1908).

darstellen ließ. Die Resultate aller dieser Untersuchungen sollen im nachfolgenden gegeben werden.

A. Die Äthylschwefelsäurebildung.

Die alkoholische Schwefelsäure wurde in der Weise bereitet, daß konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung und beständigem Umschwenken in den Äthylalkohol getropft wurde. Die Lösung wurde in den Thermostaten gebracht, titriert und nun abpipettierte Volumina derselben in die mit »absolutem« oder wasserreicherem Alkohol beschickten Reaktionskölbchen einfließen gelassen. Am Schlusse wurde die konzentrierte Lösung abermals titriert. Die Zeit in den einzelnen Versuchsreihen wurde vom Moment der Mischung — wobei dann der Titer durch Intrapolation zwischen den Resultaten der beiden erwähnten Titrations erhalten wurde — oder von der ersten Bestimmung — wobei dann mit diesem Titer gerechnet wurde — gemessen. Diese Methode ist theoretisch nicht ganz richtig, denn da bei der zweiten Titration bereits entstandene Äthylschwefelsäure, die sich an der Reaktion nicht weiter beteiligt, mittitriert wird, so wird dann das C in den einzelnen Versuchsreihen zu groß angenommen. Praktisch kommt indessen dieser Fehler bei der kurzen, zwischen den beiden Titrations liegenden Zeit und der verhältnismäßig geringen Reaktionsgeschwindigkeit gar nicht in Betracht. Die zur Bereitung der alkoholischen Schwefelsäure benützte konzentrierte Schwefelsäure war bei den mit Sternchen versehenen Versuchen solche von 94·7 Gewichtsprozenten H_2SO_4 , bei allen übrigen Versuchen von Kahlbaum bezogenes »Monohydrat« von 98·5 Gewichtsprozenten H_2SO_4 .

Die Titrations wurden, wo nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt ist, mit Barytlauge und Phenolphthalein ausgeführt.

Die Bedeutung der Buchstaben in den folgenden Tabellen ist die gleiche wie bei meinen früheren derartigen Versuchen. c bedeutet die Konzentration der Schwefelsäure in Äquivalenten, C in Kubikzentimetern verbrauchter Lauge. $C-z$ ist der nach der Zeit t gemessene Titer; da aber das Reaktionsprodukt, die Äthylschwefelsäure, selbst wieder sauer reagiert, so ist die nach dieser Zeit noch vorhandene Schwefelsäure proportional

$C=2z$; ferner ist $k = \frac{1}{t} \log \frac{C}{C-x}$, wobei $x = 2z$. Als Mittel bei den einzelnen Versuchsreihen ist stets das arithmetische angegeben. Die $k_{\text{ber.}}$ ergeben sich aus der später mitzuteilenden Formel.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.*

$$c = 0.6947; C = 27.70; c_m = 0.5471.$$

$$w_0 = 0.142; w_m = 0.216.$$

t	$C-z$	k
0.2	27.65	—
17.2	24.00	0.00785
39.7	21.00	0.00724
45.0	20.54	0.00716
351.4	14.85	0.00329
361.8	14.80	—
616.0	14.87	—

Mittel der drei ersten Bestimmungen... 0.00742

$$k_{\text{ber.}} = 0.00735; f^0_0 = +0.94.$$

Nr. 2.*

$$c = 0.1700; C = 6.78; c_m = 0.1270.$$

$$w_0 = 0.057; w_m = 0.079.$$

t	$C-z$	k
24.2	5.42	0.00920
29.15	5.25	0.00894
29.25	5.23	0.00907
47.95	4.70	0.00861
72.3	4.20	0.00859
432	3.48	—
701	3.48	—

Mittel... 0.00888

$$k_{\text{ber.}} = 0.00818; f^0_0 = +7.9.$$

Nr. 3.*

$$c = 0.3491; C = 13.96; c_m = 0.2372.$$

$$w_0 = 0.080; w_m = 0.136.$$

t	$C-z$	k
24.3	11.24	0.00883
28.9	10.85	0.00888
47.7	9.72	0.00851
51.7	9.55	0.00839
72.1	8.78	0.00816
98.8	8.17	0.00778
119.7	7.88	0.00741
432	7.20	—
701	7.23	—

Mittel... 0.00824

$$k_{\text{ber.}} = 0.00779; f^0/0 = +5.5.$$

Nr. 4.*

$$c = 1.383; C = 55.13; c_m = 1.366;$$

$$w_0 = 0.233; w_m = 0.242.$$

t	$C-z$	k
1.2	54.45	0.00883

$$k_{\text{ber.}} = 0.00776; f^0/0 = +12.1.$$

Nr. 5.*

$$c = 0.1462; C = 5.83; c_m = 0.1113.$$

$$w_0 = 0.063; w_m = 0.081.$$

t	$C-z$	k
0.2	5.83	—
21.0	4.87	0.00835
41.0	4.27	0.00817
47.8	4.17	0.00771
354	3.00	—
624	3.02	—

Mittel... 0.00808

$$k_{\text{ber.}} = 0.00809; f^0/0 = 0.12.$$

Nr. 6.

$$c = 1.395; \quad C = 55.65; \quad c_m = 1.346.$$

$$w_0 = 0.080; \quad w_m = 0.104.$$

t	$C-z$	k
2.8	54.0	0.00954
3.3	53.6	0.01012
3.8	53.4	0.00968

Mittel... 0.00978

$$k_{\text{ber.}} = 0.00870; \quad f^0_0 = 11.0.$$

Nr. 7.

$$c = 0.1474; \quad C = 5.88; \quad c_m = 0.1180.$$

$$w_0 = 0.032; \quad w_m = 0.047.$$

t	$C-z$	k
19.7	4.90	0.00893
19.9	4.91	0.00873
40.9	4.30	0.00818
67.1	3.88	0.00738
93.1	3.62	0.00683
283.7	3.22	—
330.9	3.26	—

Mittel der drei ersten Bestimmungen... 0.00861

$$k_{\text{ber.}} = 0.00940; \quad f^0_0 = -9.2.$$

Nr. 8.

$$c = 0.2964; \quad C = 11.82; \quad c_m = 0.2342.$$

$$w_0 = 0.038; \quad w_m = 0.070.$$

t	$C-z$	k
20.4	9.85	0.00863
26.2	9.47	0.00840
41.1	8.68	0.00801

Mittel... 0.00835

$$k_{\text{ber.}} = 0.00853; \quad f^0_0 = -2.2.$$

Nr. 9.

$$c = 1.310; \quad C = 52.22; \quad c_m = 1.125.$$

$$w_0 = 0.079; \quad w_m = 0.171.$$

t	$C-z$	k
0.95	51.68	0.00958
48.1	38.05	0.00707
	Mittel...	0.00833

$$k_{\text{ber.}} = 0.00800; \quad f^0/0 = +4.0.$$

Nr. 10.

$$c = 0.3305; \quad C = 13.18; \quad c_m = 0.2745.$$

$$w_0 = 0.039; \quad w_m = 0.067.$$

t	$C-z$	k
4.6	12.68	0.00817
20.85	11.00	0.00845
47.8	9.15	0.00859
238.3	7.15	—
283.6	7.20	—
	Mittel...	0.00840

$$k_{\text{ber.}} = 0.00860; \quad f^0/0 = 2.4.$$

Nr. 11.

$$c = 0.6792; \quad C = 27.08; \quad c_m = 0.5201 (0.5713).$$

$$w_0 = 0.053; \quad w_m = 0.133 (0.107).$$

t	$C-z$	k
0.2	27.05	—
18.6	23.15	0.00801
23.0	22.40	0.00800
39.25	20.33	0.00764
46.9	19.60	0.00744
65.6	18.27	0.00696

$$\text{Mittel... } 0.00761$$

(Mittel der beiden ersten Bestimmungen.. 0.00801)

$$k_{\text{ber.}} = 0.00827 (0.00854); \quad f^0/0 = -8.6 (-6.6).$$

Nr. 12.¹

$$c = 1.316; \quad C = 47.80; \quad c_m = 1.030.$$

$$w_0 = 0.095; \quad w_m = 0.238.$$

t	$C-z$	k
0.05	47.75	—
19.75	40.30	0.00828
46.98	34.50	0.00752

Mittel... 0.00790

$$k_{\text{ber.}} = 0.00727; \quad f^0/0 = +8.0.$$

Nr. 13.¹

$$c = 0.3404; \quad C = 12.36; \quad c_m = 0.2644.$$

$$w_0 = 0.036; \quad w_m = 0.073.$$

t	$C-z$	k
0.4	12.35	—
21.05	10.14	0.00919
23.55	9.96	0.00907
42.5	8.81	0.00873
212.5	6.60	(0.00550)
261.0	6.50	(0.00492)

Mittel... 0.00900

$$k_{\text{ber.}} = 0.00854; \quad f^0/0 = 5.1.$$

Diese Zahlen lassen erkennen, daß, entsprechend der Forderung eines monomolekularen Reaktionsverlaufes, die k -Werte von der Schwefelsäurekonzentration — wenigstens angenähert — unabhängig sind, was aus der nachfolgenden Zusammenstellung noch deutlicher ersichtlich ist (die Versuche mit $w_m > 0.2$ sind nicht mitangeführt).

¹ Mit Ammoniak und Rosolsäure titriert.

c_m	$10^5 \cdot k$	$10^3 \cdot w_m$
0·1113...	808	81
0·1180...	861	47
0·1270...	888	79
0·2342...	835	70
0·2372...	824	136
0·2644...	900	73
0·2745...	840	67
0·5201...	801	107
1·125...	833	171
1·346...	978	104

Als Mittel ergibt sich daraus $k = 0\cdot00857$ für $w_m = 0\cdot092$. Jedenfalls ersieht man, daß es sich hier um keinen Fall von Autokatalyse handeln kann, wenn auch mit Rücksicht auf den im allgemeinen höheren Wassergehalt der Versuche mit größerer Schwefelsäurekonzentration ein freilich nur geringfügiger Gang in dem Sinne vorhanden zu sein scheint, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten etwas rascher als die Schwefelsäurekonzentrationen zunehmen. Ein ähnlicher, wenn auch vielleicht etwas deutlicher hervortretender Gang konnte auch bei der Veresterung der Salzsäure in wasserarmem Alkohol konstatiert werden,¹ wengleich auch dort von einer Autokatalyse nicht die Rede sein konnte.

Daß die $C-z$ auch nach sehr langer Zeit stets größer als $\frac{C}{2}$ bleiben, beweist, daß die Äthylschwefelsäurebildung auch in wasserarmem Alkohol und bei relativ kleinen Schwefelsäurekonzentrationen nicht vollständig ist, wie dies für größere Schwefelsäuremengen und wasserreicheren Alkohol bereits bekannt ist.

¹ Sitzungsber. der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 462 (1907).

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle II.

$$w_0 = 0.640 \text{ bis } 0.770.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6508; \quad C = 25.96; \quad c_m = 0.5694;$$

$$w_0 = 0.654; \quad w_m = 0.695.$$

t	$C-z$	k
0.15	25.96	—
20.7	24.26	0.00294
47.3	22.54	0.00280
67.95	21.31	0.00283
238.2	16.81	(0.00223)

Mittel... 0.00286

$$k_{\text{ber.}} = 0.00286; \quad f^0_0 = 0.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3460; \quad C = 13.80; \quad c_m = 0.3057.$$

$$w_0 = 0.674; \quad w_m = 0.694.$$

t	$C-z$	k
0.23	13.77	—
18.8	13.05	0.00265
39.3	12.50	0.00231
65.8	11.84	0.00221
90.6	11.36	0.00209

Mittel... 0.00232

$$k_{\text{ber.}} = 0.00233; \quad f^0_0 = 0.4.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1655; \quad C = 6.60; \quad c_m = 0.1423.$$

$$w_0 = 0.640; \quad w_m = 0.651.$$

t	$C-z$	k
0.3	6.56	—
19.95	6.31	0.00200
46.3	5.96	0.00202
67.2	5.84	0.00169
237.3	4.61	0.00169

Mittel... 0.00185

$$k_{\text{ber.}} = 0.00194; \quad f^0/0 = -4.9.$$

Nr. 4.*

$$c = 0.6908; \quad C = 27.55; \quad c_m = 0.6305.$$

$$w_0 = 0.770; \quad w_m = 0.800.$$

t	$C-z$	k
16.4	26.23	0.00269
39.3	24.70	0.00257
44.7	24.48	0.00246
351.7	16.45	0.00203
447.3	16.08	0.00174

Mittel der drei ersten Bestimmungen... 0.00257

$$k_{\text{ber.}} = 0.00243; \quad f^0/0 = +5.45.$$

Nr. 5.*

$$c = 0.3506; \quad C = 13.98; \quad c_m = 0.2944.$$

$$w_0 = 0.717; \quad w_m = 0.745.$$

t	$C-z$	k
0.3	13.95	—
20.0	13.28	0.00229
40.4	12.70	0.00218
45.6	12.53	0.00221
352.6	8.42	0.00195
617	7.88	(0.00145)
964	8.10?	—

Mittel... 0.00216

$$k_{\text{ber.}} = 0.00206; \quad f^0/0 = +4.5.$$

Nr. 6.*

$$c = 0.1462; \quad C = 5.83; \quad c_m = 0.1253.$$

$$w_0 = 0.691; \quad w_m = 0.698.$$

t	$C-z$	k
0.3	5.83	—
21.5	5.58	0.00188
42.0	5.38	0.00177
48.1	5.33	0.00173
364	3.65	0.00165
624	3.32	(0.00138)

Mittel... 0.00176

$$k_{\text{ber.}} = 0.00160; \quad f^0/0 = +9.1.$$

Tabelle III.

$$w_0 = 1.258 \text{ bis } 1.383.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6200; \quad C = 24.72; \quad c_m = 0.5511.$$

$$w_0 = 1.269; \quad w_m = 1.297.$$

t	$C-z$	k
20.70	24.10	0.001077
46.70	23.40	0.001049
67.35	22.82	0.001076
238.0	19.65	0.000963

Mittel... 0.001041

$$k_{\text{ber.}} = 0.001066; \quad f^0/0 = -2.4.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3254; \quad C = 12.98; \quad c_m = 0.3000.$$

$$w_0 = 1.258; \quad w_m = 1.270.$$

t	$C-z$	k
21.0	12.76	0.000710
46.95	12.46	0.000771
238.1	10.64	0.000815

Mittel... 0.000765

$$k_{\text{ber.}} = 0.000845; \quad f^0/0 = -10.5.$$

Nr. 3.*

$$c = 0.6885; C = 27.45; c_m = 0.5656.$$

$$w_0 = 1.383; w_m = 1.442.$$

t	$C-z$	k
18.9	26.80	0.000958
39.3	26.20	0.001088
44.7	26.13	0.000991
351.7	19.60	0.001050
447.5	18.75	0.000977
616	17.85	0.000849

Mittel... 0.000986

$$k_{\text{ber.}} = 0.000885; f^0_0 = +10.2.$$

Nr. 4.*

$$c = 0.3486; C = 13.90; c_m = 0.2694.$$

$$w_0 = 1.343; w_m = 1.382.$$

t	$C-z$	k
0.3	13.92	—
46.7	13.38	0.000724
353.0	10.30	0.000898
447.8	9.95	0.000815
617	9.33	0.000754

Mittel... 0.000800

$$k_{\text{ber.}} = 0.000699; f^0_0 = +12.6.$$

Nr. 5.*

$$c = 0.1462; C = 5.83; c_m = 0.1169.$$

$$w_0 = 1.316; w_m = 1.331.$$

t	$C-z$	k
0.3	5.81	—
41.8	5.62	0.000813
47.8	5.63	0.000678
354.0	4.55	0.000715
449.2	4.38	0.000670
623.8	4.10	0.000631
1073	3.70	0.000534

Mittel... 0.000673

$$k_{\text{ber.}} = 0.000717; f^0_0 = -6.2.$$

Obige Versuchsreihen lassen ein Abweichen vom monomolekularen Reaktionsverlauf in dem Sinne erkennen, daß bei größeren Schwefelsäurekonzentrationen größere k -Werte erhalten werden als bei kleineren:

$$w_m = 0.651 \text{ bis } 0.800.$$

$c_m \dots$	0.1253*	0.1423	0.2944*	0.3057	0.5694	0.6305*
$10^5 \cdot k$	176	185	216	232	286	257
$w_m \dots$	0.698	0.651	0.745	0.694	0.695	0.800

$$w_m = 1.270 \text{ bis } 1.442.$$

$c_m \dots \dots$	0.1169*	0.2694*	0.3000	0.5511	0.5656
$10^6 \cdot k \dots$	673	800	765	1041	986
$w_m \dots \dots$	1.331	1.382	1.270	1.297	1.442

Eine ähnliche Erscheinung hatte sich, allerdings in noch ausgeprägterem Maße, bei der Chloräthylbildung in wasserreicherem Alkohol gezeigt.

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Schwefelsäurekonzentration.

Die Konstanten für die Bildungsgeschwindigkeit der Äthylschwefelsäure, berechnet nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen, Zeit in Stunden und Brigg'sche Logarithmen, lassen sich für 25° durch folgende Formel als Funktionen vom Wassergehalt und der Schwefelsäurekonzentration (in Äquivalenten pro Liter) darstellen:

$$\frac{1}{k} = 99.80 + \frac{7.578}{c} - \frac{1.101}{c^2} +$$

$$+ \left(123.7 - \frac{85.00}{c} + \frac{14.43}{c^2} \right) w +$$

$$+ \left(106.5 + \frac{251.8}{c} - \frac{25.47}{c^2} \right) w^2.$$

Sie gilt für Wassergehalte von $w = 0.05$ bis 1.4 und für Schwefelsäurekonzentrationen von $c = 0.12$ bis 0.6. Für Wassergehalte von $w = 0.1$ bis 0.2 stellt sie auch noch bis zu $c = 1.4$ die Versuche angenähert dar.

4. Vergleich mit der Chloräthylbildung.

Im folgenden gebe ich noch einen Vergleich über den Wassereinfluß bei verschiedenen Säure- und Wasserkonzentrationen auf die Chloräthylbildung einerseits und die Äthylschwefelsäurebildung andererseits:

Tabelle IV.

<i>w</i>	Salzsäure			Schwefelsäure		
	<i>c</i>			<i>c</i>		
	0·1585	0·3125	0·6552	0·1585	0·3125	0·6552
0·04	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000	1·000
0·304 . . .	0·286	0·375	0·737	0·515	0·673	0·696
0·600 . . .	—	0·141	0·429	0·250	0·328	0·394
1·230 . . .	—	—	0·155	0·083	0·098	0·139

Außer bei der stärksten der zum Vergleich herangezogenen Säurekonzentrationen wirkt also Wasserzusatz auf die Äthylschwefelsäurebildung weit weniger verzögernd als auf die Chloräthylbildung.

5. Äthylschwefelsäurebildung unter dem Einfluß von alkoholischer Salzsäure.

Es war interessant, die Frage zu entscheiden, von welchem Einfluß die Vermehrung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Zu diesem Behufe habe ich bei einer Reihe von Versuchen zur alkoholischen Schwefelsäure wechselnde Mengen alkoholischer Salzsäure gefügt. Zum Vergleich habe ich bei diesen im nachstehenden angeführten Versuchsreihen die für die betreffenden Werte von c_m und w_m nach der schon früher mitgeteilten Formel berechneten k angegeben. Ferner kann auch noch der mit der gleichen alkoholischen Schwefelsäure ausgeführte Versuch 13 der Tabelle I zum Vergleich herangezogen werden.

Die Titrationsen wurden mit Ammoniak und Rosolsäure ausgeführt. Die c' , beziehungsweise C' geben die Konzentrationen der alkoholischen Salzsäure in Molen, beziehungsweise Kubikzentimetern an.

Die Korrekturen sind wegen der Chloräthylbildung angebracht. Die k beziehen sich auf die korrigierten Werte.

Tabelle V.

Nr. 1.

$$c' = 0.3127; \quad c = 0.3407; \quad C' = 11.36; \quad C = 12.37.$$

$$w_0 = 0.038; \quad w_m = 0.088; \quad c_m = 0.2526.$$

t	(C-z) gef.	(C-z) korr.	k
0.5	12.31	—	—
20.6	9.71	9.72	0.0118
23.2	9.51	9.53	0.0115
42.1	8.24	8.27	0.0112
212.6	6.39	6.54	(0.0059)
260.8	6.44	6.62	0.0054

Mittel der drei ersten Bestimmungen... 0.0115

$$k_{\text{ber.}} = 0.00839.$$

Nr. 2.

$$c' = 0.6138; \quad c = 0.3344; \quad C' = 22.29; \quad C = 12.14.$$

$$w_0 = 0.038; \quad w_m = 0.087; \quad c_m = 0.2384.$$

t	(C-z) gef.	(C-z) korr.	k
0.3	12.05	—	—
20.65	9.19	9.22	0.0138
23.6	8.99	9.02	0.0133
42.1	7.67	7.73	0.0134
212.3	6.04	6.35	0.0063
260.4	5.99	6.37	0.0050

Mittel der drei ersten Bestimmungen... 0.0135

$$k_{\text{ber.}} = 0.00837.$$

Nr. 3.

$$c' = 0.6298; c = 0.6775; C' = 22.87; C = 24.60.$$

$$w_0 = 0.059; w_m = 0.154; c_m = 0.4881.$$

t	$(C-z)$ gef.	$(C-z)$ korr.	k
0.1	24.53	—	—
19.8	19.05	19.08	0.0130
41.7	16.30	16.36	0.0115

Mittel... 0.0122

$$k_{\text{ber.}} = 0.00803.$$

Es zeigt sich also, daß der Zusatz von alkoholischer Salzsäure zwar die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, aber doch nur relativ wenig; je nach der Chlorwasserstoff- und Schwefelsäurekonzentration um etwa 30 bis 60%.

Hätte es sich bei dieser Esterbildung um eine Wasserstoffionenkatalyse gehandelt — wonach die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionenkonzentration proportional wäre, wogegen freilich bereits die Versuche der früheren Tabellen unbedingt sprechen — so wäre eine Erhöhung der k -Werte auf etwa das Vier- bis Sechsfache zu erwarten gewesen; denn, wie im zweiten Teile dieser Arbeit gezeigt werden soll, wirkt die alkoholische Salzsäure wenigstens bei der Hydrozimsäure dreimal stärker katalysierend als die Schwefelsäure.

B. Die Veresterung der Hydrozimsäure durch alkoholische Schwefelsäure.

In den nachstehenden Tabellen führe ich eine Reihe von Versuchen an über die Wirksamkeit der Schwefelsäure als Katalysator für die Veresterung der Hydrozimsäure in wasserarmen und wasserreicheren weingeistigen Lösungen. Die Bedeutung der Buchstaben ist die gleiche wie bei den früheren Tabellen; c bedeutet wieder die Konzentration der Schwefelsäure in Äquivalenten pro Liter bei 25°. Die benützte Schwefelsäure war außer bei Nr. 5 und 6 der Tabelle VI das bereits

erwähnten Kahlbaum'sche Präparat. Die Bereitungsweise der alkoholischen Schwefelsäure war die gleiche wie oben ausgeführt.

Wo der Anfangswassergehalt einer Versuchsserie in Form einer Summe angegeben ist, bezieht sich der erste Summand auf das aus dem Alkohol, der zweite auf das aus der Schwefelsäure stammende Wasser.

Die Korrekturen wegen der Äthylschwefelsäurebildung wurden bei den in wasserreicheren weingeistigen Lösungen ausgeführten Versuchsreihen mit jener Konstante (k') für die Äthylschwefelsäurebildungsgeschwindigkeit berechnet, die sich nach der früher erwähnten Formel für den Anfangswassergehalt und die Anfangsschwefelsäurekonzentration des betreffenden Versuches ermitteln ließ. Bei den Versuchen mit »absolutem« Alkohol wurde durchwegs mit $k' = 0.0090$ gerechnet. Der dadurch sich ergebende Fehler ist bei der Kleinheit der Korrekturen vollkommen zu vernachlässigen. Nur für die Kontrollbestimmungen am Schlusse der einzelnen Versuchsserien, die ja nach relativ langer Zeit — 14 bis 16 Stunden — ausgeführt wurden, wurde stets aus den mit $k' = 0.09$ angenähert ermittelten Größen für c_m und w_m die genauere Konstante für die Bildungsgeschwindigkeit der Äthylschwefelsäure berechnet und mit Hilfe dieses k' erst die anzubringende Korrektur. In den Rubriken k und k/c_m sind durchwegs die korrigierten Werte angeführt. Die noch angegebenen $k_{\text{ber.}}, f^0/0, v$ sind nach der später mitzuteilenden Formel gefunden.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle VI.

Nr. 1.

$$c = 0.1714; A = 0.0487; C = 6.83; a = 1.94;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78546;$$

$$w_0 = 0.035 + 0.007; w_m = 0.060; c_m = 0.1685.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k^1	k/c_m^1
0·100	1·94	1·95	—	—
0·190	1·71	1·72	0·717	4·18
0·695	1·04	1·09	0·424	2·51
0·930	0·85	0·91	0·399	2·35
1·95	0·34	0·48	0·329	1·96
2·01	0·31	0·45	0·333	1·99
2·51	0·17	0·34	0·315	1·89
Mittelwerte ...			0·363	2·15

$$k_{\text{ber.}} = 0·379;$$

$$f^0/0 = -4·4;$$

$$v = 0·16.$$

Nr. 2.

$$c = 0·6725; A = 0·0889; C = 26·82; a = 3·54;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0·78540;$$

$$w_0 = 0·026 + 0·027; w_m = 0·079; c_m = 0·6700.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·087	2·58	2·61	1·53	2·28
0·172	1·84	1·90	1·57	2·35
0·267	1·26	1·34	1·58	2·36
0·525	0·39	0·54	1·56	2·33
0·633	0·10	0·29	1·72	2·57
0·900	-0·16	0·11	1·68	2·51
14·15	-2·92	0·09 ²	—	—
Mittelwerte ...			1·58	2·36

¹ Von der ersten Bestimmung für $t = 0·100$, $a-x = 1·95$ ab gerechnet.

² Mit $k' = 0·0090$ ergab sich die angenäherte Korrektur $3·54 \text{ cm}^3$, woraus $c_m = 0·584$; $w_m = 0·186$ und aus diesen Werten die obige Korrektur: $3·01 \text{ cm}^3$.

Nr. 3.

$$c = 0.3188; A = 0.0834; C = 12.71; a = 3.33;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_0 = 0.039; w_m = 0.066; c_m = 0.3170.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.133	2.59	2.61	0.792	2.48
0.250	2.05	2.08	0.816	2.56
0.317	1.85	1.89	0.775	2.44
0.623	1.05	1.14	0.747	2.36
0.763	0.80	0.90	0.744	2.35
1.650	0.08	0.30	0.633	2.02
15.25	-1.45	0.10 ¹	—	—

Mittelwerte... 0.747 2.36

$$k_{\text{ber.}} = 0.742;$$

$$f^0/0 = 0.67;$$

$$v = 0.041.$$

Nr. 4.

$$c = 0.1728; A = 0.0890; C = 6.89; a = 3.55;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_0 = 0.033; w_m = 0.062; c_m = 0.1705.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.095	3.42	—	—	—
0.250	2.80	2.82	0.404	2.35
0.495	2.18	2.21	0.416	2.41
0.833	1.63	1.69	0.387	2.26
1.362	0.96	1.05	0.389	2.28
2.32	0.36	0.52	0.360	2.13
16.25	-0.72	0.10 ¹	—	—

Mittelwerte... 0.387 2.24

$$k_{\text{ber.}} = 0.381;$$

$$f^0/0 = +1.55;$$

$$v = 0.10.$$

¹ In analoger Weise wie bei Anmerkung 2 auf p. 18 ausgeführt berechnet.

Nr. 5.¹

$$c = 0.5684; \quad A = 0.0836; \quad C = 22.66; \quad a = 3.33;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78553;$$

$$w_0 = 0.124; \quad w_m = 0.151; \quad c_m = 0.5656.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.066	2.87	2.89	0.941	1.66
0.171	2.02	2.06	1.222	2.16
0.255	1.69	1.75	1.098	1.94
0.433	1.01	1.11	1.103	1.95
0.516	0.88	1.00	1.033	1.83
0.833	0.40	0.60	0.895	1.59
Mittelwerte...			1.045	1.85

$$k_{\text{ber.}} = 1.090; \quad f^0/0 = -4.3; \quad v = 0.26.$$

Nr. 6.

$$c = 0.1392; \quad A = 0.0821; \quad C = 5.55; \quad a = 3.28;$$

Alkohol wie bei Nr. 5;

$$w_0 = 0.064; \quad w_m = 0.087; \quad c_m = 0.1377.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.105	3.09	3.09	0.241	1.73
0.261	2.62	2.64	0.359	2.59
0.710	1.86	1.90	0.333	2.41
0.961	1.64	1.69	0.299	2.17
1.286	1.32	1.39	0.295	2.15
1.611	0.92	1.01	0.317	2.32
19.6*	-0.69	-0.03 ²	—	—
Mittelwerte...			0.310	2.25

$$k_{\text{ber.}} = 0.281; \quad f^0/0 = +9.36; \quad v = 0.57.$$

¹ Bei den Versuchen Nr. 5 und Nr. 6 wurde zur Bereitung der alkoholischen Schwefelsäure konzentrierte Schwefelsäure von 95 Gewichtsprozenten H_2SO_4 verwendet.

² Berechnet unter Zugrundelegung der der letzten Titration (4.86 cm^3) entsprechenden mittleren Schwefelsäurekonzentration ($c_m = 0.1219$) und $w_m = 0.154$.

Ordnet man obige Versuche — mit Ausnahme von Nr. 5, dessen mittlere Wasserkonzentration bereits etwas zu hoch ist — nach steigenden Werten von c_m , so erhält man:

$c_m \dots$	0·1377	0·1685	0·1705	0·3170	0·6700
$k/c_m \dots$	2·25	2·15	2·24	2·36	2·36
$w_m \dots$	0·087	0·060	0·062	0·066	0·079

Es zeigt sich also, daß die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens angenähert der Schwefelsäurekonzentration proportional ist. Als Mittel ergibt sich $k/c = 2·27$ für einen mittlere Wassergehalt von 0·071 Molen im Liter. Vergleichsweise führe ich an, daß ich mit Salzsäure als Katalysator bei der Hydrozimtsäure für 0·060 Mole Wasser im Mittel $k/c = 7·00$ fand.¹ Es wirkt also Chlorwasserstoff hier mehr als dreimal stärker als eine äquivalente Schwefelsäuremenge.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle VII.

$$w_0 = 0·677 \text{ bis } 0·698.$$

Nr. 1.

$$c = 0·6790; \quad A = 0·0970; \quad C = 27·07; \quad a = 3·87;$$

$$w_0 = 0·698; \quad w_m = 0·729; \quad c_m = 0·6767.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0·12	3·20	3·21	0·677	0·997
0·218	2·69	2·71	0·710	1·046
0·467	2·01	2·05	0·591	0·871
0·742	1·26	1·33	0·625	0·923
1·133	0·71	0·83	0·590	0·873
1·342	0·58	0·72	0·544	0·806
2·908	0·03	0·30	(0·382)	—

Mittelwerte... 0·602 0·890

$$k_{\text{ber.}} = 0·596; \quad f^0_0 = +1·00; \quad v = 0·071.$$

¹ Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1059 (1907).

Nr. 2.

$$c = 0.3405; \quad A = 0.0970; \quad C = 13.58; \quad a = 3.87;$$

$$w_0 = 0.682; \quad w_m = 0.712; \quad c_m = 0.3385.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	h	h/c_m
0.115	3.79	—	—	—
0.362	3.13	3.14	0.251	0.737
1.58	1.51	1.57	0.248	0.728
1.65	1.48	1.54	0.243	0.712
1.905	1.28	1.35	0.240	0.705
2.10	1.18	1.26	0.232	0.682
3.62	0.56	0.70	(0.205)	—
Mittelwerte...			0.241	0.712

$$k_{\text{ber.}} = 0.245;$$

$$f^0/0 = -0.83;$$

$$v = 0.059.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1712; \quad A = 0.0971; \quad C = 6.81; \quad a = 3.87;$$

$$w_0 = 0.677; \quad w_m = 0.702; \quad c_m = 0.1695.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	h	h/c_m
0.10	3.83	—	—	—
0.475	3.32	3.33	0.138	0.809
1.892	2.25	2.29	0.121	0.711
2.033	2.18	2.22	0.119	0.701
2.36	2.00	2.05	0.117	0.691
3.89	1.35	1.43	0.112	0.661
19.25	-0.05	0.34	(0.070)	—
Mittelwerte...			0.117	0.691

Tabelle VIII.

$$w_0 = 1.258 \text{ bis } 1.288.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6903; A = 0.0889; C = 27.52; a = 3.54;$$

$$w_0 = 1.288; w_m = 1.316; c_m = 0.6888.$$

t	$(a-x)$			Diff.	k	k/c_m
	gef.	korr.	ber.			
0.123	3.03	3.03	3.16	-0.13	0.552	0.800
0.208	2.86	2.87	2.92	-0.05	0.439	0.637
0.663	1.85	1.87	1.91	-0.04	0.419	0.607
1.072	1.29	1.33	1.30	+0.03	0.397	0.576
1.607	0.73	0.79	0.79	± 0.00	0.405	0.588
3.272	0.13	0.25	0.17	+0.08	0.352	0.512
16.10	-0.50	0.10	—	—	—	—

Mittelwerte... 0.406 0.589

Nr. 2.

$$c = 0.3458; A = 0.0889; C = 13.78; a = 3.54;$$

$$w_0 = 1.271; w_m = 1.297; c_m = 0.3446.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.088	3.42	3.42	0.174	0.503
0.225	3.28	3.28	0.148	0.429
1.058	2.47	2.49	0.145	0.419
2.075	1.68	1.71	0.152	0.442
3.303	1.08	1.13	0.150	0.436
3.720	0.96	1.02	0.145	0.422
16.45	0.09	0.32	(0.063)	—

Mittelwerte... 0.148₅ 0.431

$$k_{\text{ber.}} = 0.1494;$$

$$f^0/0 = -0.61;$$

$$v = 0.046.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1743; \quad A = 0.0889; \quad C = 6.95; \quad a = 3.54$$

$$w_0 = 1.258; \quad w_m = 1.281; \quad c_m = 0.1736.$$

t	$(a-x)$			Diff.	k	k/c_m
	gef.	korr.	ber.			
0.165	3.53	3.53	3.46	+0.07	—	—
0.465	3.39	3.39	3.30	+0.09	0.0415	0.238
1.520	2.74	2.74	2.82	-0.08	0.0735	0.422
2.525	2.39	2.40	2.42	-0.02	0.0671	0.385
3.953	1.90	1.92	1.95	-0.03	0.0673	0.388
16.6	0.31	0.41	0.30	+0.11	0.0564	0.329
				Mittelwerte...	0.0654	0.377

$$k_{\text{ber.}} = 0.0656_5;$$

$$f^0/0 = -0.38;$$

$$v = 0.025.$$

Diese Versuchsreihen lassen erkennen, daß in wasserreicheren weingeistigen Lösungen auch bei Benützung von Schwefelsäure als Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit rascher wächst als die Konzentration des letzteren:

$$w_m = 0.702 \text{ bis } 0.729:$$

$$c_m \dots\dots 0.1695 \quad 0.3385 \quad 0.6767$$

$$k/c_m \dots\dots 0.691 \quad 0.712 \quad 0.890$$

$$w_m = 1.281 \text{ bis } 1.316:$$

$$c_m \dots\dots 0.1736 \quad 0.3446 \quad 0.6888$$

$$k/c_m \dots\dots 0.377 \quad 0.431 \quad 0.589$$

Die jeweiligen letzten nach relativ langer Zeit gemachten Bestimmungen in den einzelnen Versuchsreihen zeigen beträchtlich zu niedrige k -Werte, was auf Verseifung hinweist. Eine ähnliche auf Wiederverseifung des gebildeten Esters in

wasserreicherem Alkohol deutende Beobachtung konnte ich auch bei Benützung von Chlorwasserstoff als Katalysator bei der Hydrozimsäure machen.¹

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Schwefelsäurekonzentration.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Hydrozimsäure lassen sich (für Brigg'sche Logarithmen, 25° und Zeit in Stunden) durch nachstehende Formel als Funktionen vom Wassergehalt und der Schwefelsäurekonzentration (in Äquivalenten pro Liter) darstellen:

$$\frac{1}{k} = 0.0824 + \frac{0.2515}{c} + \frac{0.01752}{c^2} +$$

$$+ \left(-1.319 + \frac{2.246}{c} - \frac{1.336}{c^2} \right) w +$$

$$+ \left(-0.0480 - \frac{0.2062}{c} + \frac{0.1091}{c^2} \right) w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0.06$ bis 1.3 und für Schwefelsäurekonzentrationen von $c = 0.16$ bis 0.69 . Sie stellt die Versuche gut dar, wie die bei diesen bereits angegebenen Werte von $k_{\text{ber.}}$,² $f^0/0$, v , eventuell $(a-x)$ berzeigen.

4. Vergleich der Schwefelsäure mit anderen Katalysatoren.

Nachstehend gebe ich eine Zusammenstellung der für Hydrozimsäure bei verschiedenen Wasser- und Katalysatorkonzentrationen mit Chlorwasserstoff (H_{HCl}), mit Schwefelsäure (H_s) und mit Trichloressigsäure (H_t) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, wobei die mit dem zuerst genannten Katalysator gewonnenen Werte als Einheiten gewählt sind.

¹ Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 1065 (1907).

² Diese Werte sind nur bei jenen Versuchen, bei denen sie von Null verschieden sind, angegeben.

Tabelle IX.

<i>c</i>	<i>w</i>	H_s	H_t
		H_{HCl}	H_{HCl}
0·1667	{ 0·052	0·337	0·0072
	{ 0·720	0·423	0·0252
	{ 1·333	0·500	0·0518
0·3333	{ 0·052	0·331	0·0062
	{ 0·720	0·348	0·0181
	{ 1·333	0·448	0·0355
0·6667	{ 0·052	0·354	—
	{ 0·720	0·290	—
	{ 1·333	0·363	—

Daraus ergibt sich, daß zwar im allgemeinen Wasserzusatz die Wirksamkeit der Schwefelsäure weniger herabsetzt als die der Salzsäure, daß aber von einer so weitgehenden Abweichung, wie wir sie diesbezüglich bei der Trichloressigsäure konstatieren konnten, hier keine Rede ist. Auch aus einer Zusammenstellung der für die schon öfters besprochenen Punkte 1 und 2¹ für Schwefelsäure und Salzsäure geltenden Faktoren ergibt sich der geringere Einfluß des Wasserzusatzes bei dem ersteren Katalysator sowohl in bezug auf die Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit (Punkt 1) als auch auf die bewirkte Abweichung der *k*-Werte von der Proportionalität mit der Katalysatorkonzentration (Punkt 2):

1. H_{HCl}	0·234; 0·105	0·276; 0·125	0·425; 0·219
H_s	0·294; 0·156	0·290; 0·169	0·348; 0·225
2. ² H_{HCl}	2·58; 7·61	2·59; 8·73	
H_s	2·12; 5·22	2·33; 6·35	

¹ Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. IIb, p. 839 (1906).

² Bekanntlich sollten, wenn keine Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeit von der Proportionalität mit der Salzsäurekonzentration stattfände, hier die Faktoren 2 und 4 erhalten werden.

C. Zusammenfassung.

Es wird die Geschwindigkeit der Äthylschwefelsäurebildung bei 25° in wasserarmem und wasserreicherem Alkohol bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen gemessen und gezeigt, daß der Reaktionsverlauf ein monomolekularer ist, auch wird eine Formel aufgestellt, welche die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktionen vom Wassergehalt und der Schwefelsäurekonzentration darstellt.

Es wird gezeigt, daß durch Chlorwasserstoffzusatz die Geschwindigkeit der Äthylschwefelsäurebildung zwar eine Vergrößerung erfährt, diese Vergrößerung indessen weit geringer ist, als sich nach der Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse erwarten ließe.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Hydrozimsäure mit alkoholischer Schwefelsäure bei 25° bei verschiedenen Wasser- und Katalysatorkonzentrationen gemessen und eine Formel angegeben, welche die monomolekularen Konstanten als Funktionen vom Wassergehalt und der Schwefelsäurekonzentration darstellt.

Es ergibt sich, daß Schwefelsäure in wasserarmem Alkohol eine rund dreimal schwächere Beschleunigung der Veresterungsgeschwindigkeit hervorruft als Salzsäure und daß der Einfluß des Wasserzusatzes im allgemeinen ein geringerer ist als bei der zuletzt genannten Säure, und zwar sowohl in bezug auf die dadurch bedingte Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit als auch auf die bewirkte Abweichung der k -Werte von der Proportionalität mit der Katalysatorkonzentration.
