

# Zur Kinetik der Bildung von Methylschwefelsäure und Dimethyläther

von

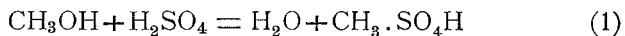
**R. Kremann und H. Neumann.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

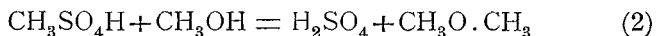
(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

Vor einiger Zeit hatte der eine von uns über die Geschwindigkeit der Bildung von Äthylschwefelsäure aus Alkohol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  berichtet, sowie über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Äthylalkohol aus Äthylschwefelsäure unter Bildung von Äthyläther.<sup>1</sup> Es lag nun ein gewisses Interesse in stöchiometrischer Beziehung vor, die Geschwindigkeit der analogen Reaktion mit Methylalkohol zu studieren.

Nach den bisherigen Erfahrungen war anzunehmen, daß die Bildung von Methylschwefelsäure nach:



ceteris paribus schneller als die analoge Bildung von Äthylschwefelsäure und die Bildung von Dimethyläther nach:



schneller als die analoge Bildung von Diäthyläther vonstatten gehen würde.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche bestätigten diese Vermutung vollends. Ferner wurde ein analoges starkes Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der Methylschwefelsäure mit der Schwefelsäurekonzentration beobachtet wie seinerzeit bei der Äthylschwefelsäurebildung. Desgleichen

<sup>1</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, 17. Februar 1910.

wurde bei der Dimethylätherbildung eine enorme, katalytisch verzögernde Wirkung durch das durch die Reaktion gebildete Wasser ebenso wie bei der Äthylätherbildung konstatiert. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der Methylschwefelsäurebildung ist jedoch etwas kleiner als der der Äthylschwefelsäurebildung (3·0) und beträgt 2·6 im Mittel.

## Experimentelles.

### 1. Methylschwefelsäurebildung bei 40 und 50°.

Verschiedene, für jede Versuchsreihe gleiche Mengen von absolutem Methylalkohol und durch Ausfrieren gereinigte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden in Glasphiolen eingeschlossen, im Thermostat bei 40, beziehungsweise 50° erwärmt und die Bildung von Methylschwefelsäure titrimetrisch verfolgt. Folgende Tabellen (1 bis 3) geben die Versuchsdaten wieder. Alles ist in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ molarer Lösung ausgedrückt.

Die Geschwindigkeitskonstante

$$k_b - k_z = \frac{2 \cdot 3 M}{t(\xi_1 - \xi_2)} \cdot \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}$$

Spalte 6 der Tabellen ( $k_b$  = Teilgeschwindigkeit der Bildung,  $k_z$  = Teilgeschwindigkeit des Zerfalls des Esters) wurde nach den seinerzeit gegebenen Darlegungen berechnet;  $\xi_1$  und  $\xi_2$  sind die Wurzeln einer Gleichung:

$$x = \frac{m(A+S)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{m(A+S)}{2}\right)^2 - mAS},$$

wo  $A$  die Anfangskonzentration des Alkohols,  $S$  die Anfangskonzentration der Schwefelsäure und  $m = \frac{1}{1 - \frac{k_z}{k_b}} = \frac{1}{1 - K}$

ist.  $K$  ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion 1, die sich aus den zur Zeit  $t = \infty$  im Gleichgewicht vorhandenen Mengen der Tabellen 1 bis 3 zu 1·4 im Mittel berechnet.<sup>1</sup> Da  $\xi_1$  negativ

<sup>1</sup> Für die Gleichgewichtskonstante der Äthylschwefelsäurebildung war seinerzeit 1·7 im Mittel gefunden worden.

Tabelle 1.

Versuchstemperatur 40°.  $H_2SO_4 = 1.275 g = 133.0 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ molar}$ ;

Molzahl:  $M_z = 1227$ .  $\xi_1 = -3181.6$ .

$CH_3OH = 3.50 g = 1094.0 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ molar}$ ;

Konzentration  $H_2SO_4 = 0.108$ .  $\xi_2 = 115.6$ .

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molar	Umgesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_z - k_b = \frac{2.3 M}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}$	$k'_z - k'_b$
0	133.0	0.0	—	—	—	
18	130.2	5.6	-3186.6	110.0	0.00115	
65	123.6	18.8	-3200.4	96.8	0.00113	
95	119.7	26.6	-3208.2	89.0	0.00113	
120	116.9	32.2	-3213.8	83.4	0.00112	0.00063
185	109.6	46.8	-3228.4	68.8	0.00116	
240	105.4	55.2	-3236.8	60.4	0.00111	
420	93.5	79.0	-3260.6	36.6	0.00112	
$\infty$	76.0	114.0	—	—	—	

Tabelle 2.

Versuchstemperatur 50°.  $H_2SO_4 = 1.280 g = 133.7 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ molar}$ ;

Molzahl:  $M_z = 1227.7$ .  $\xi_1 = -3184.2$ .

$CH_3OH = 3.50 g = 1094.0 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ molar}$ ;

Konzentration  $H_2SO_4 = 0.108$ .  $\xi_2 = 114.8$ .

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molar	Umgesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_z - k_b = \frac{2.3 M}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}$	$k'_z - k'_b$
0	133.7	0.0	—	—	—	
60	110.9	45.6	-3229.8	69.2	0.00346	
90	105.0	57.4	-3241.6	57.4	0.00316	
143	92.1	83.2	-3267.4	31.6	0.00368	0.0026
285	81.6	104.2	-3288.2	10.6	0.00338	
360	80.0	107.4	-3291.6	7.4	0.00308	
$\infty$	77.0	113.4	—	—	—	

Tabelle 3.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.54 \text{ g} = 157.2 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ molar}$ ;Molzahl:  $M_z = 452.4$ .  $\xi_1 = -1226.5$ . $\text{CH}_3\text{OH} = 0.9445 \text{ g} = 295.2 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ molar}$ ;Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.35$ .  $\xi_2 = 95.5$ .

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molar	Umgesetzte Menge $x$	$\xi_2 - x$	$\xi_1 - x$	$k_z - k_b = \frac{2.3 M}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}$	$k'_z - k'_b$
0	157.2	—	—	—	—	
4	152.5	9.4	-1235.9	86.1	0.0111	
11	145.3	23.8	-1250.3	71.7	0.0111	
22	135.3	43.8	-1270.3	51.7	0.0118	0.0051
40	126.7	61.0	-1287.5	34.5	0.0106	
69	116.6	81.2	-1308.0	14.3	0.0114	
$\infty$	109.6	95.2	—	—	—	

Tabelle 4.

Methylalkohol = 3.65 g = 1139  $\text{cm}^3 \text{ } \frac{1}{10}$  molar =  $b$ . Versuchstemperatur 100°.

Zeit in Stunden	Titer in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molar	Titerabnahme $n$	$k = \frac{2.3(a+b)}{tb} \left\{ \log \frac{a}{a-n} + \frac{p}{2\sqrt{a}} \log \frac{\sqrt{a} + \sqrt{n}}{\sqrt{a} - \sqrt{n}} \right\}$	$k_1 = \text{Geschwindigkeitskonstante der Äthylätherbildung}$
0	20.0	—	—	—
72	22.7	2.7	0.0375	0.026
170	25.0	5.0	0.0227	0.014
240	25.4	5.4	0.0169	0.011
504	27.9	7.9	0.0105	0.006

ist, erhält man statt für  $k_b - k_z$ , für  $k_z - k_b$  einen positiven Wert, d. h.  $k_z > k_b$ . Man sieht, daß die Werte von  $k_z - k_b$  und damit deren Teilwerte ziemlich gute Konstanz aufweisen.

Beim Vergleich mit den Werten  $k'_z - k'_b$  für die Äthylschwefelsäurebildung, die aus den früheren Mitteilungen<sup>1</sup> für gleiche  $H_2SO_4$  Anfangskonzentration interpolatorisch ermittelt wurden und in Spalte 7 der Tabellen eingetragen sind, sieht man, daß die Bildung und Zerfallgeschwindigkeit von Methylschwefelsäure ceteris paribus größer sind als die der Äthylschwefelsäure. Der Temperaturkoeffizient pro  $10^\circ$  beträgt 2·6.

## 2. Die Methylätherbildung bei $100^\circ$ .

Die Versuchsanordnung war die ganz gleiche wie seinerzeit bei der zeitlichen Verfolgung der Äthylätherbildung aus Äthylschwefelsäure angewendet wurde.<sup>2</sup> Die Darstellung der zu den Versuchen verwendeten Methylschwefelsäure erfolgte in ganz analoger Weise wie die Darstellung der Äthylschwefelsäure.<sup>2</sup> Die bei  $100^\circ$  gewonnenen Versuchsdaten gibt die Tabelle 4 wieder.

Die Auswertung der Geschwindigkeitskonstante, wie selbe in der vierten Spalte der Tabelle 4 mitgeteilt ist, aus der Titerabnahme  $n$  (Spalte 3) und der Anfangskonzentration der Methylschwefelsäure  $a$  erfolgte nach der seinerzeit l. c.<sup>3</sup> abgeleiteten Formel:

$$k = \frac{2 \cdot 3 (a+b)}{t b} \left\{ \log \frac{a}{a-n} + \frac{p}{2 \sqrt{a}} \log \frac{\sqrt{a} + \sqrt{n}}{\sqrt{a} - \sqrt{n}} \right\},$$

wo  $p$  unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstante des Methylestergleichgewichtes 1·4 im Mittel den Wert  $\sqrt{\frac{b}{1 \cdot 4}}$  hat ( $b$  Menge Methylalkohol).

<sup>1</sup> In der früheren Mitteilung hatte sich ein Rechenfehler eingeschlichen, der in einer in dem Juliheft 1910 erscheinenden Mitteilung berichtigt wurde. Die hier mitgeteilten Werte von  $k'_z - k'_b$  sind dieser Berichtigung entnommen.

<sup>2</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien.

<sup>3</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien.

Man sieht, daß die Konstanten mit der Zeit stark abnehmen, ähnlich wie bei der Äthylätherbildung beobachtet worden war. Wir sind geneigt, hierfür dieselbe Erklärung: katalytische Verzögerung durch das während der Reaktion gebildete Wasser, anzunehmen. Vergleicht man die Konstante mit denen der Äthylätherbildung zu gleicher Zeit und sonst gleichen Bedingungen wie sie der früheren Mitteilung entnommen und in Spalte 5 der Tabelle 4 als  $k_1$  mitgeteilt sind, so sieht man deutlich, daß auch die Methylätherbildung ceteris paribus rascher als die Äthylätherbildung vonstatten geht.

---