

Über die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton

von

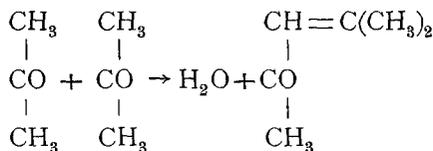
R. Kremann und H. Hönel.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 5 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1913.)

Es war beabsichtigt worden, die elektromotorische Kraft der Knallgaskette in schwefelsaurem Aceton und ebensolchen Aceton-Wassergemischen zu studieren, Versuche, über die später berichtet werden soll. Es war zu diesem Zweck notwendig zu wissen, wie sich eine Lösung von Schwefelsäure in Aceton verhält, d. h. mit welchen Geschwindigkeiten eine schwefelsaure Acetonlösung unter verschiedenen Bedingungen reagiert. Über diese einschlägigen Versuche soll in vorliegender Arbeit berichtet werden. Bekanntlich bildet sich aus Aceton bei Behandlung mit Schwefelsäure durch Austritt eines Moleküls Wasser aus 2 Molekülen Aceton Mesityloxyd



Nach Kane¹ soll man bei der Einwirkung von Schwefelsäure das Mesityloxyd in Form eines lockeren Additionsproduktes mit einem Molekül Schwefelsäure erhalten, aus welchem die Schwefelsäure leicht abspaltbar ist.

¹ Pogg. Ann., 44, 479.

Ältere Autoren¹ jedoch haben die Behauptung aufgestellt, daß beim Mischen von Aceton mit Schwefelsäure unter gleichzeitiger Abkühlung eine einbasische Mesitylschwefelsäure $C_3H_5SO_4H$ entstehen soll. Wäre diese Ansicht richtig, so wäre die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Aceton beispielsweise bei 0° durch Titration zu verfolgen gewesen, indem bei dieser Reaktion auf 1 Molekül der zweibasischen Schwefelsäure 1 Molekül einer einbasischen Säure entsteht. Zur Prüfung dieser Vermutung wurden durch isotherme Mischung in einer Eis-Kochsalzmischung Mischungen verschiedener Konzentrationen von Aceton und Schwefelsäure hergestellt. Das Aceton war durch mehrmaliges Destillieren über Pottasche und Chlorcalcium entwässert und durch fraktionierte Destillation gereinigt worden. Die Schwefelsäure war durch mehrfaches Ausfrierenlassen als praktisch wasserfreie Schwefelsäure erhalten worden.

Nach der Mischung in Eis-Kochsalzmischung wurde das Gefäß in einen Thermostat von 0° gebracht und sofort nach der Mischung und in verschiedenen Zeitintervallen gleiche Mengen des Reaktionsgemisches rasch mit einer Lauge titriert, die in bezug auf $\frac{1}{10}$ normale Lösung den Faktor $5 \cdot 208$ besaß. Es wurde hierbei folgendes Resultat erhalten:

Tabelle I.

	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches			
	50 cm^3 Aceton 10 cm^3 Schwefelsäure		100 cm^3 Aceton 5 cm^3 Schwefelsäure	
	zur Titration verwendet			
	je 3 cm^3		je 10 cm^3	
	Zeit	Titer	Zeit	Titer
Zeitliche Verfolgung des Titers	0 ^m	35·2	0 ^m	31·5
	37 ^m	35·2	27 ^h — ^m	32·5
	1 ^h 25 ^m	35·2	1 ^h 30 ^m	32·1
	3 ^h 30 ^m	34·8	4 ^h 12 ^m	32·0
	6 ^h 30 ^m	35·0	6 ^h 36 ^m	31·9
			31 ^h — ^m	32·2

¹ Hlasiwetz, Jahrb. f. Chem., 1806, 487.

Man sieht aus diesen Versuchen, daß eine Reaktion, wie sie oben erwähnt wurde, nicht eintreten kann. Denn der Titer bleibt auch längere Zeit praktisch konstant, selbst wenn Schwefelsäure in hoher Konzentration vorhanden ist. Es schließen also diese unsere Versuche die Bildung einer einbasischen Mesitylschwefelsäure bei der Mischung von Schwefelsäure mit überschüssigem Aceton bei 0° aus.

Eine Reaktion ist daher nur möglich nach der eingangs gegebenen Formel, wobei die Frage offen bleiben soll, ob die Bildung einer lockeren Additionsverbindung mit Schwefelsäure eintritt oder nicht. Jedenfalls aber besteht die Reaktion in einer Wasserabspaltung.

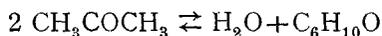
Es erhebt sich im weiteren die Frage nach der Wirkung der Schwefelsäure.

1. Wirkt die Schwefelsäure dynamisch beim Gleichgewicht mit, d. h. wirkt sie wasserentziehend, indem sie hydratisiert wird?

2. Wirkt die Schwefelsäure in Form ihrer H-Ionen nur als Katalysator auf eine freiwillig verlaufende Reaktion?

Aus den Literaturangaben ist erstere Annahme wahrscheinlich. Denn auch andere wasserentziehende Mittel nicht sauren Charakters, beispielsweise Kalk, bilden aus Aceton Mesityloxyd.¹

Daß obige Reaktion:



zu einem Gleichgewicht führt, also umkehrbar ist, macht die Beobachtung von Pinner² wahrscheinlich, nach welcher beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Übergang von Mesityloxyd in Aceton zu beobachten war.

Es fragt sich nun, wie sich der Verlauf obiger Reaktion zeitlich verfolgen ließe. An eine analytische Bestimmung der einzelnen Reaktionsprodukte war nicht zu denken.

¹ Nach Fittig Ann., 110, 32.

² Ber., 15, 591.

Unter gewissen Annahmen führt am besten folgende Methode zum Ziel.

Halten wir daran fest, daß eine bestimmte, durch die Reaktion nicht verbrauchte Menge Schwefelsäure in Lösung ist, sich bei der Reaktion Wasser bildet und daß die Konzentration von Aceton als Lösungsmittel bei Anwesenheit von Schwefelsäure in nicht zu hoher Konzentration als praktisch konstant angesehen werden kann.

Mischt man also Aceton isotherm, beispielsweise bei 0° mit Schwefelsäure, so wird diese Lösung zur Zeit $t=0$, also unmittelbar nach der Mischung eine Leitfähigkeit zeigen, welche der Schwefelsäure in reinem Aceton entspricht. Nun bildet sich mit der Zeit Wasser und Mesityloxyd. Von letzterem darf man a priori annehmen, daß sich seine Dielektrizitätskonstante von der des Acetons nur wenig unterscheiden wird, besonders im Vergleich zu dem durch die Reaktion gebildeten Wassers. Man kann also sagen, daß die proportional der Reaktion erfolgende, Dissoziation erhöhende Kraft des Systems lediglich auf die Steigerung des Wassergehaltes der Reaktionsflüssigkeit zurückzuführen sein wird.

Während die Dielektrizitätskonstante von Wasser bei 0° $88 \cdot 2^1$ beträgt, ist jene von Aceton bei 20° $21 \cdot 5$, von Mesityloxyd $15 \cdot 1$. Insofern also nicht zu viel Wasser gebildet, d. h. prozentuell nicht zu viel Aceton verbraucht und durch Mesityloxyd ersetzt wurde, dürfte obige Annahme von der Wirklichkeit sich nicht allzuweit entfernen. Man wird also die Steigerung der Leitfähigkeit der gebildeten Menge Wasser proportional setzen können.

Um aus den gemessenen Werten der Leitfähigkeit zu verschiedenen Reaktionszeiten die Wasserkonzentration in der Reaktionsflüssigkeit ermitteln zu können, braucht man also nur für die verschiedenen verwendeten Schwefelsäurekonzentrationen die Werte der Leitfähigkeit in Aceton mit steigendem Wassergehalt zu kennen. Es entspricht dann jedem Wasser-

¹ Drude, Wied. Ann. 58, 1; 1896. — Walden, Zeitsch. f. phys. Chem., 70, 569; 1906.

gehalt des Acetons eine bestimmte Leitfähigkeit, unter deren Kenntnis man umgekehrt den Wassergehalt des Acetons ohne weiter ableiten kann.

1. Bestimmung der Leitfähigkeit von Schwefelsäure in verschiedenen Aceton-Wassermischungen.

Die Versuche wurden in der Weise vorgenommen, daß in Aceton, beziehungsweise in Aceton-Wassermischungen verschiedene Mengen konzentrierter, durch Ausfrieren gereinigter, praktisch 100prozentiger Schwefelsäure bei 0° eintropfen gelassen wurden und die spezifische Leitfähigkeit bei dieser Temperatur sofort nach der Mischung ermittelt wurde. Für jede Versuchsreihe war die Zusammensetzung des Lösungsmittels konstant gehalten worden, die Menge der Schwefelsäure zunächst nur annähernd in steigender Menge zugegeben und deren Konzentration erst genau durch Titration festgestellt worden. Es war aus experimentellen Gründen dieser Vorgang leichter durchzuführen, als genau gleiche Schwefelsäurekonzentration in verschiedenen Aceton-Wassermischungen herzustellen.

Die folgende Tabelle gibt die experimentell ermittelten Werte wieder.

Tabelle II.

Leitfähigkeit von H_2SO_4 in Wasser-Acetongemischen.

Lösungsmittel: 0·5 g Wasser in 100 cm^3						
Im Liter $\frac{1}{2}$ Mol H_2SO_4	0·4256	0·9500	0·3657	1·692	3·2670	6·0750
Spezifische Leitfähigkeit κ	0·0007630	0·001199	0·0006987	0·001803	0·002796	0·004264

(Fortsetzung.)

Lösungsmittel: 1 g Wasser in 100 cm³

Im Liter 1/2 Mol H ₂ SO ₄	Spezifische Leitfähigkeit x
0.2028	0.0006683
0.3720	0.001054
0.9235	0.001778
1.782	0.002635
3.346 3.385	0.003742 0.003811
4.900	0.004496
6.491	0.004917
7.759	0.005065
—	—

Lösungsmittel: 2 g Wasser in 100 cm³

Im Liter 1/2 Mol H ₂ SO ₄	Spezifische Leitfähigkeit x
0.2028	0.0006768
0.3916	0.001142
0.8712	0.002091
1.881	0.003514
3.427	0.004838
4.877	0.005550
4.849	0.005504
6.262	0.005684
7.709	0.005953

Lösungsmittel: 4 g Wasser in 100 cm³

Im Liter 1/2 Mol H ₂ SO ₄	Spezifische Leitfähigkeit x
0.1608	0.0006640
0.4015	0.001276
0.9350	0.002414
1.724	0.003659
3.286	0.005729
4.932	0.006814
6.240	0.007204
7.570	0.007340
—	—

(Fortsetzung.)

Lösungsmittel: 7 g Wasser in 100 cm ³		Lösungsmittel: 10 g Wasser in 100 cm ³		Lösungsmittel: reines Aceton.	
Im Liter $\frac{1}{2}$ Mol H ₂ SO ₄	Spezifische Leitfähigkeit κ	Im Liter $\frac{1}{2}$ Mol H ₂ SO ₄	Spezifische Leitfähigkeit κ	Im Liter $\frac{1}{2}$ Mol H ₂ SO ₄	Spezifische Leitfähigkeit κ
0·1608	0·0009740	0·1878	0·001580	0·091	0·0001132
0·3988	0·001794	0·3642	0·002398	0·192	0·0002099
0·9437	0·003094	0·8688	0·004244	0·189	0·0002299
1·812	0·004563	1·719	0·006240	0·365	0·0003700
3·552	0·007324	3·286	0·008026	0·365	0·0003512
5·693	0·008928	4·921	0·009294	0·4495	0·0004685
6·473	0·009000	6·418	0·009991	0·88	0·0007862
7·984	0·008664	7·865	0·009430	1·71	0·001359
—	—	10·800	0·007240	3·39	0·002583
				6·8	0·004302
				—	—

Bei der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse in Fig. 1 erhält man dann für jeden untersuchten Wassergehalt

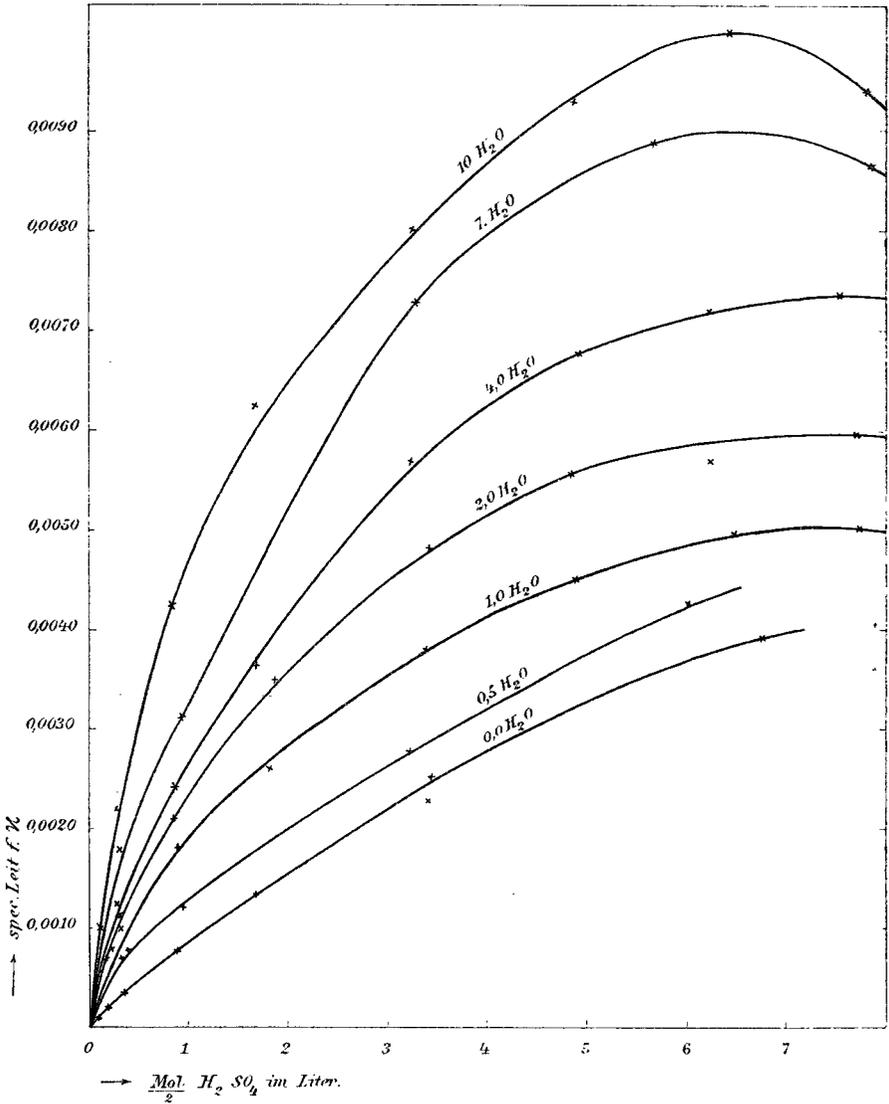


Fig. 1.

des Acetons sowie für reines Aceton eine Kurve, welche die Abhängigkeit des spezifischen Leitvermögens von der Schwefel-

säurekonzentration darstellt. Aus dieser Figur läßt sich nun andererseits für bestimmte Schwefelsäurekonzentrationen — wir

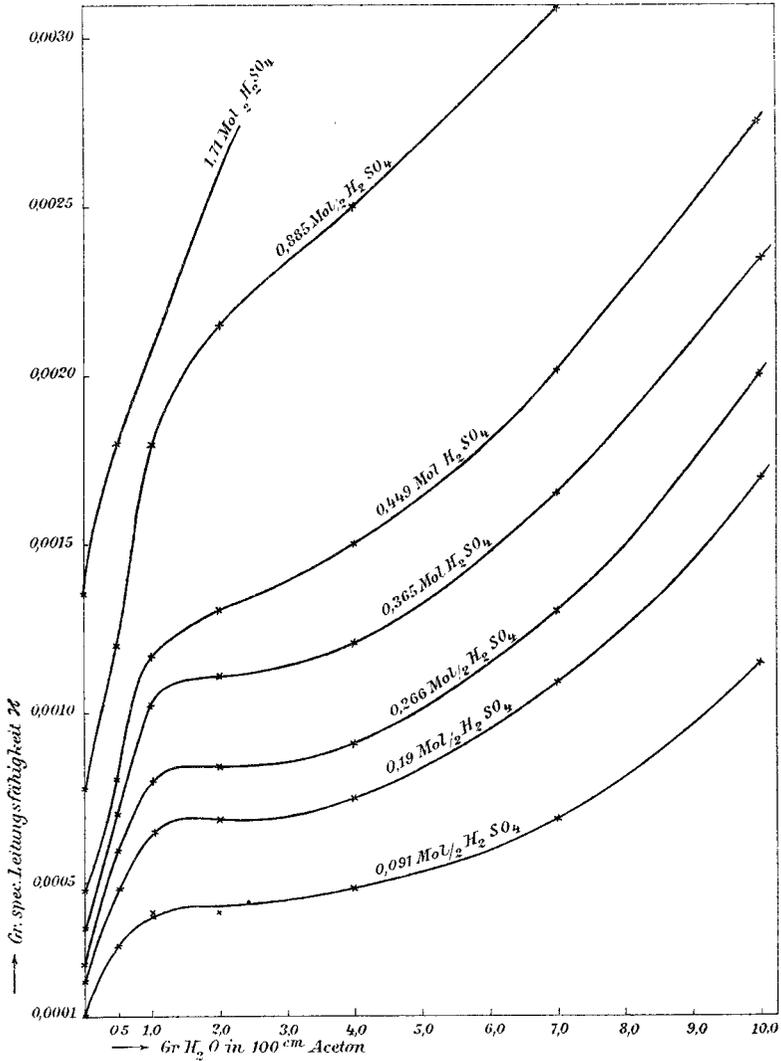


Fig. 2.

wählten solche, wie sie bei den später mitzuteilenden kinetischen Versuchen in Anwendung kamen — der einer jeden spezifischen

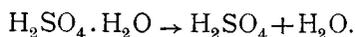
Leitfähigkeit entsprechende Wassergehalt ablesen und so graphisch die Abhängigkeit des spezifischen Leitvermögens vom Wassergehalt des Acetons für eine jede Schwefelsäurekonzentration auftragen.

Fig. 2 stellt die so erhaltenen Kurven wieder und gestattet ohne weiteres aus den verschiedenen Werten der spezifischen Leitfähigkeit von einer bestimmten Schwefelsäurelösung in Aceton den entsprechenden Wassergehalt des Acetons abzulesen, wie dies für die zeitliche Verfolgung des Reaktionsverlaufes notwendig ist.

Bevor wir auf die Besprechung der kinetischen Versuche übergehen, mögen noch einige Worte über den eigentümlichen Verlauf der Kurven gesagt werden, welche die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit der einzelnen Schwefelsäurekonzentrationen von dem Wassergehalt des Lösungsmittels (Aceton) darstellen. Es steigt das spezifische Leitvermögen von Schwefelsäure von dem reinem Aceton entsprechenden Werte anfangs ziemlich rasch an; im Intervall 1·0 bis 3·0 g Wasser in 100 cm³ Lösung folgt nun ein flaches Stück, d. h. die Leitfähigkeit bleibt praktisch konstant, um erst bei weiter steigendem Wassergehalt wieder zu steigen. Dieses Verhalten ist am stärksten ausgeprägt bei geringen Konzentrationen von Schwefelsäure; mit steigendem Gehalte an Schwefelsäure wird diese Abweichung immer weniger ausgeprägt und das flache Stück, das bei sehr geringer Konzentration 0·091 Mol der Schwefelsäure geradezu ein Minimum aufweist, geht bei höherer Konzentration in einen Wendepunkt über.

Wir möchten dieses Verhalten auf Hydratbildung von Schwefelsäure mit Wasser zurückführen.

Für jede Kurve ist in Fig. 2 der Schwefelsäuregehalt konstant. Nach Berechnungen des einen von uns¹ dürfte bei 0° das reine Monohydrat H₂SO₄·H₂O, wenn wir nur an dieses denken, zu 20 bis 25% dissoziiert sein nach



¹ Monatshefte f. Chem., 1910.

Befindet sich das Hydrat in einer Lösung, so wird mit sinkender Konzentration die Dissoziation eine immer größere werden. Gibt man also zu Schwefelsäure in reinem Aceton Wasser zu, so wird nur ein geringer Teil Schwefelsäure mit Wasser zu Hydrat zusammentreten. Ist jedoch Wasser in starkem Überschuß vorhanden, wird nach dem Massenwirkungsgesetz die thermische Dissoziation des Hydrats zurückgedrängt, fast alle Schwefelsäure zur Hydratbildung absorbiert, gleichzeitig auch ein Teil des Wassers, das die eine Lösungsmittelkomponente darstellt, dem Lösungsmittel entzogen. In diesem Konzentrationsgebiet also wirkt der Wasserzusatz nur zum Teil Dissoziation erhöhend, zum Teil wird er zur Hydratbildung verbraucht. Dies wird um so stärker eintreten, wenn wir noch die Bildung wasserreicher Hydrate berücksichtigen. Bei weiter steigendem Wassergehalt fällt natürlich der zur Hydratbildung verbrauchte Anteil prozentuell immer weniger ins Gewicht, so daß er das beschriebene Phänomen überkompensiert, indem der zur Hydratbildung verbrauchte Anteil des in der Lösung vorliegenden Wassers gegenüber dem ungebundenen Wasser zu vernachlässigen ist.

In ähnlicher Weise wirkt hoher Gehalt an Schwefelsäure auf das spezifische Leitvermögen überkompensierend, weil hier wieder gegenüber der hohen Zahl der H-Ionen in der Konzentrationseinheit der Einfluß der Hydratbildung nicht so stark ins Gewicht fällt.

2. Kinetische Versuche.

Nachdem also nach Fig. 2 sich der Wassergehalt von Aceton bei bestimmter Schwefelsäurekonzentration aus der spezifischen Leitfähigkeit ableiten ließ, konnten wir an die zeitliche Verfolgung der Kondensationsreaktion des Acetons durch Schwefelsäure schreiten.

Nochmals sei bemerkt, daß diese Versuche sich auf die Annahme gründen, daß die gleichzeitige Bildung von Mesityloxid hierbei auf das Leitvermögen nur einen zu vernachlässigenden Einfluß ausübt.

Dies wird natürlich nur für den Anfang der Reaktion der Fall sein, wo sich nur wenig Wasser und damit Mesityloxyd gebildet hat. Den weiteren Verlauf der Reaktion, etwa gar bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes zu verfolgen, ist natürlich nach der von uns eingeschlagenen Methode — die uns überhaupt die einzig mögliche scheint, um über den zeitlichen Verlauf der Reaktion irgend etwas zu erfahren — nicht durchführbar.

Die praktische Methode der Verfolgung des Reaktionsverlaufes war folgende:

In ein Ostwald'sches Leitfähigkeitsgefäß, dessen Deckel mit Paraffin auf das Glasgefäß fest aufgesetzt war und sich in einer Eis-Kochsalzmischung befand, wurden durch eine kreisrunde, im Deckel des Gefäßes befindliche Öffnung von zirka 3 mm Durchmesser zirka 30 cm³ wasserfreies Aceton einfließen gelassen. Sodann wurde eine bestimmte Schwefelsäuremenge zugesetzt und rasch gemischt, wobei darauf geachtet werden mußte, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Nun kam, nachdem die Füllöffnung mit Paraffin wasser- und gasdicht abgeschlossen war, das Gefäß in einen schmelzenden Eisthermostat von 0°. Alsdann wurde einmal sofort nach dem Temperaturausgleich und dann in verschiedenen Zeiten die Leitfähigkeit ermittelt. Meist nach einem bis zwei Tagen wurde der Versuch abgebrochen und durch Titration mit 1/10 normaler Lösung die Konzentration der Säure im Reaktionsgemisch bestimmt sowie durch Eichung mit 1/10 normaler KCl-Lösung die Kapazität des Gefäßes ermittelt.

Folgende Tabellen geben die Versuchsergebnisse für eine Reihe verschiedener Schwefelsäurekonzentrationen wieder. Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist aus der Überschrift ohne weiteres ersichtlich. Die in der letzten Spalte stehenden Wasserkonzentrationen in Gramm Wasser sind durch graphische Interpolation aus Fig. 2 erhalten worden.

Zeitversuche bei 0°.

Tabelle III.

Konzentration der H_2SO_4
0·0910 $\frac{1}{2}$ Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0·0001132	0·00
0h 23m	1157	—
0h 29m	1169	0·01
16h 43m	1572	0·12
16h 44m	1573	—
17h 40m	1585	—
18h 56m	1592	—
22h 1m	1598	—
23h 4m	1601	0·13

Tabelle IV.

Konzentration der H_2SO_4
0·1920 $\frac{1}{2}$ Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0·0002083	0·0
0h 13m	2141	—
3h 10m	2515	0·075
4h 47m	2722	0·11
5h 14m	2847	0·13
21h 06m	3235	0·205
26h 02m	3261	0·210
27h 40m	3274	—
28h 57m	3287	0·215
44h 54m	3526	—
46h 04m	3533	0·250

Tabelle V.

Konzentration der H_2SO_4
0·365 $\frac{1}{2}$ Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0·0003700	0·0
0h 18m	3897	—
0h 46m	4056	0·05
1h 36m	4188	0·07
2h 24m	4413	0·105
43h 24m	5728	0·31

Tabelle VI.

Konzentration der H_2SO_4
0·365 $\frac{1}{2}$ Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0·0003582	0·0
0h 36m	3821	—
1h 10m	3994	0·05
17h 43m	5438	0·260
19h 57m	5505	0·275
23h 20m	5572	0·285

Tabelle VII.

Konzentration der H_2SO_4
 $0.449 \frac{1}{2}$ Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0.0004685	0.0
0h 14m	4915	0.035
1h 46m	5454	0.11
2h 1m	5498	—
2h 54m	5723	0.16
4h 19m	5934	0.195
20h 32m	6728	0.32
22h 0m	6756	—
26h 39m	6868	0.34

Tabelle VIII.

Konzentration der H_2SO_4
 $0.88 \frac{1}{2}$ Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0.0007862	0.0
0h 22m	8132	—
0h 46m	8500	0.08
1h 12m	8812	0.120
1h 34m	9045	0.15
4h 0m	9767	0.23
6h 45m	9987	0.26
23h 10m	0.001309	} 0.64
23h 10m	1310	
25h 0m	1331	0.66
25h 43m	1342	0.67

Tabelle IX.

Konzentration der H_2SO_4
 $1.714 \frac{1}{2}$ Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0.001359	0.0
0h 14m	1386	—
0h 36m	1446	0.09
0h 52m	1478	—
1h 12m	1511	0.16
18h 54m	1969	0.70
20h 16m	1993	0.73
25h 34m	2103	0.88
27h 0m	2148	0.95
67h 12m	2830	} 2.15
67h 12m	2834	

Tabelle X.

Konzentration der H_2SO_4
 $3.39 \frac{1}{2}$ Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_4O
0h 0m	0.002583	0.0
3h 43m	2823	0.41
5h 26m	2974	0.57
6h 23m	3083	0.62
22h 28m	4200	1.25
25h 23m	4286	1.33
29h 58m	4464	1.45
46h 38m	4768	—
	4757	—

Tabelle XI.
Konzentration der H_2SO_4
 $6 \cdot 8 \frac{1}{2}$ Mol im Liter.

Zeit	Spezifische Leitfähigkeit	Gramm H_2O
0h 0m	0·003893	0·0
0h 32m	3925	—
1h 7m	4052	0·12
2h 8m	4270	0·31
3h 2m	4463	0·47
19h 10m	5479	1·48
20h 58m	5559	—
21h 33m	5571	1·60
67h 10m	3111	—
74h 4m	3000	—
90h 27m	2786	—
138h 40m	2527	—
187h 0m	2476	—

Die Wassergehalte, wie sie in der letzten Spalte der vorhergehenden Tabellen mitgeteilt sind, wurden aus den gemessenen Werten der spezifischen Leitfähigkeit aus dem zwecks genauer Interpolation in vergrößertem Maßstabe gezeichneten Anfangsteil der Fig. 2 abgelesen.

Aus den Versuchen ergibt sich eine deutliche, stetige Steigerung der Leitfähigkeit mit der Reaktionsdauer. Nur bei der Reaktion mit $6 \cdot 8 \frac{1}{2}$ Mol H_2SO_4 im Liter tritt bei längerer Versuchsdauer eine Abnahme derselben ein. Hier superponieren eben bereits Mesityloxydbildung und andere Nebenreaktionen, die schon äußerlich an einer Braunfärbung und Verharzung der Flüssigkeit bemerkbar sind. Trägt man die gebildete Wassermenge in Abhängigkeit von Reaktionszeit auf, so erhält man die folgende Fig. 3. Man sieht ohne weiteres, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Schwefelsäurekonzentration

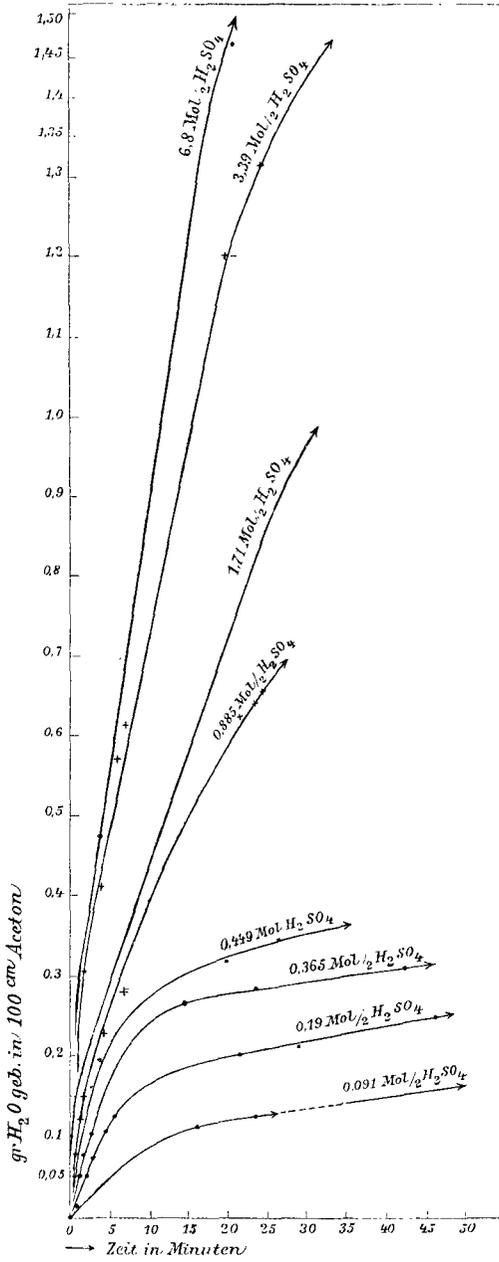


Fig. 3.

zunimmt. Dies wird besonders auffällig, wenn man für eine bestimmte Reaktionszeit, beispielsweise von 20 Stunden, die gebildete Wassermenge in Abhängigkeit von dem Schwefelsäuregehalt aufträgt. Man sieht in Fig. 4, daß besonders anfangs die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der Schwefelsäurekonzentration ansteigt, d. h. gleicher Zunahme der Schwefelsäuregehalte entsprechen für bestimmte Zeit gleicher Zunahme des gebildeten Wassers.

Man wäre geneigt, von vornherein an eine katalytische Beschleunigung dieser Reaktion durch Schwefelsäure zu denken. Eine nähere Überlegung zeigt, daß eine solche nicht oder nur in untergeordnetem Maße eine Rolle spielen kann.

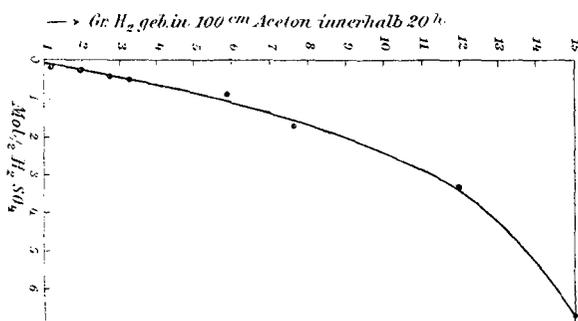
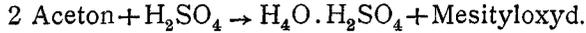


Fig. 4.

Betrachtet man die Reaktionskurven der Fig. 3, so sieht man, daß bei niedriger Schwefelsäurekonzentration die asymptotische Näherung an einen Gleichgewichtszustand viel früher beginnt als bei höherer Schwefelsäurekonzentration. Dies deutet darauf hin, daß die Lage des Gleichgewichtes abhängig ist von der Konzentration der Schwefelsäure, d. h. weiter, daß die Schwefelsäure dynamisch unter Hydratbildung beteiligt ist. Denn eine rein katalytische Beeinflussung der Schwefelsäure müßte unabhängig von der Konzentration derselben zum gleichen Gleichgewichtszustand führen. Die Reaktionskurve müßte dann schematisch den in Fig. 5 dargestellten Verlauf zeigen.

Die Reaktionsfolge für die Reaktionen zwischen H_2SO_4 und Aceton dürfte also folgende sein:



Da Aceton im Überschuß vorhanden ist, verläuft die Reaktion bezüglich Schwefelsäure praktisch vollkommen nach einer Richtung.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

(wo x die zur Zeit t umgesetzte Menge, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ die Konzentration der H_2SO_4 und K eine Konstante bedeutet), d. h. die Reaktions-

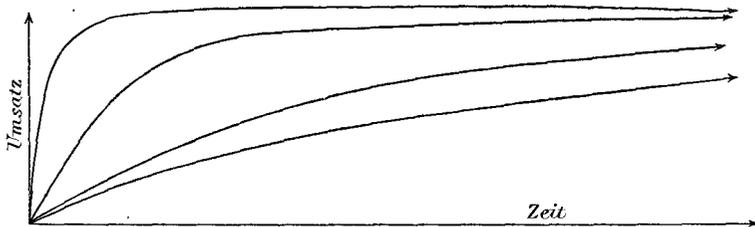


Fig. 5.

geschwindigkeit erfolgt proportional der Konzentration der vorhandenen Schwefelsäure.

Die bei höherer Schwefelsäurekonzentration beobachtbare Abweichung mag eben darauf zurückzuführen sein, daß bei den hierbei verbrauchten Aceton-, beziehungsweise gebildeten Mesityloxydmengen die oben angenommenen Näherungen nicht mehr erlaubt sind.

Aus den kinetischen Versuchen geht, wie aus Fig. 3 deutlich zu sehen ist, hervor, daß innerhalb einer halben Stunde bei Schwefelsäurekonzentration bis $1 \frac{\text{Mol}}{2}$ nicht mehr als

0·08 Volumprozent H_2O , bei Schwefelsäurekonzentration bis zu $3 \frac{\text{Mol}}{2}$ im Liter nicht mehr als 0·2 Volumprozent H_2O gebildet werden. Es geht also aus unseren Versuchen hervor, daß beim Mischen von Schwefelsäure mit Aceton in Lösungen nicht zu hoher Konzentration die Aceton-Schwefelsäuremischung wohl nicht als absolut wasserfrei anzusprechen ist, daß aber gleichwohl bei tiefer Temperatur innerhalb nicht zu langer Zeit (unter 1 Viertelstunde) die gebildete Wassermenge relativ nur sehr gering ist.
