

Über Esterverseifung durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phtalsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und **Walter v. Amann**.

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

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1915.)

I. Einleitung und Historisches.¹

Die nachfolgenden Versuche entsprangen ebenso wie die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle zur Veröffentlichung gelangenden über die Veresterung der Phtalsäure durch alkoholischen Chlorwasserstoff² dem Bedürfnis, zu ermitteln, in welcher Weise am zweckmäßigsten Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung aromatischer Dicarbonsäuren und der Verseifung ihrer Ester behufs Erforschung des Konstitutionseinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden können. Es versteht sich von selbst, daß zuerst der einfachere Fall der symmetrischen Dicarbonsäuren untersucht wurde. Daher fiel die Wahl auf die Phtalsäure. Bei den aromatischen Estern kann die Verseifung wegen der geringen Löslichkeit nicht leicht in wässriger Lösung untersucht werden. Daher ergab sich die Wahl alkoholischer Lösungen. Es schien ferner wünschenswert, die Versuche mit den gleichzeitig durchgeführten über die Veresterung der Phtalsäure vergleichbar zu machen. Da für diese aus dort anzu-

¹ Von Rud. Wegscheider.

² Wegscheider und v. Amann, Kinetik der in Lösungen der Phtalsäure und ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff auftretenden Reaktionen

gebenden Gründen Alkohol mit 3·6 Gewichtsprozenten Wasser gewählt wurde, wurde der gleiche Alkohol auch für die vorliegenden Versuche verwendet; er bot hier den Vorteil, daß das Verhältnis von Alkohol zu Wasser als ziemlich konstant betrachtet werden konnte.

Die Absicht, geeignete Bedingungen für die Ermittlung stöchiometrisch vergleichbarer Konstanten zu ermitteln, mußte vorläufig zurückgestellt werden. Es zeigte sich nämlich, daß die einfachen kinetischen Formulierungen, die man bisher für die Verseifung der Ester einbasischer Säuren benutzt hatte, bei den Phtalsäureestern nicht ausreichen. Somit mußte zunächst die Theorie der Reaktion klargestellt werden. Inwieweit die dabei gewonnenen Ergebnisse auf die Ester einbasischer Säuren übertragen werden können, wird näher zu untersuchen sein. Zunächst sei eine Übersicht der Literatur über die Theorie der alkalischen Verseifung gegeben.

1. Verseifung der Ester durch wässrige Alkalien.

Die Versuche von Warder,¹ Reicher,² Ostwald,³ Arrhenius,⁴ Bugarszky⁵ haben die Kinetik dieser Reaktion klargelegt, so daß sie nach Aufstellung der elektrolytischen Dissoziationstheorie als eine Reaktion zwischen Hydroxylionen und Estern betrachtet werden konnte, die bezüglich jedes der beiden Stoffe monomolekular ist,⁶ aber außerdem einer sogenannten Neutralsalzwirkung unterliegt. Letztere wurde von Arrhenius⁷ und Spohr⁸ untersucht. Sie ist im wesentlichen vom Anion des zugesetzten Salzes abhängig, erniedrigt in der Mehrzahl der Fälle die Reaktionsgeschwindigkeit und ist für kleine Salzzusätze nicht beträchtlich. Anders verhält

¹ Ber. D. ch. G., 14, 1361 (1881).

² Lieb. Ann., 228, 257 (1885); 232, 103 (1886); 238, 276 (1887).

³ J. pr. Ch. (2), 35, 112 (1887).

⁴ Z. physik. Ch., 1, 110 (1887).

⁵ Z. physik. Ch., 8, 398 (1891).

⁶ Daß dies auch für die Verseifung des Acetessigesters gilt, haben Goldschmidt und Oslan gezeigt (Ber. D. ch. G., 32, 3390 [1899]).

⁷ A. a. O.

⁸ Z. physik. Ch., 2, 203 (1888).

sich die Neutralsalzwirkung, welche Holmberg¹ bei der Verseifung von Estern gefunden hat, welche zugleich die Eigenschaften von Säuren haben (Acetylalkömmlinge von Oxy-säuren). Holmberg stellt die Erscheinung als Kationenkatalyse dar und erzielt hierdurch einen ausreichenden Anschluß an die Beobachtungen. Bredig² hat die Vermutung ausgesprochen, daß diese Kationenkatalyse eine Wirkung der undissoziierten Basenmolekeln sei. Ob eine solche Wirkung auch bei der Verseifung von Estersäuren eintritt, ist noch nicht untersucht.

Den Einfluß des Zusatzes organischer Stoffe hat Kullgren³ bearbeitet. Findlay und Turner⁴ fanden, daß durch Zusatz größerer Alkoholmengen die Geschwindigkeitskonstante sinkt.

An zweibasischen Säuren wurde die Reaktion zuerst von Reicher⁵ untersucht, und zwar am Bernsteinsäureäthylester. Er schloß aus dem sinkenden Gange der bimolekular einstufig nach Äquivalenten gerechneten Konstante auf den stufenweisen Verlauf; auch bemerkte er, daß man bei dieser Rechnung gute Konstanten erhält, wenn man sie erst von einem Zeitpunkt an beginnt, wo der Umsatz schon weit vorgeschritten ist und daß der so erhaltene Wert die Konstante der zweiten Stufe ist.⁶ Seine Beobachtungen beweisen, daß das Konstantenverhältnis nicht 2:1 ist. Dieselbe Reaktion hat dann Knoblauch⁷ untersucht. Seine Arbeit bildet den ersten exakten und für Reaktionen, welche nicht das einfache Konstantenverhältnis zeigen, bis zu der vorliegenden Arbeit den einzigen Nachweis dafür, daß sich die Reaktion durch die Annahme des stufenweisen Verlaufes innerhalb der möglichen Versuchsfehler restlos darstellen läßt. Allerdings hat er nur eine Versuchsreihe mitgeteilt. Die Konstante der ersten Stufe

¹ Ber. D. ch. Ges., 45, 3004 (1912); Z. physik. Ch., 84, 456 (1913).

² Z. El., 18, 539 (1912).

³ Z. physik. Ch., 37, 613 (1901).

⁴ Phys.-chem. Zentralblatt, 2, 526 (1905).

⁵ Rec. trav. chim., 4, 350 (1885).

⁶ Vgl. hierzu und zu dem Folgenden meine ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mitteilung »Zur Theorie der Stufenreaktionen...«.

⁷ Z. physik. Ch., 26, 96 (1898).

erwies sich als 9·43mal größer als die der zweiten. Goldschmidt und Scholz¹ haben die Verseifung des Malonesters untersucht. Sie konnten zeigen, daß die erste Stufe so rasch verläuft, daß die zweite dagegen nahezu vernachlässigt werden kann und fanden geringe Zusätze von Alkohol oder Chlor-natrium ohne Einfluß. Quartaroli² hat über die Verseifung des Methyloxalats durch Ammoniak gearbeitet. Obwohl er die Gesetze der stufenweisen Reaktion ableitet, wendet er sie doch auf seine Versuche nicht an, sondern begnügt sich zu zeigen, daß die einstufig bimolekular nach Äquivalenten gerechnete Konstante fällt. Die Anwendung der schwachen Base Ammoniak hätte allerdings die Berechnung besonders verwickelt gemacht. Dann hat J. Meyer³ abermals die Verseifung der Bernstein- und Malonsäureester untersucht. Er hat ebensowenig wie Quartaroli die Gleichung für Stufenreaktionen angewendet, sondern die Konstanten der beiden Stufen bimolekular aus den Anfangs- und Endwerten der Versuchsreihen ausgerechnet, und zwar die Konstanten der ersten Stufe mit der Rechnung nach Molen, die der zweiten Stufe mit der nach Äquivalenten. Die Konstanten der ersten Stufe sanken auffälligerweise stark ab; die der zweiten Stufe dagegen waren ziemlich konstant, stimmten aber bisweilen mit den direkt an den Estersäuren bestimmten nicht gut überein. Von der Alkalikonzentration waren die Konstanten unabhängig. Die Konstante der ersten Stufe war bei den Malonestern ungefähr hundertmal, bei den Bernsteinsäureestern ungefähr zehnmal so groß als die der zweiten Stufe. Letzteres stimmt mit dem Ergebnis von Knoblauch überein.

Bei dieser Gelegenheit⁴ sagt Meyer auch, daß seine Befunde mit meinen Annahmen über die Esterverseifung⁵ im Widerspruch stehen. Meine Annahme ging dahin, daß bei der alkalischen Verseifung eine Anlagerung von Alkali an die Carboxylgruppe mit nachfolgender Alkoholabspaltung vor sich

¹ Ber. D. ch. G., 36, 1333 (1903).

² Gazz. chim., 33, I, 497 (1903).

³ Z. physik. Ch., 67, 278 (1909).

⁴ A. a. O., p. 307.

⁵ Mon. f. Ch., 16, 148 (1895).

gehe. In der Tat besteht kein Widerspruch. Die Anlagerungsprodukte können elektrolytisch dissoziiert sein (ein Punkt, auf den ich damals einzugehen keine Veranlassung hatte); dann kann das Vorhandensein einer elektrischen Ladung an der verseiften Gruppe die Anlagerung an der noch zu verseifenden Gruppe, die selbst zum Auftreten einer Ladung führt, erschweren, entsprechend der von Meyer angewendeten Ostwald-van 't Hoff'schen Vorstellung. Im übrigen kann ich noch darauf hinweisen, daß kürzlich Hantzsch und Scharf¹ ebenfalls zu der Annahme gekommen sind, daß bei der Verseifung primär Additionsprodukte entstehen. Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, daß die Auffassung von Stieglitz,² nach der bei der alkalischen Verseifung das Esteranion $XCO'(OH)OA$ gebildet wird, eine Spezialisierung der meinen ist, bei der nur der dissoziierte Teil des Anlagerungsproduktes in Betracht gezogen wird. Die Auffassung von Prins³ ist eine Umgestaltung der Anlagerungshypothese, bei der die von mir⁴ ausgesprochene Auffassung benutzt wird, daß Reaktionen durch Wechselwirkungen bewirkt werden können, welche zur Bildung eines Anlagerungsproduktes streben, aber nicht bis zur wirklichen Bildung desselben verlaufen.

2. Verseifung der Ester durch alkoholisches Alkali.

Gennari⁵ fand die Reaktion bimolekular, aber viel langsamer als in wässriger Lösung. Er unterschied zwischen der Verseifung durch Ätznatron (in alkoholischer Lösung) und durch Natriumalkylat. Es wäre naheliegend gewesen, anzunehmen, daß sich zwischen diesen beiden Stoffen rasch ein Gleichgewicht einstellt.⁶ Hat er für beide Lösungen denselben

¹ Ber. D. ch. G., 46, 3587 (1913).

² Chem. Zentr., 1908, I, 1025.

³ Chem. Zentr., 1914, II, 196.

⁴ Mon. f. Ch., 21, 380 (1900; auch Z. physik. Ch., 34, 306; 28, 100 (1907).

⁵ Z. physik. Ch., 19, 436 (1896).

⁶ Vgl. Lobry de Bruyn und Steger, Rec. trav. chim., 18, 67 (1899); Z. physik. Ch., 49, 338 (1904); Tijmstra, ebendort, p. 345.

Alkohol verwendet, so können sie sich nur im Wassergehalt geringfügig unterscheiden. Demgemäß fand er auch die Konstanten in beiden Fällen gleich. Nur zeigten die Versuche mit Natriumäthylat auffallenderweise ein starkes Absinken der Konstanten mit steigendem Umsatz, während dies bei den Versuchen mit Natriumhydroxyd nicht der Fall war. In methylalkoholischer Lösung fand er, daß die Reaktion bald ins Stocken kam, aber nach Wasserzusatz wieder weiterging. Cajola und Cappellini¹ haben andere Alkohole bei Anwendung desselben Säureesters (Methylacetat) verwendet. Auch sie fanden die Reaktion bimolekular. Die Geschwindigkeit wächst mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Alkohols. Die Verseifung geht nach ihnen nicht bis zum völligen Umsatz und in methylalkoholischer Lösung soll die Menge des zersetzbaren Esters von der Natur der Base abhängen.

Diese Angaben über die Begrenzung der Reaktion und ihre Abhängigkeit vom Kation hat Kremann² nicht bestätigen können. Er fand in allen Fällen eine vollständig verlaufende bimolekulare Reaktion. Die Angabe seiner Vorgänger, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Alkohols zunimmt, konnte er bestätigen. Wasserzusatz erhöht die Geschwindigkeit, und zwar ebenfalls um so stärker, je größer der Kohlenstoffgehalt des Alkohols ist. Die auffälligen Befunde seiner Vorgänger über Begrenzung der Reaktion usw. erklären sich durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit in Methylalkohol und ihre Steigerung durch Wasser. Kremann nimmt an, daß überwiegend die Hydroxylionen verseifend wirken. In der Tat ist auch der Unterschied der Verseifungsgeschwindigkeiten in Alkoholen von mehr als 50% Wassergehalt gering. Demgemäß würde das Gleichgewicht zwischen dem Natriumalkylat und Natriumhydroxyd um so mehr zugunsten des letzteren verschoben sein, je kohlenstoffreicher das Alkyl ist, und das ist jedenfalls wahrscheinlich. Zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit durch Lösungen von Natriumhydroxyd und metallischem Natrium in

¹ Z. physik. Ch., 35, 114 (1900).

² Mon. f. Ch., 26, 279 (1905).

absolutem Alkohol findet er meist beträchtliche Unterschiede. Man könnte versucht sein, daraus auf einen großen Einfluß kleiner Wassermengen bei der Verseifung in fast absolut-alkoholischer Lösung zu schließen, ähnlich wie bei der Chlorwasserstoffveresterung. In Methylalkohol ist der Unterschied nicht groß, entsprechend dem Umstand, daß auch der Einfluß größerer Wassermengen im Methylalkohol am kleinsten ist.

Bei den Versuchen von Gyr¹ zeigten die bimolekular berechneten Konstanten ein starkes Absinken mit fortschreitendem Umsatz. In 50prozentigem Alkohol fand Horn² rein bimolekularen Verlauf. Mc Combie und Scarborough³ fanden bei der Verseifung des Benzoesäurephenylesters mit alkoholischem Kali sowohl bezüglich des Esters als des Alkalis je monomolekularen Reaktionsverlauf; die Konstante war von beiden Anfangskonzentrationen unabhängig.

Hinsichtlich von Versuchen, bei denen das Alkyl des Esters und des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols nicht gleich sind, ist zu beachten, daß die gegenseitige Verdrängung der Alkyle in alkoholischer Lösung eine rasch verlaufende Reaktion ist.⁴

Man sieht, daß die alkalische Verseifung in alkoholischer Lösung noch wenig untersucht ist. Das ist begreiflich; denn in alkoholischer Lösung waren von vornherein verwickeltere Verhältnisse zu erwarten als in wässriger Lösung. Da aber die Mehrzahl der Ester wegen geringer Löslichkeit in wässriger Lösung überhaupt nicht untersucht werden kann, wurde man doch zur Untersuchung alkoholischer Lösungen gedrängt. So kommt es, daß verhältnismäßig viele Arbeiten über die Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren vorliegen.

Schon Conrad und Brückner⁵ haben gelegentlich anderer Untersuchungen nebenher die Verseifung von Malon- und Bernsteinsäureester durch Natriumäthylat im Verhältnis

¹ Ber. D. ch. G., 41, 4316 (1908).

² Diss., Leipzig 1908, p. 22.

³ J. chem. soc. London, 105, 1304 (1914).

⁴ Vgl. z. B. Kremann, Mon. f. Ch., 26, 783 (1905). Neelmeier (Diss., Halle 1902, p. 53) hat dies schon vermutet.

⁵ Z. physik. Ch., 7, 287 (1891).

1:1 Mol¹ studiert. Sie erhielten gute Konstanten bei der einstufigen bimolekularen Rechnung nach Molen. Dann hat Hjelt² die Ester einer größeren Anzahl von Säuren (Malonsäure und ihre Abkömmlinge, andere Säuren der Oxalsäurereihe, darunter Bernsteinsäure und auch eine größere Anzahl dreibasischer Säuren, darunter Zitronensäure) in 96prozentigem Alkohol verseift. Er hat gefunden, daß die bimolekular einstufig nach Äquivalenten gerechnete Konstante mit fortschreitendem Umsatz stark abnimmt (was auf $k_1 > 2k_2$ hindeutet), daß man dagegen nach der Formel $\frac{x}{(a-x)\sqrt{t}}$ (Konzentrationen ebenfalls in Äquivalenten) mit Ausnahme der letzten Werte bei zweibasischen Säuren ziemlich gute Konstanten erhält. Bei der Zitronensäure kam er zu dem Schlusse, daß zwei Estergruppen sofort abgespalten werden.

Neelmeier³ hat auf Veranlassung von Vorländer zunächst die Ester von Dicarbonsäuren ebenso wie Conrad und Brückner mit der zur Estersäurebildung ausreichenden Alkalimenge in 95prozentigem Alkohol verseift. Bei der Mesakonsäure, Äthoxybernsteinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure und auch bei der dreibasischen Äthylntricarbonsäure erhielt er ziemlich gute einstufige Konstanten der zweiten Ordnung (nach Molen gerechnet, bei der Brenzweinsäure, *αs*-Dimethylbernsteinsäure, Acetphenylglyzincarbonsäure, Fumarsäure ein stärkeres Absinken, bei der Äpfelsäure und Weinsäure ein Ansteigen. Ähnliche Beobachtungen machte Neelmeier auch in 50prozentigem Alkohol; nur stimmte der Gang nicht immer mit dem in starkem Alkohol beobachteten überein. In weingeistiger Lösung hat er auch den Phtalsäurediäthylester untersucht; es ist dies, soweit mir bekannt, der einzige kinetische Versuch über Veresterung oder Verseifung an einer aromatischen Dicarbonsäure. Einige Versuche hat er auch mit anderen Alkalimengen (0·5 und 2 Mole Alkali für 1 Mol Ester) ausgeführt. Bei 0·5 Molen Alkali war die einstufig gerechnete Konstante recht gut konstant, bei 2 Molen

¹ Vgl. p. 290 oben.

² Ber. D. ch. G., 29, 110, 1864, 1867 (1896); 31, 1844 (1898).

³ Diss., Halle 1902.

immer ansteigend. Ein erheblicher Einfluß der Alkalikonzentration auf die Konstante trat nicht hervor. Endlich hat er auch die Verseifungsgeschwindigkeiten einiger Estersäuren (darunter auch isomerer, sich von derselben Säure ableitender) in 50prozentigem Alkohol untersucht; hier war die bimolekulare Konstante recht befriedigend und stimmte auch mit der aus den späteren Stadien der Verseifungsversuche an Neutralestern mit 2 Molen Alkali berechneten.

Mieli¹ hat Zitronensäureester mit alkoholischem Kali verseift und fand, daß die Reaktion weder erster, noch zweiter, noch dritter oder vierter Ordnung sei, was ja zu erwarten war. Die stufenweise Verseifung hat er nicht in Betracht gezogen. Eine Anzahl von Estern zweibasischer Säuren und Estersäuren ist auf Veranlassung von Stobbe durch Horn² in 50prozentigem Alkohol verseift worden. Er hat nur zwei von seinen Versuchen berechnet, und zwar einstufig bimolekular nach Molen. Der Fortschritt der Verseifung wurde durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Endlich hat J. Meyer³ die Verseifung des Kampfersäuremethylesters und der beiden Estersäuren durch Kali in ungefähr 50prozentigem Methylalkohol untersucht. Die Verseifung des Neutralesters hat er ebenfalls einstufig berechnet und dabei stark und unregelmäßig schwankende Konstanten erhalten, die von der Anfangskonzentration abhingen. Verseifungen von Estern zweibasischer Säuren in einer Alkohol-Acetonmischung sind von Bischoff und v. Hedenström⁴ ausgeführt worden.

II. Ergebnisse und Theorie der eigenen Versuche.⁵

Die Konzentrationen sind in Mol/Liter angegeben, wenn nichts anderes bemerkt ist. In den Formeln bezieht sich die Anfangskonzentration A immer auf die organische Substanz (Estersäure, Ester), B auf das Alkali.

¹ Phys.-chem. Zentralblatt, 3, 571 (1906).

² Diss., Leipzig 1908.

³ Z. physik. Ch., 67, 294 (1909).

⁴ Ber. D. ch. G., 35, 3433, 4096 (1902).

⁵ Von R. Wegscheider.

1. Die Zusammensetzung und kinetische Wirksamkeit einer weingeistigen Natriumlösung unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes.

Wenn sich herausstellt, daß die Geschwindigkeit der Verseifung durch weingeistiges Natrium nicht einer ganzen Potenz der Natronkonzentration proportional ist, so muß man den Molekularzustand des gelösten Natriums in Betracht ziehen. Ich lege für diesen Zweck das einzige theoretisch begründete Gesetz, das Massenwirkungsgesetz, zugrunde, obwohl es (wenigstens bei der üblichen Art der Anwendung) für alkoholische Natriumlösungen nicht gilt.¹ Dies rechtfertigt sich dadurch, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes bei wässrigen Salzlösungen (z. B. hinsichtlich der Löslichkeitsbeeinflussung) ganz befriedigende Ergebnisse geliefert hat; man darf daher hoffen, daß auch bei weingeistigen Natriumlösungen durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes eine genügende Annäherung zu erzielen ist.

Ferner wurde die von vornherein wahrscheinliche und mit den bisherigen Untersuchungen im Einklang stehende Annahme gemacht, daß sich sehr rasch ein Gleichgewicht zwischen NaOH und NaOC_2H_5 einstellt und daß diese beiden Stoffe teilweise in Na' und OH' , beziehungsweise $\text{OC}_2\text{H}_5'$ ionisiert sind.

Endlich wurde vorausgesetzt, daß die Lösungen so verdünnt sind, daß das Verhältnis der Konzentrationen des Alkohols und des Wassers als konstant betrachtet werden können.

Hiernach sind folgende Molekelarten von veränderlicher Konzentration zu berücksichtigen:

Molekelart	NaOH	NaOC_2H_5	OH'	$\text{OC}_2\text{H}_5'$	Na'
Konzentration	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5

Als voneinander unabhängige Reaktionen kommen in Betracht die beiden Dissoziationsgleichgewichte und das

¹ Prätorius, Mon. f. Ch., 28, 778 (1907); vgl. auch Tijnstra, Z. physik. Ch., 49, 350 (1904).

Gleichgewicht zwischen Äthylat und Hydroxyd. Hieraus folgen die Bedingungen

$$K_1 = \frac{c_3 c_5}{c_1}, \quad K_2 = \frac{c_4 c_5}{c_3}, \quad K_3 = \frac{c_2}{c_1} \quad 1)$$

und daraus

$$\frac{c_3}{c_4} = \frac{K_4}{K_3}, \quad \text{wo} \quad K_4 = \frac{K_1}{K_2}. \quad 1a)$$

Die Konstanz der Verhältnisse $\frac{c_2}{c_1}$ und $\frac{c_3}{c_4}$ bei konstantem Wassergehalt des Alkohols ist für die Berechnung kinetischer Versuche wichtig. Wenn sowohl OH' als $\text{OC}_2\text{H}_5'$ nach erster Ordnung an einer Reaktion beteiligt sind, so enthält der Geschwindigkeitsausdruck den Faktor

$$k_3 c_3 + k_4 c_4 = c_3 \left(k_3 + \frac{k_4 K_3}{K_4} \right) = \frac{K_4}{K_3 + K_4} \left(k_3 + \frac{k_4 K_3}{K_4} \right) (c_3 + c_4). \quad 2)$$

Man kann also mit der Gesamtkonzentration der Anionen der weingeistigen Natriumlösung rechnen. Ebenso ist

$$k_1 c_1 + k_2 c_2 = (k_1 + k_2 K_3) c_1 = \frac{k_1 + k_2 K_3}{1 + K_3} (c_1 + c_2). \quad 3)$$

Die Faktoren von $c_1 + c_2$ und $c_3 + c_4$ sind dann die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten, welche die Versuche unter der Annahme darstellen, daß beide Ionen oder beide undissoziierten Molekelarten die Reaktionsgeschwindigkeit in gleicher Weise beeinflussen. Man sieht, daß die Form der Geschwindigkeitsgleichungen dadurch nicht geändert wird, daß nicht NaHO oder NaOC_2H_5 allein, sondern beide (und zwar mit verschiedenen Geschwindigkeitskoeffizienten) an der Reaktion beteiligt sind. Es sei noch besonders hervorgehoben, daß bei der Ableitung dieses Satzes die Abwesenheit anderer gleichioniger Salze nicht vorausgesetzt wurde.

Wenn nun zunächst die Annahme gemacht wird, daß die Natriumionen nur aus dem NaHO und NaOC_2H_5 stammen, so treten zu den drei Gleichgewichtsbedingungen noch die folgenden stöchiometrischen Bedingungen hinzu:

$$B = c_1 + c_2 + c_3 + c_4, \quad c_5 = c_3 + c_4.$$

Darin ist B die Gesamtkonzentration des Natriums. Aus diesen fünf Gleichungen erhält man die Werte der fünf Konzentrationen. Beispielsweise ergibt sich

$$c_3 = \frac{K_1}{2(1+K_3)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4K_4(1+K_3)B}{K_1(K_3+K_4)}} \right).$$

Da die in den Formeln auftretenden Gleichgewichtskonstanten derzeit kaum ohne hypothetische Annahmen ermittelt werden können, empfiehlt es sich, soweit als möglich die Dissoziationskonstanten einzuführen, die sich aus der Leitfähigkeit ergeben; es wird sich zeigen, daß die Formeln dadurch überdies eine verhältnismäßig einfache Gestalt annehmen. Prätorius¹ hat schon dargelegt, daß unter den hier gemachten Annahmen aus der Leitfähigkeit der gesamte Dissoziationsgrad richtig erschlossen werden kann. Der so ermittelte Dissoziationsgrad ist

$$\alpha = \frac{(c_3 + c_4)}{B} = \frac{c_3 \left(1 + \frac{K_3}{K_4} \right)}{B}.$$

Führt man diesen Wert in die gewöhnliche Gleichung für die Dissoziationskonstante $K = \frac{B\alpha^2}{(1-\alpha)}$ ein und drückt c_3 durch seinen vorstehenden Wert aus, so erhält man

$$K = \frac{K_1(K_3 + K_4)}{K_4(1 + K_3)}. \quad 4)$$

Das B fällt bei der Rechnung heraus. Hieraus folgt, daß K eine wirkliche Konstante ist, d. h. daß (unter Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes) die Berechnung der Dissoziationskonstante aus der Leitfähigkeit ohne Berücksichtigung des Gleichgewichtes zwischen NaHO und NaOC_2H_5 ebenfalls zu einer Konstante führen muß.²

¹ Mon. f. Ch., 28, 779 (1907).

² Die Bemerkung von Tijmstra (Z. physik. Ch., 49, 350 [1904]), daß »bei den mit Wasser verdünnten Alkoholen von einem bestimmten Dissoziationsgrad nicht die Rede sein« könne, »weil hier zwei Stoffe sich in Lösung befinden, Alkoholat und Hydroxyd«, ist irrtümlich.

Durch Einführung von Gleichung 4) in die vorstehende Formel für c_3 und Ermittlung der übrigen c aus den Gleichungen 1) erhält man

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= \frac{2B - K \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right)}{2(1 + K_3)}, \\ c_2 &= \frac{K_3 \left[2B - K \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right) \right]}{2(1 + K_3)}, \\ c_3 &= \frac{K_1 \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right)}{2(1 + K_3)}, \\ c_4 &= \frac{K_2 K_3 \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right)}{2(1 + K_3)} = \frac{K_1 K_3 \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right)}{2K_4(1 + K_3)} \end{aligned} \right\} 5)$$

Ferner ergibt sich:

als NaHO (dissoziiert und undissoziiert) vorhandener Bruchteil

$$\frac{c_1 + c_3}{B} = \frac{2B + (K_1 - K) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right)}{2(1 + K_3)B}, \quad 6)$$

als NaOC₂H₅ (dissoziiert und undissoziiert) vorhandener Bruchteil

$$\frac{c_2 + c_4}{B} = \frac{K_3 \left[2B + (K_2 - K) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right) \right]}{2(1 + K_3)B}, \quad 7)$$

Dissoziationsgrad des NaHO

$$\frac{c_3}{c_1 + c_3} = \frac{K_1 \left[2K_1 - K \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right) \right]}{2(K_1^2 - KK_1 - BK)}, \quad 8)$$

Dissoziationsgrad des NaOC_2H_5

$$\frac{c_4}{c_2 + c_4} = \frac{K_2 \left[2K_2 - K \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right) \right]}{2(K_2^2 - KK_2 - BK)}. \quad 9)$$

Durch Einsetzen in 2) oder 3) erhält man ferner die Ausdrücke, die in Geschwindigkeitsgleichungen auftreten, wenn entweder beide undissoziierte Molekelarten oder beide Ionen nebeneinander nach der ersten Ordnung wirksam sind:

$$\left. \begin{aligned} k_1 c_1 + k_2 c_2 &= \frac{(k_1 + k_2 K_3) \left[2B - K \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right) \right]}{2(1 + K_3)} \\ k_3 c_3 + k_4 c_4 &= \frac{K_2 (k_3 K_4 + k_4 K_3) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right)}{2(1 + K_3)} \end{aligned} \right\}. \quad 10)$$

Für den Fall, daß NaHO und NaOC_2H_5 gleiche Dissoziationskonstanten haben, wird $K = K_1 = K_2$, $K_4 = 1$. Die entsprechenden Vereinfachungen sind in den vorstehenden Formeln leicht anzubringen.

Enthält die Natriumäthylatlösung noch ein anderes Natriumsalz von der Konzentration C und der Dissoziationskonstante K_5 , welchem die Ionenkonzentration c_7 und die Konzentration des undissoziierten Anteils c_6 zukommt, so ist $C = c_6 + c_7$, $K_5 = \frac{c_5 c_7}{c_6}$ und daraus

$$c_6 = \frac{C c_5}{(K_5 + c_5)}, \quad c_7 = \frac{K_5 C}{(K_5 + c_5)}. \quad 11)$$

Die frühere Gleichung für c_5 ist dann zu ersetzen durch $c_5 = c_3 + c_4 + c_7$. Hiermit erhält man für c_3 im allgemeinen eine Gleichung dritten Grades

$$\left. \begin{aligned} \frac{K(1 + K_3)(K_5 - K)}{K_1} c_3^3 + [K(K_5 - K + B) + K_5 C] c_3^2 + \\ + \frac{K_1 B(2K - K_5)}{1 + K_3} c_3 - \left(\frac{K_1 B}{1 + K_3} \right)^2 = 0 \end{aligned} \right\}. \quad 12)$$

Ferner folgt aus dem Dissoziationsgewicht des weingeistigen Natrons

$$c_5 = \frac{K_1 B}{(1 + K_3) c_3} - K. \tag{13}$$

Die Gleichung geht in eine zweiten Grades über, wenn $K_6 = K$, d. h. wenn die Dissoziationskonstante des zugesetzten Salzes gleich ist der Gesamtdissoziationskonstante der weingeistigen Natriumlösung. Man erhält dann

$$\left. \begin{aligned} c_3 &= \frac{K_1 B}{2(1 + K_3)(B + C)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+C)}{K}} \right) \\ c_4 &= \frac{K_2 K_3 B}{2(1 + K_3)(B + C)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+C)}{K}} \right) \\ c_1 &= \frac{B}{1 + K_3} \left[1 - \frac{K}{2(B+C)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+C)}{K}} \right) \right] \\ c_2 &= \frac{K_3 B}{1 + K_3} \left[1 - \frac{K}{2(B+C)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+C)}{K}} \right) \right] \\ k_1 c_1 + k_2 c_2 &= \frac{(k_1 + k_2 K_3) B}{1 + K_3} \left[1 - \frac{K}{2(B+C)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+C)}{K}} \right) \right] \\ k_3 c_3 + k_4 c_4 &= \frac{(k_3 K_4 + k_4 K_3) K_3 B}{2(1 + K_3)(B + C)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+C)}{K}} \right) \end{aligned} \right\} \tag{14}$$

Ferner ist

$$\left. \begin{aligned} c_6 &= C \left[1 - \frac{K}{2(B+C)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+C)}{K}} \right) \right] \\ c_7 &= \frac{KC}{2(B+C)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+C)}{K}} \right) \end{aligned} \right\} \quad 15)$$

Mit Rücksicht auf die Erfordernisse der nachfolgenden kinetischen Erörterungen soll auch noch der Fall betrachtet werden, daß zwei verschiedene Natriumsalze mit den Konzentrationen C' und C'' da sind, wo $C = C' + C''$, die beide die Dissoziationskonstante K haben. Die Formeln für die Konzentrationen der Molekelarten der weingeistigen Natriumlösung erleiden hierdurch keine Veränderung. Es ist ferner

$$K = \frac{c_5 c_7'}{c_6'}, \quad C' = c_6' + c_7', \quad c_6' = \frac{C' c_5}{(K + c_5)}, \quad c_7' = \frac{K C'}{(K + c_5)}, \quad 16)$$

worin der Wert von c_5 aus 13) einzuführen ist. Hierdurch wird

$$c_6' = C' \left[1 - \frac{K}{2(B+C)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+C)}{K}} \right) \right]. \quad 17)$$

Für c_6'' und c_7'' gelten dieselben Formeln; es ist nur überall das Zeichen ' durch '' zu ersetzen.

Auf eine quadratische Gleichung für c_3 kommt man auch, wenn man c_7 als konstant voraussetzen darf. Dann wird

$$c_3 = \frac{K_1(c_7 + K)}{2K(1 + K_3)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4KB}{(c_7 + K)^2}} \right). \quad 18)$$

Dieser Fall dürfte kaum praktische Bedeutung gewinnen, da man kaum je von der Änderung des Dissoziationsgrades des Salzes durch das Natriumäthylat wird absehen dürfen.

Über den Zahlenwert von K ist folgendes zu bemerken. Die Leitfähigkeit weingeistiger Natriumlösungen ist von Tijnstra¹ bei 25°, von Prätorius² bei 50° und von Hagglund³ bei 18° gemessen worden. Tijnstra gibt keine

¹ Z. physik. Ch., 49, 345 (1904).

² Mon. f. Ch., 28, 778 (1907).

³ J. chim. phys., 10, 207 (1912).

Schätzung der Endleitfähigkeit. Daher sehe ich von einer Benutzung seiner Zahlen ab.

Prätorius hat Lösungen in wasserfreiem und in einem etwas wasserreicheren Alkohol (1·92 Mol/Liter) als der hier benutzte untersucht. Die Dissoziationsgrade sind wenig verschieden. Man darf daher wohl seine Dissoziationsgrade im wasserhaltigen Alkohol auch für den 96·4prozentigen Alkohol benutzen. Sie geben folgende Dissoziationskonstanten:

v	9·02	18·04	36·08	134·5	269
$10^3 K$. . .	3·6	3·1	2·5	2·4	2·2.

Aus den Zahlen von Hagglund, die sich auf 99·8prozentigen Alkohol beziehen, in dem die Dissoziation etwas geringer ist als in wasserreicheren, folgt

v	16	50	80	160	400
$10^3 K$. . .	3·0	2·4	1·9	1·5	2·4

Man wird daher für eine Lösung von Natrium in 96·4prozentigem Alkohol bei 25° immerhin 0·02 als Näherungswert der Dissoziationskonstante benutzen dürfen.

2. Verseifung der Phtaläthylestersäure durch weingeistiges Natron.

Nach den im Abschnitt I, 2 zusammengestellten Literaturangaben ist die hier verwendete Reaktion im wesentlichen eine bezüglich des Esters und des Alkalis je monomolekulare, im ganzen daher eine bimolekulare Reaktion. Abweichungen hiervon sind allerdings durch das Sinken der Konstanten bei Gyr angedeutet. Es wird angenommen, daß die Verseifung durch die Hydroxylionen bewirkt wird. Gute bimolekulare Konstanten sind auch schon an Estersäuren erhalten worden. Man durfte daher vermuten, daß die von Holmberg bei der Verseifung acetylierter Oxysäuren durch wässriges Alkali beobachtete Kationenkatalyse bei der alkoholischen Verseifung der Estersäuren entweder überhaupt nicht auftritt oder doch wenigstens geringfügig ist.

Es wurde daher zunächst nach der Gleichung der bimolekularen Reaktion gerechnet. Die so erhaltenen Konstanten

sind im experimentellen Teile mit k_2 bezeichnet. Dort sind alle Einzelwerte dieser und anderer im folgenden erwähnten Konstanten oder Rückrechnungen nachzusehen. Die bimolekularen Konstanten waren aber nicht konstant. Sie sinken mit sinkendem Alkaligehalt der Lösung und waren daher auch innerhalb einer Versuchsreihe nur dann ungefähr konstant, wenn der Gehalt an freiem Natron sich innerhalb der Versuchsreihe nicht stark änderte, also bei großem Alkaliüberschuß (Versuchsreihe I und V) oder wenn der Natrongehalt gegenüber der Estersäurekonzentration klein (Versuchsreihe III) war. Die höchste angewendete Alkalikonzentration war 0·2 Mole im Liter. Gerade bei der Anfangskonzentration 0·05, bei der Kremann unter Anwendung äquivalenter Mengen gute Konstanten erhielt, trat bei den hier mitzuteilenden Versuchen ein starker Gang auf.

Nachdem die Berechnung nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen versagt hatte, wurde trimolekular unter der Annahme gerechnet, daß die Reaktion bezüglich des Alkalis bimolekular sei. Die trimolekulare Konstante k_3 läßt sich leicht aus der bimolekularen berechnen. Aus

$$\frac{dx}{dt} = k_3(A-x)(B-x)^2$$

folgt bekanntlich¹

$$k_3 = \frac{1}{t(B-A)} \left[\frac{1}{B-A} \ln \frac{A(B-x)}{B(A-x)} - \frac{x}{B(B-x)} \right]$$

und daraus

$$k_3 = \frac{1}{B-A} \left[k_2 - \frac{x}{B(B-x)t} \right]. \quad 19)$$

Die trimolekulare Konstante konnte (abgesehen von starken Schwankungen und von der Versuchsreihe III mit sehr kleiner Alkalikonzentration) als innerhalb einer Versuchsreihe konstant betrachtet werden. Dies gilt nicht bloß von den Versuchsreihen mit starkem Alkaliüberschuß, bei denen das ja zu erwarten ist, sondern auch von den Versuchsreihen II und IV.

¹ Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl., II², 222.

Insofern ist die trimolekulare Konstante der bimolekularen überlegen. Aber auch sie ist von den Anfangskonzentrationen stark abhängig. Im Gegensatz zur bimolekularen Konstante sinkt die trimolekulare mit steigendem Alkaligehalt. Dieses Verhalten der Konstanten k_2 und k_3 ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich. Angegeben sind bei starkem Gange die Anfangs- und Endwerte (mit Ausnahme der durch Versuchsfehler besonders stark beeinflussten), sonst Mittelwerte.

Versuchsreihe	I	V	IV	II	III
A	0·057	0·050	0·052	0·012	0·052
B	0·201	0·167	0·057	0·011	0·004
100 k_2	3·0	3·0	2·6—1·0	1·1—0·6	0·5
k_3	0·19	0·20	0·41	1·10	1·8—3·2
k'' nach Gleichung 22) und 25)	0·054	0·057	0·049	0·052	0·059

Die Bedeutung von k'' wird später angegeben.

Bei dieser Sachlage war es klar, daß der wechselnde Dissoziationsgrad des Alkalis in Betracht gezogen werden mußte. Aus den zu Anfang des vorigen Abschnittes erwähnten Gründen wurde das Massenwirkungsgesetz zugrunde gelegt. Ferner ist in dem erwähnten Abschnitt gezeigt worden, daß man sich um die Verteilung des Natriums auf NaOH und NaOC_2H_5 nicht zu kümmern braucht, wenn Alkohol und Wasser in konstantem Verhältnis da sind. Der Umstand, daß die bimolekular unter Einsetzung der gesamten Alkalikonzentration gerechnete Konstante um so höher ist, je größer diese Konzentration, legte die Annahme nahe, daß die Verseifung überwiegend von den undissoziierten Molekeln (NaHO und NaOC_2H_5) bewirkt wird. Es war daher zunächst zu prüfen, ob man von der verseifenden Wirkung der Ionen ganz absehen könne.

Um die Geschwindigkeitsgleichung für diesen Fall aufzustellen, muß noch eine Annahme über den Einfluß der Natriumsalze auf den Dissoziationsgrad des alkoholischer Natrons gemacht werden. Es wurde also die Annahme eingeführt, daß das phtalestersaure Natrium dieselbe Dissoziationskonstante habe wie die weingeistige Natriumlösung und daß das bei der Reaktion gebildete phtalsaure Natrium so wirkt

als wenn die äquivalente Menge des Salzes einer einbasischen Säure da wäre; auch hierfür wurde die gleiche Dissoziationskonstante angenommen.

Vorläufige Berechnungen zeigten, daß das starke Ansteigen der bimolekularen Konstante mit steigendem Natrongehalt nicht einmal durch die Annahme dargestellt werden kann, daß das gesamte phtalestersaure Natron mit dem undissoziierten Teile des weingeistigen Natrons reagiert. Dagegen schien es möglich, die Versuche durch die Annahme darzustellen, daß das undissoziierte phtalestersaure Salz mit dem undissoziierten weingeistigen Natron reagiert (erste Annahme). Brauchbar für die Darstellung der Versuche schien auch die Annahme, daß das gesamte phtalestersaure Natrium mit dem undissoziierten Teile des weingeistigen Natrons reagiert und daß der Dissoziationsgrad des letzteren durch andere Natriumsalze nicht beeinflußt wird (zweite Annahme). Die zweite Annahme ist allerdings schwer zu deuten. Sie würde berechtigt sein, wenn die Dissoziation des weingeistigen Natrons unter Bildung von NaO' , H' und C_2H_3^- erfolgen würde oder wenn die Salze der Phtalestersäure und Phtalsäure nicht dissoziiert wären, Annahmen, die wohl als ganz unwahrscheinlich verworfen werden müssen, oder wenn etwa die Salze nicht eine echte, sondern eine kolloidale Lösung bilden würden, eine Annahme, für die die Versuche keinen Anhaltspunkt geliefert haben.

Bei der **ersten Annahme** gelten die Gleichungen 14) bis 17). Jedoch ist zu berücksichtigen, daß die Gesamtkonzentrationen nunmehr veränderlich sind. Demgemäß ist B durch $B-x$ zu ersetzen. Ferner soll gesetzt werden

$$k'' = \frac{(k_1 + k_2 K_3)}{(1 + K_3)} . \quad 20)$$

k'' ist dann die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Reaktion unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Summe der Konzentrationen von undissoziiertem NaOH und NaOC_2H_5 proportional ist.

Für die Konzentration der gelösten Natriumsalze C kommen zwei verschiedene Substitutionen in Betracht. Bei

den Versuchsreihen I, IV und V trat sehr bald Ausscheidung von phtalsaurem Natrium ein. Man kann daher annähernd annehmen, daß nur das phtalestersaure Natrium in Lösung blieb. Dann ist $C = A - x$ und

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 c_1 + k_2 c_2) c_6 = k''(A-x)(B-x) \cdot \left[1 - \frac{K}{2(A+B-2x)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(A+B-2x)}{K}} \right) \right]^2. \quad 21)$$

Würde man die Annahme machen, daß das gesamte phtalestersaure Natrium reagiert, so würde die große Klammer nicht in der zweiten, sondern in der ersten Potenz auftreten.

Das Integral dieser Gleichung¹ läßt sich beispielsweise durch Einführung der nachfolgend angegebenen u statt x und Zerlegung in Partialbrüche mit quadratischen Nennern rechnen und lautet für $t = 0, x = 0$

$$k''t = -\frac{4}{KG^3} \left[(-G^2 + 8G - 8) \ln \frac{A-x}{A} + (G^2 + 8G + 8) \ln \frac{B-x}{B} + X - X_0 + Y - Y_0 - 32G \ln \frac{u}{u_0} + 16G \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{u_0} \right) \right]. \quad 22)$$

Darin bedeuten

$$u = -1 + \sqrt{1 + \frac{4(A+B-2x)}{K}}, \quad G = \frac{4(A-B)}{K}.$$

Ferner ist

$$\text{für } G > 1: \quad X = -8(G-2) \sqrt{G-1} \arctan \frac{u+1}{\sqrt{G-1}}$$

$$\text{für } G = 1: \quad X = 0,$$

¹ Dieses Integral ist wahrscheinlich das erste einen arctan enthaltende, welches zur numerischen Berechnung einer kinetischen Versuchsreihe gedient hat. Es gehört übrigens, ebenso wie überhaupt die Reaktionen mit vorgelagertem Gleichgewicht (Wegscheider, Z. physik. Ch., 35, 517 [1900]) nicht zu den von Jüttner (Z. physik. Ch., 77, 736 [1911]) behandelten Fällen.

$$\text{für } G < 1: \quad X = 4(G-2) \sqrt{1-G} \ln \frac{u+1-\sqrt{1-G}}{u+1+\sqrt{1-G}},$$

$$\text{für } G > -1: \quad Y = 4(G+2) \sqrt{G+1} \ln \frac{u+1-\sqrt{G+1}}{u+1+\sqrt{G+1}},$$

$$\text{für } G = -1: \quad Y = 0,$$

$$\text{für } G < -1: \quad Y = -8(G+2) \sqrt{-G-1} \arctan \frac{u+1}{\sqrt{-G-1}}.$$

X_0, Y_0, u_0 sind die Werte dieser Funktionen für $x = 0$.

In den Formeln treten Differenzen großer Zahlen auf. Daher ist in der Regel vielstelliges (auch in günstigen Fällen fünfstelliges) Rechnen erforderlich (am meisten, wenn A und B wenig verschieden sind). Für sehr kleine Umsätze kann bisweilen eine Näherungsformel dienen, die durch Reihenentwicklung der einzelnen Glieder gewonnen wird; sie lautet:

$$k''t = -\frac{4x}{KG^3} \left[-\frac{-G^2+8G-8}{A} - \frac{G^2+8G+8}{B} + \frac{128(2u+1)G}{Ku u_0(u+u_0+2)} + \frac{8(G-2)(G-1)}{A(u+u_0+2)} - \frac{8(G+1)(G+2)}{B(u+u_0+2)} \right].$$

Für $A = B$ ist

$$k''t = \frac{8}{3K} \left[\frac{3u+2}{u^3} - \frac{3u_0+2}{u_0^3} \right], \quad (23)$$

wo

$$u = -1 + \sqrt{1 + \frac{8(A-x)}{K}}.$$

Scheidet sich dagegen das phtalsaure Natrium nicht aus (Versuche II und III), so ist unter der Annahme, daß es wie zwei Mole eines einwertigen Salzes betrachtet werden darf, die Konzentration des phtalsauren Natriums $2x$ und C die Summe der Konzentrationen des phtalestersauren und phtalsauren Natriums, also $C = A+x$. Ferner ist $C' = A-x$. Daher wird

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 c_1 + k_2 c_2) c_6' = k''(A-x)(B-x) \cdot \left[1 - \frac{K}{2(A+B)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(A+B)}{K}} \right) \right]^2. \quad (24)$$

Das Integral dieser Gleichung ist für $t = 0$, $x = 0$

$$k''t \left[1 - \frac{K}{2(A+B)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(A+B)}{K}} \right) \right]^2 = \\ = \frac{1}{A-B} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)}. \quad 25)$$

Für $A = B$ geht die rechte Seite in $\frac{x}{A(A-x)}$ über.

Für die **zweite Annahme** sind die Gleichungen 10) zu benutzen; man erhält

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 c_1 + k_2 c_2) (A-x) = k'' (A-x)(B-x) \cdot \\ \cdot \left[1 - \frac{K}{2(B-x)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B-x)}{K}} \right) \right]. \quad 26)$$

Das Integral ist für $t = 0$, $x = 0$

$$k''t = \frac{8}{KG^2} \left[\frac{G-2}{2} \ln \frac{(A-x)u_0^2}{Au^2} + G \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{u_0} \right) + X - X_0 \right]. \quad 27)$$

Dabei ist

$$u = -1 + \sqrt{1 + \frac{4(B-x)}{K}}, \quad G = \frac{4(A-B)}{K}.$$

Ferner ist

$$\text{für } G > 1: \quad X = 2 \sqrt{G-1} \arctan \frac{u+1}{\sqrt{G-1}},$$

$$\text{für } G = 1: \quad X = 0,$$

$$\text{für } G < 1: \quad X = -\sqrt{1-G} \ln \frac{u+1-\sqrt{1-G}}{u+1+\sqrt{1-G}}.$$

u_0 und X_0 sind die zugehörigen Werte für $x = 0$.

Für $A = B$ ist

$$k''t = -\frac{1}{K} \left[l \frac{u_0(u+2)}{u(u_0+2)} - 2 \left(\frac{u+1}{u^2} - \frac{u_0+1}{u_0^2} \right) \right]. \quad 28)$$

Die vorläufige Prüfung dieser und anderer Annahmen wurde in folgender Weise ausgeführt. Aus den Versuchen wurden die Konstanten zweiter Ordnung

nach $\frac{dx}{dt} = k_2(A-x)(B-x)$ wo nötig intervallweise ausgerechnet (bei

Versuch I für $l = 15-420$, II für die Intervalle $l = 0-1374 \cdot 5-1895 \cdot 3-14373-40000$, III für $l = 0-4508$, IV für $l = 0-81 \cdot 5-400 \cdot 5-1657 \cdot 5-6138 \cdot 5$, V für $l = 11-623$). Diese Konstanten wurden als zu den Mittelwerten der Ester- und Alkali-konzentrationen in dem betreffenden Intervall gehörig betrachtet. Mit Hilfe der vorstehenden Formeln für die Differentialquotienten, in denen dann $x = 0$ zu setzen war, ergaben sich die k'' aus den k_2 durch Division mit den Klammerausdrücken. Diese k'' mußten ungefähr konstant sein, wenn die betreffende Annahme brauchbar sein sollte. Es ergab sich:

Versuchsreihe	I		V		IV				II				
A	0.029	0.026	0.049	0.041	0.028	0.015	0.0114	0.0091	0.0066				
B	0.173	0.143	0.054	0.046	0.034	0.021	0.0105	0.0083	0.0058				
100 k_2	3.08	2.98	2.56	1.81	1.33	0.88	1.04	1.11	0.59				
100 k'' , erste Annahme	5.77	5.91	6.13	4.68	4.10	3.81	6.59	8.65	6.47				
100 k'' , zweite Annahme	4.32	4.32	4.65	3.45	2.83	2.27	3.77	4.62	3.11				
Versuchsreihe													
II													
A	0.0046	0.050											
B	0.0038	0.0026											
100 k_2	0.48	0.50											
100 k'' , erste Annahme	8.33	1.82											
100 k'' , zweite Annahme	3.46	4.78											

Da die zweite Annahme wenig wahrscheinlich war, wurde zunächst die erste durchgerechnet. Es wurden also die Konstanten k'' bei den Versuchsreihen I, IV, V nach Formel 22), bei II und III nach 25) ausgerechnet. Die Einzelwerte finden sich bei den Versuchen angeführt. Das Ergebnis ist, daß k'' bei Versuch I sehr gut, bei V ausreichend konstant ist. Bei den Versuchen II, III und IV hat k'' einen sinkenden Gang, kann aber (mit Ausnahme der für die Konstantenberechnung recht wenig geeigneten Reihe III) immerhin auch noch als ausreichend konstant betrachtet werden. Insbesondere ist k'' im

Gegensatz zu k_2 und k_3 nicht von der Anfangskonzentration des Alkalis abhängig, wie die früher gegebene Zusammenstellung zeigt. Aus den besten Versuchsreihen I, IV und V ergibt sich im Mittel (mit Hinweglassung einiger besonders stark abweichender Zahlen) $k'' = 0.053$.

Um zu sehen, ob die vorhandenen Schwankungen und Gänge auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können, wurde auch noch eine Rückrechnung mit dem angegebenen Mittelwert gemacht. Diese ist verhältnismäßig einfach in folgender Weise auszuführen. Bei der Berechnung der k'' erhält man zunächst aus den x der Versuche die nach der Theorie zugehörigen Werte von $k''t$. Durch Division mit dem durch den Versuch gegebenen t ergibt sich dann k'' . Dividiert man aber $k''t$ durch den Mittelwert von k'' , so erhält man die t , welche nach der Theorie zu den x der einzelnen Versuche gehören. Auf Grund dieser Zahlen kann man den theoretischen Zusammenhang zwischen t und x oder $B-x$ (in Molen oder Kubikzentimetern) durch eine Kurve graphisch darstellen, wobei man für kleine t am besten t , dagegen für größere t $\log t$ als Abszisse verwendet. Aus dieser theoretischen Kurve kann man dann die x oder $B-x$ entnehmen, welche nach der Theorie zu den t -Werten der Versuche gehören. Die so erhaltenen $B-x$ in Kubikzentimetern sind im experimentellen Teil unter cm^3 ber. angeführt. Die Rückrechnung zeigt, daß die Unterschiede zwischen gefundenem und berechnetem Säureverbrauch $0.1 cm^3$ nur selten übersteigen. Eine etwas stärkere Abweichung macht sich (abgesehen von vereinzelt Werten, bei denen zufällige Versuchsfehler vorliegen können oder auch Rechenfehler, die bei so umständlichen Zahlenrechnungen und beim Fehlen einer Rechenmaschine nicht ohne allzugroßen Zeitverlust sicher vermieden werden können), nur bei den letzten Beobachtungen der Reihe IV und bei der zweiten und dritten Beobachtung der Reihe V geltend, wo die Abweichungen um $0.3 cm^3$ betragen. Diese Übereinstimmung muß als sehr befriedigend erachtet werden, da die Dissoziationskonstante der weingeistigen Natriumlösung den Leitfähigkeitsmessungen entnommen und daher den kinetischen Versuchen nur eine Konstante (die Geschwindigkeits-

konstante) angepaßt wurde, und da ferner eine ganze Reihe von Fehlerquellen das Ergebnis ungünstig beeinflussen muß, z. B. die Nichtberücksichtigung der wenn auch geringen Löslichkeit des phtalsuren Natriums bei den Reihen I, IV und V, die Möglichkeit, daß die Lösungen bisweilen doch an diesem Salz übersättigt bleiben konnten, die Unsicherheit der Dissoziationskonstante der weingeistigen Natriumlösung, die Voraussetzung des Massenwirkungsgesetzes für die beteiligten Elektrolyte, die Annahmen über die Dissoziationskonstanten der auftretenden Salze.

Bei der Berechnung der Versuche über die Verseifung des Neutralesters schienen sich Unstimmigkeiten zu ergeben, die dann allerdings eine ausreichende Begründung fanden. Sie veranlaßten aber, auch die Annahme II durchzurechnen. Es sind daher bei den Versuchen auch die nach Formel 27) berechneten k'' und der mit dem Mittelwert $k'' = 0.043$ zurückgerechnete Verbrauch an Titerflüssigkeit in Kubikzentimeter angegeben. Diese Konstanten könnten immerhin noch als hinreichend konstant angesehen werden, wenn sie auch stärker schwanken als die nach den Formeln 22) und 25) berechneten. Die Rückrechnung ergibt bei den Reihen III und V eine etwas bessere Übereinstimmung als die Rechnung nach Gleichung 22) und 25), bei I und II eine etwas schlechtere; aber bei Reihe IV liefert sie ein sehr unbefriedigendes Ergebnis, da Unterschiede bis 0.6 cm^3 auftreten. Im ganzen steht also die zweite Annahme der ersten nach und kann kaum als zur Darstellung der Versuche geeignet betrachtet werden.

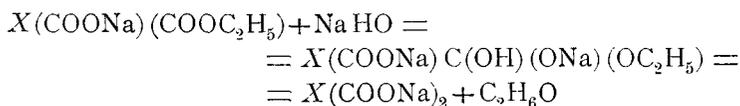
Die Schwierigkeit, die bei der Berechnung der Versuche über Verseifung des Neutralesters auftrat, bestand darin, daß die Versuchsreihe VI einen höheren Wert für die Verseifungskonstante der Phtalestersäure fordert, als ihn die Verseifungsversuche an der Estersäure ergeben hatten. Dies kommt aber wohl daher, daß bei diesem Versuch eine höhere Anfangskonzentration des Alkalis angewendet wurde als bei irgendeinem Versuch mit Phtalestersäure. Es ergibt sich daraus, daß bei höheren Alkalikonzentrationen die Verseifungskonstante der Estersäure so stark steigt, daß nicht einmal die hier gemachten Annahmen dieses Ansteigen darzustellen vermögen.

Es ist sehr bemerkenswert, daß sich die Reaktion als eine ausschließlich zwischen den nicht dissoziierten Molekeln verlaufende darstellen läßt, obwohl die Lösungen sicher beträchtlich dissoziiert sind. Dieser Befund steht aber im Einklang mit den neueren Untersuchungen über die Wirksamkeit des alkoholischen Chlorwasserstoffes, die ebenfalls zu der Annahme geführt haben, daß die undissoziierten Molekeln eine sehr wesentliche Rolle spielen. Auffallend bleibt immerhin

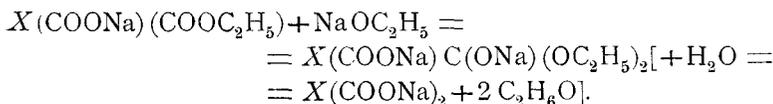
noch, daß auch das phtalestersaure Natrium die Geschwindigkeit proportional seinem undissoziierten Anteil beeinflusst. Hierauf komme ich gleich zurück.

Warum die Reaktion innerhalb der einzelnen Versuchsreihen in der Regel trimolekular verläuft, ist aus den Formeln nicht ohne weiteres ersichtlich. Der Umstand, daß dies tatsächlich der Fall ist, legt die Vermutung nahe, daß auch bei manchen anderen Reaktionen mit Elektrolyten, bei denen ein trimolekularer Ablauf gefunden wurde, in Wirklichkeit nur bimolekulare Reaktionen zwischen undissoziierten oder dissoziierten Molekeln derart stattfinden, daß ein scheinbar trimolekularer Ablauf herauskommt.

Fügt man der Annahme, daß die Verseifung des phtalestersauren Natriums durch weingeistige Natriumlösung (wenigstens in der Hauptsache) durch eine Reaktion zwischen undissoziierten Molekeln erfolgt, die aus anderen Gründen wahrscheinliche Annahme hinzu, daß zuerst eine Anlagerung des Verseifungsmittels eintritt, so kann man etwa folgende Reaktionsgleichungen aufstellen:



und

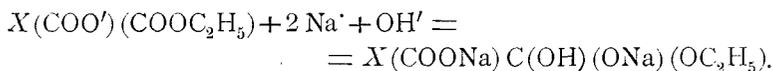


Man könnte auch an einen Zerfall der zweiten Anlagerungsverbindung ohne Mitwirkung des Wassers, also unter Ätherbildung denken. Doch ist meines Wissens Ätherbildung bei der Verseifung mit alkoholischem Natron nicht beobachtet worden.

Gleichwertig mit dieser Annahme ist unter Voraussetzung des Massenwirkungsgesetzes¹ die Annahme, daß statt der

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 21, 699 (1900). Den neuerdings von Rivett (Z. physik. Ch., 82, 206 [1913]) hervorgehobenen Umstand, daß diese Gleichwertigkeit bei Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nicht besteht, habe ich dort bereits betont.

undissoziierten Molekeln alle zugehörigen Ionenarten reagieren. Macht man diese Annahme für beide reagierende Stoffe, so ist die erste Stufe der Reaktion z. B.



Diese Auffassung scheint einigermaßen geeignet, verständlich zu machen, warum nur die Konzentration des undissoziierten estersauren Salzes in der Geschwindigkeitsgleichung auftritt. Sie drückt die Auffassung aus, daß das Zwischenprodukt nur dann im Sinne der Verseifung zerfällt, wenn es keine elektrische Ladung trägt. Diese Auffassung ist annehmbar, weil eine vorhandene Ladung die Bildung eines zweiten ionisierbaren Carboxyls erschweren kann.

Die Bildung des Anlagerungsproduktes und sein Zerfall müssen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit erfolgen, da nur eine der beiden Reaktionen sich als geschwindigkeitsbestimmend erweist. Welche von beiden die langsame ist, läßt sich nicht entscheiden. Die Annahme, daß die Bildung des Anlagerungsproduktes langsam erfolgt, führt unmittelbar zur aufgestellten Geschwindigkeitsgleichung. Aber auch die Annahme, daß das Anlagerungsprodukt sich sehr rasch bildet und langsam zerfällt, ist möglich. Denn dann ist die geschwindigkeitsbestimmende Konzentration des Anlagerungsproduktes durch das vorgelagerte Gleichgewicht bestimmt und daher dem Produkt der Konzentrationen des undissoziierten phtalestersauren Natriums und der undissoziierten weingeistigen Natriumlösung proportional. Das führt zu derselben Geschwindigkeitsgleichung wie die andere Annahme.

Kremann hat, wie schon erwähnt, auf Grund des Umstandes, daß die Verseifung in kohlenstoffreicheren Alkoholen rascher verläuft, angenommen, daß die Hydroxylionen verseifend wirken. Verallgemeinert man den bei der Phtalestersäure geführten Nachweis, daß die undissoziierten Molekeln verseifend wirken, so kann die raschere Verseifung in kohlenstoffreicheren Alkoholen ebensogut durch die geringere Dissoziation des NaHO und NaOC_2H_5 in ihnen erklärt werden. Die beschleunigende Wirkung des Wassers kann dann durch die

Annahme erklärt werden, daß überwiegend NaHO und nicht NaOC_2H_5 verseift, oder auch durch den Umstand, daß NaOC_2H_5 allein nicht zu Säure und Alkohol verseifen kann, sondern schon nach der Reaktionsgleichung die Mitwirkung des Wassers braucht. Bei der ersteren Annahme würde die Kremann'sche Auffassung, daß NaHO stärker verseift als das Äthylat, nur durch Einführung der undissoziierten Molekeln statt der Ionen abgeändert, bei der zweiten ganz aufgegeben werden. Wasserzusatz muß aber außerdem noch die Wirkung haben, die verseifende Wirkung der Hydroxylionen im Verhältnis zu der der undissoziierten Molekeln zu erhöhen; denn es kann derzeit nicht bezweifelt werden, daß in rein wässrigen Lösungen überwiegend die Ionen verseifen. Würden die Hydroxylionen ihre in wässriger Lösung vorhandene verseifende Wirkung auch in starkem Alkohol beibehalten, so müßte dies wohl auch in 96prozentigem Alkohol noch merkbar sein und es wäre dann das starke Absinken der bimolekularen Konstante mit sinkendem Alkaligehalt kaum zu erklären.

Versuche über die Verseifung anderer Estersäuren in starkem Alkohol, die sich zur Prüfung der hier aufgestellten Formeln eignen würden, liegen meines Wissens nicht vor.

3. Verseifung der Ester einbasischer Säuren durch weingeistiges Natron.

Wird bei der Verseifung des phtalestersauren Natriums angenommen, daß undissoziiertes Salz mit undissoziiertem weingeistigen Natron reagiert, so ist auch bei der Verseifung der Ester einbasischer Säuren zu vermuten, daß undissoziiertes weingeistiges Natrium auf den Ester einwirkt und daß sein Dissoziationsgrad durch das gebildete Salz beeinflußt wird. Von diesem Standpunkt aus ergibt sich sofort, daß Ester, welche eine saure Gruppe enthalten, sich etwas anders verhalten müssen als solche, bei denen dies nicht der Fall ist.

Für Ester ohne saure Gruppe ist der Ansatz in folgender Weise zu machen. Die jeweilige Konzentration des Esters ist $A-x$. Die kinetische Wirksamkeit des undissoziierten weingeistigen Natrons ist gegeben durch $k_1 c_1 + k_2 c_2$, wofür unter

Voraussetzung ungefähr gleicher Dissoziationskonstanten des weingeistigen Natrons und des gebildeten Salzes der Wert aus Gleichung 14) unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Gesamtkonzentrationen einzusetzen ist; es ist also B durch $B-x$ und C durch x (die jeweilige Konzentration des gebildeten Salzes) zu ersetzen, und zwar letzteres nur für den Fall, daß das gebildete Salz in Lösung bleibt. So erhält man die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k'(A-x)(B-x) \left[1 - \frac{K}{2B} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right) \right]. \quad 29)$$

Das Integral dieser Gleichung ist für $t = 0, x = 0$

$$k't \left[1 - \frac{K}{2B} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right) \right] = \frac{-1}{A-B} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)}. \quad 30)$$

Für $A = B$ geht die rechte Seite wieder in $\frac{x}{A(A-x)}$ über.

Wird dagegen das gebildete Neutralsalz fast vollständig ausgeschieden, so ist $k_1 c_1 + k_2 c_2$ aus Gleichung 10) unter Ersatz von B durch $B-x$ einzusetzen, wodurch man wieder die Gleichungen 26) bis 28) erhält.

Hat der Ester selbst die Eigenschaften einer Säure, so gelten für seine Verseifung dieselben Gleichungen wie für die Verseifung estersaurer Salze.¹

Die wohl auch durch den Einfluß der Salze auf den Dissoziationsgrad des Verseifungsmittels bedingte Verschiedenheit des Verseifungsverlaufes bei Estern mit und ohne saure Eigenschaften ist, wie aus dem historischen Teil ersichtlich, bei der Verseifung in wässriger Lösung in der Tat beobachtet worden.

Ein Vergleich der vorstehenden Formeln mit den bisher vorliegenden Beobachtungen über die Verseifung mit weingeistigem Natron ist kaum möglich. Hat der Ester keine saure Gruppe und bleibt das gebildete Natriumsalz in Lösung (was

¹ Gegebenenfalls ist noch die Hydrolyse oder Alkoholyse des Salzes zu berücksichtigen; vgl. dazu Goldschmidt und Oslan, Ber. D. ch. G., 32, 3392 (1899); 33, 1140 (1900).

bei der Verseifung der Essigester der Fall sein dürfte), so soll die Reaktion bimolekular verlaufen, was mit den Literaturangaben übereinstimmt. Die in gewöhnlicher Weise gerechnete bimolekulare Konstante soll aber von der Anfangskonzentration des Natriums abhängen. Ob dies zutrifft, kann nicht gesagt werden, da die meisten Beobachter nur eine Natriumkonzentration angewendet haben. Gyr, der sinkende Konstanten erhielt, gibt nicht an, ob sich Salz ausschied.

Der Verallgemeinerung des aus der Verseifung der Phtalestersäure gezogenen Schlusses, daß die undissoziierten Molekeln reagieren, widersprechen die Beobachtungen von Mc Combie und Scarborough, die bei der Verseifung des Benzoesäurephenylesters die bimolekulare Konstante von der Konzentration des freien Ätzkalis unabhängig fanden. Bei ihren Versuchen liegen allerdings die Verhältnisse wegen der Bildung des Kaliumphenolats besonders verwickelt. Sie setzen als x den in benzoesaures Salz übergegangenen Teil des Alkalis ein und rechneten nach der Formel $\frac{dx}{dt} = k_1(A-x)(B-x)$; sie machten also die Annahme, daß das Kaliumphenolat vollständig hydrolytisch oder alkoholytisch gespalten sei. Wahrscheinlicher ist vielleicht die Annahme, daß das gebildete Phenol größtenteils in das Salz übergeht. Dann wäre die Differentialgleichung $\frac{dx}{dt} = k_2(A-x)(B-2x)$ zutreffender, wo B sich auf das Alkali bezieht. Das Integral ist

$$k_2 t = \frac{1}{B-2A} \ln \frac{(B-2x)A}{(A-x)B},$$

beziehungsweise für $B = 2A$

$$k_2 t = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A} \right].$$

Die Rechnung nach diesen Formeln würde aber ebenfalls kein Ansteigen der Konstante mit steigendem Alkaligehalt ergeben. Aus den Differentialgleichungen sieht man vielmehr, daß für kleine Umsätze $k_1 = k_2$ sein muß. Auch muß hervor-gehoben werden, daß Mc Combie und Scarborough bei

ihrer Rechnung sehr gute Konstanten erhalten haben. Leider haben sie ihre Versuche in einer Form mitgeteilt, die eine Umrechnung kaum möglich macht.

Mit Rücksicht auf die Möglichkeit, daß die Verseifungskonstanten in alkoholischer Lösung vom Alkaligehalt stark abhängen, werden bis auf weiteres Schlüsse über den Einfluß der Konstitution der Säure auf diese Konstanten nur auf Grund von Versuchen gezogen werden dürfen, die bei gleicher Konzentration ausgeführt sind.

4. Verseifung des Phtalsäurediäthylesters durch weingeistiges Natron.

Als nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse wahrscheinlichste Annahmen wurden zugrunde gelegt die Annahme des ausschließlich stufenweisen Verlaufes, ferner für die Verseifung der Phtalestersäure die Annahme, daß undissoziiertes Salz durch undissoziiertes NaHO und NaOC_2H_5 verseift wird. Es mußte daher als wahrscheinlich betrachtet werden, daß auch der Neutralester durch undissoziiertes weingeistiges Natron verseift wird.

Ausscheidung von phtalsaurem Natrium trat bei den Versuchen ein, als ungefähr ein Drittel des zur völligen Verseifung nötigen Natrons verbraucht war. Wie aus einer von mir an anderer Stelle gegebenen Berechnung¹ hervorgeht, sind beim Konstantenverhältnis 2 : 1 in diesem Zeitpunkt nur wenige Prozente des Esters in das Endprodukt verwandelt. Man darf daher bei den vorliegenden Versuchen annehmen, daß das phtalsaure Natrium praktisch vollständig in fester Form ausgeschieden wird. Bezeichnet man mit $\frac{dx}{dt}$ die Geschwindigkeit der ersten, mit $\frac{dy}{dt}$ die Geschwindigkeit der zweiten Stufe, mit A die Anfangskonzentration des Neutral-

¹ Aus der mit Gleichung 23) berechneten Tabelle der ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinenden Mitteilung: »Zur Theorie der Stufenreaktionen...«.

esters und mit $z = x + y$ die Titeränderung, mit α den Dissoziationsgrad des phtalestersauren Natriums, so hat man die Geschwindigkeitsgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = (k'_1 c_1 + k'_2 c_2) (A - x), \quad \frac{dy}{dt} = (k''_1 c_1 + k''_2 c_2) c_6, \quad 31)$$

wo $c_6 = (x - y)(1 - \alpha)$. Als Natriumsalz, welches den Dissoziationsgrad der weingeistigen Natriumlösung zurückdrängt, kommt nur das estersaure Salz in Betracht. Es sind daher die Formeln 14) und 15) zu benutzen und in diesen statt B die jeweilige Konzentration der weingeistigen Natriumlösung $B - z$, statt C die Konzentration des phtalestersauren Natriums $x - y$ einzusetzen, daher statt $B + C$ $B - 2y$. Setzt man ferner

$$\frac{(k'_1 + k'_2 K_3)}{(1 + K_3)} = k', \quad \frac{(k''_1 + k''_2 K_3)}{(1 + K_3)} = k'', \text{ so erhält man}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k'(A - x)(B - z) \cdot \left[1 - \frac{K}{2(B - 2y)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B - 2y)}{K}} \right) \right] \\ \frac{dy}{dt} &= k''(x - y)(B - z) \cdot \left[1 - \frac{K}{2(B - 2y)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B - 2y)}{K}} \right) \right]^2 \end{aligned} \right\} 32)$$

Setzt man

$$\left[1 - \frac{K}{2(B - 2y)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B - 2y)}{K}} \right) \right] = M,$$

so haben die Konstanten, die man bei der gewöhnlichen bimolekularen zweistufigen Rechnung (d. h. unter der Annahme, daß die Gesamtkonzentrationen des estersauren Salzes und des weingeistigen Natriums wirksam sind) erhält, die Werte

$$\left. \begin{aligned} \text{für die erste Stufe } \alpha_1 &= k' M \\ \text{für die zweite Stufe } \alpha_2 &= k'' M^2 \end{aligned} \right\} 33)$$

Die Konstanten der gewöhnlichen bimolekularen zweistufigen Rechnung sind daher von der Anfangskonzentration des Alkalis abhängig und auch innerhalb einer Versuchsreihe nicht konstant. Das gleiche gilt auch für ihr Verhältnis, welches den Wert hat

$$k = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{k''M}{k'} = \lambda M. \quad (34)$$

Hierin soll $\frac{k''}{k'} = \lambda$ eine wirkliche Konstante sein. Daraus folgt ferner

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2}{\lambda M} = \frac{k''M}{\lambda}. \quad (35)$$

Die Rechnung nach den Formeln 32) dürfte schwierig sein. Bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen, bei denen das Verseifungsmittel in starkem Überschuß war, kann man sich aber mit einer näherungsweise Rechnung begnügen. Man kann nämlich M entweder für die ganze Versuchsreihe oder wenigstens intervallweise als konstant betrachten. Denn y kann nur die Werte zwischen 0 und A annehmen; ist nun B groß, so ändert sich $B-2y$ nicht allzu stark und M sehr wenig. Bei den beiden hier mitzuteilenden Versuchsreihen liegen die Werte von $B-2y$ (und ebenso die von $B-z$) und von M zwischen folgenden Grenzen:

Versuchsreihe	$B-2y$	M
VI	0·32 — 0·22	0·78—0·74
VII	0·085—0·045	0·62—0·52

Man sieht, daß man zwar $B-z$ nicht als konstant betrachten kann, wohl aber bei Versuchsreihe VI M und daß letzteres sich auch bei Reihe VII so wenig ändert, daß es wenigstens für kleinere Intervalle als konstant angesehen werden kann.

Betrachtet man M als konstant, so hat man es mit den gewöhnlichen Gleichungen der zweistufigen bimolekularen Reaktion zu tun, nach denen schon Knoblauch bei der

Verseifung in wässriger Lösung gerechnet hat. Nur sind die Konstanten für verschiedene Versuchsreihen oder selbst Teile derselben verschieden zu wählen.¹

Bildet man $\frac{dz}{dx}$ und integriert für die Anfangsbedingungen $t = 0, x = y = z = 0$, so erhält man die Gleichung α) von Knoblauch, welche in den hier benutzten Bezeichnungen und etwas umgeformt lautet:

$$\frac{z}{A} = \frac{1}{1-k} \left[- \left(1 - \frac{x}{A} \right)^k + \left(1 - \frac{x}{A} \right) + 2(1-k) \frac{x}{A} \right]. \quad 36)$$

Beim intervallweisen Integrieren braucht man auch die Formel für andere Anfangsbedingungen. Sind die Anfangswerte x_0 und z_0 , so hat man

$$\frac{z}{A} = \frac{1}{1-k} \left\{ \left(\frac{1 - \frac{x}{A}}{1 - \frac{x_0}{A}} \right)^k \left[(1-k) \frac{z_0 - 2x_0}{A} - \left(1 - \frac{x_0}{A} \right) \right] + \left(1 - \frac{x}{A} \right) + 2(1-k) \frac{x}{A} \right\}. \quad 37)$$

Die Werte von $\frac{z}{A}$ hängen nur von k ab und ändern sich bei mäßigen Änderungen dieser Größe nur sehr wenig. Als Beleg setze ich zwei Reihen her, die vielleicht in anderen Fällen behufs Schätzung von k nützlich sein können.

¹ Der Kunstgriff, eine schwierige Integration dadurch zu vereinfachen, daß eine langsam veränderliche Größe innerhalb kleinerer Intervalle als konstant betrachtet und demgemäß die Integration mit intervallweise verschiedenen Konstantenwerten ausführt, dürfte in der chemischen Kinetik nicht selten von Nutzen sein. Vgl. auch Wegscheider, Z. physik. Ch., 41, 57 (1902), und die Arbeit »Kinetik der in Lösungen der Phtalsäure in weingeistigem Chlorwasserstoff auftretenden Reaktionen«.

$\frac{x}{A}$	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	0.94	0.98	0.99	0.998	0.999	0.9999	0.99999
$\frac{z}{A} \left(k = \frac{1}{3} \right)$	0.2075	0.4349	0.6948	1.023	1.254	1.383	1.583	1.672	1.810	1.850	1.930	1.968
$\frac{z}{A} \left(k = \frac{1}{4} \right)$	0.2056	0.4265	0.6749	0.975	1.184	1.300	1.485	1.572	1.717	1.762	1.867	1.925

Die Prüfung der Differentialgleichungen habe ich in etwas anderer Weise durchgeführt als Knoblauch.

Mit Hilfe der Gleichungen 36) und 37) kann man zu willkürlich gewählten Werten von $\frac{x}{A}$ bei gegebenem k die zugehörigen Werte von $\frac{z}{A}$ berechnen; das den Versuchen entsprechende k (oder das λ , aus welchem dann nach Gleichung 34) das k folgt) muß durch Probieren gefunden werden. Aus $\frac{z}{A} = \frac{x}{A} + \frac{y}{A}$ ergeben sich dann auch die zugehörigen Werte von $\frac{y}{A}$, die übrigens für die Rechnung nicht gebraucht werden.

Durch Integration der Gleichung für $\frac{dx}{dt}$ erhält man ferner

$$t_2 - t_1 = \frac{k}{\gamma_2 B} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\left(1 - \frac{x}{A}\right) \left(1 - \frac{z}{B}\right)} \quad (38)$$

Das in dieser Formel stehende Integral ändert sich bei mäßigen Änderungen von k nur sehr wenig, viel weniger als $\frac{z}{A}$ (wenigstens bei stark überschüssigem Alkali). Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher vor allem das vor dem Integralzeichen stehende Verhältnis $\frac{\kappa_2}{k} = \kappa_1$, also die Konstante der ersten Stufe maßgebend, was ja begreiflich ist. Da zusammengehörige Werte von x und z zur Verfügung stehen, kann das Integral graphisch oder numerisch ausgewertet werden. Zur numerischen Integration eignet sich dieses Integral besser als die an sich ebenfalls brauchbaren, aus $\frac{dy}{dt}$ oder $\frac{dz}{dt}$ folgenden, da man die x von vornherein äquidistant wählen kann. Allerdings müssen die Intervalle der x gegen Ende der Reaktion viel kleiner gewählt werden als am Anfang. Die numerische Integration wurde für eine gerade Anzahl gleicher Intervalle nach Simpson, für einzelne Intervalle nach der Trapezformel ausgeführt. Bei einer ungeraden Anzahl gleicher Intervalle wurde das erste nach der Trapezformel, die folgenden nach Simpson ausgerechnet.

Aus Gleichung 38) erhält man den theoretischen Zusammenhang zwischen t und z . Aus diesem kann man dann für die t der Versuche die von der Theorie erforderten z -Werte durch Interpolation (am besten graphisch, da keine äquidistanten t vorliegen) finden und mit den gefundenen vergleichen.

Wenn $\frac{x}{A}$ nahezu gleich 1 ist, wird die Auswertung des vorstehenden Integrals unsicher, wenn man nicht unverhältnismäßig viele Werte des Ausdruckes hinter dem Integralzeichen berechnet, da sein Wert stark ansteigt. Andererseits kann dann die Verseifung des geringen Neutralesterrestes vernachlässigt werden. Die Formel 38) wurde daher nur bis $\frac{x}{A} = 0.999$ benutzt. Von da ab wurde nur die Gleichung für $\frac{dy}{dt}$ in Betracht gezogen, $x = A$ und M konstant gesetzt. Selbstverständlich wurde jenes κ_2 eingesetzt, welches dem mittleren M -Werte dieses Intervalls entsprach. Sind t_1 und y_1 die Werte,

die zu $\frac{x}{A} = 0.999$ gehören und durch Berechnung des Integrals nach Gleichung 38) bekannt sind, so hat man

$$\alpha_2(t-t_1) = \frac{1}{B-2A} \ln \frac{(B-A-y)(A-y_1)}{(A-y)(B-A-y_1)}. \quad (39)$$

Setzt man $e^{\alpha_2(B-2A)(t-t_1)} = N$, so folgt

$$y = \frac{NA(B-A-y_1) - (B-A)(A-y_1)}{N(B-A-y_1) - (A-y_1)} \quad (40)$$

$$z = y + A = \frac{2AN(B-A-y_1) - B(A-y_1)}{N(B-A-y_1) - (A-y_1)}$$

$$B-z = \frac{N(B-A-y_1)(B-2A)}{N(B-A-y_1) - (A-y_1)}. \quad (41)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man für willkürlich gewählte t die Konzentrationsveränderlichen, insbesondere auch das durch die Versuche unmittelbar gegebene $B-z$ berechnen.

Für die **Berechnung der Versuchsreihe VII** wurde also in folgender Weise vorgegangen. Da sich M in dieser Versuchsreihe immerhin nicht unbeträchtlich ändert, wurde es nur intervallweise als konstant angenommen. Es wurden daher die M -Werte berechnet für $\frac{y}{A} = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$.

Aus diesen M -Werten ergeben sich dann für die betreffenden y die Werte von α_2 aus Formel 33) unter Benutzung des aus der Verseifung der Phtalestersäure folgenden Wertes $k'' = 0.053$. Das λ der Formeln 34) und 35) mußte durch mühsames Probieren gefunden werden. Die Wahl $\lambda = \frac{2}{3}$ (also $k' = 0.0795$) erwies sich als geeignet; es wurde nicht geprüft, ob durch eine kleine Änderung dieses Wertes eine noch bessere Annäherung erzielt werden kann, immerhin gibt aber $\lambda = 0.6$ schon eine merkliche Verschlechterung. Hierdurch waren also die Werte von α_2 und k festgelegt, und zwar war nur die Konstante λ diesem Versuch angepaßt, die anderen unabhängigen Konstanten dagegen anderen Versuchen entnommen worden. Für α_2 und k wurden dann die Mittelwerte aus den Anfangs- und

Endwerten des betreffenden Intervalls¹ benutzt und für willkürlich gewählte, intervallweise äquidistante $\frac{x}{A}$ die zugehörigen $\frac{z}{A}$ berechnet. Als zweckmäßig erwies sich folgende Reihe von $\frac{x}{A}$ -Werten: 0·1, 0·2, 0·3, 0·4, 0·5, 0·6, 0·7, 0·8, 0·85, 0·9, 0·92, 0·94, 0·96, 0·98, 0·985, 0·99, 0·994, 0·998, 0·9985, 0·999. Da die für diese Rechnung nötigen k -Werte für bestimmte Intervalle von $\frac{y}{A}$ ermittelt waren, mußten diese nach $\frac{y}{A}$ abgegrenzten Intervalle bestimmten nach $\frac{x}{A}$ abgegrenzten Intervallen zugeordnet werden. Dies machte keine Schwierigkeit, da bereits aus einigen vorläufigen Berechnungen mit für die ganze Versuchsreihe gleichem k der ungefähre Zusammenhang zwischen $\frac{x}{A}$ und $\frac{z}{A}$ (und daher auch zwischen $\frac{x}{A}$ und $\frac{y}{A}$) bekannt war. Hier kommt die Eigenschaft des $\frac{z}{A}$, durch mäßige Änderungen des k nur wenig beeinflußt zu werden, sehr zustatten. Die benutzten Werte von κ_2 und k sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, und ebenso, inwieweit die Zuordnung der für bestimmte y -Intervalle berechneten Konstanten zu den zugehörigen x -Intervallen gelungen ist.

Berechnet aus dem Intervall $\frac{y}{A} =$					
	0—0·2	0·2—0·4	0·4—0·6	0·6—0·8	0·8—1
κ_2 (Mittel) . . .	0·01983	0·01885	0·01777	0·01657	0·01520
k (Mittel)	0·4077	0·3975	0·3860	0·3726	0·3569
Verwendet für das Intervall $\frac{x}{A} =$					
	0—0·8	0·8—0·9	0·9—0·98	0·98—0·998	0·998—1
Zugehörige $\frac{y}{A}$ -Werte:					
	0—0·26	0·26—0·40	0·40—0·66	0·66—0·85	0·85—1

¹ Bei der später zu erwähnenden Rechnung mit $\lambda = 0·5$ wurde etwas anders verfahren. Es wurde das Mittel aus den M -Werten für den Anfang

Die in dieser Weise berechneten $B-x$ wurden auf Kubikzentimeter HCl umgerechnet und sind beim Versuch als Kubikzentimeter I angeführt; außerdem ist der Unterschied gegen den gefundenen Salzsäureverbrauch angegeben. Nur bei zwei von 16 Beobachtungen übersteigen die Abweichungen $0 \cdot 10 \text{ cm}^3$. Allerdings scheinen sie nicht rein zufällig zu sein, da die berechneten Werte am Anfang zu groß, später zu klein und erst am Schlusse wieder zu groß sind. Inwieweit dieser Gang in Versuchsfehlern oder Ungenauigkeiten der gemachten Annahmen und der angewendeten Konstantenwerte seinen Grund hat, lasse ich dahingestellt. Jedenfalls ist aber die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ausreichend, um die zugrundegelegten Annahmen als ungefähr richtig ansehen zu dürfen, zumal wenn man bedenkt, daß nur eine Konstante aus dem Versuch bestimmt und selbst für diese vielleicht nicht der günstigste Wert gewählt wurde, sowie daß die Abweichungen zum Teil von den Fehlern in den Anfangskonzentrationen herrühren dürften.

Um auch ein Bild des Verhältnisses der einzelnen Reaktionsprodukte während des Reaktionsablaufes zu geben, setze ich die mit vorstehenden Konstanten berechneten Werte der jeweiligen Konzentrationen des Neutralestere ($1 - \frac{x}{A}$), der Estersäure ($\frac{x-y}{A}$) und der Dicarbonsäure ($\frac{y}{A}$) in Bruchteilen der Anfangskonzentration des Neutralestere zu verschiedenen Zeiten (Minuten) her.

$t \dots$	55·29	130·5	243·7	455·4	692·7	1042·2	1625·4	2725
$1 - \frac{x}{A}$	0·800	0·600	0·400	0·200	0·100	0·040	0·010	0·001
$\frac{x-y}{A}$	0·191	0·358	0·486	0·538	0·495	0·397	0·257	0·115
$\frac{y}{A}$	0·009	0·042	0·114	0·262	0·405	0·563	0·733	0·884

und das Ende des Intervalls genommen und κ_2 und k mit Hilfe dieser Mittelwerte von M gerechnet. Der Unterschied zwischen diesen beiden Rechnungsarten hinsichtlich κ_2 ist ganz geringfügig; für k sind sie identisch.

Bemerkenswert ist noch, daß der Versuch mit $\lambda = \frac{2}{3}$ dargestellt werden konnte. $\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{2}$ ist nämlich das Verhältnis der eigentlichen, auf die Summe von NaHO und NaOC_2H_5 bezogenen Geschwindigkeitskonstante der ersten Stufe zu der der zweiten Stufe. Es würde also hier ein Fall vorliegen, wo die Konstante der ersten Stufe kleiner ist, als dem Verhältnis der Zahl der reagierenden Gruppen entspricht. Es würde also COOC_2H_5 als Substituent die Verseifung der anderen COOC_2H_5 -Gruppe mehr erschweren (oder weniger begünstigen) als die Gruppe COONa . Die scheinbare Konstante der ersten Stufe κ_1 ist dagegen zweieinhalb- bis dreimal so groß als die der zweiten κ_2 .

Um zu zeigen, daß die Annahme, die Geschwindigkeitskonstanten k' und k'' seien proportional der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen, mit dem Versuch nicht im Einklang steht, wurde sie auch durchgerechnet. Die Proportionalität fordert $\lambda = \frac{1}{2}$. Demgemäß wurden unter Beibehaltung von $k'' = 0.053$ folgende Konstanten gewählt:

Berechnet aus dem

Intervall	$\frac{y}{A}$	0—0.2	0.2—0.4	0.4—0.6	0.6—0.8
M (Mittel)	0.61165	0.59645	0.5790	0.55875
κ_2	0.01983	0.01886	0.01777	0.01655
k	0.3058	0.2982	0.2895	0.2794
κ_1	0.06483	0.06324	0.06138	0.05923
Verwendet für	$\frac{x}{A}$	0—0.8	0.8—0.92	0.92—0.99	0.89—0.999
Zugehörige	$\frac{y}{A}$	0—0.21	0.21—0.37	0.37—0.64	0.64—0.81

Die scheinbare Konstante der ersten Stufe κ_1 wird also dann mehr als dreimal so groß als die der zweiten κ_2 .

Das Ergebnis dieser Rechnung ist beim Versuch unter Kubikzentimeter II aufgeführt. Zu Beginn (bis $t = 59$) stimmt diese Rechnung besser als die früher gegebene; das ist aber kein ausschlaggebender Vorzug, weil die Berechnung mit $\lambda = \frac{2}{3}$ auch ziemlich gut stimmt und in diesem Bereich der Fehler der Anfangskonzentrationen von großem Einfluß ist. Von $t = 118$ ab ist dagegen $\lambda = \frac{1}{2}$ unbrauchbar. Dieser Wert liefert eine zu rasche Reaktion und die Fehler gehen bis über 0.3 cm^3 . Diese Versuchsreihe macht es daher wahrscheinlich, daß in der Tat bei der Verseifung des Phtalsäureesters durch weingeistiges Natron die Geschwindigkeitskonstanten nicht der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen proportional sind, sondern langsamer

wachsen. Man sieht, daß die Prüfung dieser Frage keine einfache Sache ist, sobald die Reaktionsgeschwindigkeit durch verwickelte Gesetze bestimmt wird.

Dem Versuch ist auch eine Berechnung der gewöhnlichen bimolekularen Konstante nach Äquivalenten (k_2) beigelegt. Diese sinkt von ungefähr 0·03 bis 0·02. Der Anfangswert entspricht, wie es sein soll, ungefähr der Hälfte der scheinbaren Konstanten der ersten Stufe, deren Wert sich für das erste Intervall der ersten Berechnung aus $\alpha_1 = \frac{\alpha_2}{k}$ [vgl. Gleichung 34] zu 0·049 ergibt; der Endwert entspricht ungefähr dem angewendeten α_2 .

Berechnung der Versuchsreihe VI. Nachdem λ aus der Versuchsreihe VII ermittelt ist, sind unter Zugrundelegung der hier gemachten Annahmen die beiden Konstanten festgelegt, welche bei Berechnung der Reihe VI verwendet werden müssen. Da M sich nur wenig ändert, kann man es für die ganze Versuchsreihe gleich 0·76 setzen. Dann ist $\alpha_2 = 0·053 \times 0·76^2 = 0·0306$, $k = 0·666 \times 0·76 = 0·507$, $\alpha_1 = 0·060$. Diese Werte geben aber eine zu kleine Reaktionsgeschwindigkeit. Setzt man $\lambda = 1/2$, so wird $k = 0·38$, $\alpha_1 = 0·805$; aber auch diese Zahlen geben noch eine zu kleine Reaktionsgeschwindigkeit. Auch die früher als zweite Annahme für die Verseifung der Phtalestersäure bezeichnete Annahme, daß das gesamte phtalestersaure Natrium reagiert und der Dissoziationsgrad der weingeistigen Natronlösung durch die gelösten Salze nicht beeinflußt wird, erklärt nicht die große Reaktionsgeschwindigkeit. Es liegt nahe, die Ursache der Abweichung darin zu erblicken, daß bei diesem Versuch eine höhere Alkalikonzentration (0·32 normal) angewendet wurde als bei irgendeinem anderen Versuch mit Neutrall ester oder Estersäure, bei denen keine höhere Anfangskonzentration des freien Alkalis als 0·2 und keine höhere Gesamtnatriumkonzentration als 0·26 zur Anwendung kam.

Der Versuch wurde auf zwei Arten berechnet. Das eine Mal wurde die Annahme gemacht, daß $\lambda = 2/3$ bleibt und k'' infolge einer Neutralsalzwirkung auf das 1·6fache vergrößert wird. Es wurde also $k'' = 0·0848$, $k' = 0·1272$, $k = 0·506$, $\alpha_2 = 0·04898$, $\alpha_1 = 0·09667$ gesetzt. Der so berechnete Säureverbrauch in Kubikzentimeter ist unter Kubikzentimeter I angeführt. Bei der zweiten Rechnung wurde $\lambda = 1/2$ und $\alpha_1 = 0·106$ gesetzt. Aus den Formeln 33) bis 35) folgt dann

$\alpha_2 = 0.04028$, $k = 0.38$, $k' = 0.1395$, $k'' = 0.0697$. Der so berechnete Säureverbrauch in Kubikzentimeter findet sich unter Kubikzentimeter II.

Die Rechnung II stimmt im ganzen etwas besser; aber auch die Berechnung I stimmt ausreichend. Dieser Versuch liefert also keine Entscheidung der Frage, ob bei ihm die Geschwindigkeitskonstanten der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen proportional sind. Bei Rechnung I, nach der diese Proportionalität für die wahren Geschwindigkeitskonstanten nicht zutreffen würde, trifft sie zufällig für die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten zu.

Auch diesem Versuch ist eine Berechnung der gewöhnlichen bimolekularen Konstanten nach Äquivalenten (k_2) beigefügt. Auch diese Zahlen zeigen, daß α_1 ungefähr 0.1 sein muß.

Schlußfolgerungen. Wenn auch die Höhe der Konstanten bei Versuch VI weiterer Aufklärung bedarf, so kann es doch auf Grund der vorliegenden Versuche als sehr wahrscheinlich angesehen werden, daß die Verseifung des Neutral-esters sich restlos als Stufenreaktion darstellen läßt und daß auch in der ersten Stufe wesentlich der undissoziierte Anteil der weingeistigen Natriumlösung wirkt. Daß das Ansteigen der auf den gesamten Alkaligehalt bezogenen Konstanten mit steigendem Natriumgehalt bei hohen Konzentrationen sogar noch größer ist, als dieser Annahme entspricht, spricht entschieden gegen eine erhebliche Beteiligung der Ionen an der Verseifung. Mit Rücksicht auf dieses Versagen der gemachten Annahmen bei der Natronkonzentration 0.3 könnte man auf die Vermutung kommen, daß diese Annahmen auch bei niedrigeren Konzentrationen nur zufällig stimmen und das Ansteigen der bimolekularen Konstanten mit steigender Konzentration auf einer anderen Ursache (z. B. einer durch die Neutralsalzwirkung stark beeinflussten Ionenreaktion) beruht. Wahrscheinlich ist dies vorerst nicht, da die Annahme einer Reaktion zwischen den undissoziierten Molekeln sich in einem ziemlich weiten Konzentrationsintervall bewährt hat.

Die hohen Konstantenwerte in konzentrierten Lösungen (Reihe VI) können nicht durch eine andere Wahl der Dissoziationskonstante der weingeistigen Natriumlösung und

der behufs Vereinfachung der Rechnung damit gleichgesetzten Konstante des phtalestersauren Natriums erklärt werden. Hierzu wäre mindestens $K = 0.05$ erforderlich, eine Annahme, die durch die Leitfähigkeitsmessungen an alkoholischen Natriumlösungen in keiner Weise gerechtfertigt wird. Es ist daher auch nicht wahrscheinlich, daß es genügt, lediglich die Dissoziationskonstante des phtalestersauren Natriums höher anzunehmen. Vielmehr gewinnt man den Eindruck, daß man zu der Annahme einer Kationenkatalyse oder einer nicht lediglich durch das Reagieren der undissoziierten Molekeln erklärbaren Neutralsalzwirkung wird greifen müssen.

Der Annahme, daß die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Stufen der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel proportional sind, sind die Versuche nicht günstig. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß dieses Konstantenverhältnis für bestimmte Konzentrationen auftritt, falls die angenommene Neutralsalzwirkung die beiden Konstanten in verschiedener Weise beeinflußt. Die Frage des Konstantenverhältnisses bedarf noch weiterer Prüfung.

Vergleich mit älteren Versuchen. Die einzige Bestimmung, welche Neelmeier über die Verseifung des Phtalsäureäthylesters durch Natron in 95prozentigem Alkohol ausgeführt hat, bietet eine gute Bestätigung für den hier gemachten Ansatz. Nach seiner Angabe sind in einer Lösung, die sowohl für Ester als für $\text{Na } 0.025$ molar war, bei 25° nach 210 Minuten 0.003758 Mole/Liter Natron verbraucht (ungefähr 15%). Die bimolekular nach Äquivalenten gerechnete Konstante ist dann 0.016 , daher die Konstante der ersten Stufe > 0.032 . Durch bimolekulare Rechnung nach Molen erhält man einen Maximalwert, und zwar 0.034 . Aus der Tabelle im Abschnitt IV meiner Mitteilung »Zur Theorie der Stufenreaktionen« ergibt sich, daß dieser Wert mit Rücksicht auf den geringen Umsatz und einen in der Gegend von 0.3 liegenden α -Wert ziemlich richtig sein muß; in der Tat liegt er ja der durch die Rechnung nach Äquivalenten gegebenen unteren Grenze sehr nahe. Der hier gemachte Ansatz gibt folgenden Wert. M ist für den Anfang der Reaktion ($B = 0.025$, $\gamma = 0$, $K = 0.02$, weil die Dissoziationskonstante der weingeistigen Natriumlösung

durch den geringen Unterschied des Wassergehaltes nicht wesentlich beeinflusst wird) gleich 0·42. Mit $k'' = 0\cdot053$ und dem jedenfalls für nicht zu hohe Na-Konzentrationen brauchbaren Wert $\lambda = \frac{2}{3}$ ergibt sich aus Formel 35) $\kappa_1 = 0\cdot033$, also eine geradezu überraschende Übereinstimmung, bei der wohl der Zufall etwas mitgespielt hat, zumal der Wassergehalt des Alkohols nicht genau gleich war.

Die Versuchsreihe von Neelmeier in ungefähr 50prozentigem Alkohol kann natürlich nicht zum Vergleich herangezogen werden. Abgesehen davon, daß K , k'' und vielleicht auch λ anders gewählt werden müßten, kommt in Betracht, daß bei starkem Wassergehalt die Gesetze wahrscheinlich wesentlich anders werden, wie schon bei Besprechung der Verseifung der Phtalestersäure betont worden ist.

Eine Prüfung der hier aufgestellten Formeln an den in der Literatur mitgeteilten Messungen ist nur in ganz geringem Maße möglich. Conrad und Brückner sowie Hjelt haben nur je eine Alkalikonzentration untersucht. Ihre Messungen sind auch untereinander nicht vergleichbar, da sie mit verschiedenen Wassergehalten des Alkohols und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden. Ferner ist in der Regel nicht bekannt, ob sich Salz ausgeschieden hat; nur Hjelt gibt in seiner letzten Arbeit an, daß die Versuche unterbrochen wurden, als sich Salz ausschied. Nur Neelmeier hat bei einigen Säuren (Malonsäure, Bernsteinsäure) verschiedene Konzentrationen untersucht; es fehlen aber Messungen an den Estersäuren unter vergleichbaren Umständen. Er bemerkt, daß die Konstante der ersten Stufe mit steigender Verdünnung etwas sinkt. Der Schluß ist allerdings nicht auf ganz richtiger Grundlage gezogen, da die Neelmeier'schen Konstanten von der Konzentration der von ihm verwendeten titrierten Salzsäure abhängen, die nicht bei allen Versuchen die gleiche war. Ich gebe im folgenden die richtigen, auf Mol/Liter bezogenen Konstanten. Auf Grund der Angabe von Hjelt¹ darf man vermuten, daß bei der Malonsäure Ausscheidung des Salzes erst bei $\frac{z}{A} = 1\cdot6$, bei Bernsteinsäure

¹ Ber. D. ch. G., 31, 1845 (1898).

bei $\frac{z}{A} = 1$ eintrat. Solange keine Ausscheidung eintritt, gelten folgende

Formeln für den Fall, daß alle Salze gelöst bleiben.

In den Gleichungen 31) ist c_6 durch c_6' zu ersetzen; ferner sind (unter Beibehaltung der bisher gemachten Annahmen über die Dissoziationsgrade) die Formeln 14) und 17) einzuführen und darin zu ersetzen B durch $B-z$, C durch $x-y+2y = x+y = z$, C' durch $x-y$. So erhält man

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k' (A-x)(B-z) \left[1 - \frac{K}{2B} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right) \right] \\ \frac{dy}{dt} &= k'' (x-y)(B-z) \left[1 - \frac{K}{2B} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right) \right]^2 \end{aligned} \right\} \quad 42)$$

Zum Unterschied von dem Falle der Ausscheidung des Neutralsalzes hat hier der Klammerausdruck innerhalb einer Versuchsreihe einen konstanten, nur von der Anfangskonzentration des Natrons abhängigen Wert. Die Konstanten, die man bei der gewöhnlichen zweistufigen Berechnung erhält, hängen aber von dieser Anfangskonzentration ab; wird der Klammerausdruck wieder mit M bezeichnet, so gelten die Formeln 33) bis 35).

Aus den Versuchen von Neelmeier mit Bernsteinsäureester erhält man:

Seite:	40	40	41	55	56
A	0.025	0.0125	0.05	0.025	0.025
B	0.025	0.0125	0.05	0.050	0.0125
α_1	0.424	0.449	0.50	0.470	0.422
M	0.42	0.30	0.54	0.54	0.30

Nach Formel 34) sollen die α_1 den M proportional sein. Das ist ersichtlich nicht der Fall. Die Veränderlichkeit der α_1 entspricht also nur qualitativ, aber nicht quantitativ den hier gemachten Voraussetzungen. Ob für die Verseifung des Bernsteinsäureesters andere Voraussetzungen zu machen sind oder ob die Abweichungen von Versuchsfehlern herrühren,

lasse ich dahingestellt. Ebenso ist auch bei den Neelmeier-
schen Versuchen mit Malonsäurediäthylester die Abhängigkeit
der Konstanten der ersten Stufe vom Alkaligehalt bei weitem
nicht so groß, als die hier gegebenen Formeln verlangen.

III. Versuche.¹

1. Verwendete Präparate.

Das Ausgangsmaterial war das technische Phtalsäure-
anhydrid.

Die Phtaläthylestersäure wurde in krystallisierter Form
verwendet.²

Phtalsäurediäthylester. Er wurde nach dem Vorgang von
Gräbe³ dargestellt. Phtalsäureanhydrid wurde unter Einleiten
von trockenem Chlorwasserstoff mit einem Überschuß von
absolutem Alkohol 2 Stunden erhitzt. Die alkoholische
Salzsäure wurde dann im Vakuum abdestilliert, der Rück-
stand mit verdünntem Ammoniak aufgenommen, ausgeäthert
und der Äther nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ab-
destilliert. Der Neutralester wurde im Vakuum rektifiziert.

Der korrigierte Siedepunkt wurde unter 12 *mm* Druck bei 164°, unter
10 *mm* Druck bei 158° gefunden. Die Korrektur betrug 1 bis 2°. Mit
derselben Apparatur wurde der Siedepunkt des Anilins bei gewöhnlichem
Drucke bei 184°, der des Acetessigesters unter 10 *mm* Druck bei 69° gefunden
(von Kahlbaum angegeben 71° bei 12·5 *mm*). Die Apparatur war also
fehlerfrei. Meine Befunde an Phtalsäureäthylester stimmen ziemlich überein
mit der Angabe von Willstätter, Mayer und Hüni⁴ (157° bei 10 *mm*).,
sind aber wesentlich niedriger als die von Brühl⁵ (172° bei 12 *mm*),
Auwers und Schmidt⁶ (162 bis 163° bei 7 *mm*) und Walden und
Swinne⁷ (165° bei 10 *mm*). Vermutlich sind die niedrigeren Siedepunkts-
werte durch einen trotz des Trocknens der ätherischen Lösung zurück-

¹ Von W. v. Amann.

² Siehe die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mit-
teilung »Über Phtaläthylestersäure« von W. v. Amann.

³ Ber. D. ch. G., 16, 861 (1883).

⁴ Lieb. Ann., 378, 151 (1910).

⁵ J. pr. Ch., N. F., 49, 240 (1894).

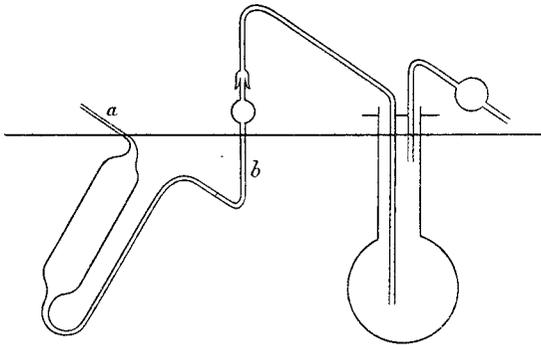
⁶ Ber. D. ch. G., 46, 484 (1913).

⁷ Z. physik. Ch., 79, 747 (1912).

gebliebenen Wassergehalt gefälscht; doch ist auch das Vorliegen isomerer Phtalsäureester nicht undenkbar.¹

Der Phtalsäurediäthylester zeigt im Vakuum praktisch Gewichtskonstanz. Dagegen ist er bei 100° bei gewöhnlichem Druck nicht unerheblich flüchtig.

Alkohol. Bei allen Versuchen wurde, wie schon erwähnt, Alkohol von 96·4 Gewichtsprozenten verwendet. Die zur Gehaltsbestimmung dienenden Dichtebestimmungen wurden



bei 15° mit einem Ostwald'schen Pyknometer ausgeführt, dem die in obenstehender Figur gezeichnete Form gegeben wurde.

Die Zeichnung stellt die Lage des Pyknometers beim Füllen mit Alkohol dar. Beide Öffnungen waren mit aufgeschliffenen Kappen versehen, die in der Zeichnung weggelassen sind; die eine ist durch das gleich zu erwähnende Füllrohr ersetzt. Die Röhre *a* war enger als die Röhre *b*. Um den ganzen Flüssigkeitsinhalt des Pyknometers in das Thermostatenwasser eintauchen zu können, war die Röhre *b* aufgebogen. Die Füllung geschah durch Ansaugen bei *a*, wobei ein passend gebogenes, auf *b* durch einen Schliff aufgesetztes Glasrohr die Verbindung mit dem Vorratsgefäß herstellte. Um für die Ausdehnung bei Zimmertemperatur Raum zu schaffen, hatte *b* eine kugelförmige Erweiterung. Die Einstellung auf die Marke geschah durch vorsichtiges Abtupfen bei *a* mittels eines Wattebausches. Die Rauminhaltsbestimmungen des Pyknometers mit Wasser mußten durch Ansaugen bei *b* gemacht werden, da andernfalls die Benetzung der Kugel durch das Wasser, die nicht beseitigt werden

¹ Vgl. Graebe, Ber. D. ch. G., 16, 861 (1883); Lieb. Ann., 238, 325 (1887); R. Meyer, Ber. D. ch. G., 30, 780 (1897); Kirpal, Mon. f. Ch., 35, 677 (1914).

konnte, merkliche Fehler verursachte. Beim Alkohol kommt diese Fehlerquelle nicht zur Geltung, da sich die beim Übergang von der Röhre zur Kugel ansetzenden Tropfen durch entsprechendes Neigen des Pyknometers an das Ende der Röhre bringen und entfernen ließen. Vor der Wägung wurde das außen mit Wasser benetzte Pyknometer abgetrocknet. Das Pyknometer faßte bei 15° 28.3421 cm^3 mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0.0001 ; die größte Abweichung einer Wägung vom Mittel betrug 0.0006 . Die Dichte des Wassers wurde mit $d_{4}^{15} = 0.999126$ angenommen.

Die Herstellung des 96.4prozentigen Alkohols¹ geschah durch Mischen von über Kalk getrocknetem Alkohol (99.9%) mit der berechneten Menge verdünnteren Alkohols von bekannter Dichte. Im ganzen wurden drei Proben verwendet, die im nachfolgenden durch ihre Nummer bezeichnet sind; sie hatten folgende Dichten:

Nummer	d_{4}^{15}	Wahrscheinlicher Fehler	Größte Abweichung einer Einzelbestimmung	Gewichtsprozent Alkohol	Mole Wasser im Liter bei		
					25°	60°	0°
I	0.80439	0.00001	0.00001	96.427 ± 0.003	1.578	1.516	1.620
II	0.80450	0.00001	0.00008	96.390 ± 0.003	1.595	1.532	1.638
III	0.80448	0.00001	0.00004	96.397 ± 0.003	1.592	1.529	1.635

Besondere Versuche zeigten, daß ein Einstellungsfehler von 1 mm in der Kapillare des verwendeten Pyknometers einen Fehler von 0.01% , ein Temperaturfehler von 0.1° einen Fehler von 0.0145% bewirkt.

Für die Ermittlung der Gewichtsprocente wurde die Berechnung der Versuche von Mendelejeff durch die Berliner Normaleichungskommission² benutzt und nach Newton inter-

¹ Da der gleiche Alkohol auch für die Versuche über die »Kinetik der in Lösungen der Phtalsäure und ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff auftretenden Reaktionen« (siehe diese Abhandlung) verwendet wurde, ist hier alles auf den Alkohol bezügliche behandelt, auch soweit es nur für die andere Abhandlung in Betracht kommt, weil sonst Wiederholungen nicht zu vermeiden gewesen wären.

² Siehe die Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth.

poliert. Die Anwendung der Tabellen von Osborne und Mc Kelvy würde die Gewichtsprozente um rund 0·01 erhöhen.

Für die Berechnung der Mol/Liter bei höheren Temperaturen braucht man den Ausdehnungskoeffizienten des 96·4prozentigen Alkohols. Für das Verhältnis der Dichten bei 15 und 25° folgt aus den Tabellen der Berliner Normaleichungskommission (für 93·55%₀ nach Schwers¹):

Prozentgehalt	100	97	96	93·55
$d^{15} : d^{25}$	1·01076	1·01074	1·01076	1·01068

Der Wert nach Schwers ist in der Weise gebildet, daß aus seinen Beobachtungen für 16·8, 35·1 und 52·75° die Formel

$$10^5 d = 82511 - 81·126 t - 0·1195 t^2$$

abgeleitet wurde.

Diese Werte von $d^{15} : d^{25}$ sind aber vermutlich zu niedrig. Denn für 100prozentigen Alkohol geben die Tabellen von Osborne und Mc Kelvy 1·01088 und genau derselbe Wert ergibt sich auch aus den Beobachtungen von Winkler,² dessen Zahl für 25° auch mit denen von Andrews³ und Kailan⁴ sehr gut übereinstimmt. Ferner läßt sich aus den Angaben von Osborne, Mc Kelvy und Bearce⁵ für 96·4prozentigen Alkohol ein Wert von $d^{15} : d^{25}$ in folgender Weise gewinnen. Durch Interpolation nach Newton aus den Werten für 80, 85, 90, 95 und 100%₀ ergibt sich $d_4^{25} = 0·79588$ (gut übereinstimmend mit dem aus der Berliner Tabelle für 95 und 96%₀ folgenden Wert von 0·79590). Interpoliert man ferner die Koeffizienten α , β , γ der dort gegebenen Temperaturformeln für 90·037- und 99·913prozentigen Alkohol linear, so folgt $d_4^{15} = 0·80460$ (aus der Berliner Tabelle 0·80446, aus der älteren Tabelle von Osborne und Mc Kelvy 0·80450). Den beiden Werten von Osborne und Mitarbeitern für d_4^{15} entsprechen die Werte $d^{15} : d^{25} = 1·01096$ und 1·01083.

Es wurde daher $d^{15} : d^{25} = 1·01085 \pm 0·0001$ gesetzt. Die hieraus entspringende Unsicherheit beeinflußt die Molenzahl im Liter höchstens um 0·0002, während die Bestimmung des Prozentgehaltes aus der Dichte einen Fehler im Prozentgehalt von 0·01 und daher in der Molenzahl von 0·004 bewirken kann.

Für die räumliche Konzentration des Wassers in Alkohol bei 60° wurden folgende Zahlen benutzt. Für absoluten Alkohol findet man durch

¹ Rec. Trav. chim., 28, 262 (1909).

² Ber. D. ch. G., 38, 3615 (1905); vgl. auch Klason und Norlin, Chem. Zentr., 1906, II, 1480.

³ Beibl. zu den Ann. Phys., 32, 878 (1908).

⁴ Ber. D. ch. G., 44, 2882 (1911).

⁵ Chem. Zentr., 1913, I, 1329.

Interpolation nach Lagrange aus den Werten von Young¹ für 40, 50 und 80° $d_{4}^{60} = 0.7541$. Hieraus und aus dem Dichtewert von Winkler für 15° folgt für absoluten Alkohol $d^{15} : d^{60} = 1.0524$, aus der oben erwähnten, aus den Beobachtungen von Schwers abgeleiteten Interpolationsformel für 93.55prozentigen Alkohol 1.0525. Ferner leitet sich aus den allerdings nur bis 40° geprüften Formeln von Osborne, Mc Kelvy und Bearce für 96.4prozentigen Alkohol in der früher besprochenen Weise 1.0524 ab. Somit wurde $d^{15} : d^{60} = 1.0524$ gesetzt, wobei die Unsicherheit des Wertes 0.0001 kaum wesentlich übersteigt. Bezüglich des Fehlers in der Molenzahl gilt daher das für 25° Gesagte.

Es zeigt sich aus diesen Zahlen, daß der Ausdehnungskoeffizient des 96.4prozentigen Alkohols dem des reinen gleichgesetzt werden kann. Diese Annahme wurde daher auch für Umrechnungen auf 0° gemacht und auf Grund der Messungen von Winkler $d^0 : d^{15} = 1.01595$, beziehungsweise $d^0 : d^{25} = 1.0270$ gesetzt.

Natronlauge für Verseifungsversuche. Sie wurde durch Auflösen von geschmolzenem Natriumhydroxyd in 96.4prozentigem Alkohol bereitet. Das Ätznatron enthielt höchstens einige Zehntelprozente Wasser. Bei der höchsten verwendeten Natriumhydroxydkonzentration des Gemisches (0.32 Mole/Liter) wird hierdurch der Wassergehalt des Alkohols höchstens um einige wenige Tausendstel mole im Liter geändert.

2. Titrierverfahren.

Die Büretten wurden mit der Ostwald'schen Vorschaltpipette geeicht. Um ein Hängenbleiben der Maßflüssigkeiten an der Bürettenwand zu vermeiden, wurde das für die Lösungen verwendete destillierte Wasser mit Kaliumpermanganat und Alkali gekocht und destilliert. Die Verbindungen wurden nur durch Kautschuk und Quetschhähne hergestellt und die Büretten durch Saugen gefüllt.

Zur Herstellung der zum Titrieren dienenden Natronlauge wurde kohlendioxidfreie Luft durch das Wasser geleitet, bis es kohlenstofffrei war, und metallisches Natrium (in Äther gewogen) im Standgefäß selbst unter Durchleiten von Wasserstoff aufgelöst. Der Gehalt der Natronlauge wurde mit Salzsäure oder Schwefelsäure ermittelt, deren Titer mit Hilfe von auf 300° erhitztem Natriumhydrocarbonat gestellt war.

¹ Siehe die Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth.

Als Indikator diente wie bei den Geschwindigkeitsversuchen Phenolphthalein. Bei der Titerstellung der Säuren wurde nach dem Austreiben des Kohlendioxyds die Endreaktion bei Zimmertemperatur im kohlendioxydfreien Luftstrom ermittelt. In gleicher Weise wurde der Vergleich der Säure mit der Natronlauge durchgeführt; aber auch bei Ausführung dieser Titration in der Kälte im kohlendioxydfreien Luftstrom wurden nach Erreichung der nötigen Übung in der Herstellung der Natronlauge Ergebnisse erhalten, die mit den unter Erhitzen gewonnenen auf 0·1% übereinstimmten. Dies zeigt, daß die Natronlauge praktisch kohlenstofffrei waren. Zur Kontrolle wurden auch Oxalsäure (wasserfrei) und Phtalsäure mit der Natronlauge titriert. Der mit Oxalsäure ermittelte Titer stimmte mit dem auf der Verwendung des Natriumcarbonats beruhenden ausgezeichnet überein. Dagegen gab Phtalsäure anfangs Abweichungen bis 0·5% nach beiden Richtungen. Wahrscheinlich ist sie sehr schwer völlig rein zu erhalten. Bei sorgfältiger Reinigung stimmten auch die mit Phtalsäure ermittelten Gehalte mit den übrigen überein.

3. Verseifung der Phtaläthylestersäure durch weingeistiges Natron.

Die Estersäure wurde in einem Meßkolben in 96·4-prozentigem Äthylalkohol gelöst, bei 25·0° zur Marke aufgefüllt, dann das gleiche Volumen weingeistiger Natronlösung im Thermostaten zugemischt. Besondere Versuche ergaben, daß beim Mischen keine in Betracht kommende Volumänderung eintritt. Unmittelbar darauf wurde die erste Titration vorgenommen und von diesem Zeitpunkt an die Zeit gerechnet. Die herauspipettierten Proben wurden in überschüssige Säure fließen gelassen, dann mit Natronlauge zurücktitriert. Die angegebene Zeit bezieht sich auf den Augenblick, in dem die Hälfte des Pipetteninhaltes in die Säure eingeflossen war.

Im Verlauf der Reaktion schieden sich bei der Mehrzahl der Versuche weiße, perlmutterglänzende Blättchen aus, die einen alkalischen Glührückstand gaben und weder in der Kälte, noch beim Kochen Alkali verbrauchten. Sie waren daher neutrales phtalsaures Natrium.

Bei den Versuchsreihen I und II wurde der Alkohol I verwendet, bei den Versuchsreihen III bis V der Alkohol III. Die Versuchstemperatur war $25 \cdot 0^\circ$.

A und B sind die Anfangskonzentrationen (Mol/Liter bei 25°), und zwar A die des estersauren Natriums, B die des freien Ätznatrons, t die Zeit in Minuten, x die umgesetzte Menge in Molen/Liter. Die Bedeutung der angegebenen Geschwindigkeitskonstanten und des rückgerechneten Säureverbrauches ist im theoretischen Teile (Abschnitt II, 2) nachzusehen. Das Ergebnis der ersten, gleich nach dem Mischen vorgenommenen Titration wurde als Maß für die Anfangskonzentration des freien Ätznatrons angesehen. Diese Zahl könnte etwas zu klein sein wegen der schon beim Mischen einsetzenden Verseifung. Daß aber hieraus kein erheblicher Fehler entspringt, geht daraus hervor, daß bei drei Versuchen, bei denen Estersäure- und Natronlösungen von bekanntem Gehalt vermischt wurden, der hieraus berechnete Gehalt an freiem Natron sogar etwas kleiner war als der bei der ersten Titration des Gemisches gefundene. Die Anfangskonzentration der Estersäure beruht bei den Reihen I und II auf der Wägung der angewandten Estersäure, bei III und IV auf der Titration der zur Herstellung des Gemisches verwendeten Estersäurelösung; auch diese Zahlen sind mit kleinen Fehlern behaftet, da zur Zeit der ersten Titration die Verseifung schon im Gang ist, bei III und IV auch wegen der Ungenauigkeit der Titration der Estersäure. Die Bestimmung durch Titration hat dafür den Vorteil, daß der Anfangswert mit den nachfolgenden strenger vergleichbar ist. Bei Versuch V, der bis zur völligen Verseifung verfolgt werden konnte, wurde der Unterschied von Anfangs- und Endtiter als Anfangskonzentration der Estersäure angenommen.

Versuchsreihe I.

1.1053 g Estersäure waren in 100 cm^3 des Gemisches enthalten; $A = 0.05696$. Je 5 cm^3 wurden mit 0.09483 normaler HCl titriert; $B = 0.2010$.

t	Kubik- zentimeter HCl	NaHO Mol/Liter	x	100 k_2	k_3	Nach Formel 22)			Nach Formel 27)			
						100 k''	cm^3 ber.	cm^3 gef.-ber.	100 k''	cm^3 ber.	cm^3 gef.-ber.	
0	10.60	0.2010	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	10.31	0.1954	0.0056	3.47	0.175	10.37	—0.06	—	—	10.34	—0.03	—
30	10.13	0.1921	0.0089	2.89	0.156	10.14	—0.01	—	3.97	10.10	+0.03	—
45	9.85	0.1867	0.0143	3.32	0.202	9.87	—0.06	—	4.58	9.86	—0.01	—
60	9.69	0.1838	0.0172	3.12	0.195	9.71	—0.02	—	4.31	9.70	—0.01	—
90	9.39	0.1780	0.0230	3.05	0.198	9.42	—0.03	—	4.23	9.38	+0.01	—
120	9.17	0.1739	0.0271	2.90	0.192	9.15	+0.02	—	4.02	9.11	+0.06	—
150	8.92	0.1691	0.0319	3.00	0.201	8.94	—0.02	—	4.17	8.87	+0.05	—
180	8.82	0.1673	0.0337	2.75	0.185	8.76	+0.03	—	3.82	8.66	+0.16	—
240	8.51	0.1613	0.0397	2.82	0.190	8.50	+0.01	—	3.94	8.42	+0.09	—
420	7.94	0.1506	0.0504	3.10	0.212	7.96	—0.02	—	4.38	7.95	—0.01	—

Bei $t = 15$ war Ausscheidung von phtalsaurem Natrium eingetreten.

Versuchsreihe II.

0.4743 g Estersäure waren in 200 cm³ des Gemisches enthalten; A = 0.01222. Je 10 cm³ mit 0.09483 normaler HCl titriert; B = 0.01138.

t	Kubik- zentimeter HCl	NaHO Mol/Liter	100 x	100 k ₂	k ₃	Nach Formel 25)			Nach Formel 27)		
						100 k ¹¹	cm ³ ber.	cm ³ gef.-ber.	100 k ¹¹	cm ³ ber.	cm ³ gef.-ber.
0	1.20	0.01138	0	—	—	—	—	—	—	—	—
242.7	1.13	0.01072	0.066	2.08	1.80	(12.05)	1.16	—0.03	?	1.15	—0.02
506.7	1.11	0.01052	0.086	1.31	1.24	7.70	1.13	—0.02	4.2	1.11	0
1370	1.02	0.00967	0.171	1.05	1.02	6.17	1.04	—0.02	3.7	1.00	+0.02
1379	1.02	0.00967	0.171	1.04	1.02	6.13	1.04	—0.02	2.8	0.86	+0.09
2863.5	0.95	0.00901	0.237	0.75	0.73	4.37	0.90	+0.05	4.37	0.72	0
4895.3	0.72	0.00683	0.455	1.09	1.27	6.44	0.76	—0.04	3.40	0.62	+0.07
7166.8	0.69	0.00654	0.484	0.82	0.99	4.88	0.67	+0.02	2.72	0.50	+0.15
10845.7	0.65	0.00616	0.522	0.64	0.80	3.78	0.55	+0.10	3.61	0.43	+0.07
14373	0.50	0.00474	0.664	0.76	1.13	4.50	0.45	+0.05	4.42	0.38	0
20142	0.38	0.00360	0.778	0.82	1.48	4.85	0.36	+0.02	4.51	0.30	—0.01
400 × 10 ²	0.29	0.00275	0.863	0.58	1.29	3.45	0.18	+0.11			

Versuchsreihe III.

Estersäurelösung: $10 \cdot 028 \text{ cm}^3$ brauchten $16 \cdot 34 \text{ cm}^3$ $0 \cdot 06343$ normale NaHO. Nach dem Vermischen mit dem gleichen Volumen alkoholischer Natronlösung $A = 0 \cdot 05168$.

Das Gemisch wurde mit $0 \cdot 06358$ normaler H_2SO_4 titriert. $B = 0 \cdot 00406$.

t	An-gewendet Kubikzentimeter Gemisch	Kubikzentimeter H_2SO_4	NaHO Mol/Liter	1000 x	100 k_2	k_3	Nach Formel 25)			Nach Formel 27)		
							100 k''	cm^3 ber.	cm^3 gef.-ber.	100 k''	cm^3 ber.	cm^3 gef.-ber.
0	10·028	0·64	0·00406	0	—	—	—	—	—	—	—	—
1581	10·028	0·42	0·00266	1·40	0·52	1·83	(11·67)	0·57	—0·15	4·20	0·41	+0·01
3293	10·028	0·28	0·00178	2·28	0·50	2·11	6·40	0·39	—0·11	4·75	0·30	—0·02
4508	7·586	0·13	0·00109	2·97	0·58	3·24	5·40	0·13	0	7·12	0·24	—0·11

Bei dieser Versuchsreihe haben die Versuchsfehler einen besonders großen Einfluß auf die Rechnung. Sie ist daher als unzuverlässig zu betrachten.

Versuchsreihe IV.

Estersäurelösung wie bei III. $A = 0 \cdot 05168$.

Je $10 \cdot 028 \text{ cm}^3$ mit $0 \cdot 06358$ normaler H_2SO_4 titriert. $B = 0 \cdot 05720$.

t	Kubik- zentimeter H_2SO_4	NaHO Mol./Liter	100 x	100 k_2	k_3	Nach Formel 22)			Nach Formel 27)		
						100 k''	cm^3 ber.	cm^3 gef. -ber.	100 k''	cm^3 ber.	cm^3 gef. -ber.
0	9.02	0.05720	0	—	—	—	—	—	—	—	—
13.2	8.74	0.05542	0.178	4.75	0.885	8.88	-0.14	8.15	8.86	-0.12	—
29.5	8.58	0.05441	0.279	3.39	0.643	8.70	-0.12	5.94	8.69	-0.11	—
81.5	8.13	0.05156	0.564	2.56	0.388	8.20	-0.07	4.67	8.20	-0.07	—
89.5	8.05	0.05105	0.615	2.61	0.363	8.12	-0.07	4.45	8.12	-0.07	—
205	7.41	0.04699	1.021	2.08	0.402	7.40	+0.01	3.81	7.22	+0.19	—
396.5	6.47	0.04103	1.617	1.97	0.417	6.39	+0.08	3.71	6.22	+0.25	—
404.5	6.45	0.04091	1.629	1.94	0.395	6.35	+0.10	3.67	6.20	+0.25	—
655.5	5.78	0.03665	2.055	1.71	0.380	5.48	+0.30	3.29	5.26	+0.52	—
1641.5	4.19	0.02657	3.063	1.45	0.406	3.82	+0.37	3.00	3.56	+0.63	—
1651.5	4.12	0.02613	3.107	1.49	0.415	3.80	+0.32	3.10	3.55	+0.57	—
1663.5	4.11	0.02606	3.114	1.49	0.419	3.79	+0.32	3.09	3.52	+0.59	—
3288.5	3.13	0.01985	3.735	1.24	0.428	2.82	+0.31	2.77	2.52	+0.61	—
6138.5	2.38	0.01509	4.211	1.05	0.453	2.21	+0.17	2.56	?	?	—

Der Titer für $t = 0$ ist vermutlich etwas zu hoch; das beeinflusst die ersten Konstantenwerte stark.
Bei $t = 81.5$ wurde Ausscheidung bemerkt.

Versuchsreihe V.

Je 7·5860 cm^3 mit 0·06358normaler H_2SO_4 titriert. $B = 0\cdot1671$. Die vier letzten Titrierungen geben im Mittel einen Gehalt von 0·1171 Mol/Liter NaHO. Daher $A = 0\cdot1671 - 0\cdot1171 = 0\cdot0500$.

t	Kubik- zentimeter H_2SO_4	NaHO Mol/Liter	100 x	100 k_2	k_3	Nach Formel 22)		Nach Formel 27)	
						100 k''	cm^3 ber.	100 k''	cm^3 ber.
0	19·93	0·1671	0	—	—	—	—	—	—
11	19·60	0·1643	0·28	3·18	0·193	5·83	19·64	4·48	19·64
33·5	18·84	0·1580	0·91	3·69	0·227	6·86	19·08	(5·23)	19·07
104	17·44	0·1462	2·09	3·35	0·216	6·35	17·75	4·78	17·64
188	16·54	0·1387	2·84	2·97	0·198	5·73	16·70	4·26	16·50
425	15·17	0·1272	3·99	2·67	0·190	5·35	15·18	3·88	15·00
623	14·46	0·1212	4·59	2·99	0·224	(7·80)	14·82	4·39	14·53
1476	14·08	0·1180	4·91	2·12	0·167	4·55	14·0	3·15	14·02
1491	14·05	0·1178	4·93	2·24	0·177	4·82	14·0	3·33	14·02
3199	13·94	0·1168	—	—	—	—	—	—	—
3216	14·00	0·1173	5·00	—	—	—	—	—	—
3230	13·96	0·1170	—	—	—	—	—	—	—
4600	14·02	0·1175	—	—	—	—	—	—	—

Bei $t = 11$ trat Ausscheidung ein.

4. Verseifung des Phtalsäurediäthylesters durch weingeistiges Natron.

Die Versuchsmethode und Temperatur (25°) war die gleiche wie bei der Estersäure. A ist jetzt die Anfangskonzentration des Neutralestere in Mol/Liter. Es wurde der Alkohol I verwendet.

Versuchsreihe VI.

Je 5 cm^3 mit 0.09483 normaler HCl titriert. $B = 0.31996$.

Die drei letzten Titrierungen gaben im Mittel einen Gehalt von 0.21963 Mol/Liter NaHO. Daher

$$A = 0.5(0.31996 - 0.21963) = 0.050165.$$

Bei $t = 30$ wurde Ausscheidung des phtalsäuren Natriums bemerkt.

t Minuten	Kubik- zenti- meter HCl	NaHO Mol/Liter	$100 k_2$	Kubik- zenti- meter I	cm^3 gef.-ber. I	Kubik- zenti- meter II	cm^3 gef.-ber. II
0	16.87	0.31996	—	—	—	—	—
15	15.73	0.2982	5.3	15.83	-0.10	15.71	+0.02
30	14.99	0.2842	4.9	15.01	-0.02	14.93	+0.06
45	14.28	0.2707	5.1	14.39	-0.11	14.35	-0.07
60	13.91	0.2637	4.8	13.89	+0.02	13.87	+0.04
75	13.49	0.2558	4.8	13.49	0	13.52	-0.03
120	12.74	0.2416	4.7	12.69	+0.05	12.80	-0.06
240	11.95	0.2267	4.2	11.92	+0.03	11.97	-0.02
360	11.79	0.2236	3.6	11.66	+0.13	11.71	+0.08
1560	11.59	} 0.21963	—	—	—	—	—
3060	11.56						
4560	11.59						

Versuchsreihe VII.

Je 10 cm^3 mit 0.09483 normaler HCl titriert. $B = 0.08515$.

0.8737 g Neutralester waren in 200 cm^3 Mischung enthalten. $A = 0.01967$.

Bei $t = 234$ Ausscheidung.

t Minuten	Kubik- zenti- meter HCl	NaHO Mol/Liter	100 k_2	Kubik- zenti- meter I	cm^3 gef.-ber. I	Kubik- zenti- meter II	cm^3 gef.-ber. II
0	8·98	0·08515	—	—	—	—	—
7·75	8·82	0·08364	—	8·92	—0·10	8·90	—0·08
16·75	8·75	0·08297	—	8·85	—0·10	8·80	—0·05
26·75	8·68	0·08230	—	8·76	—0·08	8·70	—0·02
34·58	8·62	0·08174	3·1	8·70	—0·08	8·62	0
43·75	8·49	0·08050	3·5	8·63	—0·14	8·53	—0·04
50·58	8·43	0·07992	3·4	8·58	—0·15	8·46	—0·03
59·08	8·42	0·07984	3·0	8·52	—0·10	8·39	—0·03
117·75	8·06	0·07642	2·6	8·13	—0·07	7·95	+0·11
173	7·81	0·07406	2·4	7·83	—0·02	7·61	+0·20
234·25	7·57	0·07178	2·3	7·54	+0·03	7·30	+0·27
312·25	7·27	0·06893	2·2	7·23	+0·04	6·95	+0·32
386·75	7·07	0·06704	2·1	6·98	+0·09	6·75	+0·32
464·75	6·82	0·06466	2·2	6·76	+0·06	6·53	+0·29
607·25	6·51	0·06173	2·1	6·44	+0·07	6·24	+0·27
1435·5	5·61	0·05320	1·8	5·51	+0·10	5·45	+0·16
2865	5·00	0·04741	2·0	5·06	—0·06	—	—

IV. Zusammenfassung.

1. Die Literatur über die Theorie der Verseifung der Ester durch Alkalien in wässriger und alkoholischer Lösung wird zusammengestellt und zum Teil kritisch besprochen.

2. Es wird gezeigt, daß für die Formulierung der Wirksamkeit weingeistiger Natronlösungen bei kinetischen Versuchen das Gleichgewicht zwischen NaHO und NaOA, wo A ein Alkyl, nicht in Betracht gezogen zu werden braucht, solange das Verhältnis der Konzentrationen von Wasser und Alkohol als konstant betrachtet werden darf. Man kann vielmehr einerseits die Ionen OH' und OA', andererseits die undissoziierten Molekeln NaHO und NaOA als je einen Stoff einführen und mit einer einzigen Dissoziationskonstante der weingeistigen Natronlösung rechnen.

3. Die Verseifung des phtaläthylestersäuren Natriums durch eine Lösung von Natrium in Weingeist mit 96·4 Gewichtsprozent Alkohol verläuft in einer Versuchsreihe scheinbar trimolekular; die Konstante hängt jedoch von der Anfangskonzentration ab, wodurch die Unzulässigkeit dieser Formulierung bewiesen ist. Dieser scheinbar trimolekulare Reaktionsverlauf läßt sich aber bis zu Alkalikonzentrationen von 0·2normal als Reaktion zwischen undissoziiertem phtal-estersäurem Natrium und undissoziiertem weingeistigen Natron darstellen, die in bezug auf jede der beiden Molekelarten von der ersten Ordnung ist. Hierbei kann für die weingeistige Natronlösung das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz eingeführt und die Dissoziationskonstante zu 0·02 gesetzt werden. Ferner ist die Dissoziationsänderung des weingeistigen Natrons durch die gelösten Salze in Rechnung zu ziehen. Daher nimmt die Geschwindigkeitsgleichung verschiedene Formen an, je nachdem sich Salze aus der Lösung ausscheiden oder nicht. Bei 25° ist

$$\frac{dx}{dt} = 0\cdot053 ([\text{NaHO}] + [\text{NaOC}_2\text{H}_5]) [\text{C}_6\text{H}_4\text{COONaCOOC}_2\text{H}_5]$$

(Zeit in Minuten, Konzentrationen in Mol/Liter). Auf Grund dieser Feststellungen werden der Reaktionsmechanismus und die Frage besprochen, inwieweit diese Ergebnisse auf die Ester einbasischer Säuren übertragbar sind. Bei noch höherem Natriumgehalt kann das starke Ansteigen der in gewöhnlicher Weise bimolekular gerechneten Konstanten mit dem Alkali-gehalt nicht einmal durch diese Annahmen dargestellt werden. Es gelingt also in diesem Falle nicht, die sogenannte Neutral-salzwirkung vollständig auf Dissoziationsverhältnisse und Re-aktionsfähigkeit der undissoziierten Molekeln zurückzuführen.

4. Die Verseifung des Phtalsäurediäthylesters durch wein-geistiges Natron läßt sich restlos als Stufenreaktion darstellen, und zwar unter Beibehaltung der für die Verseifung der Estersäure gemachten Annahmen. Das Verhältnis der wirk-lichen Geschwindigkeitskonstanten der ersten und zweiten Stufe weicht im allgemeinen von 2:1 ab, zeigt aber immerhin eine gewisse Annäherung an diesen Wert. Es wird die Frage

erörtert, inwieweit die älteren Versuche über die Verseifung der Ester zweibasischer Säuren mit den hier gemachten Annahmen verträglich sind.

5. Es werden einige kinetische Differentialgleichungen unter Berücksichtigung der Veränderung des Dissoziationsgrades der an der Reaktion beteiligten Stoffe infolge der durch die Reaktion bewirkten Konzentrationsänderungen integriert. In diesen Integralen tritt bisweilen die arctan-Funktion auf. Die Schwierigkeiten, die das Auftreten veränderlicher Dissoziationsgrade bei Simultanreaktionen mit sich bringt, werden durch den Kunstgriff der intervallweisen Konstantsetzung wenig veränderlicher Größen umgangen.

6. Es werden die Angaben über die Ausdehnungskoeffizienten von wasserarmem Äthylalkohol besprochen.
