

# Zur Kenntnis der Folgereaktionen

Nr. 3

## Die Verseifung des Oxalsäuremethylesters in Jodid-Jodatlösung

Von

Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1917)

### Über Puffergemische.

Bei Messung von chemischen Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten ist es häufig erforderlich, wirksame Stoffe in kleiner, aber wohldefinierter und reproduzierbarer Konzentration anzuwenden. Alsdann bedient man sich der sogenannten Puffer oder Regulatoren und nicht zuletzt ihrer konsequenten Benutzung verdankt die reine und angewandte chemische Statik und Kinetik namhafte Erfolge.

Unter den Puffergemischen sind es diejenigen für das Wasserstoffion, welche wohl am häufigsten Anwendung finden, was damit zusammenhängt, daß bei den wichtigen Vorgängen in wässriger Lösung Wasserstoffion immer zugegen ist und die Reaktionen, welche entweder dem Gleichgewichte oder der Geschwindigkeit nach oder in beidem Sinne durch den Säuerungsgrad der Lösung beeinflußt werden, die Regel bilden. Dies gilt auch für die Reaktionen im lebenden Organismus und das erklärt das Interesse der Biologen an dem Gegenstande und die wesentliche Förderung, die die Angelegenheit durch Biochemiker erfahren hat.

Damit Pufferwirkung zustande kommt, ist ein entsprechender Vorrat an einem Stoff erforderlich, welcher ein nach dem zu messenden Vorgang verschwindendes Agens nachbildet, beziehungsweise ein entstehendes Agens aufnimmt. Dieser Vorrat bildet gewissermaßen das Reservoir, aus dem geschöpft, beziehungsweise in das gepumpt wird. Je größer dieses Reservoir ist, um so vollkommener ist die Pufferwirkung.

Es sind zwei Arten von chemischen Puffern denkbar. Entweder die regulierende Reaktion verläuft mit großer Geschwindigkeit bis zu ihrem Gleichgewichte, das sich in demselben Maße immer von neuem einstellt, als es der regulierte Vorgang zu stören versucht — dann kann man von einem »statischen Puffer« sprechen — oder aber die regulierende Reaktion verläuft mit einer Geschwindigkeit von derselben Größenordnung wie der zu regelnde Vorgang — und dann liegt ein »kinetischer Puffer« vor.

Im Falle des statischen Puffers ist die regulierte Konzentration durch ein Gleichgewicht definiert und läßt sich also aus Gleichgewichtskonstanten und aus Konzentrationen berechnen. Im Falle des kinetischen Puffers ist die gepufferte Konzentration durch Reaktionsgeschwindigkeiten definiert und daher aus Geschwindigkeitskoeffizienten, den Anfangskonzentrationen und der Zeit, beziehungsweise aus Geschwindigkeitskoeffizienten, den Anfangskonzentrationen und dem Umsatz berechenbar.

Ist das Puffergleichgewicht im Falle eines statischen Puffers dynamischer Natur, so erweist sich letzterer als der Grenzfall eines kinetischen Puffers. Der kinetische Puffer ist also allgemeinerer Art und wird — je nach dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der regulierenden Reaktion einerseits und der regulierten Reaktion andererseits — auf der einen Seite durch den statischen Puffer, auf der anderen durch den schlecht gepufferten und schließlich durch den unregulierten Vorgang begrenzt.

In ihrer allgemeinsten Fassung führt die Wirkung aller Puffergemische auf Folgereaktionen und somit auf ein System simultaner Differentialgleichungen zurück.

Mitunter verlangt man von einem Puffergemisch nicht nur die gute Definition, sondern auch die Konstanthaltung der Konzentration des wirksamen Stoffes. Wenn es sich hierbei um die Messung eines Gleichgewichtes handelt oder um die einer Reaktionsgeschwindigkeit, bei welcher der regulierte Stoff nicht in der Bruttogleichung vorkommt, also katalytisch wirksam ist, so läßt sich die konstante, von der Zeit unabhängige Konzentration nur mit Hilfe eines statischen Puffers erzielen. Handelt es sich um die Geschwindigkeitsmessung einer Reaktion, während deren Verlauf der Stoff, dessen Konzentration durch den Puffer geregelt ist, entsteht oder verschwindet, so läßt sich die Konstanthaltung nur durch einen kinetischen Puffer, und zwar auch nur unter bestimmten, später noch zu erwähnenden Bedingungen erwirken. In allen anderen Fällen kann die Konstanthaltung nur annähernd erzielt und der Grad der Annäherung durch Variation der Menge der Pufferbestandteile gegenüber der der Reaktionspartner innerhalb gewisser Grenzen vervollkommen werden.

Mißt man durch Puffer regulierte Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen, so lassen sich die Temperaturkoeffizienten von Gleichgewichtskonstanten untereinander, von Geschwindigkeitskonstanten untereinander und die Temperaturkoeffizienten von Gleichgewichten mit denen von Geschwindigkeiten in notwendige, formelmäßige Beziehungen bringen.<sup>1</sup> Auf diese Beziehungen wird des näheren in folgenden Mitteilungen zurückgekommen werden.

In der chemischen Kinetik werden die Puffergemische mit bestem Erfolge auch angewandt, um Reaktionen, die ohne diese Regulatoren unmeßbar rasch verlaufen, meßbar zu machen. Eine solche Reaktion ist die alkalische Verseifung des Oxalsäureesters, deren Messung unter Anwendung von stärkeren Alkalien als Verseifungsmittel öfters, aber vergeblich versucht worden ist. Durch Anwendung von statischen Puffern, die die Alkalinität auf die der ungefähr »neutralen

---

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, *Monatsh. f. Chem.*, 35 (1914), 1157, und 37 (1916), 495.

Reaktion« herabdrücken, kann dieser unmeßbar rasche Verseifungsvorgang ohne Schwierigkeiten gemessen werden.<sup>1</sup> Er soll nunmehr mit Hilfe eines »kinetischen Puffers« untersucht werden.

Als eines solchen bediente ich mich des Jodid-Jodatgemisches. Nach F. Mohr<sup>2</sup> lassen sich Säuren dadurch quantitativ bestimmen, daß das mit Kaliumjodid und Kaliumjodat in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat titriert wird, eine Methode, auf die namentlich J. Kjeldahl<sup>3</sup> die allgemeine Aufmerksamkeit gelenkt hat. Sie findet vornehmlich für starke Säuren Anwendung, bei deren Neutralisation durch Jodid-Jodat neutral reagierende Salze entstehen. Nach späteren Untersuchungen<sup>4</sup> fand sie auch für schwächere Säuren Anwendung, nur erfordert alsdann der quantitative Ablauf der Jodausscheidung meßbare Zeit. Da bei der Neutralisation schwächerer Säuren alkalisch reagierende Salze entstehen, so ist damit gesagt, daß das Jodid-Jodatgemisch die Reaktion saurer Lösungen je nach der verfügbaren Zeit bis zur neutralen und schwach alkalischen Reaktion herabzudrücken vermag.

In solchen Lösungen unterliegt aber der Oxalsäuremethylester der meßbaren alkalischen Verseifung nach beiden Stufen. Da die Geschwindigkeiten der letzteren von ganz verschiedener Größenordnung sind, kann die Berechnung derselben nach dem für einstufige Reaktionen gültigen Schema erfolgen. Auch diesmal wurde zweckmäßig zur Bestimmung der Verseifung nach der ersten Stufe der Neutralester, zu der nach der zweiten Stufe das Kaliumsalz der Estersäure verwendet.

Die an der Hand der Messungen zunächst zu beantwortende Frage war die, ob das Jodid-Jodatgemisch als statischer oder als kinetischer Puffer fungiert.

---

<sup>1</sup> A. Skrabal, *Monatsh. f. Chem.* 38 (1917), 29.

<sup>2</sup> *Titriermethode*, 4. Aufl. (Braunschweig 1874), p. 347.

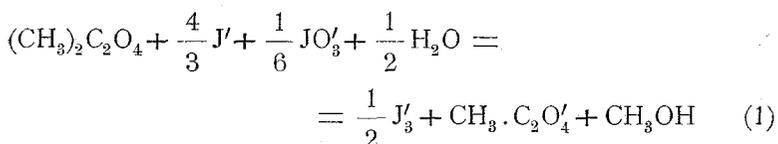
<sup>3</sup> *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 22 (1883), 378.

<sup>4</sup> Vgl. H. Beckurts und O. Lüning, *Die Methoden der Maßanalyse*, Braunschweig 1913, p. 275.

**Die Verseifung des Neutralesters nach der ersten Stufe.**

Bringt man Methyloxalat in wässriger Lösung mit Kaliumjodid und Kaliumjodat zusammen, so tritt sofort Jodausscheidung ein, welche nach einigen Stunden beendet erscheint. Die in dieser Lösung stattfindende, von Jodausscheidung begleitete Verseifung ist demnach sehr bequem meßbar.

Weil die durch die Verseifung des Neutralesters sich bildende Estersäure allem Anscheine nach eine ziemlich starke Säure<sup>1</sup> ist, wird man den Reaktionsverlauf sachgemäß durch die Bruttogleichung



zum Ausdruck bringen können.

In Anbetracht der erheblichen Geschwindigkeit dieser Reaktion wird man nach den seinerzeit gemachten Darlegungen<sup>2</sup> die zu analysierende Probe des Reaktionsgemisches vornächst »fixieren«, was zweckmäßig durch Zugabe eines die Azidität des Reaktionsgemisches festlegenden statischen Puffers geschieht.

Die Wahl des Puffers wird sich nach dem zu analysierenden Stoff zu richten haben.

Würde z. B. der Neutralester analysiert werden, so würde man durch einen Puffer  $[\text{H}'] = 10^{-3}$ , welche Azidität dem Minimum der Verseifungsgeschwindigkeit entspricht, die Verseifung des Esters zum Stillstand bringen und den vorhandenen Ester durch Analyse ermitteln. Die Jodausscheidung würde in dieser derart fixierten Lösung mit erhöhter Geschwindigkeit weiterschreiten, was jedoch belanglos sein würde.

Das von mir angewandte, naheliegende Analysenverfahren bestand in der Titration des nach Gleichung (1)

<sup>1</sup> Die Messung der Affinität der Estersäure nach der Gaskettenmethode ist an unserem Institut im Gange.

<sup>2</sup> A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 35 (1914), 1157, insbesondere 1190 ff.

gebildeten Jods mit Hilfe einer 0·1 n.-Thiosulfatlösung. Ein geeigneter, die Jodausscheidung hemmender Puffer hat die Azidität  $[H^+] = 10^{-7}$ . Wesentlich stärker alkalisch darf man nicht machen, weil alsdann die Reaktion unter Zerfall des vorhandenen, zu analysierenden Jods unter Bildung von Jodid und Jodat rückläufig werden würde. Ob in der derart fixierten Lösung auch die Esterverseifung gebremst wird oder ob dieselbe auf Kosten des einen Bestandteils des zugesetzten Puffergemisches mit erhöhter Geschwindigkeit weiterschreitet, was von dem Verhältnis der Azidität des Reaktionsgemisches gegenüber der der fixierten Lösung abhängt, ist für das Ergebnis dieser Analysenmethode belanglos.

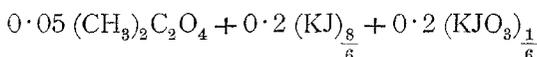
Die Fixierung wurde mit Hilfe eines Phosphatpuffers vorgenommen und dessen Mengen wurden derart bemessen, daß auf ein Mol des im Reaktionsgemisch ursprünglich vorhandenen Neutralesters 4 Mole  $Na_2HPO_4$  und 2 Mole  $NaH_2PO_4$  kamen. Die fixierten und mit Thiosulfat austitrierten Proben zeigten langsame Nachbläuung, die nach einstündigem Zuwarten wenige Zehntelkubikzentimeter Thiosulfat betrug. Diese Nachbläuung ist einerseits derart langsam, daß sie kein Zuviel an Thiosulfatverbrauch bedingt, andererseits ist sie eine Gewähr, daß in den fixierten Lösungen nicht die inverse Reaktion  $Jod \rightarrow Jodat$  vor sich geht, deren Verlauf ein Zuwenig an Thiosulfatverbrauch mit sich führen würde.

Die Zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsgemisches ist in Grammformelgewichten pro Liter angegeben. Jodid und Jodat wurden zur Vereinfachung der späteren Berechnungen in äquivalenten Mengen zur Anwendung gebracht. Die Temperatur aller Versuche ist 25°. Unter  $T$  findet sich der laufende Titer des Reaktionsgemisches, angegeben in Kubikzentimetern 0·1 n. Thiosulfat pro 100  $cm^3$  des letzteren. Aus dem Titer und der zur Mischzeit herrschenden Esterkonzentration  $a$  berechnet sich sehr einfach die in Molen pro Liter angegebene Konzentration  $a-x$  des Neutralesters. Die Zeit  $t$ , gerechnet von der ersten Probeentnahme, ist in Minuten angegeben. Dann findet sich die nach

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} \quad (2)$$

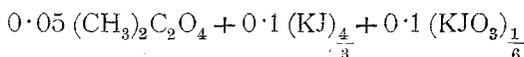
berechnete Konstante angeführt. Für konstante Azidität muß sie konstant sein. Ein Anstieg derselben bedeutet, daß die Lösung mit der Zeit alkalischer, ein Gefälle, daß sie saurer wird.

## 1. Versuch.



<i>t</i>	<i>T</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> <i>k'</i>
0	1·33	0·04867	—
10	5·16	0·04484	3·55
26	10·85	0·03915	3·69
45	16·92	0·03308	3·85
70	23·72	0·02628	4·00
95	29·27	0·02073	4·12
125	34·74	0·01526	4·44
175	41·29	0·00871	4·87
235	46·09	0·00391	5·80

## 2. Versuch.

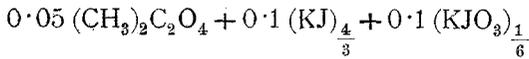


<i>t</i>	<i>T</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> <i>k'</i>
0	1·65	0·04835	—
8	3·57	0·04643	2·19
23	7·02	0·04298	2·23
53	13·17	0·03683	2·24
113	22·91	0·02709	2·22
243	36·14 <sup>1</sup>	0·01386	2·24

Dieser Versuch konnte zufolge Versagens der Gasheizung nicht so weit zu Ende geführt werden wie der vorhergehende. Er wurde mit folgendem Ergebnis wiederholt.

<sup>1</sup> Nach drei Tagen betrug der Titer gerade 50·00 cm<sup>3</sup> Thiosulfat, nach zehn Tagen aber nur mehr 44·90 cm<sup>3</sup>. Daraus geht hervor, daß die Verseifung nach der zweiten Stufe unter den obwaltenden Verhältnissen derart langsam vor sich geht, daß der durch sie bedingte Zuwachs an Jod weniger ausmacht als der bei so langer Beobachtungszeit unvermeidliche Verlust an Jod durch Verdampfung.

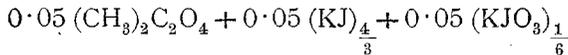
## 2\*. Versuch.



$t$	$T$	$a-x$	$10^3 k'$
0	1.37	0.04863	—
10	3.78	0.04622	2.21
25	7.19	0.04281	2.22
45	11.36	0.03864	2.22
75	16.86	0.03314	2.23
335	41.69	0.00831	2.31
495	46.67	0.00333	2.48

Die Identität dieser Konstanten mit denen des vorhergehenden Versuches beweist die gute Reproduzierbarkeit des Reaktionsverlaufes.

## 3. Versuch.



$t$	$T$	$a-x$	$10^3 k'$
0	1.37	0.04863	—
17	3.85	0.04615	1.34
42	7.27	0.04273	1.34
102	14.20	0.03580	1.28
282	27.55	0.02245	1.13
402	32.92	0.01708	(0.99)
572	37.63	0.01237	(0.82)

Bei diesem Versuche trat infolge der kleineren Jodidkonzentration gegen Ende der Reaktion Ausscheidung von festem Jod und Sublimation des letzteren gegen die kalten, aus dem Thermostaten herausragenden Gefäßwände ein. Die letzten, eingeklammerten Werte des Koeffizienten  $k'$  sind daher unsicher.

Die Versuche zeigen, wie von vornherein zu erwarten war, daß die Geschwindigkeit der Esterverseifung mit zunehmender Jodid-Jodatkonzentration wächst. Die Koeffizienten  $k'$  sind ziemlich konstant, was für annähernde Konstanz der Wasserstoffion-, beziehungsweise Hydroxylionkonzentration

spricht. Mit zunehmender Jodid-Jodatmenge zeigen sie jedoch einen deutlichen Anstieg, mit abnehmender ein merkliches Gefälle.

Mit Jodid-Jodat ist die Verseifung des Oxalesters sehr viel leichter, bequemer und genauer zu messen als mit Hilfe der in der vorhergehenden Arbeit (loc. cit.) benutzten statischen Puffer, so daß mir die Verwendung dieses kinetischen Puffers für ähnliche Zwecke<sup>1</sup> und allgemein für die Untersuchung von Zeitreaktionen, die im Neutralitätsgebiete meßbar sind, sehr aussichtsvoll erscheint.

### Ist das Jodid-Jodatgemisch ein statischer Puffer?

Diese Frage kann nach dem bisherigen Ergebnis mit Berechtigung von vornherein verneint werden. Müßte doch in diesem Falle die Azidität der Lösung mit dem verschwindenden Jodid und Jodat und dem zunehmenden Jod rasch abfallen, was mit der besonders in Versuch 2 sehr guten Konstanz von  $k'$  nicht im Einklang steht. Es ist aber wünschenswert, ein Urteil, wie weit das Jodid-Jodatgemisch von einem statischen Puffer entfernt ist, zu gewinnen und zu diesem Zwecke soll die Annahme gemacht und an einem Beispiel überprüft werden.

Bezeichnet  $E$  den Ester, die eingeklammerten Formeln Konzentrationen und  $\vartheta$  die Zeit, so gilt für die Esterverseifung

$$\frac{-d[E]}{d\vartheta} = k_a w \frac{[E]}{[H^+]}, \quad (3)$$

wo  $k_a$  die Konstante der alkalischen Verseifung und  $w$  das Ionenprodukt des Wassers bedeutet.

Ist das Jodid-Jodatgemisch ein statischer Puffer, so herrscht stets Gleichgewicht in bezug auf die Jod-Jodid-Jodatreaktion, so daß

$$\frac{[JO_3'] [J']^8 [H^+]^6}{[J_3']^8} = K_0 \quad (4)$$

dauernd konstant ist.

<sup>1</sup> Über die mit Hilfe von Jodid-Jodat durchgeführte, mit Alkalilauge sehr rasch verlaufende alkalische Verseifung des Ameisensäureesters soll demnächst berichtet werden.

Bezeichnen  $A, B, C, D$  die Mischzeitkonzentrationen von Ester, Jodid, Jodat und Jod,  $z$  die zur Zeit  $\vartheta$  umgesetzte Menge und führt man den Wert von  $[H^+]$  aus (4) in (3) ein, so lautet diese Gleichung

$$\frac{dz}{d\vartheta} = k \frac{(A-z)(B-z)^{\frac{4}{3}}(C-z)^{\frac{1}{6}}}{(D+z)^{\frac{1}{2}}}, \quad (5)$$

worin

$$k = \frac{k_a w}{\sqrt[6]{K_0}} \quad (6)$$

bedeutet.

Für unseren Fall der Äquivalenz von Jodid und Jodat wird  $B = C$  und es vereinfacht sich die Formel (5) wie folgt:

$$k d\vartheta = \frac{dz}{(A-z)(C-z)^{\frac{3}{2}}(D+z)^{-\frac{1}{2}}}. \quad (7)$$

Die Integration solcher Zeitgleichungen mit negativen und gebrochenen Exponenten läßt sich für den Fall, daß eine Konzentration entsprechend klein gegenüber den anderen ist, nach dem auf Reihenentwicklung fußenden Verfahren von W. Lash Miller und T. R. Rosebrugh<sup>1</sup> in ihrem numerischen Teile sehr rasch durchführen. Da diese Arbeit an einer wenig zugänglichen Stelle veröffentlicht ist, soll das von den Verfassern allgemein<sup>2</sup> durchgeführte Verfahren an der Hand unseres Sonderfalles kurz dargelegt werden.

Wir setzen von den Gliedern mit negativem  $z$  das mit dem kleinsten Anfangswerte, hier die Esterkonzentration,

$$A-z = Ay, \quad (8)$$

<sup>1</sup> Trans. Roy. Soc. Canada, Vol. IX, Sect. 3 (1904), 73.

<sup>2</sup> Bei Miller und Rosebrugh fehlen die Glieder  $(L+z)$ ,  $(M+z)$ ... Es macht aber ihre Einführung und damit die weitergehende Verallgemeinerung der von den Verfassern entwickelten Formeln keine Schwierigkeiten. Die neuere Entwicklung der Kinetik hat gezeigt, daß die Glieder mit positivem  $z$  sehr häufig sind.

wodurch (7) übergeht in

$$k d \vartheta = \frac{-dy}{y(C-z)^{\frac{3}{2}}(D+z)^{-\frac{1}{2}}}. \quad (9)$$

Ferner setzen wir

$$C-z = A \frac{1+cy}{c}, \quad D+z = A \frac{1-dy}{d}, \quad (10)$$

wo

$$c = \frac{A}{C-A}, \quad d = \frac{A}{D+A} \quad (11)$$

bedeutet und führen diese Werte in (9) ein. Alsdann wird

$$K d \vartheta = \frac{-dy}{y(1+cy)^{\frac{3}{2}}(1-dy)^{-\frac{1}{2}}}. \quad (12)$$

wenn

$$K = k(C-A)^{\frac{3}{2}}(D+A)^{-\frac{1}{2}}. \quad (13)$$

Dann entwickeln wir:

$$\ln(1+cy)^{\frac{3}{2}} = \frac{3}{2} \left( cy - \frac{1}{2} c^2 y^2 + \frac{1}{3} c^3 y^3 - \frac{1}{4} c^4 y^4 + \dots \right)$$

$$\ln(1-dy)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \left( dy + \frac{1}{2} d^2 y^2 + \frac{1}{3} d^3 y^3 + \frac{1}{4} d^4 y^4 + \dots \right)$$

und bekommen durch Addition:

$$\ln \left[ (1+cy)^{\frac{3}{2}} (1-dy)^{-\frac{1}{2}} \right] = qy - ry^2 + sy^3 - ty^4 + \dots, \quad (14)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} q &= \frac{3}{2}c + \frac{1}{2}d \\ r &= \frac{3}{4}c^2 - \frac{1}{4}d^2 \\ s &= \frac{1}{2}c^3 + \frac{1}{6}d^3 \\ t &= \frac{3}{8}c^4 - \frac{1}{8}d^4 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Die Einsetzung von (14) in (12) ergibt

$$Kd\vartheta = \frac{-dy}{y} e^{-qy} e^{ry^2 - sy^3 + ty^4 - \dots} \quad (16)$$

Die Reihen

$$e^{ry^2} = 1 + ry^2 + \frac{1}{2} r^2 y^4 + \dots$$

$$e^{-sy^3} = 1 - sy^3 + \frac{1}{2} s^2 y^6 + \dots$$

$$e^{ty^4} = 1 + ty^4 + \frac{1}{2} t^2 y^8 + \dots$$

liefern durch Ausmultiplizieren und Abbrechen mit dem Gliede  $y^4$ :

$$e^{ry^2 - sy^3 + ty^4 - \dots} = 1 + ry^2 + \frac{1}{2} r^2 y^4 - sy^3 + ty^4. \quad (17)$$

Führen wir (17) in (16) ein und setzen wir noch

$$qy = x, \quad (18)$$

so erhalten wir

$$Kd\vartheta = \frac{-dx}{x} e^{-x} \left( 1 + \frac{r}{q^2} x^2 + \frac{r^2}{2q^4} x^4 - \frac{s}{q^3} x^3 + \frac{t}{q^4} x^4 \right)$$

oder, indem wir setzen

$$\frac{r}{q^2} = \alpha; \quad \frac{s}{q^3} = \beta; \quad \frac{t + \frac{1}{2} r^2}{q^4} = \gamma, \quad (19)$$

schließlich die Gleichung:

$$Kd\vartheta = - \left( \frac{e^{-x}}{x} + \alpha e^{-x} x - \beta e^{-x} x^2 + \gamma e^{-x} x^3 \right) dx. \quad (20)$$

Zur raschen Berechnung dieser und ähnlicher Ausdrücke haben Miller und Rosebrugh die numerischen Werte der Integrale

$$\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx; \quad \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx; \quad \int_x^\infty e^{-x} dx; \quad \int_x^\infty x e^{-x} dx; \\ \int_x^\infty x^2 e^{-x} dx$$

in Tabellenform zusammengestellt. Im Nichtbesitze dieser Tabellen gelangt man immer noch rasch zum Ziele, wenn man das  $e^{-x}$  der Gleichung (20) entwickelt.

Tut man dies, bricht die Reihen mit  $x^4$  ab und integriert man, so erhält man aus (20) die Gleichung

$$K \Phi = \text{Konst.} - [\ln x - x + Qx^2 - Rx^3 + Sx^4 - Tx^5] = \\ = \text{Konst.} - \Sigma \quad (21)$$

mit einer für unsere Zwecke genügenden Konvergenz der Reihe des Klammerausdruckes, in welchem bedeuten:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{4} + \frac{\alpha}{-2} &= Q \\ \frac{1}{18} + \frac{\alpha}{3} + \frac{\beta}{3} &= R \\ \frac{1}{96} + \frac{\alpha}{8} + \frac{\beta}{4} + \frac{\gamma}{4} &= S \\ \frac{1}{600} + \frac{\alpha}{30} + \frac{\beta}{10} + \frac{\gamma}{5} &= T \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Nach dieser Formel (21) ist das  $K$  aus Versuch 1 als Beispiel ermittelt. Die Konstanten haben hier folgende sich rasch berechnende Werte:

$$A = 0.05; \quad C = 0.2; \quad D = 0;$$

$$c = \frac{1}{3}; \quad d = 1; \quad (11)$$

$$K = 0.15^2 \cdot 0.05^{-\frac{1}{2}} k = 0.2598 k \quad (13)$$

$$q = 1; \quad r = -\frac{1}{6}; \quad s = \frac{10}{54}; \quad t = -\frac{13}{108}; \quad (15)$$

$$\alpha = -\frac{1}{6}; \quad \beta = \frac{10}{54}; \quad \gamma = -\frac{23}{216}. \quad (19)$$

$$Q = \frac{1}{6}; \quad R = \frac{5}{81}; \quad S = \frac{1}{108}; \quad T = -\frac{1}{150}. \quad (22)$$

Schließlich ist, weil  $q = 1$ :

$$y = x. \quad (18)$$

$\phi$	$z$	$-\ln x$	$x$	$Qx^2$	$Rx^3$	$Sx^4$	$-Tx^5$	$-\Sigma$	$K$
0	0·00133	0·0271	0·9732	0·1578	0·0569	0·0083	0·0058	0·8853	—
10	0·00516	0·1079	0·8968	0·1340	0·0445	0·0060	0·0039	0·9053	0·002
26	0·01085	0·2447	0·7829	0·1022	0·0296	0·0035	0·0020	0·9495	0·003
45	0·01692	0·4133	0·6615	0·0729	0·0179	0·0018	0·0008	1·0172	0·004
70	0·02372	0·6432	0·5255	0·0460	0·0090	0·0007	0·0003	1·1307	0·0045
95	0·02927	0·8805	0·4146	0·0286	0·0040	0·0003		1·2706	0·0056
125	0·03474	1·1870	0·3052	0·0155	0·0017	0·0001		1·4783	0·0069
175	0·04129	1·7476	0·1742	0·0051	0·0003			1·9170	0·0088*
235	0·04609	2·5485	0·0782	0·0010	0·0000			2·6257	0·0118

Wie ersichtlich, ist die Konvergenz der Reihe (21) für hohe Werte von  $z$ , also für das Ende der Reaktion, am besten. Bildet man aus zwei Werten von  $-\Sigma$  die Differenz, so fällt die Integrationskonstante heraus. Diese Differenzbildung wurde von Intervall zu Intervall vorgenommen. Das im letzten Spalt der Tabelle angeführte  $K$ , das mit so viel Ziffern angegeben wurde, als sich aus den 6 Gliedern der Reihe (21) ergeben, entspricht somit dem nach der »Schrittformel«<sup>1</sup> berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten.

Das  $K$  ist nun keineswegs konstant, wie es der Fall sein müßte, wenn das Jodid-Jodat als statischer Puffer wirken würde, sondern zeigt, indem es bis aufs Fünffache seines Anfangswertes anwächst, einen regelmäßigen Gang.

Die Unhaltbarkeit unserer zur Probe gemachten Annahme läßt sich noch an dem numerischen Werte von  $K$  dartun. Nimmt man  $K$  im Mittel zu 0·0058 an, so berechnet sich hieraus nach (13) für die Konstante  $k$  der Zeitgleichung (7):

$$k = 0·022.$$

Dieser Geschwindigkeitskoeffizient sollte nun nach Gleichung (6) in Beziehung stehen mit der Verseifungskonstante  $k_a$

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 35 (1914), 1194.

des Esters, der Wasserkonstante  $w = 10^{-14}$  und der Gleichgewichtskonstante  $K_0$  des Jod-Jodatgleichgewichtes (4). Letztere wurde nach den verschiedensten Methoden übereinstimmend zu  $K_0 = 6 \times 10^{-56}$  gefunden. Dieser Wert gilt für  $25^\circ$  und für Mole pro Liter. Für unsere Zwecke ist er auf Gramm-äquivalente (Äquale) pro Liter umzurechnen, wodurch wird:

$$K_0 = \left(\frac{3}{4}\right)^8 \times 6 \times \left(\frac{1}{2}\right)^3 \times 6 \times 10^{-56} = 4.5 \times 10^{-57}.$$

Setzt man dieses  $K_0$  und  $k = 0.022$  in Gleichung (6) ein, so erhält man

$$k_a = 894,$$

also eine ganz andere Größenordnung als  $k_a = 10^6$ , welcher Wert in Mitteilung 2 mit Hilfe eines Phosphatpuffers und eines Ammoniak-Ammonsalzpuffers sichergestellt wurde.

Das Jodid-Jodatgemisch ist somit im gegebenen Falle von einem statischen Puffer weit entfernt oder, was dasselbe besagt, die überragende Geschwindigkeit der Einstellung des Puffergleichgewichtes gegenüber der Geschwindigkeit der durch den Puffer regulierten Reaktion (Esterverseifung), die für die statische Wirkung des Puffers Voraussetzung ist, ist unter den Bedingungen unserer Versuche nicht realisiert.

Bei der ungeheuren Langsamkeit, mit welcher sich nach zahlreichen Beobachtungen<sup>1</sup> das Jodat-Jodgleichgewicht unter ähnlichen Bedingungen wie den unseren einstellt, war das vorauszusehen.

### Jodid-Jodat als kinetischer Puffer.

Es soll nunmehr die Annahme, wonach Jodid-Jodat wie ein kinetischer Puffer wirke, gemacht und an der Hand des Experimentes überprüft werden.

Die Konstanten  $k_a$  und  $w$  haben dieselbe Bedeutung wie vorhin,<sup>2</sup> dann seien  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Anfangskonzentrationen

<sup>1</sup> Literatur bei A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 32 (1911), 815, und Österr. Chem. Zeitung, [2], 16 (1913), 146.

<sup>2</sup> Siehe die Gleichung (3).

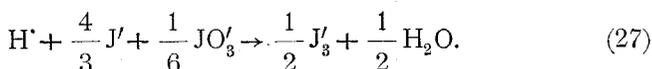
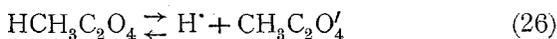
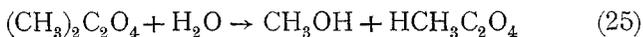
von Ester, Jodid und Jodat,  $k$  sei die Geschwindigkeitskonstante der Jodausscheidung, deren Zeitgesetz aus den Untersuchungen von S. Dushman<sup>1</sup> bekannt ist,  $y$  sei der zur Zeit  $t$  nach der ersten Stufe verseifte Neutralester und  $x$  sei das zur selben Zeit gebildete, durch Analyse ermittelte Jod, dann gelten unter der Voraussetzung, daß in dem gemessenen Gebiete der Einfluß der Gegenreaktion  $\text{Jod} \rightarrow \text{Jodat}$  des Jod-Jodatgleichgewichtes nicht merklich ist, die simultanen Differentialgleichungen

$$\frac{dy}{dt} = k_a n \frac{a-y}{y-x} \quad (23)$$

$$\frac{dx}{dt} = k (y-x)^2 (b-x)^2 (c-x). \quad (24)$$

Das Nächstliegende wäre es, zu versuchen, diese Differentialgleichungen auf Quadraturen zurückzuführen. Angenommen, daß dies gelänge, so wäre es immer noch fraglich, ob die derart erhaltenen Gleichungen für die numerische Berechnung sich eignen. Es läßt sich dies sogar mit einiger Berechtigung bezweifeln, worauf noch zurückzukommen sein wird. Glücklicherweise führen Überlegungen zu zulässigen Vereinfachungen, auf deren Grundlage die Gleichungen (23) und (24) experimentell leicht überprüft werden können.

Es sei die Bruttogleichung (1) in folgende Teilreaktionen zerlegt:



Von diesen verlaufen (25) und (27) ohne Gegenwirkung und bestimmen das Tempo, während (26) zu einem nach allen Erfahrungen mit überragender Geschwindigkeit sich einstellenden Gleichgewichte führt. Die Estersäure ist voraussichtlich weitgehend dissoziiert und demgemäß das Gleichgewicht (26) rechtsseitig und es wird noch weiter nach rechts

<sup>1</sup> Journ. of phys. chem., 8 (1904), 453.

dadurch verschoben, daß das Wasserstoffion infolge Verlaufes der Reaktion (27) aus ihm herausgenommen wird.

Bei auf analytischem Wege bestimmbarern Wasserstoffionkonzentrationen ist die Geschwindigkeit des Vorganges (27) unmeßbar rasch und sie wird erst meßbar, wenn die Azidität in die Nähe des Neutralpunktes gerückt und damit die Konzentration des nach (27) gebildeten Jods relativ groß geworden ist.

Aus alldem geht hervor, daß die Menge  $y$  des verseiften Diesters so gut wie gleich ist der Menge des gebildeten Estersäureanions und daß die Wasserstoffionkonzentration, welche mit  $z$  bezeichnet sei und durch die Gleichung

$$z = y - x \quad (28)$$

definiert ist, sehr klein sein wird gegenüber der Menge  $y$  des verseiften Esters und der Menge  $x$  des gebildeten Jods.

Implizite ist das Ergebnis dieser Überlegungen bereits in der Bruttogleichung (1) enthalten, in welcher das Wasserstoffion und die undissoziierte Estersäure als klein gegenüber den anderen Konzentrationen keinen Platz gefunden haben. In der »Bruttogleichung« einer in bezug auf Wasserstoffion gut gepufferten Vorganges darf eben das Wasserstoffion und damit in unserem Falle auch die undissoziierte Estersäure keinen Platz finden.

Schreibt man die Gleichung (28) in der Form  $y = x + z$ , so besagt sie, daß die Menge des verseiften Esters gleich ist der Menge des ausgeschiedenen Jods plus der Menge des Wasserstoffions und nachdem letztere klein ist gegenüber der ersteren, so gilt mit genügender Annäherung:

$$y = x. \quad (29)$$

Würde dem Reaktionsgemisch von vornherein Estersäure oder Jod zugefügt worden sein, so würden  $y$  und  $x$  voneinander durch ein konstantes Glied  $i$  unterschieden sein.

Differenziert man Gleichung (29) oder ihre allgemeinere Form  $y + i = x$  nach der Zeit, so ergibt sich

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dx}{dt}, \quad (30)$$

eine Beziehung, die ebenso wie die Näherungsgleichung (29) implizite in der Bruttogleichung (1) enthalten ist, indem letztere zum Ausdruck bringt, daß der in der Zeit  $t$  verschwundene Neutralester gleich ist dem in derselben Zeit ausgeschiedenen Jod.

Die Beziehung (30) ist eine notwendige. Nehmen wir an, sie wäre nicht erfüllt und es wäre z. B.  $dy/dt > dx/dt$ . Was würde die Folge sein? Der Ester, der, wie schon bemerkt, der alkalischen Verseifung unterliegt, würde alsdann vornehmlich nach (25) rascher verseifen, als nach (27) Jod gebildet wird. Hierdurch würde aber die Lösung saurer werden, weil mit der Verseifung Säure entsteht. Letztere verzögert ihrerseits die Verseifung und beschleunigt die Jodausscheidung, so daß alsbald die Beziehung (30) wieder hergestellt sein wird. Ähnliche Betrachtungen erweisen die Unmöglichkeit der Relation  $dy/dt < dx/dt$ .

Die Beziehung (30) muß sich auch notwendig immer wieder von neuem herstellen, falls sie von außen, etwa durch Zugabe von Lauge oder Säure,<sup>1</sup> gestört werden sollte. Sie ist typisch für den durch einen kinetischen Puffer geregelten Zeitvorgang und besagt, daß die regulierte und die regulierende Reaktion zum Schritthalten gezwungen sind.

Man kann die beiden miteinander verknüpften Reaktionen (25) und (27) mit zwei aneinander gekuppelten Lokomotiven vergleichen, welche jede für sich mit verschiedener Geschwindigkeit laufen würden.

Es braucht nicht während der ganzen Reaktionsdauer die eine Reaktion als die für sich raschere und die andere mitreißende zu gelten. Wenn die beiden miteinander verknüpften Vorgänge verschiedener Ordnung sind, so können sie in dieser Hinsicht während des Reaktionsablaufes ihre Rollen auch tauschen.

---

<sup>1</sup> Selbstredend darf von der Säure oder der Lauge nicht so viel zugegeben werden, daß der eine (Jodid-Jodat) oder der andere Stoff (Neutralester) verschwindet, bevor die Relation (30) wieder hergestellt ist. Ähnliche Verhältnisse gelten ja auch für einen durch einen statischen Puffer geregelten Vorgang.

Die Gleichung (30) besteht auch für einen durch einen statischen Puffer geregelten Vorgang zu Recht, aber mit dem Unterschiede, daß dem Umsatz nach der regulierenden Reaktion durch das erreichte Gleichgewicht, beziehungsweise — wenn letzteres dynamischer Natur ist — durch die Gegenwirkung eine Grenze gesetzt ist. Ein Umsatz nach der regulierenden Reaktion kann alsdann nur in dem Maße erfolgen, als die regulierte Reaktion einen solchen zuläßt.

Sowie die Bedingung (30) nicht oder nur beiläufig erfüllt ist, verläuft die Reaktion ungepuffert oder schlecht gepuffert.

Auf Grund dieser Überlegungen nehmen die Gleichungen (23) und (24) die Form an

$$\frac{dx}{dt} = k_a w \frac{a-x}{z} \quad (31)$$

$$\frac{dx}{dt} = k z^2 (b-x)^2 (c-x), \quad (32)$$

in welcher sie die Abhängigkeit des Umsatzes  $x$  von der Zeit  $t$  und der Azidität  $z$  aufzeigen.

Dividiert man (23) durch (24), so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \frac{k_a w}{k} \frac{(a-y)}{(y-x)^3 (b-x)^2 (c-x)} \\ &= \frac{k_a w}{k} \frac{(a-x)}{z^3 (b-x)^2 (c-x)} \end{aligned}$$

und durch Einsetzung in:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{dy}{dx} - 1,$$

welche Gleichung aus (28) durch Differentiation entsteht:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{k_a w}{k} \frac{(a-x)}{z^3 (b-x)^2 (c-x)} - 1, \quad (33)$$

eine Beziehung, aus der die Abhängigkeit der Azidität vom Umsatz hervorgeht.

Differenziert man (28) nach der Zeit und setzt für  $dy/dt$  und  $dx/dt$  die Werte von (23) und (24) unter Berücksichtigung von (28) und (29) ein, so bekommt man endlich

$$\frac{dz}{dt} = k_a w \frac{a-x}{z} - k z^2 (b-x)^2 (c-x) \quad (34)$$

als die die Beziehungen zwischen Azidität einerseits, Umsatz und Zeit andererseits regelnde Differentialgleichung.

Die derart erhaltenen Gleichungen sind voneinander nicht unabhängig, sie sollen aber nichtsdestoweniger für sich geprüft werden, um die gemachten Vereinfachungen auf ihre Stichhaltigkeit zu untersuchen.

Die Gleichungen (31) und (32) stellen eine Beziehung zwischen zwei Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$  und  $k$  her. Ist die eine bekannt, so läßt sich die andere aus (31) und (32) berechnen. Es soll die Konstante  $k$  der Dushman'schen Reaktion als bekannt angenommen und die Konstante  $k_a$  der Esterverseifung ermittelt werden.

Für  $k$  soll der Mittelwert aus den in Mineralsäure einerseits, in Essigsäure-Azetallösung andererseits gefundenen Werten<sup>1</sup> angenommen werden. Er beträgt für  $-d[\text{JO}'_3]/dt$  und für Litermole und 25° C.  $k = 3.4 \times 10^{10}$ . Für unsere Zwecke ist er auf Literäquale umzurechnen, wobei man bekommt:

$$k = 3.4 \times 10^{10} \times 6 \times \frac{1}{6} \times \left(\frac{4}{3}\right)^2 = 6 \times 10^{10}.$$

In unseren Gleichungen ist  $z$  variabel. Aus dem bisherigen Ergebnis geht jedoch hervor, daß  $z$  nur wenig veränderlich ist und innerhalb eines Intervalls der Messungsreihen als konstant gesetzt werden kann. Alsdann ergibt die Integration von (32) unter Berücksichtigung von  $c = b$  als Versuchsbedingung:

$$k z^2 = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{(b-x_2)^2} - \frac{1}{(b-x_1)^2} \right\}. \quad (35)$$

In dieser Gleichung ist bis auf  $z$  alles bekannt und daher letzteres berechenbar. Setzt man seinen jeweiligen Wert in

<sup>1</sup> Siehe A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 35 (1914), 1203.

das Integral der Gleichung (31), so berechnet sich aus letzterem das  $k_a$  nach:

$$k_a = \frac{z}{w(t_2 - t_1)} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}. \quad (36)$$

Auf diese Weise sind folgende Tabellen entstanden.

1. Versuch ( $a = 0.05$ ,  $b = 0.2$ ).

$t$	$x$	$kz^2$	$10^6 z$	$10^{-6} k_a$
0	0.00133	—	—	—
10	0.00516	0.051	0.922	0.75
26	0.01085	0.050	0.913	0.78
45	0.01692	0.049	0.904	0.80
70	0.02372	0.047	0.885	0.82
95	0.02927	0.043	0.846	0.80
125	0.03474	0.038	0.796	0.81
175	0.04129	0.031	0.719	0.81
235	0.04609	0.021	0.591	0.79

2\*. Versuch ( $a = 0.05$ ,  $b = 0.1$ ).

$t$	$x$	$kz^2$	$10^6 z$	$10^{-6} k_a$
0	0.00137	—	—	—
10	0.00378	0.26	2.08	1.06
25	0.00719	0.27	2.12	1.08
45	0.01136	0.28	2.16	1.11
75	0.01686	0.29	2.20	1.13
335	0.04169	0.29	2.20	1.17
495	0.04667	0.18	1.73	0.99

3. Versuch ( $a = b = 0.05$ ).

$t$	$x$	$kz^2$	$10^6 z$	$10^{-6} k_a$
0	0.00137	—	—	—
17	0.00385	1.37	4.78	1.5
42	0.00727	1.56	5.10	1.6
102	0.01420	1.94	5.69	1.7
282	0.02755	3.34	7.46	1.9
402	0.03292	6.02	10.02	(2.3)
572	0.03763	9.14	12.34	(2.3)

Wie ersichtlich, ist  $k_a$  genügend konstant. Nur in Versuch 3 weisen die Konstanten der Esterverseifung einen deutlichen Gang auf. Bei der Reaktion dieses Versuches ist aber auch  $z$  gegenüber  $x$  nicht mehr so klein als bei den beiden anderen, die Reaktion also nicht mehr so gut gepuffert. Überdies ist das Meßergebnis dieses Versuches, wie schon bemerkt, nicht sehr genau.

Als Mittel für  $k_a$  aus allen drei Versuchen ergibt sich

$$k_a = 1.2 \times 10^6$$

in bester Übereinstimmung mit den seinerzeit gefundenen Werten.

Somit erscheinen Zeitgesetz und Konstante der alkalischen Verseifung des Dimethyloxalats nach der ersten Stufe hergeleitet aus der Geschwindigkeit der Jodbildung aus Jodid und Jodat in saurer Lösung.

Die Berechnung von  $k_a$  kann exakter mit Hilfe der »effektiven mittleren Konzentration« durchgeführt werden.

Der Begriff der »mittleren Reaktionsgeschwindigkeit« wurde von A. Fuhrmann<sup>1</sup> geschaffen, doch hat erst R. E. De Lury<sup>2</sup> praktische Anwendung von ihm gemacht. Er kann mit Vorteil immer dort benutzt werden, wo eine variable Größe für die Zwecke der Vereinfachung oder Ermöglichung der Berechnung als »annähernd konstant« angenommen zu werden pfligt. Solche Fälle sind in der chemischen Kinetik sehr häufig.

Bei unserer Reaktion liegt die Sache so. Die Azidität  $z$  ist mit der Zeit  $t$  und der Konzentration  $x$  veränderlich, innerhalb des Intervalles  $(t_1, t_2)$  und  $(x_1, x_2)$  aber annähernd konstant. Der aus diesem Intervall unter der Annahme der Konstanz von  $z$  berechnete Wert von  $z$  gilt alsdann für eine bestimmte, zwischen  $t_1$  und  $t_2$  gelegene Zeit und eine bestimmte, zwischen  $x_1$  und  $x_2$  gelegene Konzentration. Diese bestimmte Zeit und Konzentration wird als die effektive mittlere Zeit und die effektive mittlere Konzentration bezeichnet.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem., 4 (1889), 520.

<sup>2</sup> Journ. of physic. Chem., 10 (1906), 423.

Für unsere Reaktion kommen zwei effektive Konzentrationen in Betracht: die der Esterverseifung und die der Jodbildung. Die Esterverseifung erfolgt nach

$$\frac{dx}{dt} = k_e(a-x),$$

wo

$$k_e = \frac{k_a w}{z}.$$

Unter der Annahme der Konstanz von  $z$  in dem Intervall  $(x_1, x_2)$  und  $(t_1, t_2)$  berechnet sich  $k_e$  nach

$$k_e = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}.$$

Es sei nun in Annäherung die effektive mittlere Konzentration  $x_e$  der Esterverseifung definiert durch die »mittlere Geschwindigkeit«:

$$\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = k_e(a - x_e),$$

woraus sich ergibt

$$x_e = a - \frac{x_2 - x_1}{(t_2 - t_1) k_e}. \quad (37)$$

Dieser Wert von  $x$  entspricht dem  $z$ , das sich aus  $k_e$  berechnen würde.

Analog gilt für die Jodausscheidung als Reaktion dritter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k_i(b-x)^3$$

$$k_i = k z^3$$

$$k_i = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{(b - x_2)^2} - \frac{1}{(b - x_1)^2} \right\}$$

$$\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = k_i(b - x_i)^3$$

$$x_i = b - \sqrt[3]{\frac{x_2 - x_1}{(t_2 - t_1) k_i}}. \quad (38)$$

Dieser Wert von  $x$  entspricht dem aus  $k_i$  berechneten  $z$ .

Das  $z$  unserer Tabellen ist aus dem  $k_i$  berechnet, entspricht also der effektiven Konzentration  $x_i$  und mag daher mit  $z_i$  bezeichnet werden. Gesucht ist aber das  $z$ , das der effektiven Konzentration  $x_e$  der Esterverseifung korrespondiert und das mit  $z_e$  bezeichnet werden soll. Wir definieren das  $z_e$  durch die »mittlere Geschwindigkeit« nach

$$\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = k z_i^2 (b - x_i)^3 = k z_e^2 (b - x_e)^3,$$

woraus folgt

$$z_e = z_i \sqrt{\frac{(b - x_i)^3}{(b - x_e)^3}}. \quad (40)$$

Setzen wir dieses  $z_e$  für  $z$  in die Gleichung für  $k_a$ , so erhalten wir

$$k_a = \frac{k_e z_e}{w} \quad (41)$$

mit einer Annäherung an den wahren Wert, die besser sein muß.

Die Berechnung von  $k_a$  nach (41) ist hier für die Versuche 1 und 3 durchgeführt.

### 1. Versuch.

$x$	$x_i$	$x_e$	$10^6 z_i$	$10^6 z_e$	$10^{-6} k_a$
0·00133	—	—	—	—	—
0·00516	0·00415	0·00314	0·922	0·914	0·75
0·01085	0·00770	0·00814	0·913	0·916	0·78
0·01692	0·01320	0·01397	0·904	0·910	0·81
0·02372	0·02046	0·02046	0·885	0·885	0·82
0·02927	0·02716	0·02660	0·846	0·842	0·80
0·03474	0·03136	0·03216	0·796	0·802	0·82
0·04129	0·03830	0·03832	0·719	0·719	0·81
0·04609	0·04383	0·04401	0·591	0·592	0·79

## 3. Versuch.

$x$	$x_i$	$x_e$	$10^6 z_i$	$10^6 z_e$	$10^{-6} k_a$
0·00137	—	—	—	—	—
0·00385	0·00260	0·00270	4·78	4·80	1·5
0·00727	0·00557	0·00566	5·10	5·12	1·6
0·01420	0·01095	0·01082	5·69	5·66	1·7
0·02755	0·02190	0·02150	7·46	7·30	1·9
0·03295	0·03048	0·03037	10·02	9·93	(2·3)
0·03763	0·03553	0·03540	12·34	12·17	(2·3)

Wie ersichtlich, fallen die derart berechneten Konstanten der Esterverseifung mit den nach (36) berechneten so gut wie zusammen, woraus hervorgeht, daß unsere Annahme der intervallweisen Konstanz der Azidität zulässig erscheint und das Endergebnis der Berechnung nicht merklich beeinflußt.

Was die Beziehungen (33) und (34) anbelangt, so regeln sie die Veränderlichkeit der Azidität mit dem Umsatz und mit der Zeit. Eine probeweise Einsetzung numerischer Werte von  $x$  und  $z$  (z. B. die zusammengehörigen Werte von  $x_i$  und  $z_i$  der vorstehenden Tabellen) zeigt, daß sich die Differentialquotienten (33) und (34) als kleine Differenz zweier Zahlen ungenau ermitteln, und zwar sogar dem Vorzeichen nach.

Das war vorauszusehen. Es gehört ja zur allgemeinen Charakteristik einer in einem Puffergemisch verlaufenden Reaktion, daß die gepufferte Konzentration durch den Umsatz und durch die Zeit nur schlecht definiert ist, denn erstere darf durch die letzteren Variablen um so weniger beeinflußt werden, je wirksamer der Puffer ist.

Diese Sachlage läßt vermuten, daß mit den exakten Lösungen der simultanen Differentialgleichungen (23) und (24) für die Zwecke der numerischen Berechnung nicht viel anzufangen sein dürfte.

Für kleine Intervalle der Variablen  $x$  und  $t$  wird man  $dz/dx$  und  $dz/dt$  in erster Annäherung gleich Null setzen können und dann liefern beide Gleichungen (33) und (34)

$$k_a w \frac{a-x}{z} = k z^2 (b-x)^2 (c-x)$$

und

$$z = \sqrt[3]{\frac{k_a w (a-x)}{k (b-x)^2 (c-x)}}, \quad (42)$$

eine Gleichung, die auch aus (31) und (32) hervorgeht.

Die Gleichungen (33) und (34) bieten daher gegenüber (31) und (32) nichts Neues. Wenn (42) dennoch überprüft wird, so geschieht dies, um zu zeigen, daß der Gang der  $z$ -Werte ein derartiger ist, wie er auf Grund der Beziehungen (33) und (34) vorauszusehen ist.

In den folgenden Zusammenstellungen findet sich  $z$  aus dem zugehörigen  $x$  (z. B.  $z_i$  aus  $x_i$ ) für die drei Versuche nach (42) berechnet, wobei für  $k_a$  der Mittelwert des betreffenden Versuches eingesetzt wurde, und mit dem nach (35) berechneten Wert verglichen.

#### Versuch 1.

$10^6 z$ nach (42):	0·933	0·926	0·912	0·880	0·845	0·803	0·717	0·600
$10^6 z$ nach (35):	0·922	0·913	0·904	0·885	0·846	0·796	0·719	0·591

#### Versuch 2.

$10^6 z$ nach (42):	2·04	2·07	2·09	2·12	2·13	1·76
$10^6 z$ nach (35):	2·08	2·12	2·16	2·20	2·20	1·73

#### Versuch 3.

$10^6 z$ nach (42):	4·98	5·20	5·66	7·05	(8·99)	(10·98)
$10^6 z$ nach (35):	4·78	5·10	5·69	7·46	(10·02)	(12·34)

An die Beziehungen (33) und (34) knüpft sich eine wichtige Bemerkung. Bei beliebiger Form der Zeitgesetze der regulierten und der regulierenden Reaktion und bei beliebigen Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer ist die Beziehung  $dz/dx = 0$  und  $dz/dt = 0$  streng nur dann erfüllt, wenn  $z$  durch ein Maximum oder Minimum geht. Dies ist der Fall bei Versuch 2.

Unter gewissen Verhältnissen kann aber  $dz/dx = 0$  und  $dz/dt = 0$  dauernd, d. h. während des ganzen Reaktionsverlaufes, erfüllt sein. Alsdann ist  $z$  konstant.

Die Konstanz der gepufferten Konzentration ist gegeben, wenn die regulierte und die regulierende

Reaktion in bezug auf die ungepufferten und variablen Stoffe gleicher Ordnung sind und wenn außerdem die Konzentrationen der variablen Stoffe im Verhältnis der Äquivalenz zueinander stehen.

Im Falle der Esterverseifung in Jodid-Jodatlösung ist diese Bedingung erfüllt, wenn die Jodidkonzentration sehr groß gewählt wird, so daß  $x$  gegenüber  $b$  zu vernachlässigen ist, und wenn ferner Ester und Jodat in äquivalenten Mengen zur Reaktion gebracht werden. Alsdann ist  $c = a$  und Gleichung (42) geht über in:

$$z = \sqrt[3]{\frac{k_a w}{k b^2}} = \text{konstant},$$

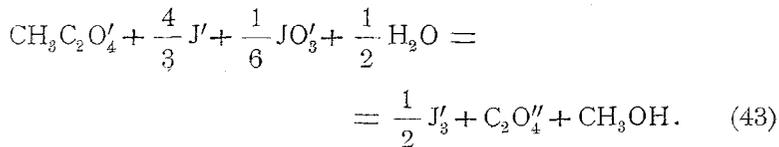
unabhängig von dem Reaktionsfortschritt  $x$  und der Zeit  $t$ .

Während in dem allgemeinen Falle das Schritthalten der beiden miteinander verknüpften Reaktionen gewissermaßen ein erzwungenes ist, erfolgt es in dem besonderen Falle ( $z = \text{konstant}$ ) zwanglos, sowie  $dy/dt$  und  $dx/dt$  der Gleichungen (23) und (24) einmal gleichgeworden sind.

### Die Verseifung des Estersalzes.

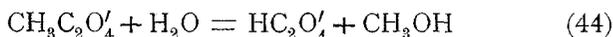
Die der alkalischen Verseifung des Neutralesters nach der zweiten Stufe entsprechende Verseifung des Estersalzes geht in der Jodid-Jodatlösung derart langsam vor sich, daß die Fixierung des Reaktionsgemisches unnötig erscheint. Es genügt vollauf, eine Probe des letzteren mit Wasser zu verdünnen, worauf die Titration des Jods mit 0·1 n.-Thiosulfatlösung vorgenommen werden kann.

Die Reaktionsgleichung des Bruttovorganges lautet:



Im Hinblick auf die geringe Dissoziation der Oxalsäure nach der zweiten Säurestufe könnte man meinen, daß neben

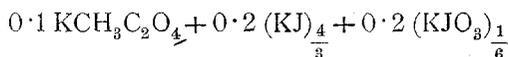
Oxalation  $C_2O_4''$  auch Bioxalation  $HC_2O_4'$  entstände. Es wäre dies gleichbedeutend mit dem Verlauf der Reaktion



als Nebenreaktion neben (43). Die im vorhergehenden Abschnitt gemachten Überlegungen lassen aber erwarten, daß die Verseifung allein nach (43) erfolgt, d. h. daß der Bruchteil des nach (44) verseiften Esters gegenüber dem des nach (43) verseiften verschwindend gering ist. Das Zutreffende dieser Annahme läßt sich diesmal beweisen, weil ja das Verhältnis von Bioxalation zu Oxalation durch die aus der Geschwindigkeit der Jodausscheidung sich berechnende Azidität und die bekannte Affinitätskonstante der Oxalsäure nach der zweiten Säurestufe geregelt sein muß.

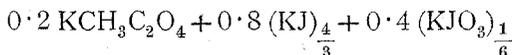
Für die folgenden Versuche gelten dieselben Einheiten wie für die Versuche mit Neutralester.

#### 4. Versuch.



$t$	$T$	$a-x$	$10^5 k'$
0	0.43	0.09957	—
280	1.17	0.09883	1.1
1370	4.00	0.09600	1.2
1690	4.83	0.09517	1.2
2790	7.48	0.09252	1.1
3320	8.80	0.09120	1.2

#### 5. Versuch.



$t$	$T$	$a-x$	$10^5 k'$
0	1.30	0.19870	—
190	3.63	0.19637	2.7
1260	16.00	0.18400	2.6
1780	21.85	0.17815	2.7

Die Berechnung von  $kz^2$  nach (35) ergibt für Versuch 4 die Werte:

$$10^4 kz^2 \dots \dots 3.6 \quad 3.4 \quad 3.4 \quad 3.4 \quad 3.6$$

im Mittel also  $kz^2 = 0.00035$ . Hieraus folgt für die Azidität dieses Versuches, die also im ganzen gemessenen Gebiet als konstant anzunehmen ist:

$$z = \sqrt{\frac{3.5 \times 10^{-4}}{6 \times 10^{10}}} \doteq 7.64 \times 10^{-8}.$$

Mit Hilfe dieses Wertes und des konstanten Koeffizienten erster Ordnung des Versuches 4 berechnet sich für die Konstante der alkalischen Verseifung des Oxalsäuremethylesters nach der zweiten Stufe

$$k_a = 194,$$

in bester Übereinstimmung mit den seinerzeit gefundenen Werten.

Das Verhältnis des Bioxalations zum Oxalation ergibt sich aus der Azidität und der Dissoziationskonstante  $4.9 \times 10^{-5}$  der Oxalsäure nach der zweiten Säurestufe zu

$$[\text{HC}_2\text{O}'_4] = \frac{7.64 \times 10^{-8}}{4.9 \times 10^{-5}} [\text{C}_2\text{O}''_4] = 0.00156 [\text{C}_2\text{O}''_4].$$

Die Konzentration des Bioxalations ist also verschwindend klein gegenüber der des Oxalations oder, was dasselbe besagt, der Umsatz nach Reaktionsgleichung (44) ist gegenüber dem Umsatz nach Reaktionsgleichung (43) zu vernachlässigen.

Die Konstanz von  $z$  ist deshalb gegeben, weil bei dem geringen Bruchteil, zu welchem die sehr langsame Reaktion messend verfolgt wurde, der Umsatz  $x$  gegenüber den Anfangskonzentrationen vernachlässigt werden kann, so daß Formel (42) übergeht in:

$$z = \sqrt[3]{\frac{k_a w a}{k b^2 c}} = \text{konstant.}$$

Noch kleiner ist  $x$  gegenüber  $b$  und  $c$  in Versuch 5. Die Berechnung von  $kz^2$  für diesen Versuch mußte daher auch nach der Methode der konstanten Geschwindigkeit vorgenommen werden. Letztere ist definiert durch

$$R_0 = \frac{x_0}{t} = kz^2 b^2 c,$$

wo

$$x_0 = t k z^2 b^2 c$$

und

$$R_0 = \lim_{x=0} k z^2 (b-x)^2 (c-x) = k z^2 b^2 c.$$

Für die Berechnung von  $x_0$  aus  $x$  dient unter Berücksichtigung, daß  $b = 2c$ , die Reihenentwicklung<sup>1</sup>

$$x_0 = x + \frac{x^2}{c} + \frac{11}{12} \frac{x^3}{c^2} + \frac{13}{16} \frac{x^4}{c^3} + \dots$$

$$\dots + \frac{2^{n+1} - (n+2)}{2^{n-1} n} \frac{x^n}{c^{n-1}} + \dots$$

Hiernach berechnet sich:

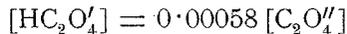
für $x$ .....	0·00130	0·00363	0·01600	0·02185
$x_0$ .....	0·00130	0·00366	0·01666	0·02311
$10^5 k z^2$ .....	—	4·85	4·76	4·79

also im Mittel:

$$k z^2 = 4 \cdot 8 \times 10^{-5}$$

$$z = 2 \cdot 83 \times 10^{-8}$$

Auch für diese Azidität ist das Bioxalation



verschwindend klein gegenüber dem Oxalation.

Aus der Azidität  $z$  berechnet sich für die Konstante der Esterverseifung

$$k_a = 176$$

in Übereinstimmung mit dem früheren Werte.

Somit erscheint auch die Konstante der alkalischen Verseifung des Dimethyloxalats nach der zweiten Stufe aus der Geschwindigkeit der Reaktion Jodid + Jodat  $\rightarrow$  Jod hergeleitet.

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und S. R. Weberitsch, Monatsh. f. Chem., 36 (1915), 211.

### Zusammenfassung.

Die in der chemischen Dynamik mit so gutem Erfolge benutzten Puffergemische lassen sich in zwei Gruppen teilen. Bei der einen sind die durch das Puffergemisch geregelten Konzentrationen durch Gleichgewichte, bei der anderen durch Reaktionsgeschwindigkeiten definiert. Die ersten werden als statische, die zweiten als kinetische Puffer bezeichnet.

Die Wirkungsweise eines kinetischen Puffers wurde dargestellt.

Die unter Bildung von Jod und unter Verbrauch von Wasserstoffion verlaufende Einwirkung von Jodid auf Jodat kann als kinetischer Puffer für Wasserstoffion Anwendung finden.

Es wurde die alkalische Verseifung des Oxalsäuremethylesters in einer Jodid-Jodatlösung gemessen und aus der Geschwindigkeit der Jodbildung die Geschwindigkeit der Esterverseifung nach den beiden Verseifungsstufen in Übereinstimmung mit den bekannten Werten ermittelt.

---