

# Über die Methylierung mit Dimethylsulfat, seine Verseifung durch wässerig-alkalische Lösung und Wasser im heterogenen System und einen Fall von Kaliumkatalyse

Von

Alfons Klemenc

(unter teilweiser Mitarbeit von Emma Edhofer)

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1917)

Mit Hilfe von Dimethylsulfat kann man die Amidogruppe, die Carboxylgruppe und die Phenolgruppe methylieren.<sup>1</sup> Die allgemeine Anwendbarkeit des Dimethylsulfats als Methylierungsmittel ist von Ullmann<sup>2</sup> erkannt worden, der im wesentlichen bereits die Methoden beschreibt, welche einzuschlagen sind, um von Fall zu Fall ein günstiges Resultat zu erhalten. Man kann zur Methylierung sowohl die trockenen Salze der Säuren, beziehungsweise der Phenole (nur mit diesen beiden Klassen wollen wir uns beschäftigen) mit Dimethylsulfat zusammenbringen oder aber die alkalische Lösung derselben mit Dimethylsulfat schütteln. Welches der bessere Weg ist, hat in einigen Fällen Graebe<sup>3</sup> gezeigt; aus seinen Angaben kann man entnehmen, daß die Methylierung von Säuren, also

---

<sup>1</sup> Ullmann, B. 33, 2476 (1900); Ann. 327, 104 (1902). — H. Meyer, B. 37, 4144 (1904). — Werner und Seybold, B. 37, 3658 (1904).

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> A. 340, 244 (1905).

die Herstellung ihres Methylesters und die Methylierung stark saurer Phenole am besten durch das Zusammenbringen der trockenen Salze mit Dimethylsulfat erreicht wird. Es wird von Graebe die für uns interessante Bemerkung gemacht, daß das trockene Kaliumsalz der Benzoesäure bessere Ausbeuten an Ester liefert als das Natriumsalz. Ferner ist die Beobachtung wichtig, daß methylschwefelsaures Kalium benzoesaures Kalium besser methyliert, als wenn methylschwefelsaures Natrium verwendet wird. Bei den anderen Phenolen ist der Erfolg der gleiche, ob in trockenem Zustande oder in alkalischer Lösung methyliert wird (Ullmann).

Da die Methylierung des phenolischen Hydroxyls mit Dimethylsulfat die weit wichtigste Anwendung desselben ist, methyliert man im allgemeinen in wässrig-alkalischen Lösungen und hält sich dabei an die ersten diesbezüglichen Angaben von Ullmann, nach welchen die Substanz in Natronlauge (etwa zehnpromilig) gelöst wird und die Lösung dann mit den berechneten Mengen Dimethylsulfat geschüttelt wird. Diese Angaben sind in die führenden Handbücher übergegangen und sind richtig.

Wir haben nämlich durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, daß im Falle man statt Natronlauge Kalilauge nimmt, die Methylierung des phenolischen Hydroxyls ganz ungewöhnlich stark zurückgeht. Wir haben diesbezüglich viele Versuche beim Hydrochinon durchgeführt, wo wir anfangs ganz nach den Angaben von Ullmann, der selbst die Methylierung dieses Stoffes beschreibt,<sup>1</sup> arbeiteten, nur daß wir an Stelle von Natronlauge Kalilauge verwendeten. Später, nach erkanntem Mißerfolge, wurden die Versuche mit Kalilauge mehrfach abgeändert, aber immer mit dem gleichen negativen Erfolge. Ähnliche Erfahrungen haben wir bei der Methylierung des Resorcins gemacht. In beiden Fällen war, wie gesagt, die Ausbeute im Vergleich zu der, wenn Natronlauge angewendet wurde, gering.

Diesem auffallenden Unterschied zwischen Natron- und Kalilauge wurde nun nachgegangen. Einmal war es möglich,

---

<sup>1</sup> L. c.

diesen Unterschied darauf zurückzuführen, daß man es hier mit Erscheinungen zu tun hat, die das heterogene System betreffen. Um hier experimentell vorzugehen, wurde die Verseifungsgeschwindigkeit gleichstarker Natron- und Kalilauge gegenüber Dimethylsulfat gemessen, und zwar so, daß im Prinzip die Methode die gleiche blieb, wie bei der praktischen Ausführung einer Methylierung. Es hat sich nun gezeigt, daß tatsächlich ein Unterschied in der Verseifungsgeschwindigkeit besteht, und zwar ist durchschnittlich die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung von Dimethylsulfat durch 1-norm. Kalilauge bei 11°  $k = 0.0311$ , während die durch 1-norm. Natronlauge bei der gleichen Temperatur  $k = 0.0249$  beträgt.<sup>1</sup>

Aus der Nernst'schen Gleichung<sup>2</sup> für Reaktionen im heterogenen System, die wir hier vorerst zugrunde zu legen haben, obwohl sie auf ein heterogenes System mit zwei flüssigen Phasen noch nicht geprüft worden ist,

$$\frac{dx}{dt} = O \frac{D}{\delta} (a-x) = KO(a-x)$$

folgt nach Anwendung derselben einmal auf die Verseifung mit Kalilauge, dann auf die mit Natronlauge, daß sich die beiden Geschwindigkeitskonstanten verhalten wie die entsprechenden Diffusionsgeschwindigkeiten,

$$\frac{K_{\text{KOH}}}{K_{\text{NaOH}}} = \frac{D_{\text{KOH}}}{D_{\text{NaOH}}}$$

Legt man die Werte zugrunde, die Oeholm<sup>3</sup> für die Diffusionsgeschwindigkeiten von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd gegen Wasser gefunden hat, so findet man für die gleiche Temperatur, bei welcher die Verseifungsgeschwindigkeitskonstante bestimmt worden ist, das Verhältnis

$$\frac{D_{\text{KOH}}}{D_{\text{NaOH}}} = 1.43,$$

<sup>1</sup> Bei 0° ist der Unterschied größer. Siehe weiter unten.

<sup>2</sup> Z. physik. Ch., 47, 52 (1904).

<sup>3</sup> Landolt-Börnstein-Tabellen.

während man findet

$$\frac{K_{\text{KOH}}}{K_{\text{NaOH}}} = 1.25.$$

Diese leidliche Übereinstimmung, die vorerst den Unterschied zwischen Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd erklären könnte, ist jedoch nur zufällig. Es zeigt sich nämlich, daß die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit unabhängig davon ist, wieviel Dimethylsulfat mit Natron- oder Kalilauge zusammengebracht wird, also unabhängig von der Größe der Oberfläche, d. h. aber, die gemessenen Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeit sind als vorwiegend im homogenen System gemessen zu betrachten. Auch bei der Verseifung des Dimethylsulfats mit Wasser ist die Konstante unabhängig von der Menge des angewendeten Dimethylsulfats. Es sind also alle weiteren Betrachtungen auf ein homogenes System zu beziehen, derart, daß die Konzentration des gelösten Dimethylsulfats konstant anzusehen ist.

Die Ursache des numerischen Unterschiedes in der Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit des Natrium- und Kaliumhydroxyds kann eine zweifache sein. Einmal ist es möglich, daß in der wässrigen Kalilaugelösung Dimethylsulfat eine höhere Sättigungskonzentration besitzt als in der Natronlauge. Zweitens besteht die Möglichkeit, daß einer Molenart dem Dimethylsulfat gegenüber eine die Verseifungsgeschwindigkeit beeinflussende verschiedene sogenannte katalytische Wirkung zukommt.

Es soll dabei nicht auf die Frage eingegangen werden, ob diese nicht ebenso wie die Kationenkatalyse von Holmberg<sup>1</sup> auf eine Mitwirkung der undissoziierten Basenmoleküle an der Verseifung zurückgeführt werden kann.<sup>2</sup>

Der Unterschied in der Sättigungskonzentration kann indes nicht Ursache allein sein. Denn ein Unterschied von etwa 23% der in der Sättigungskonzentration der Natronlauge

<sup>1</sup> Z. physik. Ch., 79, 147 (1912); 80, 573 (1912); 84, 451 (1913).

<sup>2</sup> Über die bei Elektrolytreaktionen auftretenden besonderen Verhältnisse siehe die demnächst erscheinende Arbeit von Wegscheider »Über Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten im homogenen System« in dieser Zeitschrift.

gegenüber Kalilauge bestehen würde, wenn jene allein maßgebend wäre, ließe vielleicht erwarten, daß die Ausbeute an Methylierungsprodukten desselben Stoffes, z. B. des Hydrochinons in gleichstarker Natron-, beziehungsweise Kalilauge um etwa ein Viertel des Gewichtes verschieden wäre, was natürlich nicht der Fall ist; der Unterschied ist bedeutend größer.<sup>1</sup> Das zwingt uns anzunehmen, daß für die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats nicht die Hydroxylionenkonzentration allein maßgebend sind, sondern daß diese von dem undissoziierten Natriumhydroxyd, beziehungsweise Kaliumhydroxyd oder von den Natrium- oder Kaliumionen in ihrer Wirkung auf das Dimethylsulfat verschieden beeinflusst werden.

Es ist also der Unterschied in der Verseifungsgeschwindigkeit zwischen Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd nicht hauptsächlich darin zu suchen, daß die Sättigungskonzentration des Dimethylsulfats in beiden verschieden ist, sondern in erster Linie, daß dem undissoziierten Kaliumhydroxyd besondere katalytische Wirkung zukommt.

Der katalytische Einfluß wurde gefunden, indem zur Natronlauge von bestimmter Normalität Kaliumchlorid hinzugefügt wurde, wobei die Verseifungskonstante stieg, während ein gleich molarer Zusatz von Natriumchlorid eine sehr starke Verminderung der Konstante zur Folge hatte. Der Zusatz des Kaliumchlorids hatte allerdings kein sehr starkes Ansteigen der Konstante zur Folge, weil das zugesetzte Neutralsalz die Löslichkeit eines Nichteлектроlyten verringern muß.<sup>2</sup> Hier ist eine wichtige Bemerkung zu machen. Aus den Angaben von Kremann<sup>3</sup> weiß man, daß Dimethylsulfat mit Salzsäure unter Chlormethylabspaltung reagiert, daß also neben der Verseifung durch Wasser auch die durch die Chlorionen hinzukommt. Diese Reaktion zwischen den Chlorionen und dem Dimethylsulfat kann die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Abnahme des Alkalititers bestimmt worden ist,

---

<sup>1</sup> Siehe im experimentellen Teil, Abschnitt IV.

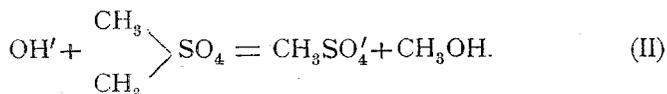
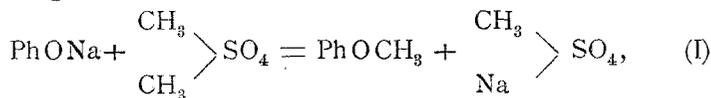
<sup>2</sup> Euler, Z. physik. Ch., 49, 310 (1904).

<sup>3</sup> Monatshefte f. Ch., 28, 24 (1907).

nicht beeinflussen, wenn nur für hinreichend gute Rührung gesorgt wird, damit die Lösung an Dimethylsulfat gesättigt bleibt. Denn das abgespaltene Chlormethyl kann infolge seiner schweren Verseifbarkeit bei der Versuchstemperatur von etwa  $11^\circ$  den Alkali-, beziehungsweise Säuretiter nicht oder nur ganz unbedeutend ändern.

Das Zusetzen von Neutralsalz mit zur Lauge gleichem Kation hat zur Folge, daß die Geschwindigkeitskonstante abnimmt. Denn setzt man zu Natriumhydroxyd, dessen Verseifungsgeschwindigkeitskonstante  $k = 0.024$  betrug, zu  $100 \text{ cm}^3$  derselben  $7.8 \text{ g}$  Natriumchlorid, so sank die Konstante auf  $k = 0.018$ . In gleicher Weise wurde die Verseifungskonstante der Kalilauge  $k = 0.032$  nach Zusatz von  $10 \text{ g}$  Kaliumchlorid für  $100 \text{ cm}^3$  auf  $k = 0.024$  heruntersetzt. Der Unterschied in der katalytischen Wirkung der beiden Salze tritt wieder hervor, wenn man die Verseifung des Dimethylsulfats durch reines Wasser und dann nach Zusatz von Kaliumchlorid und Natriumchlorid messend verfolgt. So war in einem Falle die Verseifungskonstante des Dimethylsulfats durch reines Wasser  $k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0607$ , nach Zusatz von  $10.0 \text{ g}$  Kaliumchlorid für  $100 \text{ cm}^3$  Wasser betrug sie  $k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0597$ , während ein Zusatz von  $10.5 \text{ g}$  Natriumchlorid die Verseifungskonstante auf  $k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0439$  verminderte. Alle Angaben beziehen sich auf die gleiche Temperatur. Welchem Teil, ob den undissoziierten Kaliumchloridmolekülen oder den Kaliumionen die katalytische Wirkung zukommt, muß unentschieden gelassen werden.

Aus dem Dargelegten wäre die Erklärung für das so grundverschiedene Verhalten der Kalilauge gegenüber der Natronlauge gewonnen. Bei einer Methylierung konkurrieren das undissoziierte Salz, z. B. eines Phenols,  $\text{PhONa}$ , und die Hydroxylionen um das zugesetzte Dimethylsulfat nach den Gleichungen



Wird nun die Reaktion nach Gleichung (II) ganz besonders bevorzugt, indem sie katalytisch beschleunigt wird, so ist es klar, daß Umsatz nach Gleichung (I) geringer werden muß.

Der Unterschied in der Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, bei etwa 30° dürfte der Unterschied schon sehr klein sein. Daß jedoch auch bei der Temperatur von etwa 25°, bei welcher die qualitativen Versuche zur Verätherung der Phenole ausgeführt worden sind, der große Unterschied zwischen Kalilauge und Natronlauge noch besteht, müßte hier eine weitere noch ungeklärte Ursache vorliegen, es sei denn, daß die oben festgestellte Konstantenabnahme mit steigender Temperatur bei Temperaturen über 10° nicht mehr besteht.

Der kinetische Ablauf der Verseifung des Dimethylsulfats durch Alkali wurde einmal nach der einfachen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{OH}} S(a-x).$$

verfolgt.  $a$  ist der Alkalititer zur Zeit  $t = 0$ ,  $S$  die Sättigungskonzentration des Dimethylsulfats. Da jedoch die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch reines Wasser groß ist, durch Säuren gar nicht oder nur sehr wenig beeinflusst wird,<sup>1</sup> so ist das Dimethylsulfat mit dieser Eigenschaft den Sulfonsäureestern der aromatischen Reihe gleichzustellen. Es ist mithin auch bei der alkalischen Verseifung der Einfluß des Wassers mit in die kinetische Gleichung hineinzubeziehen, da die verseifende Wirkung des Wassers auch gegenüber den viel rascher verseifenden Hydroxylionen nicht zu vernachlässigen ist. Auf den großen Unterschied, der hier zwischen den Carbonsäureestern und den Sulfonsäureestern besteht, hat als Erster Wegscheider<sup>2</sup> hingewiesen. Da wir bei unseren Messungen beständig das heterogene System Dimethylsulfat-Alkalilösung haben, so ist, da der Vorgang der Verseifung jedoch nur auf das homogene System zu beziehen ist, die Konzentration des gelösten Dimethylsulfats als konstant zu

<sup>1</sup> Kremann, l. c.

<sup>2</sup> Z. physik. Ch., 41, 52 (1902).

setzen. Die richtige Gleichung für die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch die wässrigen Laugen wird also lauten:

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{H}_2\text{O}} S + K_{\text{OH}} S(A-x).$$

Hier bedeutet  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  die Konstante der Verseifung durch reines Wasser,  $S$  die Sättigungskonzentration des Dimethylsulfats,  $K_{\text{OH}}$  die Konstante der Alkaliverseifung und  $A$  die Anfangskonzentration der Natron- oder Kalilauge. Da  $S$  konstant ist, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{OH}}(A-x)$$

und das Integral lautet nach Eliminierung der Integrationskonstante für  $t = 0, x = 0$

$$x = \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{OH}}} + A \right) \left( 1 - \frac{1}{e^{K_{\text{OH}} \cdot t}} \right). \quad (\text{III})$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$  wurde gefunden, indem Dimethylsulfat mit reinem Wasser in gleicher Weise wie bei der Verseifung durch Kali- oder Natronlauge behandelt wurde. Als kinetische Gleichung ist hier zu setzen

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot S_1, \quad (\text{IV})$$

wenn  $S_1$  die Sättigungskonzentration des Dimethylsulfats in Wasser und  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit bedeutet. Beide Konstanten lassen sich zusammenziehen zu  $K'_{\text{H}_2\text{O}}$  und die integrierte Gleichung wird lauten

$$x = K'_{\text{H}_2\text{O}} t + x_0.$$

Hier bedeutet  $x_0$  die Integrationskonstante. Da die Reaktionsdauer erst vom Beginn der ersten Messung an gerechnet wurde, so stellt  $x_0$  die zur Zeit  $t = 0$  verbrauchten Mole Lauge dar. Es ist also die Konstante

$$K'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x - x_0}{t}.$$

Wird  $x-x_0$  in Molen pro  $100\text{ cm}^3$  Lösung angegeben, so stellt die Konstante  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  die in der Zeiteinheit bei der bestimmten Temperatur in  $100\text{ cm}^3$  umgesetzte Mole Dimethylsulfat dar.

Kremann hat bei der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch Wasser geglaubt, auf das heterogene System Dimethylsulfat-Wasser die Gleichung einer monomolekularen Reaktion anwenden zu können und es wurden auch entsprechende Konstanten erhalten. Meine Untersuchungen zeigten mir jedoch, daß auf dieses System die obige Gleichung (IV) anzuwenden ist. In der folgenden Zusammenstellung sind die von Kremann in der Tabelle II<sup>1</sup> gegebenen Werte der Gleichung IV zugrunde gelegt. Unter  $t$  stehen die Zeiten in Minuten, unter  $k$  die Werte für die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats, wenn nach der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion gerechnet wird. Die Werte unter  $\frac{x}{t}$  sind nach Gleichung (IV) gerechnet für den Fall, daß man von ganz reinem Dimethylsulfat ausgeht, also  $x_0 = 0$ .

$t$	$k$	$\frac{x}{t}$	$\frac{x-x_0}{t-t_0}$
16	0·00246	0·287	—
31	0·00223	0·245	0·200
45	0·00215	0·235	0·206
55	0·00219	0·236	0·215
77	0·00221	0·224	0·206
93	0·00226	0·219	0·205
109	0·00236	0·218	0·206
140	0·00236	0·224	0·206
155	0·00254	0·210	[0·194]
190	0·00251	0·186	[0·177]
200	0·00254	0·183	[0·174]

Man sieht, daß die Werte unter  $\frac{x}{t}$  Differenzen zeigen, die größer sind, als die experimentellen Fehler sein können und zudem noch einen deutlichen Gang aufweisen. Es ist

<sup>1</sup> In seiner Tabelle sind zwei Druckfehler unterlaufen: in der Überschrift ist »Dimethylsulfat« an Stelle von Diäthylsulfat zu setzen, ferner ist für  $t = \infty$   $x = 53\cdot0$ .

eben  $x_0$  nie gleich Null zu setzen. Ich habe auch von dem im Vakuum destillierten Dimethylsulfat immer einen Säuretitert gleich nach dem ersten Schütteln mit Wasser nach wenigen Minuten gefunden, der größer war als durch Verseifung während der kurzen Zeit des Schüttelns zu erwarten wäre. Um diesen Fehler in der Tabelle zu beheben, setzen wir den zur Zeit  $t = 16$  gefundenen Wert gleich  $x_0$ , also  $x_0 = 4.6$ , und subtrahieren 16 von den unter  $t$  angegebenen Zeiten. So wurden die unter  $\frac{x-x_0}{t-t_0}$  angegebenen Zahlen erhalten und diese sind sehr gut konstant. Die Werte jedoch von 155 an nehmen ab; das ist zu erwarten, da nach dieser Zeit schon der größte Teil des Dimethylsulfats verseift ist und die Lösung nicht mehr für Dimethylsulfat gesättigt erhalten werden kann. Das wird um so früher eintreten, je höher bei gleicher Dimethylsulfatmenge die Temperatur ist. Aus diesem Grunde eignen sich für diese Rechnung die Werte in der Tabelle I der genannten Arbeit weniger gut.

Dieselben Überlegungen, die sich hier für die Verseifung des Dimethylsulfats durch Wasser ergeben haben, gelten natürlich auch für die Verseifung des Dimethylsulfats durch Schwefelsäure, die ebenfalls Kremann untersucht hat.

Die Gleichung (III) wurde bei der alkalischen Verseifung geprüft, indem die bei der Verseifung des Dimethylsulfats durch Wasser gefundene Konstante  $K_{H_2O}$  in die Gleichung (III) eingesetzt wurde und das  $K_{OH}$  durch Probieren herausgerechnet. Innerhalb der Versuchsfehler gibt die Gleichung die experimentellen Ergebnisse gut wieder.  $K_{OH}$  muß die Dimension  $[c^0 \cdot t^{-1}]$  und  $K_{H_2O} = [c \cdot t^{-1}]$  haben.  $A$  muß mit  $K_{H_2O}$  in der gewählten Konzentration übereinstimmen.

Die hier gewonnenen theoretischen Erwägungen gestatten im Verein mit dem noch im experimentellen Teil angegebenen Beobachtungen einige Schlüsse auf die praktische Ausführung einer Methylierung mit Dimethylsulfat zu ziehen. Vor allem wird man natürlich in keinem Fall eine Methylierung in wässrig-alkalischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumsalzen ausführen. Im trockenen Zustand aber ist, da eine direkte besondere Wechselbeziehung zwischen dem Dimethylsulfat

und dem Kaliumsalz besteht, zu erwarten, daß Kaliumsalze rascher und besser sich zur Methylierung eignen werden als Natriumsalze, was übrigens durch die Versuche von Graebe in einigen Fällen bestätigt worden ist. Die Anwendung der trockenen Salze wird dann allgemein einen großen Vorteil bieten, wenn man Säuren oder stark saure Phenole mit Dimethylsulfat zu methylieren hat. Wird man jedoch diese doch in wässriger Lösung methylieren wollen, so ist eine möglichst große Konzentration der Salze und eine möglichst geringe Konzentration der Hydroxylionen anzustreben.

### Experimentelles.

Die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch Kalilauge, Natronlauge und Wasser im heterogenen System wurde bestimmt, indem das Dimethylsulfat mit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge, die sich in einem dünnwandigen Kolben befand, zusammengebracht wurde. Der Kolben selbst befand sich in einem weiteren, größeren Eisengefäß, durch welches ein starker Wasserstrom von konstanter Temperatur durchgeleitet wurde. In diesen war das Thermometer eingetaucht, dessen Angabe als Versuchstemperatur betrachtet wurde.

Wurde die Messung bei 0° ausgeführt, so wurde der Kolben mit Eis umgeben. Die innige Mischung zwischen dem Dimethylsulfat und der Flüssigkeit wurde durch einen Rührer bewirkt, welcher aus einem propellerartigen Glasflügel bestand, in Kugellagern lief und mit Schnurübertragung von einem Elektromotor angetrieben wurde. Die Umdrehungszahl betrug im Durchschnitt 850 bis 900 in der Minute und wurde während der Messungsdauer oft kontrolliert. Durch die intensive Rührung wurde eine äußerst feine Verteilung des Dimethylsulfats erreicht, derart, daß, neben einigen größeren Tropfen, der größte Teil in eine milchige Emulsion verwandelt worden ist. Von dieser wurde in genau bestimmten Zeitintervallen mit einer genauen 10 *cm*<sup>3</sup>-Pipette Proben entnommen, in eine bestimmte Menge überschüssige Schwefelsäure oder Oxalsäure ausfließen gelassen und diese zurücktitriert, wenn die Verseifung durch wässrige Alkalilauge gemessen wurde.<sup>1</sup> Als Endpunkt der

Reaktionsdauer wurde die Zeit notiert, bei welcher die Hälfte des Pipetteninhaltes ausgeflossen war. Bei der Titration mit Oxalsäure wurde Lackmus, bei der Titration mit Schwefelsäure Methylorange und in einigen wenigen Fällen Phenolphthalein als Indikator verwendet. Das zu den Versuchen verwendete Dimethylsulfat wurde immer frisch destilliert und nur der zwischen 188 und 189° übergehende Teil verwendet.

## I.

### Die Verseifung des Dimethylsulfates im homogenen System.

Ob die Reaktion im homogenen oder heterogenen System zwischen Dimethylsulfat und der Alkalilösung vor sich geht, wurde entschieden, indem wechselnde Mengen von Dimethylsulfat zu gleichen Volumen gleichstarker Natronlauge hinzugegeben wurde. Bleibt die Konstante innerhalb der Versuchsfehler gleich, so ist, weil sie von der Oberfläche unabhängig ist, bewiesen, daß die Reaktion vorwiegend nur im homogenen System vor sich geht.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

- $a$  die Kubikzentimeter Schwefelsäure zur Zeit  $t = 0$  für 10  $cm^3$  des Verseifungsgemisches;
- $a - x$  die zur Zeit  $t$  titrierte Menge in Kubikzentimeter;
- $N$  die Normalität der Säure, welche zur Titration verwendet wurde;
- $t$  die Versuchsdauer in Minuten;
- $\Theta$  die Versuchstemperatur;
- $k_{OH}$  die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit, wenn nur die Lauge als verseifend angenommen wird;
- $K_{H_2O}$  die Konstante der Verseifung von Dimethylsulfat durch reines Wasser bei  $\Theta = 11.5^\circ$ ;<sup>2</sup>
- $K_{OH}$  die Konstante der Alkaliverseifung, wenn die verseifende Wirkung des Wassers berücksichtigt wird;

<sup>1</sup> Der Vorgang, wie er bei der Verseifung durch Wasser geübt wurde, ist an der betreffenden Stelle angegeben.

<sup>2</sup> Siehe Tabelle 37.

- $x_{\text{gef.}}$  sind die auf  $100 \text{ cm}^3$  der Lösung bezogenen Mole an Dimethylsulfat, die zur Zeit  $t$  umgesetzt wurden;
- $x_{\text{ber.}}$  die für  $K_{\text{OH}}$  nach der Formel (III) berechneten Werte von  $x$ ;
- Dms. bedeutet die auf  $100 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit abgewogene Menge Dimethylsulfat, wenn nichts anderes angegeben.

Tabelle 1.

	$a = 3.04$		Dms. = $30.7 \text{ g}$	
	$N = 0.9849$		$K_{\text{H}_2\text{O}} = 0.00380$	
	$\Theta = 10.5^\circ$		$K_{\text{OH}} = 0.013$	
$t$	$a-x$	$k_{\text{OH}}$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
7.0	7.43	0.0112	0.003007	0.003692
13.6	6.71	0.0132	0.006555	0.006875
20.4	5.98	0.0145	0.01015	0.009888
27.9	5.22	0.0154	0.01389	0.01290
35.1	4.82	0.0145	0.01587	0.01553
44.2	4.23	0.0145	0.01377	0.01844

Mittel 0.0139

Tabelle 2.

$a = 8.79$
$N = 0.9849$
$\Theta = 10.5^\circ$
Dms. = $20.7 \text{ g}$

$t$	$a-x$	$k_{\text{OH}}$
8.6	7.64	0.0163
16.9	6.61	0.0168
28.6	5.19	0.0184
39.6	4.74	0.0155
50	3.99	0.0156
63	3.40	0.0149

Mittel 0.0162

Tabelle 3.

$a = 9.94$
$N = 0.9849$
$\Theta = 10.8^\circ$
Dms. = $5.3 \text{ g}$

$t$	$a-x$	$k_{\text{OH}}$
5.2	9.19	0.0151
14.4	7.94	0.0158

Mittel 0.0154

## II.

## Verseifung des Dimethylsulfats durch Natronlauge.

Abkürzungen sind hier und im folgenden dieselben wie unter I. angegeben.

Tabelle 4.

	$a = 9.79$		Dms. = 9.3 g	
	$N = 0.9849$		$KH_2O = 0.0000380$	
	$\theta = 10.6-10.8^\circ$		$KOH = 0.015$	
$t$	$a-x$	$kOH$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
6.4	8.71	0.0182	0.00532	0.004644
15.3	7.52	0.0172	0.01119	0.01274
23.6	6.63	0.0165	0.01557	0.01513
32.0	5.83	0.0161	0.01951	0.01934
41.2	5.02	0.0161	0.02351	0.02341
		Mittel 0.0168		

Tabelle 5.

	$a = 9.69$		Dms. = 10.4 g	
	$N = 0.9849$		$KH_2O = 0.0000380$	
	$\theta = 10.8^\circ$		$KOH = 0.017$	
$t$	$a-x$	$kOH$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
8.0	8.34	0.0187	0.006653	0.006347
15.8	7.30	0.0174	0.01178	0.01164
23.5	6.32	0.0181	0.01661	0.01644
31.5	5.66	0.0170	0.01986	0.02069
38.3	4.97	0.0174	0.02326	0.02389
		Mittel 0.0177		

Tabelle 6.

	$a = 8.05$		Dms = 10 g	
	$N = 1.001$		$KH_2O = 0.0000380$	
	$\theta = 11.6-11.7^\circ$		$KOH = 0.0248$	
$t$	$a-x$	$kOH$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
3.9	7.20	[0.0285]	0.004258	0.003859
9.3	6.40	0.0246	0.008267	0.00859
15.9	5.28	0.0265	0.01388	0.01361
21.6	4.58	0.0260	0.01738	0.01732
		Mittel 0.0257		

Tabelle 7.

	$a = 8.75$		Dms. = 10 g	
	$N = 1.001$		$K_{H_2O} = 0.0000380$	
	$\theta = 11.8^\circ$		$K_{OH} = 0.025$	
$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
4.6	7.65	[0.0291]	0.005511	0.00493
11.5	6.37	0.0275	0.01192	0.01133
17.0	5.65	0.0256	0.01553	0.01571
23.8	4.70	0.0260	0.02029	0.02035
		Mittel 0.0264		

Bei den Messungen, die in den Tabellen 4 bis 7 dargestellt sind, wurde eine etwa 1-norm. Natronlauge zu Beginn der Messung angewendet; die folgende Tabelle gibt eine Messung wieder, bei der die Natronlauge etwa  $1/2$ -normal war.

Tabelle 8.

	$a = 4.92$		Dms. = 10 g	
	$N = 0.9849$		$K_{H_2O} = 0.0000380$	
	$\theta = 10.8^\circ$		$K_{OH} = 0.017$	
$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
5.5	4.20	[0.0287]	0.003549	0.002414
13.4	3.74	0.0204	0.005816	0.00752
22.3	3.18	0.0195	0.008572	0.008334
32.2	2.68	0.0188	0.01104	0.01113
42.6	2.15	0.0194	0.01365	0.01361
		Mittel 0.0195		

Die folgenden zwei Messungen sind mit einer  $1/4$ -norm. Natronlauge zu Beginn des Versuches ausgeführt. Indikator Phenolphthalein.

Tabelle 9.

	$a = 31.30$		Dms. = 10 g	
	$N = 0.0580$		$K_{H_2O} = 0.0000380$	
	$\theta = 10.6^\circ$		$K_{OH} = 0.021$	
$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
6.5	26.50	0.0255	0.001393	0.001398
14.5	21.50	0.0258	0.002844	0.002875
20.7	17.50	0.0280	0.004002	0.003858
27.8	14.91	0.0266	0.004756	0.004845
		Mittel 0.0265		

Tabelle 10.

	$a = 35.20$		Dms. = 10 g	
	$N = 0.0580$		$K_{H_2O} = 0.0000380$	
	$\theta = 10.6^\circ$		$K_{OH} = 0.020$	
$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
6.1	31.02	0.0207	0.001213	0.001389
16.1	23.85	0.0241	0.003294	0.003111
26.7	17.88	0.0253	0.005020	0.005005
		Mittel 0.0234		

Aus den letzten zwei Tabellen 9 und 10 sieht man, daß hier  $K_{OH}$  stärker von  $K_{OH}$  abweicht als bei Messungen, wo die Lauge 1-normal war. Das ist natürlich zu erwarten, denn je verdünnter die Lauge, um so mehr wird die verseifende Wirkung des Wassers hervortreten.

Verwendet man eine 2-norm. Natronlauge, so wird die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit kleiner.

Tabelle 11.

	$a = 16.46$		Dms. = 15 g
	$N = 1.001$		
	$\theta = 11.8$		
	$t$	$a-x$	$k_{OH}$
	6.6	14.46	0.0196
	13.4	12.50	0.0205
	18.8	11.44	0.0193
	23.9	10.10	0.0204
		Mittel 0.0199	

### III.

#### Verseifung des Dimethylsulfats durch Kalilauge.

Tabelle 12.

	$a = 8.72$		Dms. = 10 g	
	$N = 0.9849$		$K_{H_2O} = 0.00003800$	
	$\theta = 11^\circ$		$K_{OH} = 0.030$	
$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
9.7	6.40	0.0318	0.01143	0.01116
16.7	5.25	0.0303	0.01710	0.01741
23.1	4.22	0.0313	0.02217	0.02209
		Mittel 0.0311		

Tabelle 13.

	$a = 8.79$		Dms. = 10 g	
	$N = 0.9849$		$K_{H_2O} = 0.0000380$	
	$\theta = 11^\circ$		$K_{OH} = 0.030$	
$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
5.0	7.69	[0.0267]	0.005421	0.005795
10.6	6.37	0.0304	0.01192	0.01212
16.5	5.26	0.0310	0.01739	0.01739
20.2	4.70	0.0309	0.02016	0.02024
		Mittel 0.0308		

Tabelle 14.

	$a = 8.74$		Dms. = 10 g	
	$N = 0.9849$		$K_{H_2O} = 0.0000380$	
	$\theta = 11^\circ$		$K_{OH} = 0.030$	
$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
4.2	7.70	0.0301	0.005125	0.00526
7.9	6.71	0.0334	0.01000	0.01274
12.6	5.96	0.0303	0.01370	0.01399
17.9	4.95	0.0317	0.01868	0.01750
21.5	4.33	0.0326	0.02173	0.02017
		Mittel 0.0316		

In den Messungen zu den folgenden Tabellen wurde mit Oxalsäure und Lackmus als Indikator titriert.

Tabelle 15.

$a = 7.23$
$N = 0.988$
$\theta = 9.3^\circ$
Dms. = 12 g

$t$	$a-x$	$k_{OH}$
7.3	6.00	0.0255
15.9	4.85	0.0250
25.0	3.85	0.0251
34.2	2.95	0.0261

Mittel 0.0253

Tabelle 16.

$a = 6.11$
$N = 0.988$
$\theta = 9.9^\circ$
Dms. = 12 g

$t$	$a-x$	$k_{OH}$
10.0	4.68	0.026
19.4	3.77	0.025
29.6	2.85	0.026
37.5	2.42	0.025

Mittel 0.0252

Setzte man derselben Kalilauge eine bestimmte Menge Phenol zu, das während der Messung methyliert wird, so wird die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit kleiner. Die Ursache dürfte nur die sein, daß die Sättigungskonzentration des gelösten Dimethylsulfats kleiner wird.

Tabelle 17.

Kalilauge und Phenol.

Normalität des gelösten Phenols  
= 0.55.  
 $a = 7.52$   
 $N = 0.988$   
 $\theta = 9.6^\circ$   
Dms. = 12 g

$t$	$a-x$	$k'OH$
8.0	6.3	0.022
15.5	5.36	0.022
25.0	4.50	0.020
31.2	3.95	0.019
	Mittel	0.0207

Tabelle 18.

Kalilauge und Phenol.

Normalität des gelösten Phenols  
= 0.55.  
 $a = 6.84$   
 $N = 0.988$   
 $\theta = 9.6$   
Dms. = 12 g

$t$	$a-x$	$k'OH$
7.0	5.99	0.019
15.0	4.91	0.022
23.9	4.30	0.019
31.9	3.76	0.019
38.9	3.47	0.019
	Mittel	0.0196

#### IV.

#### Verseifung des Dimethylsulfats durch Kalilauge und Natronlauge bei $0^\circ$ .

Aus den bisherigen Messungen ist der Unterschied in der Konstante zwischen Natron- und Kalilauge bei einer Temperatur von  $11^\circ$  deutlich. Wie die folgenden Tabellen zeigen, ist bei  $0^\circ$  der Unterschied größer.

Tabelle 19.

Natronlauge.

$$a = 7.85$$

$$N = 0.988$$

$$\theta = 0^\circ$$

Dms. = 12 g

<i>l</i>	<i>a-x</i>	<i>kOH</i>
13.2	7.35	0.0049
25.5	6.88	0.0051
36.6	6.31	0.0059
41.5	5.92	0.0059
59.2	5.56	0.0058
74.5	5.04	0.0059
89.8	4.65	0.0058
105.3	4.12	0.0061

Mittel 0.00567

Tabelle 20.

Natronlauge.

$$a = 7.59$$

$$N = 0.988$$

$$\theta = 0^\circ$$

Dms. = 12 g

<i>i</i>	<i>a-x</i>	<i>kOH</i>
12.0	7.14	0.0050
22.5	6.74	0.0053
34.9	6.14	0.0061
46.1	5.97	0.0052
61.0	5.51	0.0052
78.9	4.77	0.0059

Mittel 0.00561

Tabelle 21.

Natronlauge.

$$a = 6.91$$

$$N = 0.988$$

$$\theta = 0^\circ$$

Dms. = 12 g

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>kOH</i>
11.9	6.51	0.0050
24.2	5.99	0.0059
47.0	5.35	0.0054
58.5	4.85	0.0060

Mittel 0.00557

Tabelle 22.

Kalilauge.

$$a = 5.95$$

$$N = 0.988$$

$$\theta = 0^\circ$$

Dms. = 12 g

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>kOH</i>
11.3	5.25	0.010
43.9	3.55	0.011
61.5	3.10	0.010
73.8	2.70	0.010
91.0	2.25	0.010
108.8	1.15	0.011
124.0	1.30	0.012

Mittel 0.0105

Tabelle 23.

Kalilauge.

$a = 8.20$

$N = 0.988$

$\theta = 0^\circ$

Dms. = 12 g

$t$	$a-x$	$k_{OH}$
17.0	6.98	0.0094
29.6	6.10	0.0100
46.0	5.25	0.0096
61.0	4.60	0.0095
74.2	4.20	0.0090
89.2	3.45	0.0097
107.7	2.75	0.0104

Mittel 0.00965

Tabelle 24.

Kalilauge.

$a = 9.05$

$N = 0.988$

$\theta = 0^\circ$

Dms. = 12 g

$t$	$a-x$	$k_{OH}$
38.8	6.25	0.0095
57.7	5.20	0.0095
79.9	4.39	0.0090
99.0	3.65	0.0091
123.2	2.77	0.0095
154.4	1.90	0.0101

Mittel 0.00930

Während also bei  $11^\circ$  die Konstanten der Kalilauge um etwa 23% von der Konstanten der Natronlauge höher ist, beträgt der Unterschied bei  $0^\circ$  etwa 74%.

## V.

Der Einfluß der Neutralsalze KCl und NaCl bei der Verseifung des Dimethylsulfats durch Kali- und Natronlauge.

## 1. Natronlauge.

Zu der gleichen Natronlauge, die zu den Messungen für Tabelle 6 und 7 gedient hat, wurde zu  $100 \text{ cm}^3$  5.0 g KCl hinzugegeben; die Konstante ändert sich kaum.

Tabelle 25.

5.0 g KCl.

$a = 8.47$

$N = 1.001$

$\theta = 11.5^\circ$

Dms. = 10 g

$K_{H_2O} = 0.0000360$

$K_{OH} = 0.0233$

$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{\text{gef.}}$	$x_{\text{ber.}}$
5.9	7.38	0.0233	0.005461	0.005667
11.0	6.55	0.0245	0.009619	0.009966
16.6	5.63	0.0245	0.01423	0.01413
22.1	4.84	0.0252	0.01818	0.01774

Mittel 0.0244



Eine Auflösung von 10·0 g KCl zu derselben Natriumhydroxidlösung in 100  $cm^3$  bewirkt eine geringe Erhöhung der Konstante:

Tabelle 29.

10·0 g KCl.

$a = 8·85$	Dms. = 10 g
$N = 1·001$	$K_{H_2O} = 0·0000380$
$\theta = 11·7^\circ$	$K_{OH} = 0·025$

$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
5·4	7·18	0·0279	0·005862	0·005475
11·6	6·12	0·0267	0·01117	0·01090
19·3	5·03	0·0262	0·01663	0·01659
24·7	4·30	0·0263	0·02029	0·01997

Mittel 0·0269

Tabelle 30.

10·0 g KCl.

$a = 8·43$	Dms. = 10 g
$N = 1·001$	$K_{H_2O} = 0·0000380$
$\theta = 11·4^\circ$	$K_{OH} = 0·0253$

$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
4·6	7·36	[0·0294]	0·005361	0·004811
10·0	6·51	0·0258	0·009619	0·009762
16·4	5·44	0·0266	0·01498	0·01483
22·3	4·60	0·0271	0·01919	0·01883

Mittel 0·0265

Ein Zusatz einer den 10·0 g KCl äquivalenten Gewichtsmenge Natriumchlorid ruft schon eine sehr starke Verkleinerung der Konstante hervor:

Tabelle 31.

7·8 g NaCl.

$a = 8·46$	Dms. = 10 g
$N = 1·001$	$K_{H_2O} = 0·0000380$
$\theta = 11·4^\circ$	$K_{OH} = 0·017$

$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
6·1	7·76	[0·0141]	0·003507	0·004299
13·5	6·71	0·0171	0·008767	0·009207
21·9	5·79	0·0172	0·01337	0·01386
30·6	4·80	0·0184	0·01833	0·01808

Mittel 0·0176

## 2. Kalilauge.

Wird die gleiche Kaliumhydroxydlösung genommen, die zu den Messungen in den Tabellen 12 bis 14 gedient hat, und gibt hier zu 100  $cm^3$  Lösung 10 g KCl dazu, so bemerkt man, daß die Konstante sich stark erniedrigt.

Tabelle 32.

10·0 g KCl.

$a = 8·46$	Dms. = 10 g
$N = 0·9849$	$K_{H_2O} = 0·0000380$
$\Theta = 11·0^\circ$	$K_{OH} = 0·024$

$t$	$a-x$	$k_{OH}$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
4·3	7·60	0·0249	0·004238	0·004243
10·7	6·50	0·0246	0·009660	0·009803
16·5	5·65	<u>0·0244</u>	0·01417	0·01416

Mittel 0·0246

Ein weiterer Zusatz von Kaliumchlorid ändert die Konstante nicht mehr erheblich:

Tabelle 33.

20 g KCl.

$a = 8·18$	Dms. = 10 g
$N = 0·9849$	
$\Theta = 11·0^\circ$	

$t$	$a-x$	$k_{OH}$
5·4	7·24	0·0225
10·2	6·45	0·0232
22·2	4·62	0·0257
37·2	4·15	<u>0·0249</u>

Mittel 0·0240

Ein Zusatz von 10 g NaCl bewirkt ein sehr starkes Zurückgehen der Konstante:

Tabelle 34.

10·0 g NaCl.

	$a = 8\cdot87$		Dms. = 10 g.	
	$N = 0\cdot9849$		$K_{H_2O} = 0\cdot0000380$	
	$\theta = 11\cdot0^\circ$		$KOH = 0\cdot018$	
$t$	$a-x$	$kOH$	$x_{gef.}$	$x_{ber.}$
4·0	8·10	0·0188	0·003795	0·003792
10·7	7·32	0·0179	0·007639	0·008024
16·9	6·47	0·0186	0·01182	0·01200
24·6	5·50	0·0194	0·01661	0·01639
30·6	5·07	0·0182	0·01873	0·01770
		Mittel 0·0186		

## VI.

## Verseifung von Dimethylsulfat durch Wasser.

Das Dimethylsulfat wurde in die bestimmte Menge Wasser eingetragen und mit der schon beschriebenen Rührvorrichtung zu einer milchigen Emulsion gebracht. Wie bei der Verseifung durch Laugen wurden in bestimmten Zeitintervallen je 10  $cm^3$  herausgenommen, in etwa 10  $cm^3$  Wasser fließen gelassen und das Reaktionsgemisch rasch nach Zusatz von Phenolphthalein mit kohlenstofffreier Natronlauge in kohlendioxidfreiem Luftstrom titriert; wenn die Rötung einige Sekunden beständig blieb, wurde die Zeit abgelesen und als Ende der Reaktionsdauer angesehen. Diese wurde, wie in dieser Arbeit überhaupt, von der ersten Messung an gerechnet und die zur Zeit  $t = 0$  also gefundene Säuremenge als  $x_0$  in die schon angegebene Gleichung eingesetzt. Es bedeutet  $x$  Kubikzentimeter Natronlauge von  $N = 0\cdot0613$ .

Tabelle 35.

4 g Dimethylsulfat in 100  $cm^3$  Wasser. $\theta = 11\cdot0^\circ$ 

		$\frac{x-x_0}{t}$	
$t$	$x$	$t$	
0	1·32	—	
22·9	2·66	0·0558	
43·0	3·71	0·0555	
69·3	5·28	0·0571	
100·2	7·00	0·0566	
120·0	8·24	0·0576	
		Mittel 0·0565	

$$K_{H_2O} = 0\cdot0565 \frac{0\cdot0613}{100} = 0\cdot00003334$$

Tabelle 36.

6 g Dimethylsulfat in 150 cm<sup>3</sup>  
Wasser.

$$\Theta = 11.0^\circ$$

$t$	$x$	$\frac{x-x_0}{t}$
0	0.90	—
25.0	2.33	0.0572
50	4.03	0.0614
76	5.48	0.0598
101	6.95	0.0596
128	8.40	0.0582
Mittel		0.0592
$K_{H_2O} = 0.00003629$		

Tabelle 37.

10 g Dimethylsulfat in 150 cm<sup>3</sup>  
Wasser.

$$\Theta = 11.6^\circ$$

$t$	$x$	$\frac{x-x_0}{t}$
0	1.44	—
29.4	3.37	0.0656
49.9	4.58	0.0615
70	5.77	0.0615
91	7.20	0.0629
112	8.39	0.0620
132	9.59	0.0614
153	10.85	0.0614
173	12.10	0.0610

Mittel 0.0621

$$K_{H_2O} = 0.00003806$$

Der in Tabelle 37 gefundene Wert von  $K_{H_2O} = 0.0000380$  wurde den Rechnungen nach Formel (III) zugrunde gelegt.

Tabelle 38.

10 g Dimethylsulfat in 150 cm<sup>3</sup> Wasser.

$$\Theta = 11.3^\circ$$

$t$	$x$	$\frac{x-x_0}{t}$
0	1.79	—
22.1	3.04	[0.0567]
43.6	4.25	[0.0564]
64.0	5.60	0.0594
85.9	6.89	0.0594
106	8.20	0.0605
127	9.55	0.0609
148	10.80	0.0608

Mittel 0.0602

$$K_{H_2O} = 0.00003690$$

## VII.

## Verhalten des Dimethylsulfats gegen wässrige Lösungen von NaCl und KCl.

Verfahren und Abkürzungen die gleichen wie bei VI.

Tabelle 39.

100  $cm^3$  Wasser enthalten 5·0 g  
KCl.6 g Dimethylsulfat in 100  $cm^3$ .

$$\theta = 11\cdot5^\circ$$

$t$	$x$	$\frac{x-x_0}{t}$
0.	1·27	—
20·3	2·55	0·0631
39·5	3·74	0·0625
60	5·0	0·0617
80	6·30	0·0621
101	7·50	0·0612

Mittel 0·0621

Tabelle 40.

100  $cm^3$  Wasser enthalten 10·0 g  
KCl; Dichte 1·0607 (24·0°).6 g Dimethylsulfat in 100  $cm^3$ .

$$\theta = 11\cdot5^\circ$$

$t$	$x$	$\frac{x-x_0}{t}$
0	1·15	—
21·6	2·43	0·0592
41	3·58	0·0592
62	4·90	0·0606
83	6·07	0·0596
103	7·26	0·0599

Mittel 0·0597

Tabelle 41.

100  $cm^3$  Wasser enthalten 5·25 g  
NaCl.

6 g Dimethylsulfat.

$$\theta = 11\cdot8^\circ$$

$t$	$x$	$\frac{x-x_0}{t}$
0	1·02	—
21·2	2·13	0·0524
44	3·40	0·0541
67	4·63	0·0536
92	5·96	0·0538
118	7·44	0·0543

Mittel 0·0536

Tabelle 42.

100  $cm^3$  Wasser enthalten 10·5 g  
NaCl. Dichte 1·0705 (23·2°).6 g Dimethylsulfat in 100  $cm^3$ .

$$\theta = 11\cdot8^\circ$$

$t$	$x$	$\frac{x-x_0}{t}$
0	0·89	—
22·6	1·85	0·0424
48	3·05	0·0451
73	4·18	0·0450
102	5·35	0·0437
128	6·50	0·0437

Mittel 0·0436

### Zusammenfassung.

1. Es wird Mitteilung davon gemacht, daß es nicht gleichgültig ist, ob bei der Methylierung in wässerig-alkalischer Lösung von Phenolen mit Dimethylsulfat Kalilauge oder Natronlauge genommen wird; im ersten Falle ist die Ausbeute bedeutend kleiner als im zweiten.

2. Es wird gezeigt, daß die Verseifung des Dimethylsulfats im heterogenen System Dimethylsulfat — wässerig-alkalische Lösung und Dimethylsulfat — Wasser als im homogenen System verlaufend darzustellen ist, wobei die Konzentration des gelösten Dimethylsulfats konstant zu setzen ist.

3. In diesem Sinne wird die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch Natron- oder Kalilauge bei  $0^{\circ}$  und  $11^{\circ}$  gemessen. Die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit durch Kalilauge ist größer als die durch Natronlauge. Es beträgt der Unterschied bei  $0^{\circ}$  74%, bei  $11^{\circ}$  23%.

4. Die Ursache des Unterschiedes in der verseifenden Wirkung der beiden Alkalien gegenüber Dimethylsulfat ist dadurch zu erklären, daß wahrscheinlich den undissoziierten Basenmolekülen eine besondere katalytische Eigenschaft zukommt, derart, daß sie die Verseifbarkeit des Dimethylsulfats durch Hydroxylionen, beziehungsweise durch das Wasser ( $H^+$  und  $OH^-$ ) beeinflussen. Der Unterschied in der Methylierungsfähigkeit des Dimethylsulfats in Kalilauge, beziehungsweise Natronlauge wird darauf zurückgeführt, daß das undissoziierte Kaliumhydroxyd, beziehungsweise Kaliumsalz die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylsulfats durch die Hydroxylionen besonders stark katalytisch beschleunigt, so daß die Reaktion des Dimethylsulfats mit dem Phenolat sehr stark zurückgedrängt wird.

5. Das Dimethylsulfat gehört, wegen seiner besonderen Eigenschaft, der leichten Verseifbarkeit durch Wasser, deren Unabhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration (Kreman) physikalisch in die Reihe der von Wegscheider an dieser Eigenschaft erkannten Gruppe der Sulfonsäureester.

6. Es wird eine Gleichung abgeleitet, die den Verlauf der Reaktion im heterogenen System Dymethylsulfat—wässrige Alkalilauge unter Berücksichtigung der Wasserverseifung gut wiedergibt.

---