

# Zur Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure

von

R. Kremann.

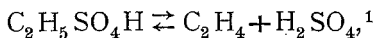
Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

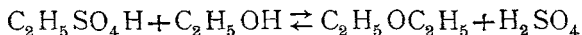
(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

## I. Das Gleichgewicht $C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5SO_4H + H_2O$ bei verschiedenen Temperaturen.

Die genaue Kenntnis obigen primären Gleichgewichtes bietet deshalb ein gewisses theoretisches Interesse, weil der gebildete Ester, Äthylschwefelsäure, je nach den Versuchsbedingungen in Äthylen nach



beziehungsweise in Äther nach

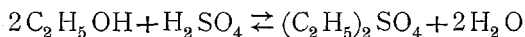


sich umbilden kann. Diese beiden letztgenannten Reaktionen gehen bei nicht allzu hohen Temperaturen (unter  $100^\circ$ ) zu nur relativ geringem Betrage, beziehungsweise mit relativ geringer Reaktionsgeschwindigkeit vor sich, so daß es gelingt, obiges primäres Gleichgewicht experimentell festzulegen. Die Kenntnis desselben bietet auch insofern ein Interesse, als Schwefelsäure mit Wasser Hydrate mit 1, 2 und 4 Mol Wasser bildet<sup>2</sup> und man vielleicht aus dem Esterifikationsgleichgewicht Schlüsse

<sup>1</sup> Wiener Sitzungsber., 119, 17. Februar 1910.

<sup>2</sup> Pfaundler und Schnegg, Wiener Sitzungsber., 71, 18. Februar 1875; Knitsch, Chem. Ber., 34, 4069 (1897).

auf die Existenz dieser Hydrate hätte ziehen können. Zwecks Ausführung der Versuche wurden verschiedene Mengen von Schwefelsäure, die durch Ausfrieren gereinigt und konzentriert wurde,<sup>1</sup> mit wechselnden Mengen von absolutem, über Kalk entwässertem Alkohol, eventuell außerdem auch mit wechselnden Mengen Wasser in Glasphiolen eingeschlossen. Dieselben wurden bei bestimmter Temperatur so lange stehen gelassen, bis sich der Titer eines als Parallelversuch angesetzten Reaktionsgemisches nicht mehr änderte. Dies war innerhalb von 8, beziehungsweise bei Versuchen höherer Temperatur von 2 bis 3 Tagen der Fall. Dann wurde das betreffende Reaktionsgemisch möglichst bei konstanter Temperatur mit einer Aufschlemmung von  $\text{PbCO}_3$  versetzt und rasch filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Äthylschwefelsäure, die als äthylschwefelsaures Blei in Lösung war, verwendet, und zwar durch Eindampfen und Abrauchen des Rückstandes mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Der am Filter zurückbleibende Rückstand wurde nach dem Auswaschen — die Waschwasser wurden mit dem Filtrat vereinigt — mit  $\text{HCl}$  behandelt und der ungelöste Anteil  $\text{PbSO}_4$  neuerdings filtriert und gewogen. Aus der Menge desselben konnte die im Reaktionsgemisch vorhandene, nicht umgesetzte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ermittelt werden. Die Differenz dieser Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , vermehrt um den in Äthylschwefelsäure übergegangenen Betrag und der ursprünglich abgewogenen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ergäbe außer den Analysenfehlern die allfällige Menge der nach



zu Diäthylsulfat umgesetzten Säure.

Die folgende Tabelle 1 gibt die für Temperaturen von 22, 55, 72 und 96° erhaltenen Versuchsdaten wieder. Man sieht aus Spalte 10 derselben, daß die als Differenz erscheinenden, Diäthylsulfat entsprechenden Schwefelsäuremengen 0·50% nicht übersteigen, also innerhalb der Fehlergrenze der Sulfatbestimmung als Bleisulfat liegen. Die analytisch exaktere Methode der Bestimmung als Bariumsulfat konnte leider nicht

<sup>1</sup> Die also praktisch als 100prozentige Säure vorlag, wie dies auch durch Titration kontrolliert wurde.

Tabelle 1.

Die Gleichgewichte des Systems  $C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O + C_2H_5O \cdot SO_3H$ . Gewichtsanalytische Bestimmung.

Temperatur	Nummer des Versuches	Reaktionsgemisch vor dem Versuch in Gramm			Analyse nach der Reaktion			Hieraus berechnet		Analysefehler, Gramm $H_2SO_4$ in 100 g	Reaktionsgemisch nach dem Versuch in Gramm				k
		$H_2SO_4$	$C_2H_5OH$	$H_2O$	$PbSO_4$ im Filtrat	$PbSO_4$ im Rückstand	$H_2SO_4$ im Filtrat	$H_2SO_4$ im Rückstand	$H_2SO_4$ im Rückstand		$H_2SO_4$	$C_2H_5OH$	$C_2H_5O \cdot SO_3H$	$H_2O$	
22°	1	9.625	0.875	0.000	1.153	27.210	0.747	8.809	0.069	8.809	0.524	0.9604	0.1372	1.76	
55	2	9.485	0.770	1.300	1.0735	27.113	0.6954	8.776	0.014	8.776	0.443	0.8946	1.428	1.53	
	3	5.004	0.761	3.080	0.358	14.759	0.232	4.778	0.009	4.778	0.650	0.2980	3.123	1.68	
	4	3.268	1.181	5.000	0.227	9.510	0.147	3.079	0.042	3.079	1.112	0.189	5.027	1.81	
72	5	8.131	2.032	0.000	3.940	16.908	2.551	5.474	0.106	2.551	0.834	3.282	0.4689	1.51	
	6	7.137	3.160	0.000	4.577	12.600	2.963	4.079	0.095	2.963	1.768	3.812	0.5446	1.75	
	7	2.598	7.060	0.000	3.175	1.670	2.056	0.541	0.001	2.056	6.094	2.645	0.3779	1.65	
96	8	9.467	0.786	0.000	1.974	25.195	1.278	8.158	0.031	8.158	0.186	1.644	0.2349	1.98	
	9	7.987	2.026	0.000	3.720	16.972	2.408	5.497	0.082	5.497	0.895	3.097	0.4426	1.81	
	10	7.386	2.980	0.000	4.608	13.249	2.984	4.289	0.113	4.289	1.579	3.839	0.5484	1.62	
	11	7.639	2.072	0.000	3.734	16.009	2.418	5.181	0.040	5.181	0.936	3.111	0.444	1.80	
	12	6.637	3.115	0.000	4.231	11.692	2.778	3.784	0.075	3.784	1.810	3.674	0.5105	1.89	
55	13	6.755	3.660	0.000	3.648	12.852	3.046	3.699	0.010	3.699	2.229	3.919	0.560	1.89	
												Im Mittel =		1.74	

angewendet werden, da das bei konstanter, tieferer Temperatur mit Bariumkarbonat gefällte Sulfat meist trüb durchging.

Nur in einem Falle gelang es — ich möchte sagen zufällig — eine klare Trennung der Lösung vom äthylschwefelsauren Baryt von dem Bariumcarbonat — Sulfatgemisch — zu erzielen. Man sieht bei Versuch 13 der Tabelle 1, der auf Grund dieser Bestimmung berechnet ist, daß das Manko der Schwefelsäure nur zirka 0·15% beträgt; die gebildete Menge Diäthylsulfat kann also ohne weiteres gegen die Menge Äthylschwefelsäure vernachlässigt werden. Die in den übrigen Spalten der Tabelle 1 verzeichneten Daten sind in ihrer Bedeutung durch die Überschriften ohne weiteres verständlich. Es soll nur hervorgehoben werden, daß die Gleichgewichtskonstante  $K$  (letzte Spalte der Tabelle) berechnet wurde, indem an Stelle der Konzentrationen die Menge der einzelnen Stoffe (die vier vorletzten Spalten der Tabelle) dividiert durch die Molekulargewichte in die bekannte Formel  $K = \frac{C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Alkohol}}}{C_{\text{Ester}} \cdot C_{\text{Wasser}}}$  eingesetzt wurden, da es sich ja hier um eine vom Volum unabhängige Reaktion handelt.

Da die Menge Diäthylsulfat, das sich theoretisch ja bilden muß, stets unter solcher Grenze bleibt, daß sie gegen die gebildete Äthylschwefelsäure — wie erwähnt — vernachlässigt werden kann, läßt sich die Reaktion der Bildung von Äthylschwefelsäure selbst in konzentrierteren Systemen bequemer titermetrisch verfolgen. Denn pro jedem Mol umgesetzter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht der Titer auf die Hälfte der einem Mol entsprechenden Zahl zurück. Folgende Tabelle 2 gibt die auf titrimetrischem Wege ermittelten Gleichgewichtsverhältnisse wieder, welche beim Mischen von reiner  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und absolutem Alkohol bei 40, beziehungsweise 51° sich einstellen.

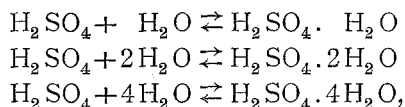
Da man so die Mengen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung erhält, sind auch die Mengen der übrigen Stoffe in gleichem Maße ausgedrückt. Zur Berechnung von  $K$  (letzte Spalte der Tabelle) sind diese Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung anstatt der Konzentrationen in obige Gleichgewichtsformel eingesetzt. A. Zaitchek<sup>1</sup> hat bereits vor Jahren

<sup>1</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, 24, 1 (1897).

Tabelle 2.

Temperatur	Nummer des Versuches	Reaktionsgemisch vor der Reaktion				Endtitel des Reaktionsgemisches in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molar	Hieraus Reaktionsgemisch berechnet nach der Reaktion, alles in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molar				<i>k</i>
		Gramm		Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molar			$H_2SO_4$	$C_2H_5OH$	$C_2H_5O$ $HSO_3$	$H_2O$	
		$H_2SO_4$	$C_2H_5OH$	$H_2SO_4$	$C_2H_5OH$						
40	1	0.745	7.43	76.3	1615.0	40.8	5.3	1544.0	71.0	71.0	1.62
	2	1.200	1.79	122.4	381.0	80.2	38.0	296.6	84.4	84.4	1.54
	3	0.672	2.00	69.9	435.0	40.8	13.7	378.8	56.2	56.2	1.67
	4	1.520	0.819	155.0	178.0	119.5	84.0	94.0	71.0	71.0	1.78
	5	0.693	3.56	70.7	773.0	40.3	9.9	712.2	60.8	60.8	1.91
	6	1.030	1.04	105.2	226.0	72.9	40.6	161.4	64.6	64.6	1.58
51	7	0.724	7.43	73.9	1615.0	39.8	5.8	1546.9	68.1	68.1	1.93
	8	0.662	2.00	67.6	435.0	40.3	13.0	380.4	54.6	54.6	1.64
	9	1.493	0.819	152.7	178.0	116.6	80.5	105.5	72.2	72.2	1.69
	10	0.798	1.172	81.4	225.0	53.5	25.6	169.2	55.8	55.8	1.40
Im Mittel: <b>1.70</b>											

gefunden, daß die Konstante des Gleichgewichtes stark variiert, wenn man für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser die tatsächlich im Reaktionsgemisch vorhandenen Konzentrationen in obige Gleichgewichtsformeln einsetzt. Er nimmt in den wässerigen Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausschließlich die Existenz des Hydrates mit 2 Mol Wasser an, das er als »Orthosäure« bezeichnet und zieht vom Wasser, das im Gleichgewichtsgemisch vorhanden ist, die zur Bildung des Dihydrates nötige Wassermenge ab. Diesen Restbetrag von freiem Wasser setzt er als aktive Masse des Wassers in die Formel für die Gleichgewichtskonstante ein, wodurch er erst gute Konstanz erhält.<sup>1</sup> Wie erwähnt, schließt also der genannte Verfasser, daß wässerige Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur das Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthalten, wasserreichere Hydrate in wässriger Lösung aber nicht existieren können. Letzterer Schluß erscheint im besonderen nach unserer heutigen Kenntnis von den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Hydraten durchaus nicht mehr richtig. Aus dem Schmelzdiagramm geht unzweideutig die Existenz der Hydrate mit 1, 2 und 4 Mol Wasser im festen Zustande hervor. Aus der Abflachung der Maxima der Schmelzkurve, die diese Hydrate kennzeichnen, geht aber hervor, daß diese Hydrate schon bei ihrer Schmelztemperatur teilweise dissoziiert sind. Umsomehr wird, nachdem diese Hydrate unter Wärmentwicklung sich bilden, bei höherer Temperatur die Dissoziation weiter vorgeschritten sein. In wässerigen Lösungen liegen also die Dissoziationsgleichgewichte vor:



wenn wir davon absehen, daß ja konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gleichfalls nach:



Bezüglich der in Tabelle 2 mitgeteilten Versuche, bei denen die Wasserkonzentration im Reaktionsgemisch relativ

---

<sup>1</sup> Dieses unterschiedliche Verhalten gegenüber meinen Versuchen glaube ich dahin erklären zu sollen, daß A. Zaitschek bei seinen Versuchen teilweise den Gleichgewichtszustand nicht erreicht hat.

gering ist, darf man wohl mit einer gewissen Berechtigung in erster Linie die Existenz des Hydrates  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$  annehmen. Rechnet man die von Pfaundler und Schnegg<sup>1</sup> sowie Pickering<sup>2</sup> gegebenen Gefrierpunkte von Wasser-Schwefelsäuremischungen derart um, daß man das Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$  als selbständigen Stoff betrachtet, dessen Erstarrungspunkt einmal durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das anderemal durch Wasser herabgesetzt wird, läßt sich leicht aus der Schmelzwärme  $Q$  des Hydrates, die nach Berthelot<sup>3</sup> 3680 cal. beträgt, diejenige Erstarrungs-

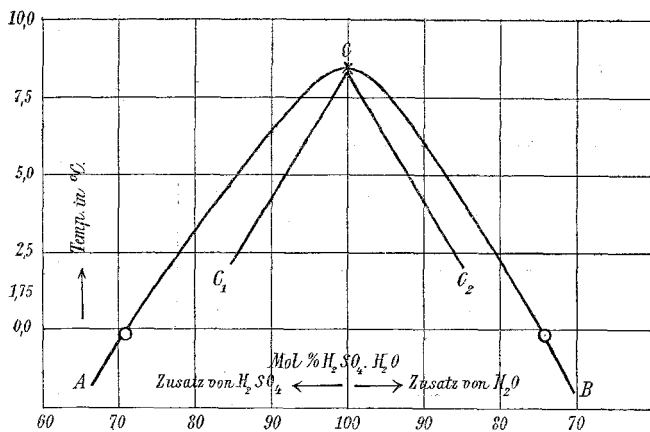


Fig. 1.

punktsdepression ermitteln für den Fall, als das Hydrat undissoziiert schmelze. Beifolgende Tabelle 3 gibt die diesbezüglichen Daten wieder. Sie sind in Fig. 1 graphisch dargestellt, woselbst die Geraden  $C_1C$ , beziehungsweise  $C_2C$  die Erstarrungspunktsdepressionen angeben für den Fall des Zusatzes inerer Stoffe, beziehungsweise undissoziierten Schmelzens. Man sieht schon aus der relativ geringen Abweichung der Schmelzkurve  $ABC$ , daß das Hydrat bei seiner Schmelztemperatur nur zu geringem Bruchteile dissoziiert sein kann. Die letzte Spalte der Tabelle 3

<sup>1</sup> Wiener Sitzungsber., 76, IIb, 351.

<sup>2</sup> Chem. Soc., 57, 331 (1890).

<sup>3</sup> Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.

Tabelle 3.  
Gefrierpunktd Depression von  $H_2SO_4 \cdot HO$  bei Zusatz von  $H_2O$  und  $H_2SO_4$ .

Gleichgewichts- temperatur fest-flüssig	Gewichtsprozent					Molekularprozent			$a_0 = \frac{RT_0^2 \cdot x^2(1-x)}{Q \cdot 4(T_0 - T)}$
	in Grad Celsius	absolut	$H_2SO_4$	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	$H_2O$	$H_2SO_4$	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	$H_2SO_4$	
-10.0	263	77.75	92.0	8.0	—	64.1	—	35.9	0.102
0.0	273	80.25	95.0	5.0	—	74.4	—	25.6	0.104
9.5	281.5	84.50	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	—
0.0	273	88.25	74.1	—	25.9	71.1	28.9	—	0.139

<sup>1</sup> Nach Daten von Pfandler und Schneegs, Wiener Sitzungsber., 76, II, 351, und Pickering, Chem. Soc., 57, 331 (1890).

<sup>2</sup> Nach Berthelot  $Q = 3680$  cal.



enthält die Werte des Dissoziationsgrades beim Schmelzpunkt des Hydrates, wie sie sich aus der van Laar'schen Formel

$$\alpha_0 = \frac{R \cdot T_0}{Q} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4(T_0-T)} \quad 1$$

ermitteln lassen, einmal aus der Depression bei Zusatz von Wasser, zum zweiten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 100 Mol des Hydrates. Letzterem Wert von 0·14 ist jedenfalls die größere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben, weil bei Zusatz von Wasser Verwicklungen eintreten durch Erhöhung der elektrolytischen Dissoziation, die obige Formel nicht mit einbezieht. Wir kommen also zum Schluß, daß das Hydrat im Schmelzfluß, d. i. bei zirka  $8^\circ$  zu  $14\%$  dissoziiert ist. Versuche mit Ehrlich<sup>2</sup> hatten es wahrscheinlich gemacht, daß bei zirka  $128^\circ$  das Hydrat praktisch vollständig zerfallen ist, nehmen wir schätzungsweise an zu  $9\%$ . Für diese beiden Temperaturen läßt sich hieraus die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Dissoziation nach

$$\frac{(1-x)^2}{x} = K \cdot V$$

berechnen, wo  $x$  die Menge des Hydrates,  $V$  das Volumen des Systems bedeutet. Da je ein Mol Säure und Wasser, also 2 Mole zu einem Mol Hydrat zusammentreten, können wir für das Volumen  $2-x$  setzen, also  $K = \frac{(1-x)^2}{(2-x) \cdot x}$ . Nach der Formel  $\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$  läßt sich aus den Gleichgewichtskonstanten für die Temperaturen  $8\cdot5$  und  $128^\circ$  die Wärmetönung  $Q$  für die Hydratbildung nach

$$Q = - \frac{4 \cdot 58 (\log K_2 - \log K_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

zu 9890 cal.<sup>3</sup> berechnen. Unter Kenntnis dieses Wertes lassen sich nun für eine Reihe aller dazwischen liegenden Temperaturen

<sup>1</sup> R. Kremann, Wiener Sitzungsber., 116, IIb, 25. April 1907.

<sup>2</sup> R. Kremann, ebenda, 116, IIb, 25. April 1907.

<sup>3</sup> Pfaundler findet bei  $18^\circ$  die Mischungswärme äquivalenter Mengen von Wasser und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für  $1g = 69$  cal., für 1 Mol also 8000 cal. Da bei  $18^\circ$ , wie sich aus folgender Tabelle 4 ableiten läßt, der Dissoziationsgrad 0·2

die Konstanten des Dissoziationsgleichgewichtes  $K_t$ , beziehungsweise die Dissoziationsgrade ermitteln. Die betreffenden Werte sind in nachstehender Tabelle 4 mitgeteilt.

Tabelle 4.

Temperatur		$k_t$	Dissoziations- anteil $\alpha$	Dissoziations- anteil $1 - \alpha$
in Grad Celsius	absolut			
8·5	281·0	0·0215	0·86	0·14
18·0	291·0	0·0395	0·80	0·20
40·0	313·0	0·1318	0·66	0·34
55·0	328·0	0·2734	0·50	0·46
72·0	345·0	0·6249	0·38	0·62
100·0	373·0	1·713	0·20	0·79
128·0	401·0	4·26	0·10	0·90

Mit Hilfe der Dissoziationsgrade läßt sich nun der Einfluß der Hydratbildung auf die Gleichgewichtskonstante untersuchen, was im Hinblick auf die Annahme von A. Zaitschek trotz der von mir gefundenen Konstanz derselben bei Nicht-

ist, würde sich die nach obiger Formel erhaltene, auf 1 Mol bezügliche Wärmemenge  $Q = 9890$  cal. um ein Fünftel verringern, wenn wir die Bildungswärme bei  $18^\circ$  schätzen wollen. Es resultiert aus  $Q$  dann der Wert der Mischungswärme für  $18^\circ$  zu  $7912$  cal., vorausgesetzt, daß wir der gesamten Mischungswärme die Bedeutung der Bildungswärme des Hydrates zusprechen, was mit obigem Werte von Pfaundler im Hinblick darauf, daß es sich bei meinen Werten nur um Schätzungswerte handelt, in bester Übereinstimmung steht. Ich hatte vor einiger Zeit aus den Messungen der spezifischen Wärmen des Hydrates  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$  (Wiener Sitzungsber., 116, II b, 25. April 1907) geschlossen, daß die Hydratbildung kaum von merklicher Wärmetönung begleitet sein kann, weil die spezifischen Wärmen bei verschiedenen Temperaturen keine merklichen Unterschiede aufweisen. Doch lassen sich beide Resultate vereinen unter der Annahme, daß die bei der Mischung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser entstehende Wärme wohl die Bildungswärme des Hydrates ist, der Lösungsvorgang des Hydrates aber in seinen Dissoziationsprodukten von negativer, der Größenordnung nach gleicher Wärmetönung begleitet ist, so daß Bildung und Zerfall des Hydrates bei der Messung der spezifischen Wärmen nicht oder nur zum geringeren Teile zum Ausdrucke kommt, als seinerzeit vermutet wurde.

berücksichtigung allfälliger Hydratbildung wünschenswert erscheint. Für eine Temperatur von 51° läßt sich aus Tabelle 4 für *K* die Konstante der Hydratdissoziation zu rund 0·213 interpolieren. In der folgenden Tabelle 5 sind nun die für 51° erhaltenen Mengen von Alkohol *a*, Schwefelsäure *s*, Äthylschwefelsäure *e* und Wasser *w* für den Gleichgewichtszustand in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung eingetragen. Nach der Formel:

$$\frac{(s-x)(w-x)}{(s+w+a+e-x)x} = 0\cdot213$$

läßt sich die Menge des bei den einzelnen Versuchen vorhandenen Hydrates *x* in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung ermitteln.

Tabelle 5.

Reaktionsgemisch nach der Reaktion in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molarer Lösung				<i>K</i>	Konzentration des Hydrates in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molarer Lösung	$K = \frac{C_S \cdot H_y \cdot C_A}{C_E \cdot C_W - H_y}$	$K = \frac{C_S \cdot C_A}{C_E \cdot C_W - H_y}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ·H	H <sub>2</sub> O				
5·8	1546·0	68·1	68·1	1·9	1·0	1·6	1·9
13·0	380·4	54·6	54·6	1·6	1·8	1·5	1·7
25·6	169·2	55·8	55·8	1·4	11·4	0·99	1·8
80·5	105·5	72·2	72·2	1·7	41·6	1·9	3·8

Die diesbezüglichen so berechneten Werte *x* sind in der sechsten Spalte der Tabelle 5 eingetragen. Zieht man nun von der am Gleichgewicht beteiligten Menge Wasser die dem Hydrat entsprechende Menge ab und berechnet nun die Konstante *K* des Estergleichgewichtes, indem man nur das restierende Wasser einsetzt, so sieht man aus den in der letzten Spalte der Tabelle mitgeteilten Werten, daß die Konstante *K* schlechter stimmt; desgleichen zeigt die Konstante stärkere Abweichungen, wenn man, wie richtiger, außer vom Wasser auch von der

Säure den dem Hydrat äquivalenten Betrag abzieht, wie die Werte der vorletzten Spalte der Tabelle es zeigen.

Die beste Konstanz ergibt sich eben, wie erwähnt, wenn man die Hydratbildung außer acht läßt. Die Erklärung hierfür wäre eben darin zu finden, daß das Hydratwasser in ungefähr gleicher Stärke verseifend wirkt wie das ungebundene Wasser, die hydratisierte Säure ebenso der Esterifikation unterliegt wie die nicht hydratisierte Säure. Aus der Tatsache, daß für eine Reihe von Temperaturen zwischen 22 und 96° die Gleichgewichtskonstante zu  $1.7 \pm 0.2$  ermittelt wurde, scheint der Temperatureinfluß auf das Esterifikationsgleichgewicht nur sehr klein zu sein.

Nach Analogiefällen scheint dies nicht verwunderlich, da ja die Esterifikation im allgemeinen nur von geringer Wärmetönung begleitet ist, das Esterifikationsgleichgewicht mit der Temperatur sich nur sehr unwesentlich verschiebt. Auch diese Tatsache spricht dafür, daß die Hydratation der  $H_2SO_4$  keinen wesentlichen Einfluß auf das Esterifikationsgleichgewicht ausübt, denn wäre dies der Fall, so müßte eine wesentliche Änderung der Konstante mit der Temperatur zu beobachten sein, da ja der Dissoziationsgrad der  $H_2SO_4$ -Hydrate mit der Temperatur wesentlich steigt.

Nachdem nun die Gleichgewichtsverhältnisse festgelegt waren, schien es von Interesse, einmal die Zerfallgeschwindigkeit, zum zweiten die Bildungsgeschwindigkeit der Äthylschwefelsäure bei verschiedenen Versuchsbedingungen zu studieren.

## II. Kinetische Versuche im System: $C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5SO_4H + H_2O$ .

### a) Zerfall von Äthylschwefelsäure in wässriger Lösung bei 55 und 66°.

Die zu den Versuchen verwendete Äthylschwefelsäure wurde dadurch hergestellt, daß aus einer Lösung von äthylschwefelsaurem Baryt in Wasser das Barium mit der äquivalenten Menge  $H_2SO_4$  ausgefällt wurde. Nach dem Absitzen des  $BaSO_4$  wurde die klare Lösung der Äthylschwefelsäure

derart verdünnt, daß eine 0·7 normale Lösung resultierte. Durch Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wurden 0·35-, beziehungsweise 0·176 normale Lösungen hergestellt. Andererseits wurde die 0·7 normale Lösung mit äquivalenten Mengen einer 1·0-normalen, beziehungsweise 2·0 normalen Salzsäure versetzt, so daß in bezug auf Äthylschwefelsäure 0·35-, in bezug auf Salzsäure 0·5-, beziehungsweise 1·0 normale Lösungen resultierten. Von allen diesen verschiedenen Lösungen wurden je 5 oder 10  $cm^3$  in kleine, gut verschließbare Fläschchen verteilt und in Thermostaten bei 55° und 66° der Fortschritt der Reaktion titrimetrisch verfolgt. Beim Übergang von 1 Mol Äthylschwefelsäure in  $H_2SO_4$  verdoppelt sich, wie leicht einzusehen, der Titer. Dies tritt nach der Zeit  $\infty$  ein; denn es erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß infolge des großen Wasserüberschusses der Zerfall der Äthylschwefelsäure ein praktisch vollständiger sein wird. In einzelnen Zeitintervallen  $t$  wurden also die Fläschchen herausgenommen und rasch titriert. Aus den in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  normaler Lösung zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Titern läßt sich ohne weiteres die umgesetzte Menge  $x$  sowie die zur Zeit  $t$  nicht umgesetzte Menge  $a-x$  ermitteln. Die diesbezüglichen Daten für die Temperaturen 55 und 66° sind in den folgenden Tabellen 6 bis 13 niedergelegt.

Tabelle 6.

Versuchstemperatur 66°. Reaktionsgemisch: Je 5  $cm^3$  0·176 normaler Äthylschwefelsäure.

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	8·80	0·00	8·80	—
2615	9·87	1·07	7·73	0·0000216
4141	10·40	1·60	7·20	0·0000211
5575	10·90	2·10	6·70	0·0000213
9907	12·35	3·55	5·25	0·0000226
12780	13·00	4·20	4·60	0·0000221
$\infty$	17·60	8·80	0·00	—
Im Mittel = 0·000021				$k = 0\cdot0000483$

Tabelle 7.

Versuchstemperatur 66°. Reaktionsgemisch: Je 5 cm<sup>3</sup> 0.70 normaler Äthylschwefelsäure.

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	34.6	0.0	34.6	—
335	36.5	1.9	32.7	0.000073
1345	40.5	5.91	28.7	0.000076
2600	46.5	11.90	22.7	0.000071
4135	51.65	17.05	17.55	0.000071
5556	55.60	21.00	13.60	0.000073
7190	58.80	24.2	10.40	0.000073
9890	63.30	28.7	5.90	0.000078
$\infty$	69.20	34.6	0.00	—
				Im Mittel = 0.000073
				$k = 0.0000168$

Tabelle 8.

Versuchstemperatur 60°. Reaktionsgemisch: Je 5 cm<sup>3</sup> 0.35 normaler Äthylschwefelsäure.

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $a-x$	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	17.5	0.00	17.5	—
1206	19.15	1.65	15.85	0.000034
2530	20.65	3.15	14.35	0.000034
3260	21.60	4.10	13.4	0.000036
4115	22.60	5.10	12.4	0.000036
5555	24.1	6.60	10.9	0.000037
8430	26.9	9.40	8.1	0.000040
9870	28.1	10.6	6.9	0.000041
$\infty$	35.0	17.5	0.0	—
				Im Mittel = 0.000037
				$k = 0.000085$

Tabelle 9.

Versuchstemperatur 66°. Reaktionsgemisch: Je 5 cm<sup>3</sup> einer Lösung, die in bezug auf Äthylschwefelsäure 0·35 normal, auf HCl 1·0 normal war. Nach der Zeit *t* wurden selbe mit je 3 cm<sup>3</sup> einer zirka 2normalen NaOH vermischt und dann mit 1/10 normalem Alkali genau titriert. Diese letzten Titer sind in der Tabelle eingetragen.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter 1/10 normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a-x</i>	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	5·5	0·0	17·5	—
1320	12·2	6·7	10·8	0·000016
1585	13·1	7·6	9·9	0·000016
2041	14·6	9·1	8·4	0·000016
2837	17·2	11·7	5·8	0·000017
3420	18·1	12·65	4·8	0·000016
4269	19·6	14·1	3·4	0·000016
∞	23·0	17·5	0·0	—
Im Mittel = 0·000016				<b><i>k</i> = 0·0000368</b>

Tabelle 10.

Versuchstemperatur 66°. Reaktionsgemisch: Je 5 cm<sup>3</sup> einer Lösung, die in bezug auf Äthylschwefelsäure 0·35 normal, auf HCl 0·5 normal war. Diese 5 cm<sup>3</sup> wurden dann für die Zeit *t* in 2 cm<sup>3</sup> zirka 2·0 normaler Lauge fließen gelassen und dann genau mit 1/10 normalem Alkali titriert. Diese Titer sind nun in der Tabelle verzeichnet.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter 1/10 normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a-x</i>	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	1·4	0·0	17·5	—
516	3·2	1·8	15·7	0·000091
1331	5·3	3·9	13·6	0·000090
1675	6·6	5·2	12·3	0·000091
2865	8·25	6·85	10·65	0·000095
3770	10·92	9·52	7·98	0·000091
5722	13·82	12·45	5·05	0·000095
7296	15·00	13·60	3·90	0·000089
∞	18·90	17·50	0·00	—
Im Mittel = 0·000092				<b><i>k</i> = 0·0000211</b>

Tabelle 11.

Versuchstemperatur 55°. Je 10 cm<sup>3</sup> 0·344 normaler Äthylschwefelsäure.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a-x</i>	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	34·40	0·00	34·40	—
1315	35·20	0·80	33·60	0·0000078
2868	36·05	1·65	32·75	0·0000075
5577	37·62	3·22	31·18	0·0000078
8090	38·85	4·45	29·95	0·0000075
12915	41·30	6·90	27·50	0·0000075
17290	43·40	9·00	25·40	0·0000076
21530	45·90	11·50	22·90	0·0000082
∞	68·80	34·40	0·00	—
				Im Mittel = 0·0000077 <b><i>k</i> = 0·0000177</b>

Tabelle 12.

Versuchstemperatur 55°. Je 5 cm<sup>3</sup> 0·7 normaler Lösung von Äthylschwefelsäure.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a-x</i>	$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	34·7	0·0	34·7	—
2740	37·5	2·8	31·9	0·000013
5325	40·2	5·5	29·2	0·000014
8650	43·4	8·7	26·0	0·000014
12915	47·2	12·5	22·2	0·000015
19980	52·3	17·6	17·1	0·000015
∞	69·4	34·7	0·0	—
				Im Mittel = 0·0000145 <b><i>k</i> = 0·0000341</b>



Tabelle 13.

Versuchstemperatur 55°. Reaktionsgemisch: Je 10 cm<sup>3</sup> einer in bezug auf Äthylschwefelsäure 0·347 normalen, auf HCl 1 normalen Lösung. Diese wurden in 5 cm<sup>3</sup> zirka 2 normaler Lauge gegeben und dann mit 1/10 normaler Lauge genau titriert. Letztere Daten sind in der Tabelle eingetragen.

Zeit <i>t</i> in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter 1/10 normaler Lösung	Umgesetzte Menge <i>x</i>	Nicht umgesetzte Menge <i>a-x</i>	$\frac{k}{2 \cdot 3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	33·2	0·0	34·7	—
2875	39·5	6·3	28·4	0·000030
5550	44·35	11·15	23·55	0·000030
6840	45·80	12·6	21·1	0·000029
9865	50·00	16·8	17·9	0·000029
14205	54·90	21·7	13·0	0·000030
∞	67·90	34·7	0·0	—
				Im Mittel = 0·000030
				<b><i>k</i> = 0·000069</b>

Die Geschwindigkeitskonstante ist nach folgenden Überlegungen ermittelt worden. Die Reaktion ist monomolekular, weil der zweite reagierende Stoff, Wasser, während der Reaktion konstant bleibt. Die Äthylschwefelsäure sendet aber proportional ihrer Konzentration H-Ionen in Lösung, die die Zerfallgeschwindigkeit des Esters katalytisch beschleunigen. Wir hätten es also mit einer autokatalytischen Reaktion erster Ordnung zu tun, welche der Gleichung  $\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2(a-x)](a-x)$ , beziehungsweise in integrierter Form

$$\frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{a[k_1 + k_2(a-x)]}{(k_1 + k_2 a)(a-x)} = t$$

gehört. Eine unabhängige Bestimmung von  $k_1$  oder  $k_2$  gestattet selbe nicht ohne weiteres. Da aber in unserem Falle für jedes Mol umgesetzter Äthylschwefelsäure eine äquivalente Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht, können wir unter der Voraussetzung,

daß in erster Annäherung beide Säuren von gleicher Stärke sind, obige Geschwindigkeitsgleichung vereinfachen zu:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 a](a - x)$$

$k_1$  bedeutet hier den Geschwindigkeitskoeffizienten, welcher der Reaktion ohne katalytische Beschleunigung zukommen würde,  $k_2$  den der katalytischen Beschleunigung entsprechenden Koeffizienten,  $a$  ist die Anfangskonzentration der H-Ionen, die der vorhandenen Menge Äthylschwefelsäure proportional gesetzt wurden. Während des Reaktionsverlaufes kann selbe in erster Annäherung als konstant angesehen werden, da ja an Stelle der Äthylschwefelsäure eine äquivalente Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt. Setzen wir nun  $(k_1 + k_2 a) = k$ , so folgt durch Integration

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

beziehungsweise

$$\frac{k}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

Diese Werte von  $\frac{k}{2.3}$  sind in der letzten Spalte der Tabellen 6 bis 13 eingetragen. Man sieht, daß die Konstanz anfangs eine recht gute ist und nur gegen Ende der Reaktion Steigen der Konstanten zu beobachten ist. Dies erklärt sich eben dadurch, daß obige Voraussetzung der Konstanz der H-Ionen während des gesamten Reaktionsverlaufes nicht vollkommen zutrifft, sondern eine geringe Zunahme derselben erfolgt. Wie aus beistehender Tabelle zu ersehen ist, kann im Ausdruck  $k_1 + k_2 a = k$ ,  $k_1$  gegenüber  $k_2$  vernachlässigt werden, was aus der annähernd direkten Proportionalität von  $k$  zu  $a$  hervorgeht. Man sieht also, daß Äthylschwefelsäure als solche ebenso beständig ist wie die meisten anderen neutralen Ester. Ihr relativ leichterer Zerfall ist eben nur durch die stets vorhandenen, katalytisch wirkenden H-Ionen bedingt. Zu bemerken wäre nur der relativ hohe Temperaturkoeffizient dieser Reaktion, der pro  $10^\circ$  im Mittel 4.5 beträgt.

Konzentrationen			66°		55°	
Anfangskonzentration der Äthylschwefelsäure	Zugegebene Menge HCl	Normalität der H-Ionen	$k = k_1 + k_2 a$	$\frac{k}{k_2} = \frac{a}{a}$	$k = k_1 + k_2 a$	$\frac{k}{k_2} = \frac{a}{a}$
0·176 n.	—	0·176 n.	0·000048	0·00027	—	—
0·35 n.	—	0·35 n.	0·000085	0·00024	0·0000177	0·000050
0·70 n.	—	0·70 n.	0·000168	0·00024	0·0000341	0·000049
0·35 n.	0·5 n.	0·85 n.	0·000211	0·00025	—	—
0·35 n.	1·0 n.	1·35 n.	0·000368	0·00027	0·000069	0·000051

### b) Bildung von Äthylschwefelsäure bei 40 und 51°.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure wurde verfolgt in Mischungen von absolutem, über Kalk entwässertem Alkohol mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die durch Ausfrieren gereinigt und als eine praktisch 100prozentige vorlag. Durch Titration in verschiedenen Zeitintervallen konnte zeitlich die Bildung von Äthylschwefelsäure verfolgt werden; denn für jedes umgesetzte Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht der einem Mol entsprechende Titer auf die Hälfte zurück. Die Hälfte des Anfangstiters würde also Umsetzung der gesamten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ester entsprechen. Die folgenden Tabellen 14 bis 23 geben die diesbezüglichen Versuche bei 51, beziehungsweise 40° wieder. Die für die Zeit  $t$  erhaltenen Titer sind in der zweiten Spalte der Tabellen, in der dritten die daraus berechneten umgesetzten Mengen  $x$ , beides in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung, eingetragen. Am Kopf jeder Tabelle sind die Versuchsbedingungen, wie: Temperatur, Menge des absoluten Alkohols, wie der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Grammen sowie in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung, ferner die Gesamt molzahl  $M$ . Z. des Systems in gleicher Maßeinheit verzeichnet. Der Quotient der Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch die Gesamt molzahl gibt die jeweilige Konzentration der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Bildungsgeschwindigkeit gehorcht, da keiner der reagierenden Stoffe in merklichem Überschuß vorhanden ist, den Gesetzen einer bimolekularen, un-

Tabelle 14.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.745 \text{ g} = 76.3 \text{ cm}^3 \text{ }^{1/10} \text{ molar}$ .Molzahl = 1691.3.  $\xi_1 = 4030$ . $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 7.430 \text{ g} = 1615.0 \text{ cm}^3 \text{ }^{1/10} \text{ molar}$ .Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.045$ .  $\xi_2 = 76$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $^{1/10}$ molar	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 1691}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{(\xi_2 - x)\xi_1}$
0	76.3	0.0	—	—	—
65	73.7	5.2	—	—	—
260	66.8	19.0	4025	70.8	0.00046
330	65.7	21.2	4011	57.0	0.00046
1345	47.5	57.6	4009	54.8	0.00042
1800	45.8	61.0	3972	18.4	0.00045
$\infty$	40.8	71.0	3969	15.0	0.00038
					Im Mittel = 0.00046

Tabelle 15.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.693 \text{ g} = 70.7 \text{ cm}^3 \text{ }^{1/10} \text{ molar}$ .Molzahl = 843.7.  $\xi_1 = 1989.0$ . $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3.560 \text{ g} = 773.0 \text{ cm}^3 \text{ }^{1/10} \text{ molar}$ .Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.084$ .  $\xi_2 = 67.0$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $^{1/10}$ molar	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 844}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}$
0	70.7	0.0	—	—	—
135	67.0	7.4	1982	59.6	0.0037
275	63.6	14.2	1975	52.8	0.0037
420	60.4	20.6	1968	46.4	0.0037
1007	51.4	38.6	1952	28.4	0.0036
1415	48.0	45.4	1944	19.0	0.0038
$\infty$	40.3	60.8	—	—	—
					Im Mittel = 0.0037

Tabelle 16.

Versuchstemperatur 40°.  $H_2SO_4 = 0.622 g = 68.9 cm^3 \frac{1}{10}$  molar.

Molzahl = 505.  $\xi_1 = 11730$ .

$C_2H_5OH = 2.00 g = 435.0 cm^3 \frac{1}{10}$  molar.

Konzentration  $H_2SO_4 = 0.13$ .  $\xi_2 = 69.0$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10}$ molar	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_x =$ $= \frac{2.3 \times 505}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}$
0	68.9	0.0	—	—	—
120	65.7	6.4	1167	62.6	(0.00046)?
248	62.8	12.2	1160	56.8	0.00040
383	60.1	17.6	1155	51.4	0.00038
930	50.6	36.6	1136	32.4	0.00039
$\infty$	40.8	56.2	—	—	—
					Im Mittel = 0.00039

Tabelle 17.

Versuchstemperatur 40°.  $H_2SO_4 = 1.200 g = 122.4 cm^3 \frac{1}{10}$  molar.

Molzahl = 503.4.  $\xi_1 = 1123$ .

$C_2H_5OH = 1790 g = 381.0 cm^3 \frac{1}{10}$  molar.

Konzentration  $H_2SO_4 = 0.243$ .  $\xi_2 = 100$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10}$ molar	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_x =$ $= \frac{2.3 \times 503.4}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{\xi_2(\xi_1 - x)}{\xi_1(\xi_2 - x)}$
0	122.4	0.0	—	—	—
365	104.1	36.6	1084	63.0	0.00057
405	81.1	32.6	1040	17.0	0.00059
$\infty$	80.2	84.0	—	—	—
					Im Mittel = 0.00058

Tabelle 18.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.03 \text{ g} = 105 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ molar}$ .Molzahl = 331.  $\xi_1 = 723.7$ . $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1.04 \text{ g} = 226 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ molar}$ .Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.317$ .  $\xi_2 = 83.3$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10}$ molar	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 331}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{(\xi_2 - x)\xi_1}$
0	105.2	0.0	—	—	—
35	100.7	9.0	715	74.5	0.00149
85	96.2	18.0	706	65.3	0.00135
160	88.8	32.8	691	50.5	0.00148
243	85.8	38.8	685	44.5	0.00125
$\infty$	72.9	64.6	—	—	—
					Im Mittel = 0.0014

Tabelle 19.

Versuchstemperatur 40°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.520 \text{ g} = 155 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ molar}$ .Molzahl = 333.  $\xi_1 = 718.8$ . $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0.819 \text{ g} = 178 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ molar}$ .Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.462$ .  $\xi_2 = 93.6$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10}$ molar	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 333}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{(\xi_2 - x)\xi_1}$
0	155.0	0.0	—	—	—
20	139.4	31.2	686.6	62.4	0.0092
37	132.3	47.4	670.4	46.2	0.0092
47	128.3	53.4	664.4	40.2	0.0087
78	122.5	65.0	652.8	28.6	0.0072
$\infty$	119.5	71.0	—	—	—
					Im Mittel = 0.0090

Tabelle 20.

 Versuchstemperatur  $51^\circ$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.724 \text{ g} = 73.9 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  molar.

 Molzahl = 1689.  $\xi_1 = 4044$ .

 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 7.43 \text{ g} = 1615 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  molar.

 Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.046$ .  $\xi_2 = 72$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10}$ molar	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 1689}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{\xi_1(\xi_2 - x)}$
0	73.9	0.0	—	—	—
57	65.2	17.4	4027	54.6	0.00194
117	58.2	30.2	4014	41.8	0.00194
146	56.7	34.4	4010	37.6	0.00186
212	52.5	42.8	4001	29.2	0.00179
271	49.5	48.8	3996	23.2	0.00176
410	45.3	57.2	3987	14.8	0.00165
$\infty$	39.8	68.1	—	—	—
					Im Mittel = 0.0018

Tabelle 21.

 Versuchstemperatur  $51^\circ$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.493 \text{ g} = 152.7 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  molar.

 Molzahl = 331.0.  $\xi_1 = 712.9$ .

 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0.819 \text{ g} = 178.0 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  molar.

 Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.462$ .  $\xi_2 = 92.9$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10}$ molar	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 331}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{(\xi_2 - x)\xi_1}$
0	152.7	0.0	—	—	—
3	145.5	14.4	708.5	78.5	0.0291
7	136.7	32.0	680.9	60.9	0.0288
11	129.3	46.8	666.1	46.1	0.0308
28	118.7	68.0	644.9	24.9	0.0276
$\infty$	116.6	72.2	—	—	—
					Im Mittel = 0.029

Tabelle 22.

Versuchstemperatur 51°.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.662 \text{ g} = 67.6 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  molar.Molzahl = 503.  $\xi_1 = 1163.4$ . $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2.00 \text{ g} = 435.0 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  molar.Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.13$ .  $\xi_2 = 61.6$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10}$ molar	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 503}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{(\xi_2 - x)\xi_1}$
0	67.6	0.0	—	—	—
30	64.4	6.2	1157	55.4	0.00154
90	59.1	17.0	1146	44.6	0.00153
142	55.1	25.0	1138	36.6	0.00161
203	51.7	31.8	1131	29.9	0.00157
258	49.8	35.6	1127	26.0	0.00147
335	46.9	41.4	1122	20.2	0.00147
420	45.3	44.6	1188	17.0	0.00136
$\infty$	40.3	54.6	—	—	—
					Im Mittel = 0.0015

Tabelle 23.

Versuchstemperatur 51.  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.798 \text{ g} = 81.4 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  molar.Molzahl = 306.4.  $\xi_1 = 752.7$ . $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1.172 \text{ g} = 225.0 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  molar.Konzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.266$ .  $\xi_2 = 67.1$ .

Zeit $t$ in Minuten	Titer in Kubik- zenti- meter $\frac{1}{10}$ molar	Um- gesetzte Menge $x$	$\xi_1 - x$	$\xi_2 - x$	$k_b - k_z =$ $= \frac{2.3 \times 306.4}{t(\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{\xi_2(\xi_1 - x)}{\xi_1(\xi_2 - x)}$
0	81.4	0.0	—	—	—
18	78.2	6.4	746.3	60.7	0.00226
65.5	71.8	19.2	733.5	47.9	0.00217
107	66.5	29.8	722.9	37.3	0.00228
156	62.8	37.2	715.5	29.9	0.00217
$\infty$	53.5	55.8	—	—	—
					Im Mittel = 0.0022



vollständig verlaufenden Reaktion. Da wir die Anfangsmengen Wasser und Ester gleich 0 setzen können, ist die Reaktionsgleichung zu formulieren

$$\frac{dx}{dt} = k_b(A-x)(S-x) - k_z x^2.$$

Hier bedeutet  $A$  die Anfangskonzentration des Alkohols,  $S$  die der Säure,  $k_b$  die Teilgeschwindigkeit der Bildung,  $k_z$  die Teilgeschwindigkeit des Zerfalles. Durch Umformung erhält man:

$$\frac{dx}{k_b(AS - [A+S]x + x^2) - k_z x^2} = dt$$

oder

$$\frac{dx}{x^2 - \frac{k_b}{k_b - k_z}(A+S)x + \frac{k_b}{k_b - k_z}AS} = (k_b - k_z) dt.$$

Setzen wir nun

$$\frac{k_b}{k_b - k_z} = m = \frac{1}{1 - \frac{k_z}{k_b}},$$

so wird  $m$ , da  $\frac{k_b}{k_z}$  nichts anderes als die Gleichgewichtskonstante repräsentiert, die nach Tabelle 1 und 2 im Mittel den Wert 1.7 hat,

$$m = \frac{1}{1 - \frac{1}{1.7}} = \frac{1}{1 - 0.588} = \frac{1}{0.412} = 2.427.$$

Der Nenner obiger Differentialgleichung kann nur allgemein auf die Form gebracht werden:

$$x^2 - m(A+S)x + mAS = 0,$$

woraus für

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

zwei Wurzeln  $\xi_1$  und  $\xi_2$  resultieren, so daß obige Differentialgleichung übergeht in

$$\frac{dx}{(x - \xi_1)(x - \xi_2)} = (k_b - k_z) dt,$$

woraus durch Integration folgt:

$$k_b - k_z = \frac{1}{t(\xi_1 - \xi_2)} \ln \frac{(\xi_1 - x)\xi_2}{(\xi_2 - x)\xi_1}.$$

Die Werte von  $\xi_1$  und  $\xi_2$ , die für jede Versuchsreihe je nach den Anfangskonzentrationen von Alkohol und Säure variieren, sind am Kopf jeder Tabelle verzeichnet. Sie sind berechnet, indem statt der Konzentrationen die Mengen in Kubikzentimetern  $\frac{1}{10}$  molarer Lösung zugrunde gelegt wurden, weshalb der Faktor  $\frac{1}{t(\xi_1 - \xi_2)}$  noch mit der Gesamtmolzahl  $M_z$  zu multiplizieren ist. Nach Reduktion der natürlichen auf dekadische Logarithmen erhält man:

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

Diese Differenzwerte der beiden entgegengesetzten Teilgeschwindigkeiten sind in der letzten Spalte der voranstehenden Tabellen verzeichnet. Aus ihnen und der Beziehung  $\frac{k_b}{k_z}$  lassen sich, wie leicht einzusehen, die Einzelwerte von  $k_b$  und  $k_z$  ermitteln; denn beide zum Gleichgewicht führenden Reaktionen werden bei gleichen Versuchsbedingungen gleichmäßig durch allfällige katalytische Wirkungen beeinflusst. Die Konstanten zeigen die Tendenz des Fallens gegen Ende der Reaktion. Dies ist zu erklären durch die Verzögerung der Esterifikationsgeschwindigkeit durch das bei der Reaktion gebildete Wasser.<sup>1</sup> Aus beistehender Zusammenstellung der Werte von  $k_b$  und  $k_z$  sieht man, daß mit steigender Konzentration die Esterifikation, beziehungsweise Zerfallsgeschwindigkeit zunächst etwas abnimmt, dann langsam und beim Übergang einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration von 0·24 auf 0·46 stark ansteigt. A. Kailan<sup>2</sup> hat von einem anderen Gesichtspunkte aus die Bildungsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure bei relativ geringen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen studiert. Er kommt zum analogen Resultat, daß bei

<sup>1</sup> Goldschmidt, Chem. Ber., 28, 3218 (1895).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 31 (1910).

Konzentration $H_2SO_4$	Temperatur 40°			Temperatur 51°		
	$(k_b - k_z)$	$k_b$	$k_z$	$(k_b - k_z)$	$k_b$	$k_z$
0·46	0·00900	0·02200	0·01300	0·0290	0·0700	0·0410
0·32	0·00140	0·00340	0·00200	—	—	—
0·24	0·00058	0·00139	0·00081	—	—	—
0·23	—	—	—	0·0022	0·0053	0·0031
0·13	0·00039	0·00095	0·00056	0·0015	0·0036	0·0021
0·084	0·00037	0·00090	0·00053	—	—	—
0·046	0·00046	0·00112	0·00066	0·0018	0·0044	0·0026

diesen geringen Konzentrationen die steigende Konzentration der  $H_2SO_4$  die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflusst. Gegen die Annahme, daß das Steigen der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren  $H_2SO_4$ -Konzentrationen durch katalytische Wirkung der H-Ionen allein bewirkt sein kann, sprechen unter anderem die Messungen des Dissoziationsgrades der  $H_2SO_4$  in absolutem, d. i. 99·2prozentigem Alkohol.<sup>1</sup> Die Konzentrationen der aktiven H-Ionen sind nämlich, wie sich aus den a. a. O. mitgeteilten Daten ermitteln läßt, für Schwefelsäuren von der Konzentration 0·24 = zirka 4 molar und von der Konzentration 0·084 = 1·4 molar ungefähr die gleichen, 0·024, beziehungsweise 0·025. Das anfängliche Sinken und die folgende starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender  $H_2SO_4$ -Konzentration dürfte auf Gründe sekundärer Natur zurückzuführen sein, etwa auf Hydratbildung der  $H_2SO_4$ , die natürlich bei größeren  $H_2SO_4$ -Konzentrationen sich stärker bemerkbar macht, dynamisch zwar belanglos ist, kinetisch aber einen beschleunigenden Einfluß ausübt. Es wäre zwar noch an den Umstand zu denken gewesen, daß der angewandte Alkohol etwa 1% Wasser enthielt. Die Konzentration des Wassers wäre in den  $H_2SO_4$ -reichen Reaktionsgemischen absolut kleiner als in den  $H_2SO_4$ -armen, also alkoholreicheren Mischungen. Doch ist die Abnahme der

<sup>1</sup> Wiener Sitzungsber., Februar 1910.

Reaktionsgeschwindigkeit in untersuchten Fällen viel zu groß, als daß selbe durch das im Alkohol enthaltene, in wechselnder Konzentration auftretende Wasser erklärt werden könnte. Zumal müßten die Konstanten gegen Ende der Reaktion ein viel stärkeres Abfallen aufweisen, als beobachtet wurde, falls die geringen wechselnden Mengen des Wassers aus dem Alkohol im Reaktionsgemisch die großen beobachteten Unterschiede erklären sollten. Die Verzögerung der Esterbildung durch Wasser wird erst bei größerem Wasserzusatz merklich. Studiert man z. B. die Esterbildung statt in absolutem Alkohol in einer äquimolekularen Mischung von Alkohol und Wasser, so ist bei genügend geringer  $H_2SO_4$ -Konzentration die Konzentration des Wassers sowohl als des Alkohols konstant. Es gilt

$$\frac{dx}{dt} = k_b(a-x) - k_z x \quad (a = \text{Anfangskonzentration der Säure}).$$

Man erhält durch Integration:

$$k_b + k_z = \frac{1}{t} \ln \frac{aK}{Ka - (1+K)x},$$

beziehungsweise

$$\frac{k_b + k_z}{2 \cdot 3} = \frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1+K)x}.$$

( $K = \text{Gleichgewichtskonstante} = \frac{k_b}{k_z} = 1.7$ ), also die Summe der Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeit der Äthylschwefelsäure unter oben angegebenen Bedingungen. Die diesbezüglichen, bei  $51^\circ$  erhaltenen Versuche sind in beifolgender Tabelle 24 mitgeteilt.

Aus dem Werte von  $k_b + k_z = 0.000083$  und der Beziehung  $\frac{k_b}{k_z} = 1.7$  ergibt sich  $k_b$  zu  $0.000053$  und  $k_z$  zu  $0.000030$ . Man sieht, daß die Bildungsgeschwindigkeit  $k_b$  etwa 50mal kleiner ist als bei Anwendung von absolutem Alkohol. Es ist einleuchtend, daß diese Verzögerung durch Wasser ebenso auch den Zerfall des Esters in gleicher Weise beeinflussen muß, da ja sonst das Wasser je nach seiner Konzentration die Gleichgewichtskonstante beeinflussen

Tabelle 24.

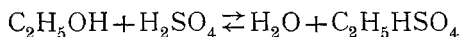
Bildungsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure in einer äquimolekularen Mischung von Wasser und Alkohol bei 51°.

Zeit in Minuten	Titer in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molar	Umgesetzte Menge $x$	$\frac{kb+k_z}{2.3} = \frac{1}{t} \log \frac{K.a}{Ka-(1+K)x}$
0	62.2	0.0	—
1495	59.8	4.8	0.000038
2835	58.0	8.4	0.000037
5025	55.7	13.0	0.000035
8600	52.6	19.2	0.000034
$\infty$	51.0	22.2	—
			$\frac{kb+k_z}{2.3}$ im Mittel = 0.000036 $kb+k_z = 0.000083$

müßte. Vergleicht man die bei 51° erhaltene Zerfallskonstante  $k_z = 0.000030$ , die sich auf eine äquimolekulare Mischung von Wasser und Alkohol bezieht, mit der Zerfallsgeschwindigkeit in reinem Wasser, wie dieselbe für 51° und 0.62 molare Lösung aus der p. 27 gegebenen Übersicht berechnen läßt zu  $k'_z =$  zirka 0.000014, so sieht man, daß in reinem Wasser die Zerfallsgeschwindigkeit gleichfalls kleiner ist als in einer molekularen Mischung von Wasser und Alkohol. Wenn der Unterschied auch nicht so groß ist wie beim Übergang von absolutem Alkohol zu 50 molprozentigem, so ist dies dahin zu erklären, daß der Verzögerung durch steigende Wassermenge die damit Hand in Hand gehende Konzentrationserhöhung der katalytisch wirksamen H-Ionen entgegenwirkt, zum zweiten wahrscheinlich in 50 molprozentigem Alkohol die verzögernd wirkende Konzentration des Wassers dem Grenzwert ziemlich naheliegt.

### Zusammenfassung.

1. Es wurden die Gleichgewichte der Reaktion:



studiert und die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

2. Dieselbe zeigt gute Konstanz, wenn man das gesamte, im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser in die Gleichgewichtskonstante einsetzt.

3. Es wurden schätzungsweise aus der Schmelzkurve des Systems Wasser-Schwefelsäure die Dissoziationsgrade des Schwefelsäurehydrates  $H_2SO_4$  bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und gezeigt, daß die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion bei Einbeziehung allfälliger Hydratbildung schlechte oder weniger gute Konstanz zeigt.

4. Es wurde die Zerfallgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure in reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und gezeigt, daß dieselbe nahezu proportional der Konzentration der vorhandenen H-Ionen ist. Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion ist abnorm hoch und beträgt 4·5.

5. Es wurde die Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeit in Systemen aus Schwefelsäure und Alkohol bei verschiedener Schwefelsäurekonzentration studiert. Die beiden Geschwindigkeiten gehen mit steigender Schwefelsäurekonzentration durch ein schwach ausgeprägtes Minimum und steigen dann bei höherer Schwefelsäurekonzentration rapid an. Dieses Ansteigen der Geschwindigkeit kann nicht allein durch Erhöhung der H-Ionenkonzentration erklärt werden, sondern durch sekundäre Einflüsse, etwa Hydratbildung, welche dynamisch belanglos, kinetisch aber von Einfluß sein könnte.

6. Diese Geschwindigkeiten sind in den anfänglich wasserfreien Systemen zirka 50mal größer als in wässrigen. Versuche in 50prozentigem Alkohol ergaben Werte der Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeit, die nahe, aber etwas höher liegen als bei den Versuchen in wässriger Lösung.

7. Auch bei genannten Systemen ist der Temperaturkoeffizient dieser Geschwindigkeiten größer, als dem normalen Wert von 2 entspricht.

---