

Über die Verseifung von Dimethyl- und Diäthylsulfat durch Natriummethylat, beziehungsweise -äthylat¹

Von

J. Pollak und A. Baar

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1917)

In der Literatur finden sich Angaben² vor, die darauf hinweisen, daß Dimethylsulfat mit Wasser wesentlich rascher reagiert wie Diäthylsulfat. Kremann³ hat ferner die Zersetzung von Dimethyl-, respektive Diäthylsulfat durch Wasser allein sowie bei Gegenwart von Wasserstoff-, beziehungsweise Hydroxylionen auch quantitativ studiert. Er fand, daß die Konstanten bei der Zersetzung des Dimethylsulfats durch Wasser, beziehungsweise bei Gegenwart von Wasserstoffionen größer sind als bei derjenigen des Diäthylsulfats. Die Zersetzung bei Gegenwart von Hydroxylionen, die ihm mit Rücksicht auf die Richtung seiner Versuche anscheinend ferner lag, studierte er bloß beim Diäthylsulfat.

Im Anschlusse an die Verarbeitung der Äthylierungsprodukte des Phloroglucins untersuchte nun im hiesigen

¹ Vorliegende Versuche waren bereits im Juli 1913 abgeschlossen. Ihre Veröffentlichung hat sich aus rein äußeren Gründen verzögert und erfolgt derzeit, da im hiesigen Laboratorium inzwischen interessante, mit diesen Versuchen wenn auch nur in entfernterem Zusammenhange stehende Beobachtungen gemacht wurden.

² Claesson, J. f. pr. Ch., 19, 259 (1879).

³ M. f. Ch., 28, 13 (1907).

Institut Engländer¹ die Einwirkung von Hydroxylionen (Kaliumhydroxyd) auf Dimethylsulfat und Diäthylsulfat und beobachtete hierbei, daß die Verseifung des Dimethylsulfats wesentlich rascher verläuft als die des Diäthylsulfats. Bei Anwendung von 0·5 N Kalilauge bei 25° C. waren die Konstanten bei Berechnung der Versuchsreihen auf Grund der Formel für monomolekulare Reaktionen beim Dimethylsulfat etwa 45mal so groß wie beim Diäthylsulfat. Das Verhältnis der Konstanten bei der Einwirkung von Wasser hatte Kremann² hingegen seinerzeit bloß wie 5 : 1 gefunden. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Alkylsulfate bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd ist also von ganz anderer Größenordnung als wie bei derjenigen von Wasser. Dies erscheint zunächst auffällig, da der Reaktionsverlauf bei Methyl- und Äthylderivaten im allgemeinen¹ keine so stark abweichende Geschwindigkeit aufweist. Da es sich um Reaktionen im heterogenen System handelt, könnte man a priori daran denken, daß die weitaus größere Geschwindigkeit der Reaktion des Dimethylsulfats durch einen wesentlichen Unterschied in der Löslichkeit des Dimethyl-, respektive des Diäthylsulfats erklärt werden könne. Es wäre nämlich denkbar, daß bei der Reaktion mit Wasser der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Sulfate nicht in Betracht kommt, wohl aber bei der mit Alkali. Mit Wasser könnte nämlich die Verseifungsgeschwindigkeit kleiner sein als die Auflösungsgeschwindigkeit, so daß stets genügende Mengen Substanz in Lösung vorhanden wären und tatsächlich als Reaktionsgeschwindigkeit die Verseifungsgeschwindigkeit bestimmt würde. Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Alkali hingegen könnte bei beiden Dialkylsulfaten eine viel größere sein, so daß beim schwerer löslichen Diäthylsulfat stets eine geringere Substanzmenge in der Lösung vorhanden wäre, als jeweilig das Alkali zu verseifen vermag und folglich als Reaktionsgeschwindigkeit die Auflösungsgeschwindigkeit bestimmt würde.³ Beim Dimethylsulfat hingegen, falls es ausreichend

¹ Unveröffentlichte Beobachtung.

² L. c.

³ Siehe Kremann, M. f. Ch., 26, 316 (1905).

löslich ist, würde nach dieser Annahme auch bei der Umsetzung mit Alkali die Verseifungsgeschwindigkeit tatsächlich als Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Andererseits kann es sich aber hier auch um eine spezielle Eigentümlichkeit der Reaktion mit Hydroxylionen handeln, da es doch ganz gut denkbar ist, daß bei dieser Reaktion das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei der Einwirkung auf die beiden Sulfate ein wesentlich abweichendes ist von demjenigen bei der Einwirkung von Wasser. Um zu prüfen, ob und inwieweit die erste Hypothese — Abhängigkeit der zutage tretenden Reaktionsgeschwindigkeit von der verschiedenen Löslichkeit der beiden Sulfate — zutrifft, sollte zunächst die Umsetzung der beiden Dialkylsulfate in homogenem System unter verschiedenen Verhältnissen geprüft werden. Ein derartiger Fall wurde bereits von Kremann studiert. Derselbe hatte die Umsetzung der beiden Dialkylsulfate mit Methylalkohol und mit Äthylalkohol¹ bei höheren Temperaturen (z. B. 55°) untersucht und gefunden, daß ähnlich wie bei der Einwirkung von Wasser im heterogenen System die Reaktionen bei Dimethylsulfat etwa drei- bis viermal so rasch verlaufen wie beim Diäthylsulfat. Es hat sich nun zunächst darum gehandelt, festzustellen, ob bei der Einwirkung einer zirka 0·05 N äthylalkoholischen Natriumäthylatlösung auf die beiden Dialkylsulfate das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten analog ist wie bei der Einwirkung von Wasser in heterogenem, beziehungsweise von Alkohol in homogenem System oder ob es sich so verhält wie bei der Einwirkung von Alkali im heterogenen System. Im ersteren Falle könnte man bis zu einem gewissen Grade schließen, daß die wesentlich verschiedene Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Reaktion des Dimethylsulfats, respektive des Diäthylsulfats mit Alkali im heterogenen System im Zusammenhange steht mit der abweichenden Löslichkeit der beiden Alkylsulfate in Wasser. Die Untersuchung zeigte jedoch, daß auch mit Natriumäthylat Dimethylsulfat bei 25° zirka 35mal so rasch reagiert wie das Diäthylsulfat.

¹ M. f. Ch., 27, 1265 (1906).

Nachdem Kremann mit Äthylalkohol seinerzeit bei höheren Temperaturen gearbeitet hatte, wurde zur Vorsicht die Einwirkung desselben auf beide Dialkylsulfate auch bei 25° studiert. Es konnte hierbei festgestellt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten bei dieser Reaktion im Verhältnisse wie 1 : 4·6 stehen. Der absolute Wert der Konstanten war andererseits so klein, daß die Reaktion mit Äthylalkohol gegenüber der mit Natriumäthylat zweifellos vernachlässigt werden kann. Die Voraussetzung für die Versuche mit Natriumäthylat war, daß das entstehende äthyl-, beziehungsweise methylschwefelsaure Natrium unter den obwaltenden Bedingungen innerhalb der Beobachtungszeit nicht weiter verseift wird, wovon wir uns nach Ablauf der Reaktionsdauer durch Prüfen der angesäuerten Lösungen der Alkylsulfate mit Bariumchlorid überzeugen konnten. Für das äthylschwefelsaure Natrium lagen übrigens bereits ähnliche Beobachtungen vor. Kremann¹ hatte nämlich beobachtet, daß äthylschwefelsaures Natrium sich mit Ätznatron bei 66° zu schwefelsaurem Natrium nur mit unmeßbar langsamer Geschwindigkeit umsetzt. Abweichend von dieser Angabe konnte allerdings Linhart² feststellen, daß äthylschwefelsaures Natrium sich bei 60° innerhalb acht Tagen zu 16 % in schwefelsaures Natrium umwandelt. Aber auch nach dieser Beobachtung verläuft die weitere Reaktion des äthylschwefelsauren Natriums mit Ätznatron so langsam, daß sie bei 25° innerhalb unserer Beobachtungsdauer vernachlässigt werden kann.

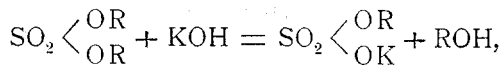
Es wurde weiterhin die Einwirkung von Äthylalkohol sowie diejenige einer zirka 0·05 N äthylalkoholischen Natriumäthylatlösung auf die beiden Dialkylsulfate bei 0° untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung der Dialkylsulfate mit Äthylalkohol war gegenüber derjenigen mit Alkoholat auch bei dieser Temperatur so klein, daß die Reaktion mit Alkohol vollkommen in den Hintergrund tritt. Es zeigte sich ferner, daß auch bei 0° das Dimethylsulfat viel rascher reagiert als das Diäthylsulfat, und zwar war das Verhältnis der Reaktions-

¹ M. f. Ch., 31, 171 (1910).

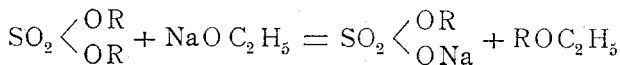
² Amer. Journ. Science, Silliman (4), 35, 283 (1913).

geschwindigkeiten bei der Einwirkung von Natriumäthylat so wie 58 : 1, während es bei der Einwirkung von Äthylalkohol auf die beiden Sulfate wie 5·7 : 1 sich verhielt.

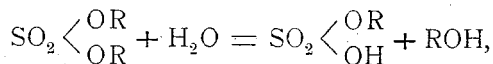
Bereits diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß die große Verschiedenheit in der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Alkali auf die beiden Sulfate im heterogenen System nicht auf die verschiedene Löslichkeit zurückgeführt werden kann, da doch ähnliche Unterschiede auch bei der Reaktion im homogenen System beobachtet wurden. Der große Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit findet vielmehr seine Erklärung anscheinend im Charakter der Reaktion. Bei der Einwirkung von Ätzkali im heterogenen sowie bei derjenigen von Natriumäthylat im homogenen System erfolgt der Austausch je eines Alkylrestes gegen Alkalimetall unter Bildung von Alkohol, beziehungsweise Äther:



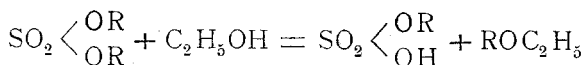
beziehungsweise



Bei der Reaktion mit Wasser im heterogenen, beziehungsweise bei derjenigen mit Alkohol im homogenen System wird je ein Alkylrest gegen Wasserstoff ausgetauscht, wobei gleichzeitig ebenfalls Alkohol, beziehungsweise Äther entsteht:



beziehungsweise



Bei ersterem Reaktionstypus — Austausch des Alkyls gegen Alkalimetall — ist nun offenbar die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher der Methylrest austritt, sowohl im heterogenen als auch im homogenen System von anderer Größenordnung als diejenige beim Ersatz des Äthylrestes, mag hierbei Alkohol oder Äther als Nebenprodukt entstehen.

Die zweite Reaktionsgattung hingegen — Ersatz des Alkyls durch Wasserstoff — erfolgt beim Dimethylsulfat zwar auch rascher als beim Diäthylsulfat, der Koeffizient der Reaktionsgeschwindigkeiten ist aber ein wesentlich kleinerer als wie bei dem ersteren Reaktionsschema.

Daß andererseits die Löslichkeit der beiden Alkylsulfate in Wasser eine verschiedene ist, was auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit Ätzalkali im heterogenen System einen Einfluß ausüben kann, wird durch das Verhalten der beiden Dialkylsulfate gegenüber wässrigen Alkoholen sehr wahrscheinlich gemacht. Es wurde nämlich die Umsetzung der beiden Alkylsulfate mit Äthylalkohol von steigendem Wassergehalte untersucht. Hierbei ergaben sich Konstanten, deren Größe mit der Verdünnung des Alkohols stetig zunahm. Ferner zeigte es sich, daß das Diäthylsulfat bereits in 20prozentigem Alkohol nicht genügend löslich ist, während das Dimethylsulfat noch in 11·5prozentigem Alkohol gut stimmende Konstanten lieferte und selbst in 9prozentigem Alkohol für die vorliegenden Versuche noch genügend löslich war,

Im Anschlusse an die beiden Versuchsreihen mit Natriumäthylat wurden beide Dialkylsulfate auch mit Methylalkohol, beziehungsweise mit einer zirka 0·05 N methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat in Reaktion gebracht. Die Untersuchung der Einwirkung von Methylalkohol auf die beiden Dialkylsulfate zeigte in Übereinstimmung mit den von Kremann bei 55° gemachten Beobachtungen,¹ daß sowohl Diäthylsulfat als auch Dimethylsulfat mit Methylalkohol rascher reagieren als wie mit Äthylalkohol und daß andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit auch hier bei der Umsetzung des Dimethylsulfats die größere ist. A priori wurde nun erwartet, daß beide Dialkylsulfate entsprechend ihrer größeren Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Methylalkohol als bei derjenigen von Äthylalkohol sich auch mit Natriummethylatlösung rascher umsetzen werden als wie mit der gleichnormalen Natriumäthylatlösung. Dementsprechend wurden die Versuche mit Natriummethylat sofort bei 0° angesetzt. Die

¹ L. c.

Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Dimethylsulfat und Natriummethylat war nun auch in diesem Falle von anderer Größenordnung als wie diejenige bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Diäthylsulfat. Unerwartet war jedoch, daß beide Alkylsulfate mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung ganz wesentlich langsamer reagieren als mit Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung. Bei Durchsicht der Literatur zeigte sich alsbald, daß bereits früher in ähnlichen Fällen einige Forscher einen rascheren Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Natriumäthylat als wie bei derjenigen von Natriummethylat beobachtet hatten. So fanden dies Lobry de Bruyn und Steger¹ bei der Reaktion der beiden Alkoholate mit Jodmethyl und Jodäthyl, respektive Steger² bei derjenigen mit Ortho- und Paradinitrobenzol. Ferner beobachtete Kremann,³ daß Ätznatron in höheren Alkoholen die Ester der Essigsäure rascher verseift als in niedrigeren. Lobry de Bruyn und Steger, respektive Steger suchten für ihre Beobachtungen keine endgültige theoretische Erklärung. Steger beschränkte sich vielmehr darauf zu bemerken, daß die beschleunigende Wirkung des Methylalkohols mehr als ausgeglichen ist durch die Tatsache, daß das Natrium an Methoxyl stärker gebunden ist als wie an das Äthoxyl. Kremann hingegen glaubt die Beobachtung, daß die Verseifung mit Ätznatron in äthylalkoholischer Lösung rascher vor sich geht als wie in methylalkoholischer, durch seine Versuchsergebnisse aufklären zu können. Wasserzusatz verursacht nämlich in den von ihm studierten Fällen in äthylalkoholischer Lösung eine erhebliche Beschleunigung, in methylalkoholischer hingegen ist er von relativ geringerem Einflusse. Die größere Verseifungsgeschwindigkeit durch Ätznatron in Äthylalkohol führt Kremann demnach auf die Anwesenheit der unvermeidlichen Spuren von Wasser zurück. Den stärker beschleunigenden Einfluß des Wassers bei höheren Alkoholen versucht er weiterhin dadurch zu erklären, daß unter sonst gleichen Umständen der schwächeren elektronegativen Natur

¹ Trav. Chem., 18, 321 (1899).

² Trav. Chem., 18, 20 (1899).

³ M. f. Ch., 26, 279 (1905).

des höheren Alkoholations entsprechend, die Konzentration desselben gegenüber derjenigen des Hydroxylions stärker zurücktritt, daß also, je höher der Alkohol ist, einen um so größeren Anteil an der Verseifung das rascher reagierende Hydroxylion übernimmt.

Es muß nun zunächst betont werden, daß im vorliegenden Falle von Haus aus nicht Ätznatron in Alkohol gelöst, sondern eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol zur Verwendung kam und daß trotzdem der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten gegenüber den beiden Alkoholen wesentlich größer war als wie derjenige, den Kremann selbst bei Anwendung von alkoholischer Lösung von Ätznatron beobachtet hatte. Bereits dieser Umstand läßt für die Verseifung der Dialkylsulfate Kremann's Erklärung wenig wahrscheinlich erscheinen. Jedenfalls muß betont werden, daß Kremann's Erklärung, falls sie auch in den von ihm beobachteten Fällen zutreffen sollte, bei Verseifungen von Estern durch Alkoholate keinesfalls allgemeine Anwendung finden kann. Dies zeigen die von Lobry de Bruyn und Steger¹ untersuchten Fälle.

Diese Forscher beobachteten, daß sowohl beim Jodmethyl als wie beim Jodäthyl die Umsetzung mit Natriumäthylat durch Wasserzusatz verlangsamt, diejenige von Natriummethylat hingegen durch die ersten Anteile Wasser beschleunigt wird. Die Reaktion mit Natriumäthylat verläuft trotzdem beim Jodmethyl zirka sechsmal und beim Jodäthyl zirka dreimal rascher als die mit Natriummethylat. In diesen Fällen kann also die größere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung des Äthylats wohl nicht auf spurenweise Anwesenheit von Wasser zurückgeführt werden. Lobry de Bruyn und Steger betonen übrigens auch, daß bei der Umsetzung in anderen Medien als wie Wasser neben dem elektrolytischen Dissoziationsgrade gleichzeitig andere unbekanntete Umstände eine Rolle spielen.

Eine Erklärung für die größeren Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Verseifung der Dialkylsulfate durch Natriumäthylat gegenüber derjenigen durch Natriummethylat könnten

¹ L. c.

vielleicht die Beobachtungen von Wegscheider und Amann¹ bei der Verseifung der Äthylester der Phtalsäure durch Alkalien ermöglichen. Dieselben fanden, daß die Reaktion sich zwischen undissoziiertem phtalestersauren Natrium und undissoziiertem weingeistigen Natron abspielt. Falls nun auch bei den Dialkylsulfaten die Verseifung durch den undissoziierten Anteil der Alkylate eine wesentliche Rolle spielt, ist es verständlich, daß die Reaktion mit Äthylat rascher vor sich geht als mit Methylat, da der undissoziierte Anteil beim Natriumaethylat voraussichtlich größer ist.

Versuche.

Bezüglich der Versuchsanordnung möge folgendes bemerkt werden:

Bei den Reaktionen mit Alkoholen wurden zirka 0.5 cm^3 des frisch destillierten, auf die Versuchstemperatur gebrachten Dialkylsulfats mit genau kalibrierten Pipetten abgemessen und in kleinen Kölbchen mit 40 cm^3 des betreffenden, auch bereits vorher auf die Versuchstemperatur gebrachten Alkohols übergossen. Die gut verschlossenen Kölbchen kamen in den Thermostaten, beziehungsweise in ein mit Eis gefülltes und gut isoliertes Gefäß. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde die Menge der gebildeten Alkylschwefelsäure mit Hilfe einer genau gestellten, zirka $\frac{1}{10}$ N Alkalilösung titriert (x -Wert der Tabelle). Der a -Wert wurde jeweilig auf Grund des Fassungsvermögens der Pipette berechnet. Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte auf Grund der Formel für monomolekulare Reaktionen. Bei den Versuchen mit Alkoholaten wurden zirka 0.25 cm^3 der Dialkylsulfate in genau kalibrierten Pipetten abgemessen und in einem Kolben mit 250 cm^3 der zirka 0.05 N bereits früher auf die Versuchstemperatur gebrachten Natriumalkoholatlösung übergossen. Die verschlossenen Kolben kamen ebenfalls in den Thermostaten, beziehungsweise in das eisgefüllte Gefäß. Gleichzeitig wurden in einer blinden Probe 250 cm^3 des betreffenden Alkoholates mit einer genau gestellten zirka normalen Salzsäure (unter Anwendung von zirka

¹ M. f. Ch., 36, 549 (1915).

$\frac{1}{10}$ N Lösungen zum Zurücktitrieren) titriert. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde in jedem einzelnen Falle der Kolbeninhalt mit einer genau abgemessenen, auf die Versuchstemperatur gebrachten Menge der Salzsäure, die auf Grund der blinden Probe zur Neutralisation des gesamten Alkoholats ausreichend war, versetzt und mit zirka $\frac{1}{10}$ N Lauge auf Neutralität titriert. Die bei der blinden Probe verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Normalsäure abzüglich der jeweilig noch verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Normalsäure ergab mit 10 multipliziert die Menge der entstandenen Alkylschwefelsäure in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ N Lösung ausgedrückt (x -Wert der Tabelle). Der a -Wert konnte hier ebenfalls aus dem Inhalte der Pipette berechnet werden. Die Ermittlung der Konstanten erfolgte auch in diesem Falle mit Rücksicht auf den großen Überschuß an Alkoholaten unter Zugrundelegung der Formel für monomolekulare Reaktionen. Zur Vorsicht wurde eine Reaktionsreihe auch bimolekular berechnet, wobei sich jedoch keine bessere Übereinstimmung ergab.

Die in den nachfolgenden Tabellen enthaltenen Konstanten sind alle nach der Formel

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

berechnet. Der absolute Wert der Konstanten ergibt sich also durch Multiplikation dieser Zahlen mit 2·3026.

Diäthylsulfat und absoluter Äthylalkohol bei 25°.

$$a = 37.42$$

t (Minuten)	x	$a-x$	K
1739	7.94	29.48	0.000060
2821	11.80	25.62	0.000058
3131	12.91	24.51	0.000059
3908	15.49	21.93	0.000059
4111	16.00	21.42	0.000059
4220	16.40	21.02	0.000059
4647	17.53	19.89	0.000059
5479	19.59	17.83	0.000059
5601	20.00	17.42	0.000059
5906	20.74	16.68	0.000059
7153	23.34	14.08	0.000059
8139	25.28	12.14	0.000060
			Mittel 0.000059

Dimethylsulfat und absoluter Äthylalkohol bei 25°.

Versuchsreihe	a
I	52.75
II	54.15
III	51.42

Versuchsreihe	t (Minuten)	x	$a-x$	K
I	26	0.92	51.83	0.00029
I	40	1.38	51.37	0.00029
I	172	5.18	47.57	0.00026
I	985	23.66	29.09	0.00026
II	1040	26.00	28.15	0.00027
II	1277	29.88	24.27	0.00027
III	1345	28.61	22.81	0.00026
III	1426	29.74	21.68	0.00026
I	1487	31.50	21.25	0.00026
II	1508	32.86	21.29	0.00027
I	2402	40.00	12.75	0.00026
III	2413	39.03	12.39	0.00026
III	2855	42.11	9.31	0.00026
III	3851	46.20	5.22	0.00026
II	6787	53.33	0.82	0.00027
				Mittel 0.00027

Diäthylsulfat und absoluter Methylalkohol bei 25°.

$$a = 40.49$$

t (Minuten)	x	$a-x$	K
362	3.56	36.93	0.00011
944	8.69	31.80	0.00011
1051	9.36	31.13	0.00011
1120	9.85	30.64	0.00011
1224	10.65	29.84	0.00011
1374	11.87	28.62	0.00011
1397	11.91	28.58	0.00011
1740	14.40	26.09	0.00011
2400	18.50	21.99	0.00011
2805	20.43	20.06	0.00011
2839	20.25	20.24	0.00011
3960	25.81	14.68	0.00011
6778	33.22	7.27	0.00011
11197	38.39	2.10	0.00011
13043	38.95	1.54	0.00011
14591	39.50	0.99	0.00011
19583	40.28	0.21	0.00012
19992	40.20	0.29	0.00011
			Mittel 0.00011

Dimethylsulfat und absoluter Methylalkohol bei 25°.

Versuchsreihe	a
I	51·27
II	55·64

Versuchsreihe	t (Minuten)	x	$a-x$	K
I	134	6·80	44·47	0·00046
I	253	11·88	39·39	0·00045
I	284	13·48	37·79	0·00047
I	294	13·76	37·51	0·00046
I	301	13·72	37·55	0·00045
I	411	17·65	33·62	0·00045
I	501	20·42	30·85	0·00044
I	507	20·55	30·72	0·00044
I	518	20·30	30·97	0·00042
II	801	29·83	25·81	0·00042
II	914	34·00	21·64	0·00045
I	956	32·20	19·07	0·00045
II	998	34·86	20·78	0·00043
I	1007	32·50	18·77	0·00043
I	1026	33·55	17·72	0·00045
I	1066	33·77	17·50	0·00044
I	1072	33·48	17·79	0·00043
I	1102	34·36	16·91	0·00044
I	1195	35·54	15·73	0·00043
I	1297	38·19	13·08	0·00046
I	1337	37·80	13·47	0·00043
I	1341	38·27	13·00	0·00044
I	1356	38·74	12·53	0·00045
I	1379	39·04	12·23	0·00045
I	1429	39·05	12·22	0·00044
I	1579	41·60	9·67	0·00046
I	1596	41·40	9·87	0·00045
I	1625	41·65	9·62	0·00045
I	1934	43·42	7·85	0·00042
I	2544	47·00	4·27	0·00042
I	2610	47·98	3·29	0·00046
I	5400	51·07	0·20	0·00045
Mittel				0·00044

Diäthylsulfat und Natriumäthylat bei 25°.

Versuchsreihe	Verbrauch von n HCl für 250 cm^3 = Bl. Pr.	Normalität der Natriumäthylatlösung
I	13·364	0·0535
II	13·35	0·0534
III	13·23	0·0529

$$a = 19·02$$

Ver- suchs- reihe	t (Min.)	Kubikzenti- meter noch verbraucher Säure = S	$x =$ 10 (Bl. Pr.—S)	$a - x$	K
II	23	12·969	3·81	15·21	0·0042
III	43	12·529	7·01	12·01	0·0046
III	45	12·494	7·36	11·66	0·0047
II	49	12·528	8·22	10·80	0·0050
III	56	12·422	8·08	10·94	0·0043
III	75	12·168	10·62	8·40	0·0047
II	83	12·147	12·03	6·99	0·0052
III	88	12·057	11·73	7·29	0·0047
III	92	12·079	11·51	7·51	0·0044
II	121	11·997	13·53	5·49	0·0045
III	135	11·907	13·23	5·79	0·0038
I ¹	156	10·639	27·25	9·20	0·0038
					Mittel 0·0045

¹ Bei diesem Versuche wurde eine andere (zirka 0·5 cm^3) Pipette verwendet, für welche sich $a = 36·45$ berechnet.

Dimethylsulfat und Natriumäthylat bei 25°.

Verbrauch von n HCl für 250 cm^3 der Äthylatlösung = 13·51 cm^3 (Bl. Pr.).
Natriumäthylatlösung = 0·054 N.

$$a = 26·13$$

t (Minuten)	Kubikzenti- meter noch verbraucher Säure = S	$x =$ 10 (Bl. Pr.—S)	$a - x$	K
2·166	12·066	14·44	11·69	0·16
3·033	11·896	16·14	9·99	0·14
4·27	11·423	20·87	5·26	0·16
4·6	11·250	22·60	3·53	0·19
				Mittel 0·16

Diäthylsulfat und zirka 75 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·849 bei 26° C.

Versuchsreihe	<i>a</i>
I	40·49
II	43·19

Versuchsreihe	<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>K</i>
I	913	16·32	24·17	0·00024
II	979	18·20	24·99	0·00024
II	1397	23·23	19·96	0·00024
I	1419	22·00	18·49	0·00024
II	1589	25·86	17·33	0·00025
I	1856	25·81	14·68	0·00024
I	2804	30·17	10·32	0·00021
				Mittel 0·00024

Dimethylsulfat und zirka 75 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·849 bei 26° C.

$$a = 55·64$$

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>K</i>
142	15·01	40·63	0·00096
278	25·60	30·04	0·00096
361	30·52	25·12	0·00096
466	35·22	20·42	0·00093
517	37·84	17·80	0·00096
1228	52·18	3·46	0·00098
			Mittel 0·00096

Diäthylsulfat und zirka 45 % Äthylalkohol bei 45°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·918 bei 28·5° C.

$$a = 40·49$$

t (Minuten)	x	$a-x$	K
251	11·19	29·30	0·00056
470	18·39	22·10	0·00056
1029	29·41	11·08	0·00055
1107	30·71	9·78	0·00056
			Mittel 0·00056

Dimethylsulfat und zirka 45 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·918 bei 28·5° C.

$$a = 55·64$$

t (Minuten)	x	$a-x$	K
118	22·20	33·44	0·0019
185	29·80	25·84	0·0018
288	39·45	16·19	0·0019
419	45·45	10·19	0·0018
			Mittel 0·0018

Diäthylsulfat und zirka 27·5 % Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·956 bei 23° C.

Versuchsreihe a

I	40·49
II	43·19

Versuchsreihe	t (Minuten)	x	$a-x$	K
I	46	4·68	35·81	0·0012
I	72	7·12	33·37	0·0012
I	122	10·57	29·92	0·0011
I	177	14·58	25·91	0·0011
II	448	29·45	13·74	0·0011
II	500	30·93	12·26	0·0011
II	857	37·85	5·34	0·0011
				Mittel 0·0011

Dimethylsulfat und zirka 27·5 $\frac{0}{0}$ Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·956 bei 23° C.

$$a = 55\cdot64$$

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>K</i>
30	10·99	44·65	0·0032
33	11·31	44·33	0·0030
57	18·00	37·64	0·0030
118	31·00	24·64	0·0030
132	32·59	23·05	0·0029
			Mittel 0·0030

Dimethylsulfat und zirka 16 $\frac{0}{0}$ Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·973 bei 22·5°.

$$a = 59\cdot35$$

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>K</i>
29	13·71	45·64	0·0039
56	23·22	36·13	0·0038
109	37·14	22·21	0·0039
168	46·16	13·19	0·0039
195	48·66	10·69	0·0038
			Mittel 0·0039

Dimethylsulfat und zirka 11·5 $\frac{0}{0}$ Äthylalkohol bei 25°.

Spezifisches Gewicht des Alkohols 0·978 bei 26°.

$$a = 59\cdot35$$

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>K</i>
29	14·89	44·46	0·0043
30	14·96	44·39	0·0042
48	20·84	38·51	0·0039
99	35·37	23·98	0·0040
152	45·06	14·29	0·0041
187	48·66	10·69	0·0040
			Mittel 0·0041

Diäthylsulfat und absoluter Äthylalkohol bei 0°.

$$a = 43 \cdot 19$$

t (Minuten)	x	$a-x$	K
2484	0·60	42·59	0·0000024
3953	0·87	42·32	0·0000022
5891	1·22	41·97	0·0000021
9970	1·81	41·38	0·0000019
18356	3·67	39·52	0·0000021
			Mittel 0·0000021

Dimethylsulfat und absoluter Äthylalkohol bei 0°.

$$a = 59 \cdot 35$$

t (Minuten)	x	$a-x$	K
1125	2·05	57·30	0·000014
1141	2·20	57·15	0·000014
2570	3·89	55·46	0·000011
3954	5·84	53·51	0·000011
5912	8·55	50·80	0·000011
11527	15·70	43·65	0·000012
12916	16·94	42·41	0·000011
15695	19·85	39·50	0·000011
18381	21·57	37·78	0·000011
			Mittel 0·000012

Diäthylsulfat und absoluter Methylalkohol bei 0°.

$$a = 43 \cdot 19$$

t (Minuten)	x	$a-x$	K
1719	1·26	41·93	0·0000075
3160	2·37	40·82	0·0000078
4545	2·88	40·31	0·0000066
			Mittel 0·0000073

Dimethylsulfat und absoluter Methylalkohol bei 0°.

$$a = 59.35$$

<i>t</i> (Minuten)	<i>x</i>	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>K</i>
1706	5.05	54.30	0.000023
3134	8.86	50.49	0.000022
4538	14.25	45.10	0.000026
7129	20.41	38.94	0.000026
			Mittel 0.000024

Diäthylsulfat und Natriumäthylat bei 0° C.

Versuchsreihe	Verbrauch von <i>n</i> HCl für 250 <i>cm</i> ³ = Bl. Pr.	Normalität der Natrium- äthylatlösung
I	13.554	0.0542
II	13.265	0.0531

$$a = 19.02$$

Ver- suchs- reihe	<i>t</i> (Min.)	Kubikzenti- meter noch verbraucher Säure = S	<i>x</i> = 10 (Bl. Pr. — S)	<i>a</i> - <i>x</i>	<i>K</i>
I	307	13.318	2.36	16.66	0.00019
II	468	12.979	2.86	16.16	0.00015
II	894	12.726	5.39	13.63	0.00016
II	1008	12.681	5.84	13.18	0.00016
II	1133	12.576	6.89	12.13	0.00017
I	1385	12.679	8.75	10.27	0.00019
I	1810	12.544	10.10	8.92	0.00018
					Mittel 0.00017

Dimethylsulfat und Natriumäthylat bei 0°.

Versuchsreihe	Verbrauch von n HCl für $250\text{ cm}^3 = \text{Bl. Pr.}$	Normalität der Natrium- äthylatlösung
I	13·554	0·0542
II	13·265	0·0531

$$a = 26·13$$

Ver- suchs- reihe	t (Min.)	Kubikzenti- meter noch verbraucher Säure = S	$x =$ 10 (Bl. Pr.—S)	$a-x$	K
II	29	11·91	13·55	12·58	0·0109
II	47	11·554	17·11	9·02	0·0098
II	48	11·567	16·98	9·15	0·0095
I	61	11·485	20·69	5·44	0·0112
II	85	11·006	22·59	3·54	0·0102
II	92	11·095	21·70	4·43	0·0084
II	120	10·883	23·82	2·31	0·0088
I	144	11·052	25·02	1·11	0·0095
I	170	10·983	25·71	0·42	0·0105
					Mittel 0·0099

Diäthylsulfat und Natriummethylat bei 0°.

Verbrauch von n HCl für 250 cm^3 der Natriummethylatlösung = $13·309\text{ cm}^3$
(Bl. Pr.).

Natriummethylatlösung 0·0532 N.

$$a = 19·02$$

t (Minuten)	Kubikzenti- meter noch verbraucher Säure = S	$x =$ 10 (Bl. Pr.—S)	$a-x$	K
393	13·157	1·52	17·50	0·000092
1118	12·963	3·46	15·56	0·000078
1801	12·879	4·30	14·72	0·000062
2385	12·688	6·21	12·81	0·000072
2832	12·528	7·81	11·21	0·000081
5691	12·376	9·33	9·69	0·000051
				Mittel 0·000073

Dimethylsulfat und Natriummethylat bei 0°.

Verbrauch von n HCl für 250 cm^3 der Natriummethylatlösung = 13·309 cm^3
(Bl. Pr.).

Natriummethylatlösung 0·0532 N.

$$a = 26 \cdot 13$$

t (Minuten)	Kubikzentimeter noch verbrauchter Säure = S	$x = 10$ (Bl. Pr. — S)	$a - x$	K
9·4	13·221	0·88	25·25	0·0016
38	13·007	3·02	23·11	0·0014
117	12·446	8·63	17·50	0·0015
164	12·275	10·34	15·79	0·0013
442	11·357	19·52	6·61	0·0013
				Mittel 0·0014

Das Ergebnis der Versuche kann im folgenden zusammengefaßt werden:

1.

Angewandtes Reagens	Temperatur	Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten mit	
		Dimethylsulfat	Diäthylsulfat
Äthylalkohol.....	25°	4·6	1
»	0	5·7	1
Methylalkohol	25	4·0	1
»	0	3·3	1
Natriumäthylat	25	35	1
»	0	58	1
Natriummethylat.....	0	19	1

2.

Beide Dialkylsulfate reagieren mit Methylalkohol rascher als wie mit Äthylalkohol, von den Alkoholaten hingegen ist das Natriumäthylat dasjenige, welches die Umsetzung zu alkylschwefelsaurem Natrium rascher bewerkstelligt.

Angewandtes Dialkylsulfat	Tem- peratur	Verhältnis der Reaktions- geschwindigkeiten mit		Verhältnis der Reaktions- geschwindigkeiten mit	
		Methyl- alkohol	Äthyl- alkohol	Natrium- methyolat	Natrium- äthylat
Dimethylsulfat ...	25°	1·63	1	—	—
» ...	0	2	1	1	7·07
Diäthylsulfat	25	1·86	1	—	—
»	0	3·48	1	1	2·33

3.

Angewandtes Dialkylsulfat	Tem- peratur	Verhältnis der Reaktions- geschwindigkeiten mit		Verhältnis der Reaktions- geschwindigkeiten mit	
		Äthyl- alkohol	Natrium- äthylat	Methyl- alkohol	Natrium- methyolat
Dimethylsulfat ...	25°	1	592	—	—
» ...	0	1	825	1	58
Diäthylsulfat	25	1	76	—	—
»	0	1	81	1	10

4.

Dimethylsulfat ist auch in verdünnterem Äthylalkohol löslich als das Diäthylsulfat, und zwar lösen sich in 40 cm^3 9prozentigem Äthylalkohol noch $0\cdot5\text{ cm}^3$ Dimethylsulfat, während dieselbe Menge Diäthylsulfat in 40 cm^3 20prozentigem Äthylalkohol bereits nicht mehr sofort löslich ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Dialkylsulfate nimmt beim Verdünnen des Äthylalkohols mit Wasser stetig zu.

Alkoholgehalt	100 0/10	75 0/10	45 0/10	27.5 0/10	16 0/10	11.5 0/10
Konstante beim Di- äthylsulfat	0.000059	0.00024	0.00056	0.0011	—	—
Konstante beim Di- methylsulfat	0.00027	0.00096	0.0018	0.0030	0.0039	0.0041

5.

Mit Hilfe der Formel $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$ wurden für das Inter-
vall von 0 bis 25° pro 10° folgende Temperaturkoeffizienten
berechnet:

	Methylalkohol	Äthylalkohol	Natriumäthylat
Dimethylsulfat	3.2	3.5	3.0
Diäthylsulfat	3.0	3.8	3.7