

Über die Verseifung des Essigsäureäthylesters durch alkoholisches Natron

Von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und Lilly Ripper

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1918)

Während man früher die Verseifung der Ester durch Alkalien in alkoholischer Lösung als eine bezüglich des Esters und der Gesamtkonzentration des Alkalis je monomolekulare Reaktion betrachtet hat, haben Wegscheider und v. Amann¹ bei der Verseifung der Phtaläthylestersäure und des Phtal säurediäthylesters durch eine Lösung von Ätznatron in 96·4-prozentigem Äthylalkohol gefunden, daß der Reaktionsablauf sich von dem bimolekularen (in dem eben erwähnten Sinn) stark unterscheidet. Er ließ sich vielmehr durch die Annahme darstellen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwar der Konzentration des Neutralesters, aber nicht der Konzentration des gesamten, sondern der des undissoziierten Alkalis und phtal estersauren Salzes proportional ist. Es war daher wünschenswert, die Verseifung durch alkoholisches Natron auch in dem einfacheren Fall der Ester einbasischer Säuren zu untersuchen. Zunächst wurde der Essigsäureäthylester gewählt.

¹ Mon. f. Ch. 36, 549 (1915); dort auch ältere Literatur. Bezüglich der alkoholisch-alkalischen Verseifung der Glycerinester siehe Wegscheider, Mon. f. Ch. 29, 84 (1908).

Der verwendete Alkohol enthielt ebenso wie bei den Versuchen v. Amann's 3·6 Gewichtsprozent Wasser (rund 1·6 Mole H_2O im Liter). In den natronhaltigen Lösungen ist der Wassergehalt so zu verstehen, daß dabei das gesamte Natron als $NaOH$ angenommen wird. Hierdurch ist die analytische Zusammensetzung der Lösung eindeutig gegeben. Tatsächlich stellt sich in den Lösungen das Gleichgewicht $NaHO + C_2H_5OH = NaOC_2H_5 + H_2O$ ein; der wirkliche Wassergehalt ist daher etwas größer. Ist die Lösung für $NaOH$ 0·2-normal und würde alles Natron in $NaOC_2H_5$ übergehen, so würde der tatsächliche Wassergehalt des Alkohols statt 3·6 4·1% betragen.

Um einen beiläufigen Einblick in den Einfluß des Wassergehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu bekommen, wurden auch einige Versuche mit 90-prozentigem und mit fast absolutem Alkohol ausgeführt.

Die Versuchstemperatur war $25\cdot0^\circ \pm 0\cdot1$. Nur bei den ersten 13 Versuchen kamen Schwankungen bis $\pm 0\cdot3^\circ$ vor.

Für die ersten Versuche wurde Ätznatron in 96·4-prozentigem Alkohol aufgelöst. Indes war das Ätznatron in der Kriegszeit nicht mit befriedigender Reinheit zu beschaffen. Da die Versuche Unregelmäßigkeiten zeigten, wurde dazu übergegangen, die Natronlösungen durch Auflösen von metallischem Natrium in Weingeist zu bereiten. Hierbei wird der Wassergehalt des Alkohols entsprechend der Reaktionsgleichung $Na + H_2O = NaOH + H$ verändert. Es mußte daher die Frage behandelt werden, wie groß der Wassergehalt des Alkohols gewählt werden müsse, damit er nach dem Auflösen des Natriums 3·6% beträgt. Diese Versuche führten zu einer Bestimmung der beim Auflösen von $NaOH$ in Alkohol auftretenden Kontraktion.

Das Reaktionsgemisch befand sich meist in Kolben, aus denen von Zeit zu Zeit Proben entnommen wurden. Hierbei ist man der Fehlerquelle ausgesetzt, daß Essigester aus der Lösung verdunsten kann. Daher wurden einige Versuche in der Weise ausgeführt, daß das Reaktionsgemisch auf kleine Einschmelzröhrchen verteilt wurde, deren Inhalt für je eine Titration diente. Es zeigte sich aber, daß man so schlechtere

Ergebnisse erhält als bei den Versuchen im Kolben. Dies rührt daher, daß die Reaktion ziemlich rasch verläuft und daher die anfänglichen Störungen¹ stark ins Gewicht fallen. Dazu kommt noch, daß das Zuschmelzen der Röhrrchen zu Fehlern Anlaß geben kann.

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Dissoziationsgrad des Natriumhydroxyds abhängt, mußte sie durch Zusatz von Natriumacetat verändert werden. Daher wurden einige derartige Versuche ausgeführt.

Ergebnisse.²

Versuche über die Verseifung in 96·4-prozentigem Alkohol ohne Zusatz von Natriumacetat.

Welche Geschwindigkeitsgleichungen annähernd gelten müssen, wenn die Verseifung des Esters einer einbasischen Säure durch weingeistiges Natron ebenso wie bei den Phtalsäureestern erfolgt, d. h. wenn im wesentlichen nur die undissoziierte Base verseifend wirkt, ist bereits früher dargelegt worden.³ Die Gleichungen sind verschieden, je nachdem das Salz der Säure in Lösung bleibt oder sich ausscheidet. Natriumacetat ist in Alkohol sehr beträchtlich löslich. Bei den hier zu besprechenden Versuchen konnten sich höchstens 0·31 Mole Natriumacetat im Liter bilden. Es kam daher nie zu einer Natriumacetatausscheidung. Wenn nur undissoziiertes Natron verseift, sollte daher die a. a. O. gegebene Gleichung (29) gelten, welche lautet:

$$dx/dt = k'(1-\alpha)(A-x)(B-x),$$

worin

$$\alpha = \frac{K}{2B} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4B}{K}} \right).$$

α ist der Dissoziationsgrad,⁴ k' die scheinbare Geschwindigkeitskonstante unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Summe der Konzentrationen

¹ Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl. II², 208.

² Von R. Wegscheider.

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 36, 577 (1915).

⁴ A. a. O., p. 560.

des undissoziierten NaOH und NaOC_2H_5 proportional ist,¹ A und B die Anfangskonzentrationen des Esters und des gesamten Natrons, K die scheinbare Dissoziationskonstante des Natrons² und die als damit gleich vorausgesetzte des Natriumacetats.

Da α als innerhalb eines Reaktionsablaufes ungefähr konstant betrachtet werden kann, sollte die Reaktion bezüglich der Gesamtkonzentrationen bimolekular verlaufen, aber die bimolekulare Konstante von der Anfangskonzentration des Natrons abhängen, und zwar sollte sie für unendlich kleine Natronkonzentrationen den Wert Null haben und mit steigender Konzentration ansteigen.

Im folgenden sind die Ergebnisse sämtlicher ausgeführten Versuche (mit Einschluß der stärker abweichenden) zusammengestellt. Sie sind nach sinkender Natronkonzentration geordnet. Die Nummern entsprechen der zeitlichen Reihenfolge, in der sie ausgeführt sind. Die Art der Ausführung ist im experimentellen Teil angegeben. Die Versuche von Nr. 24 an sind als die zuverlässigsten zu betrachten.

Die Zusammenstellung enthält die Versuchsnummer, die Anfangskonzentrationen des Esters (A) und Natrons (B) in Mol/Liter, den Wert von α , gerechnet mit dem auch bei der Verseifung der Phthalsäureester benutzten Wert $K = 0.02$,³ die bimolekulare Konstante des ersten Intervalls k_a , den Mittelwert⁴ k der von der ersten (in wenigen Fällen von einer späteren) Titration nach der Formel

$$k = \frac{1}{(t-t_1)(B-A)} \log \text{nat} \frac{(A-x_1)(B-x)}{(B-x_1)(A-x)}$$

gerechneten⁵ bimolekularen Konstanten, die nach der im folgenden gegebenen Theorie berechnete bimolekulare Konstante $k_{\text{ber.}}$, endlich die durchschnittliche

¹ Vgl. dazu meine vor kurzem an dieser Stelle erschienene Abhandlung »Über die chemische Kinetik und Konstitution wässrig-alkoholischer Natriumalkylatlösungen« (im folgenden kurz als »Alkylat« bezeichnet).

² Mon. f. Ch., 36, 560, Gl. 4.

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 36, 565.

⁴ In vereinzeltten Fällen wurden besonders abweichende Werte bei der Mittelbildung weggelassen; das ist im experimentellen Teil angegeben.

⁵ Die Formel für äquivalente Mengen wurde auch dann nicht angewendet, wenn die Abweichungen von der Äquivalenz nur 10/0 betrugten, da dadurch schon merkliche Fehler entstehen. Wohl aber wurde bisweilen die Reihenentwicklung benutzt:

$$k = \frac{x}{tB(A-x)} \left\{ 1 - \frac{(B-A)x}{2B(A-x)} + \frac{(B-A)^2 x^2}{3B^2(A-x)^2} \dots \right\}.$$

Abweichung¹ des aus $k_{\text{ber.}}$ folgenden Verbrauches an cm^3 Salzsäure von dem beobachteten (Δ). Ging die Abweichung überwiegend nach einer Richtung, so ist dies durch das Zeichen + oder - angedeutet, je nachdem der gefundene Reaktionsablauf rascher oder langsamer war als der berechnete.

Nr.	A	B	a	k_a	k	$k_{\text{ber.}}$	Δ
12	0·30786	0·41030	0·1978	0·164	0·140	0·1149	+1·18
13	0·30786	0·41030	0·1978	0·163	0·138	0·1149	+1·38
24	0·32556	0·38445	0·2036	0·154	0·118	0·1145	+0·13
14	0·30491	0·38165	0·2042	0·114	0·118	0·1144	0·48
19	0·31128	0·31515	0·2222	0·137	0·117	0·1131	+0·09
25	0·32556	0·30749	0·2246	0·141	0·115	0·1129	0·12
15	0·10151	0·19083	0·2755	0·106	0·104	0·1093	-0·09
8	0·10254	0·17076	0·2887	0·121	0·106	0·1083	0·19
9	0·10254	0·17076	0·2887	0·125	0·111	0·1083	+0·16
40	0·04020	0·16669	0·2916	0·130	0·108	0·1081	0·09
34	0·09363	0·16035	0·2963	0·132	0·1125	0·1078	+0·12
37	0·39898	0·16035	0·2963	0·133	0·105	0·1078	-0·20
20	0·07908	0·15974	0·2967	0·137	0·134	0·1077	+0·52
29	0·08025	0·15647	0·2993	0·127	0·115	0·1076	+0·16
28	0·06516	0·11755	0·3361	0·128	0·107	0·1049	+0·04
27	0·32351	0·11708	0·3366	0·113	0·1012	0·1049	-0·17
16	0·05076	0·09542	0·3649	0·104	0·098	0·1028	-0·16
5	0·05794	0·09245	0·3694	0·116	0·110	0·1025	+0·28
10	0·10254	0·08538	0·3808	0·114	0·102	0·1017	0·07
39	0·39898	0·08349	0·3823	0·112	0·0934	0·1016	-0·82
41	0·04020	0·08349	0·3823	0·107	0·1013	0·1016	0·14
35	0·09363	0·08032	0·3898	0·103	0·101	0·1011	0·32
21	0·03950	0·08006	0·3903	0·113	0·1031	0·1010	+0·05
26	0·04130	0·07807	0·3940	0·107	0·101	0·1007	0·05
32	0·32184	0·07741	0·3953	0·102	0·1048	0·1007	+0·30
3	0·06276	0·06083	0·4321	0·121	0·112	0·0980	+0·45
1	0·06804	0·04162	0·4934	0·097	0·101	0·0936	+0·16
22	0·03940	0·03989	0·5005	0·113	0·0934	0·0931	0·13
31	0·04008	0·03905	0·5040	0·106	0·0957	0·0928	+0·25
11	0·10254	0·03415	0·5265	0·096	0·095	0·0912	+0·11
6	0·05974	0·02311	0·5933	0·097	0·086	0·0864	0·26
7	0·05118	0·02311	0·5933	0·101	0·089	0·0864	0·08
38	0·39685	0·01660	0·6497	0·088	0·0823	0·0823	0·28

¹ D. i. die Summe der Absolutwerte der Abweichungen, dividiert durch die Zahl der Beobachtungen.

Nr.	A	B	α	k_a	k	$k_{\text{ber.}}$	Δ
42	0·03966	0·01660	0·6497	0·123	0·0789	0·0823	-0·32
36	0·09729	0·01597	0·6562	0·084	0·0823	0·0819	0·12
33	0·31979	0·01562	0·6600	0·098	0·0808	0·0816	0·11
4	0·06276	0·01229	0·6994	0·098	0·084	0·0787	+0·07
17	0·05076	0·00952	0·7396	0·110	0·069	0·0759	-0·53
2	0·06804	0·00841	0·7582	0·085	0·073	0·0745	-0·01
23	0·04152	0·00795	0·7664	0·109	0·081	0·0739	0·50
30	0·04008	0·00779	0·7695	0·148	0·082	0·0737	+0·38
18	0·04927	0·00111	0·9504	0·249	0·055	0·0607	1·17

Der Vergleich der k_a und k zeigt, daß die Konstante des Reaktionsanfanges in der großen Mehrzahl der Fälle wesentlich größer ist als der Mittelwert der folgenden Konstanten. Dementsprechend erhält man meist einen fallenden Gang, wenn man die Konstanten vom Zeitpunkt der Mischung an rechnet. Aber es gibt eine nicht unbeträchtliche Zahl von Ausnahmen. Daraus darf wohl geschlossen werden, daß die Abweichung der ersten Konstanten von den übrigen auf den Anfangsstörungen beruht. Dadurch ergibt sich die Notwendigkeit, von der ersten Titration ab zu rechnen. Das ist für die Genauigkeit nicht günstig, da die Rechnung sowohl von den Fehlern der Anfangskonzentrationen, als von denen der ersten Titration beeinflusst wird und letztere überdies nicht durch eine Doppelbestimmung kontrolliert werden kann.

Wie die Betrachtung der im experimentellen Teil angeführten Einzelwerte ergibt, kann die von der ersten Titration ab gerechnete bimolekulare Konstante in der größeren Hälfte der Versuche als gangfrei angesehen werden. In den übrigen Fällen tritt meist ein absteigender, bisweilen aber auch ein ansteigender Gang auf. Diese Gänge müssen wohl als Folge von Versuchsfehlern betrachtet werden, da ihr Auftreten nicht an bestimmte Werte der Anfangskonzentrationen oder ihres Verhältnisses geknüpft ist. Der absteigende Gang kann insbesondere auch zum Teil durch Verflüchtigung des Essigesters bewirkt werden.

Vergleich mit der Theorie.

Die Zusammenstellung der Versuche zeigt, daß die bimolekulare Konstante (abgesehen von den durch die Versuchsfehler hervorgerufenen Unregelmäßigkeiten) mit steigender Anfangskonzentration des Alkalis wächst. Das deutet auf eine überwiegende Beteiligung der undissoziierten Molekeln an der Reaktion hin. Trägt man die Dissoziationsgrade als Abszissen, die Mittelwerte der k als Ordinaten auf, so wird ersichtlich, daß (abgesehen vielleicht von den Dissoziationsgraden unter 0·22, beziehungsweise den Normalitäten über 0·3) ein linearer Zusammenhang zwischen den k und den Dissoziationsgraden angenommen werden kann. Aber der k -Wert nähert sich für $\alpha = 1$ nicht dem Wert Null, wie es sein müßte, wenn nur die undissoziierten Molekeln reagieren, sondern einem Wert in der Gegend von 0·05 bis 0·06. Es ist daher anzunehmen, daß sowohl undissoziierte Molekeln als Ionen reagieren, und zwar erstere rascher als letztere.

In diesem Fall gilt die Geschwindigkeitsgleichung¹

$$dx/dt = [k_m(1-\alpha) + k_i\alpha](A-x)(B-x).$$

Die gewöhnliche bimolekulare Konstante hat dann den Wert $k = k_m - (k_m - k_i)\alpha$ und ist, falls kein Salz auskristallisiert, während eines Reaktionsablaufes konstant.² Um die Brauchbarkeit dieser Formel zur Darstellung der Versuche zu prüfen, mußten k_m und k_i berechnet werden.

Hierfür wurden nicht alle Beobachtungen benutzt, sondern nur diejenigen, welche als die zuverlässigsten erschienen. Nicht berücksichtigt wurden die Versuche mit Natronlauge aus Ätznatron (Nr. 1 bis 13), die Versuche in Einschmelzröhrchen (Nr. 14 bis 17), der wegen der Art der Titration sehr ungenaue Versuch Nr. 18, von den übrigen ferner die Versuche mit Natron-

¹ Siehe meine vor kurzem an dieser Stelle erschienenen Abhandlungen »Zur Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten im homogenen System« (im folgenden kurz als »Elektrolyt« bezeichnet), Gl. 5, und »Alkylat«, Gl. 7.

² Die vorliegenden Leitfähigkeitsbestimmungen des Natriumacetats in alkoholischer Lösung (Völlmer, Wied. Ann. 52, 328 [1894]; Dutoit und Rappeport, J. chim. phys. 6, 549 [1908]) sind allerdings der für die Konstanz von α erforderlichen Voraussetzung, dass seine Dissoziationskonstante der scheinbaren des Natrons gleich sei, nicht günstig.

konzentrationen über 0·3 (Nr. 19, 24, 25), weil bei diesen, nach den bei den Phtalsäureestern gemachten Erfahrungen, die Anwendbarkeit der vorstehenden Formel zweifelhaft war, ein Versuch mit besonders starkem Gang der Konstanten (Nr. 40), endlich Versuche, deren Konstanten sehr aus der Reihe herausfielen (Nr. 20, 23, 29, 30, 39). Es blieben also die Versuche Nr. 21, 22, 26 bis 28, 31 bis 38, 41, 42. Außerdem wurden zwei unter Zusatz von Natriumacetat ausgeführte Versuche mitbenutzt (Nr. 43, $k=0\cdot1082$; Nr. 44, $k=0\cdot1014$). In der Regel wurden die in die Zusammenstellung aufgenommenen Mittelwerte der k verwendet. In einigen Fällen wurden jedoch Mittelwerte einer intervallweisen Berechnung unter Weglassung stärker abweichender Einzelwerte benutzt, und zwar für Nr. 37 $0\cdot1028$, Nr. 28 $0\cdot1089$, Nr. 35 $0\cdot0956$, Nr. 26 $0\cdot1051$. Letztere Wahl war im allgemeinen keine glückliche, wie die Rückrechnung zeigte; indes würde die Verwendung der in der Tabelle stehenden Werte das Ergebnis nicht erheblich ändern.

Aus diesen 17 Werten wurden k_m und k_i nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet. Es ergab sich

$$k_m = 0\cdot12911, \quad k_i = 0\cdot05710.$$

Die Werte von k_m und k_i bestätigen den Schluß, daß die undissoziierte Base wesentlich rascher verseift als die Ionen. Würde man die Abweichung der starken Elektrolyte vom Verdünnungsgesetz berücksichtigen, also eine mit steigender Verdünnung fallende Dissoziationskonstante annehmen, so würde k_m noch größer, k_i kleiner werden.

Aus den angegebenen Werten folgen die $k_{\text{ber.}}$ der Zusammenstellung. Man sieht, daß die gefundenen und berechneten k -Werte (von einzelnen Ausnahmen abgesehen) leidlich übereinstimmen.

Diese Vergleichung ist übrigens nicht das geeignetste Mittel, um die Brauchbarkeit der Theorie zu prüfen. Denn der Einfluß der Versuchsfehler auf die k -Werte ist bei verschiedenen Versuchen und auch bei den Einzelbeobachtungen desselben Versuches verschieden groß. Eine zuverlässigere Prüfung erhält man, wenn man mit Hilfe der $k_{\text{ber.}}$ die Kubikzentimeter Salzsäure rechnet, welche bei den Titrationen verbraucht werden müssen, wenn die Formel, die hier angenommenen Konstantenwerte, die durch den Versuch gegebenen Anfangskonzentrationen und ersten Titrierungen richtig sind. Auch bei der Rückrechnung ist das erste Intervall auszu-

scheiden, da in ihm wegen der anfänglichen Störungen die Gültigkeit der Formel nicht erwartet werden kann. Die Formel für diese Rechnung ist etwas verschieden, je nachdem $A \geq B$ ist.

Ist $A > B$, so hat man $B-x = (A-B)/(N-1)$, wo

$$\log N = \log A' - \log B' + k(A-B)(t-t') \log e.$$

Ist $A < B$, so ist $B-x = N(B-A)/(N-1)$,

$$\log N = \log B' - \log A' + k(B-A)(t-t') \log e.$$

A und B sind immer die Anfangskonzentrationen, A' , B' , t' die Größen für jene Beobachtung, von der ab gerechnet werden soll. Der Säureverbrauch in Kubikzentimeter ist dann

$$\frac{(B-x)m}{n} = \frac{(B-x) \times \text{Pipetteninhalt}}{\text{Normalität der Salzsäure}}.$$

Die in dieser Weise berechneten Kubikzentimeter Salzsäure finden sich bei den einzelnen Versuchen. Auf ihnen beruhen die durchschnittlichen Abweichungen Δ , welche in die Zusammenstellung aufgenommen sind.

Man sieht zunächst, daß bei den vier Versuchen mit den größten Natriumkonzentrationen ($B > 0.38$, $\alpha < 0.21$) die Reaktion rascher geht als der Rechnung entspricht. Dieses Ergebnis wird auch durch die im folgenden besprochenen Versuche unter Zusatz von Natriumacetat gestützt. Es entspricht ferner den Erfahrungen bei der Verseifung der Phtalsäureester.¹ Über die Größe der Abweichungen gestatten die wenigen Versuche wegen des Einflusses der Versuchsfehler keinen Schluß.

Von den übrigen Versuchen zeigen durchschnittliche Fehler bis 0.1 cm^3 10, von 0.1 bis 0.2 cm^3 14, von 0.2 bis 0.3 cm^3 5, von 0.3 bis 0.5 cm^3 5, von 0.5 bis 1.0 cm^3 3. Nr. 18 zeigt einen durchschnittlichen Fehler von 1.17 cm^3 , muß aber mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit der Titrierung bei diesem Versuch als mit der Theorie ausreichend übereinstimmend bezeichnet werden. Im ganzen kann daher die Übereinstimmung als völlig ausreichend angesehen werden.

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 36, 590 (1915).

Daß sie nicht besser ist, liegt sowohl daran, daß der Formel ungenaue Näherungsannahmen zugrunde liegen, als auch an der Ungenauigkeit der Titration. In letzterer Beziehung kommt der Einfluß eines Zutrittes von Kohlendioxyd, der durch den CO_2 -freien Luftstrom nicht völlig verhindert werden kann, und die Verseifung des Esters während des Titrierens (insbesondere des Zurücktitrierens, wobei örtlich ein Alkaliüberschuß auftritt) in Betracht. Diese Fehler können sich darum besonders stark geltend machen, weil sie sowohl die Anfangskonzentrationen als die in die Rechnung eingehende erste Titrierung und außerdem die laufende Titrierung beeinflussen. Dazu kommt, daß bei kurzen Versuchszeiten auch der Fehler in der Zeitbestimmung nicht unerheblich ist. Die Ungenauigkeit der Näherungsannahmen betrifft insbesondere die Dissoziationsverhältnisse, bei höheren Natronkonzentrationen aber auch die Annahme, daß das Verhältnis Alkohol-Wasser sich während der Reaktion nicht ändert. Auch der Umstand, daß der Wassergehalt bei den Versuchen nicht genau gleich war, kann sich mit Rücksicht auf seinen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit etwas bemerkbar machen. Daher kann eine durchschnittliche Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung bis 0.2 cm^3 noch als eine ausreichende Übereinstimmung betrachtet werden. Die vereinzelt größeren Abweichungen verlieren dadurch sehr an Gewicht, daß sie sich bei der Wiederholung mit ungefähr gleichen Anfangskonzentrationen nicht wiederfinden (vgl. Nr. 20 und 29, 39 und 41).

Der Einfluß der Versuchsfehler ist ziemlich verwickelt und läßt sich kaum kurz und übersichtlich darstellen. Ich beschränke mich daher darauf, für einen stark abweichenden Versuch (Nr. 20, $\Delta = 0.52$) zu zeigen, daß schon Versuchsfehler, die die normalen mäßig übersteigen, die Abweichungen erklären können. Die folgende Zusammenstellung enthält für vier Zeiten unter I den beobachteten Verbrauch von cm^3 Salzsäure, unter II den mit Hilfe der durch den Versuch gegebenen Anfangskonzentrationen berechneten, unter III berechnete Werte unter der Annahme, daß die wahren Werte der Anfangskonzentrationen seien $A = 0.07900$ (statt 0.07908), $B = 0.1570$ (statt 0.15974 , etwa infolge eines kleinen Verdünnungsfehlers), NaOH-Konzentration bei der ersten Titrierung 0.1230 statt 0.1247 (entsprechend einem Fehler von 0.33 cm^3 beim Titrieren).

<i>t</i>	44.63	72.63	96.63	130.63
I	22.46	20.10	18.84	17.60
II	22.60	20.57	19.39	18.24
III	22.25	20.23	19.02	17.84

Der durchschnittliche Fehler bei diesen vier Beobachtungen geht durch die angegebenen Änderungen der Anfangswerte von 0.45 auf 0.19 zurück.

Andere Störungen als die durch hohe Natronkonzentrationen und durch Versuchsfehler bewirkten lassen sich in den Beobachtungen nicht erkennen. Hohe Esterkonzentrationen (> 0.3) bewirken keine systematischen Abweichungen (Nr. 19,

25, 27, 32, 33, 37, 38).¹ Auch macht es keinen Unterschied, ob Ester und Natron ungefähr in äquivalenten Mengen angewendet wurden (Nr. 19, 22, 25, 31) oder ob Ester (Nr. 2, 4, 11, 17, 18, 23, 27, 30, 32, 33, 38, 39) oder Natron (Nr. 20, 21, 29, 40, 41) in großem Überschuß war.

Einfluß eines Natriumacetatzusatzes.

Bei den hier zugrunde gelegten Annahmen ist der Einfluß eines Natriumacetatzusatzes ohne weiteres berechenbar. Wenn sich kein Natriumacetat ausscheidet, ändert sich in den benutzten Formeln nur das eine, daß bei der Berechnung des Dissoziationsgrades statt der Anfangskonzentration des Natrons die Summe der Anfangskonzentrationen von Natron und Natriumacetat einzusetzen ist.² In der Tat lassen sich die Versuche mit den früher angegebenen Konstantenwerten genügend genau darstellen, soweit nicht hohe Gesamtnatriumkonzentrationen vorliegen. Dies zeigt folgende Zusammenstellung, die ebenso angeordnet ist wie die der Versuche ohne Natriumacetatzusatz. Die Versuche sind nach der Gesamtkonzentration des Natriums geordnet. Außer den Angaben der früheren Zusammenstellung kommen noch vor die Anfangskonzentration C des Natriumacetats in Mol/Liter und der Konzentrationsbereich des Natriumacetats, innerhalb dessen Ausscheidung begann. Die k und Δ beziehen sich nur auf jenen Bereich, innerhalb dessen keine Ausscheidung erfolgte. Bei den Versuchen 43 und 44 reichten die angewendeten Mengen für eine Ausscheidung von Natriumacetat nicht aus.

Aus der letzten Zahlenreihe ergibt sich die Löslichkeit des Natriumacetats in 96·4-prozentigem Alkohol bei 25° und bei Gegenwart von ungefähr 0·06 bis 0·09 Molen Natriumhydroxyd zu 0·32 bis 0·33 Mol/Liter. Diese Löslichkeit scheint der Koexistenz von $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit der Lösung zu entsprechen.³

¹ Die Versuche, bei denen gleichzeitig hohe NaOH-Konzentrationen zugewendet wurden, müssen dabei außer Betracht bleiben.

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 36, 563 (1915); »Elektrolyt« Gl. 3 a.

³ Siehe den experimentellen Teil.

Der angegebene NaOH-Gehalt ist der zufolge den kinetischen Versuchen zur Zeit der Ausscheidung noch vorhandene. Mit den älteren Angaben über die Löslichkeit des Natriumacetats,¹ die sich auf andere Temperaturen beziehen, ist diese Zahl nicht vergleichbar. Bestimmungen bei 25° liegen von Atherton Seidel¹² vor. Aus seinen Angaben für 99·9-prozentigen Alkohol als Lösungsmittel berechnet sich unter der Voraussetzung, daß Trihydrat zur Herstellung der Lösung verwendet wurde und daß das ungelöst bleibende Trihydrat kein Wasser abgab, ein Gehalt von 0·44 Mol/Liter Natriumacetat und ein Wassergehalt des Alkohols in der entstandenen Lösung von 3·1 Gewichtsprozenten. Letzterer würde noch größer werden, wenn der überschüssige Bodenkörper an die Lösung Wasser abgab. Es handelt sich also um einen ähnlichen Wassergehalt wie bei den in dieser Arbeit auftretenden gesättigten Lösungen. Daß sich bei den hier mitgeteilten Versuchen eine wesentlich kleinere Löslichkeit ergibt, kommt wohl in der Hauptsache von der Löslichkeitsverminderung durch das anwesende Natriumhydroxyd her.

Nr.	46	45	47	48	43	44
A	0·30917	0·30917	0·19761	0·19761	0·03406	0·03360
B	0·31636	0·31636	0·15721	0·15721	0·08323	0·00793
C	0·1075	0·1024	0·2231	0·2216	0·1065	0·1000
α	0·1949	0·1960	0·2045	0·2049	0·2762	0·3477
k_a	0·150	0·139	0·132	0·143	0·104	0·185
k	0·134	0·120	0·126	0·126	0·108	0·101
k_{ber}	0·1151	0·1150	0·1144	0·1144	0·1092	0·1041
Δ	+0·59	+0·11	+0·14	+0·38	0·15	0·21
Ausscheidung {	0·323	0·326	0·321	0·304	—	—
	bis	bis	bis	bis		
	0·339	0·333	0·327	0·331		

Der Vergleich der Versuche 45 und 46 mit 19 und 25, von 47 und 48 mit 29, 34 und 37, von 43 mit 39 und 41, von 44 mit 2, 23 und 30 zeigt, daß der Natriumacetatzusatz die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, wie es bei vorwiegender Beteiligung der undissoziierten Molekeln der Base an der Verseifung der Fall sein muß. Die Versuche 43 und 44 stehen auch quantitativ mit der Theorie im Einklang. Die vier anderen

¹ Vgl. Abegg-Auerbach, Handb. d. anorg. Chemie, III, 317.

² Tables ann. de constantes usw., II, 467.

Versuche verlaufen rascher als die Theorie verlangt, entsprechend dem Umstand, daß bei ihnen die Gesamtnatriumkonzentration 0·38 erreicht oder übersteigt, beziehungsweise der Dissoziationsgrad unter 0·21 bleibt. Die Versuche 47 und 48 haben NaOH-Konzentrationen, bei denen die Theorie noch stimmt, wenn kein Natriumacetat zugesetzt ist. Dies zeigt deutlich, daß es entsprechend der Forderung der Theorie nur auf den gesamten Natriumgehalt ankommt.

Die Folgerung aus der Theorie, daß der Beginn der Ausscheidung des Natriumacetats das Zeitgesetz der Reaktion verändern soll, läßt sich bei der Verseifung des Essigsäureäthylesters in 96·4-prozentigem Alkohol nicht prüfen. Stellt man den Verlauf der Versuche graphisch dar, so zeigt sich bei Beginn der Ausscheidung keine auffallende Änderung. Ebenso zeigt die bimolekulare Konstante, die bei den Versuchen 46 bis 48 für den ganzen Reaktionsverlauf ausgerechnet wurde,¹ keine auffallende Änderung. Aber das ist im vorliegenden Fall auch nach der Theorie nicht zu erwarten. Streng ist das allerdings nicht beweisbar, da die Natriumacetatausscheidung erst bei Konzentrationen eintritt, bei denen die Theorie schon zu ungenau ist. Aber es wird immerhin genügend durch folgende Rechnung dargetan. Die Gleichung, welche nach Eintritt der Salzabscheidung gelten soll, habe ich an anderer Stelle gegeben.² Nach dieser Gleichung habe ich für die der Natriumacetatausscheidung nachfolgenden Beobachtungen des Versuches 47 unter Annahme der Löslichkeit des Natriumacetats 0·325 Mol/Liter die Zeiten ausgerechnet, die zu den beobachteten Umsätzen gehören. Man erhält so den von der Theorie geforderten Zusammenhang zwischen Zeit und Umsatz. Man kann dann die zu den Beobachtungszeiten gehörenden Umsätze durch graphische Interpolation finden und kann daher die Kubikzentimeter Salzsäure ausrechnen, welche nach der Theorie hätten gebraucht werden sollen (*cm*³). Diese sind im folgenden mit dem Salzsäureverbrauch zusammengestellt, der nach der Theorie eintreten

¹ Siehe den experimentellen Teil.

² »Alkylat«, Gl. 9.

müßte, wenn keine Ausscheidung erfolgen würde (*cm*). So erhält man

<i>t</i>	64	86	108·5	119	147
<i>cm</i>	11·72	9·39	7·65	7·00	5·61
<i>cm</i> ¹	11·72	9·41	7·65	7·00	5·63

Man sieht, daß die Abweichung im Reaktionsablauf, die infolge der Salzausscheidung zu erwarten ist, in diesem Fall die möglichen Versuchsfehler nicht übersteigt. Aber auch, wenn der Einfluß der Natriumacetatausscheidung größer wäre, würde seine Prüfung im vorliegenden Fall auf Schwierigkeiten stoßen. Das Natriumacetat scheidet sich nämlich teilweise krystallwasserhaltig aus. Hierdurch wird aber der Wassergehalt der Lösung und damit auch die Geschwindigkeitskonstante geändert.

Einfluß des Wassergehaltes des Alkohols.

Neelmeier¹ hat bei der auf Veranlassung von Vorländer ausgeführten Verseifung der Ester zweibasischer Säuren durch unzureichende Mengen Alkali gefunden, daß die Geschwindigkeitskonstante in 48-prozentigem Alkohol ungefähr zehnmal so groß ist als in 95-prozentigem. Ferner hat Kremann² Essigsäureäthylester mit 0·05-normaler alkoholischer Natronlösung verschiedenen Wassergehaltes verseift und ebenfalls gefunden, daß steigender Wassergehalt die Reaktion stark beschleunigt. Eine vereinzelt Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des Essigsäureäthylesters durch 0·01-norm. NaOH in Alkohol von 50 Raumprozenten wurde von Horn³ auf Veranlassung von Stobbe ausgeführt, eine mit »Natriumäthylat« durch W. M. Fischer.⁴ Bei diesen Versuchen wurde die Gültigkeit der gewöhnlichen bimolekularen Gleichung vorausgesetzt, also der Einfluß der Natriumkonzentration beiseite gelassen. Wenn auch die Untersuchung dieser Frage

¹ Diss. Halle 1902.

² Mon. f. Ch., 26, 300 (1905).

³ Leipziger Dissertation 1908.

⁴ Z. physik. Ch., 65, 66 (1909).

für verschiedene Wassergehalte einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben muß, wurden doch behufs Gewinnung eines wenigstens beiläufigen Einblickes auch einige wenige Versuche mit ungefähr 90- und mit 99·7-prozentigem Alkohol ausgeführt. Die Ergebnisse sind ähnlich wie früher zusammengestellt. Hinzugefügt ist der Wassergehalt des Lösungsmittels in Gewichtsprozenten p , ferner eine Zahlenreihe D , die im folgenden erklärt wird.

Nr.	A	B	D	p	α^1	k_u	k
49	0·09512	0·16456	0·0592	—	—	0·009	0·009—0·003 ²
50	0·09379	0·24391	0·1385	—	—	0·006	0·006—0·003 ²
51	0·04847	0·08243	—	0·053	—	0·005	0·005 —
52	0·10539	0·15910	—	9·93	0·2972	0·344	0·277 —
53	0·04208	0·07969	—	9·94	0·3910	0·290	0·269 —

Bei den Versuchen mit 90-prozentigem Alkohol (Nr. 52, Nr. 53) sind die Voraussetzungen anwendbar, die den hier gebrauchten Formeln zugrunde liegen. Dementsprechend erhält man auch innerhalb eines Reaktionsablaufes eine leidliche bimolekulare Konstante, die mit steigender Natronkonzentration wächst. Das Gesetz des Anwachsens kann allerdings wegen des Einflusses der Versuchsfehler aus diesen zwei Versuchen nicht mit einiger Sicherheit abgeleitet werden. Von viel geringerem Belang ist die Wahl der Dissoziationskonstante des Natrons in 90-prozentigem Alkohol. Nimmt man die oben gegebenen Mittelwerte von k als richtig an, so erhält man als Geschwindigkeitskonstante des undissoziierten und dissoziierten Anteils

K	k_m	k_i
0·02	0·3052	0·2113
0·025	0·3062	0·2175

Für die NaOH-Konzentration 0·05 würde sich daraus $k = 0·2617$, beziehungsweise 0·2618 berechnen.

¹ Berechnet mit $K = 0·02$.

² Innerhalb der letzten untersuchten Zeitabschnitte ist die Konstante 0·002. Die in der Tabelle stehenden letzten Werte sind höher, weil sie von Anfang an gerechnet sind.

Bei den Versuchen mit fast absolutem Alkohol (Nr. 49 bis 51) steht die Sache ganz anders. Hier kann das Verhältnis zwischen Wasser und Alkohol nicht als konstant betrachtet werden und infolgedessen ist die Gültigkeit der bisher benutzten Formeln nicht zu erwarten. Zur Erläuterung der in Betracht kommenden Verhältnisse sei zunächst folgendes bemerkt. Zum Auflösen des Esters und Natriums wurde Alkohol von 99·761% verwendet, der also im Liter 0·1054 Mole H_2O enthielt. Diese Wassermenge reicht bei Versuch 51 aus, um alles Natrium in NaOH zu verwandeln. Es bleiben noch 0·023 Mole Wasser übrig, oder mit anderen Worten: Wenn man alles Natrium als NaOH annimmt, hat der Lösungsalkohol 0·053% Wasser. Dem entspricht es, daß der Versuch immerhin noch eine leidliche bimolekulare Konstante gibt, wie auch die im experimentellen Teil enthaltene Rückrechnung zeigt. Das ist bei den Versuchen 49 und 50 nicht mehr der Fall. Das Wasser reicht nicht aus, um alles Natrium in NaOH überzuführen. Daher ist in der Zusammenstellung unter *D* die Konzentration des $NaOC_2H_5$ unter der Voraussetzung angegeben, daß alles Wasser zur NaOH-Bildung verbraucht wird. Die bimolekulare Konstante zeigt bei diesen zwei Versuchen einen stark fallenden Gang. Die früher benutzte Theorie hört also in der Tat auf, anwendbar zu sein, wenn die Bedingung eines ungefähr konstanten Verhältnisses zwischen Alkohol und Wasser in der Lösung nicht mehr erfüllt ist. Damit stimmt es auch, daß Gennari¹ und Kremann² bei Anwendung von Natriumäthylat in »absolutem« (d. h. mit Kalk getrocknetem) Alkohol ein Absinken der bimolekularen Konstante erhalten haben (wenn auch, vermutlich wegen der kleinen Natronkonzentration 0·05, nicht in so ausgeprägtem Maß), während ihnen eine Auflösung von Natriumhydroxyd in »absolutem« Alkohol übereinstimmend mit Versuch 51 eine leidliche bimolekulare Konstante gab. Die Konstante des Versuches 51 (0·005) liegt zwischen den von Kremann beim Auflösen von Natrium und Natriumhydroxyd in absolutem

¹ Z. physik. Ch., 19, 439 (1896).

² Mon. f. Ch., 26, 302, 311.

Alkohol beobachteten (0·0022, beziehungsweise 0·0075) und nahe den Werten von Gennari (ungefähr 0·004). Höher ist der von W. M. Fischer bei der Verseifung mit »Natriumäthylat« von der Normalität 0·022 beobachtete Konstantenwert 0·011. Das entspricht einem etwas größeren Wassergehalt der Lösung; demgemäß erhielt Fischer eine ziemlich gute Konstante.

Eine Übersicht über die bisherigen Beobachtungen, betreffend die Abhängigkeit der bimolekularen Konstante bei 25° vom Wasser- und Natrongehalt der Lösung, bietet folgende Zusammenstellung:

Wassergehalt p ..	0	0·053	3·6	4·021	9·93	20·45 ¹	42·48 ¹	100
k bei $B = 0·1591$	—	—	0·108	—	0·277	—	—	6·4
k bei $B = 0·0797$	—	0·005	0·101	—	0·268	—	—	6·4
k bei $B = 0·05$..	0·002	—	0·096	0·136	0·262	0·67	1·62	6·4
k berechnet.....	—	—	0·096	0·110	0·31	0·67	1·42	3·4

Die Konstante für reines Wasser ist nach Warder² eingesetzt, mit dessen Angaben auch die Beobachtungen von Reicher³ gut stimmen. Für Wassergehalte des Alkohols von 3·6 bis nahezu 50 Gewichtsprozent nimmt die bimolekulare Konstante für die NaOH-Konzentration 0·05 in grober Annäherung linear mit dem Prozentgehalt, später rascher zu. Dies zeigen die nach der Formel $k = -0·0264 + 0·03394p$ berechneten, in der Zusammenstellung als k ber. aufgenommenen Werte. Daß diese Darstellung des Wassereinflusses nur eine ganz vorläufige ist, versteht sich wohl von selbst. Das Verhältnis zwischen den Verseifungsgeschwindigkeiten durch den dissoziierten und undissoziierten Anteil der Base muß sich mit dem Wassergehalt ändern, da im reinen Wasser nur die Ionen verseifen.

Das Ansteigen der Verseifungsgeschwindigkeit mit dem Wassergehalt macht es wahrscheinlich, daß die Verseifung in

¹ Die Zahlen bei Kremann sind Raumprocente.

² Ber. D. ch. G., 14, 1365 (1881).

³ Lieb. Ann., 232, 111 (1885).

der Hauptsache durch dissoziiertes und undissoziiertes Natriumhydroxyd bewirkt wird und daß das Natriumäthylat daran höchstens geringen Anteil hat. Bindend ist dieser Schluß allerdings nicht. Wie ich schon hervorgehoben habe,¹ ist die Verseifung durch Natriumäthylat zu Säure und Alkohol nur unter Mitwirkung des Wassers denkbar. Auch wenn ein rasch sich bildendes Anlagerungsprodukt von Ester und Natriumäthylat durch Wasser langsam zersetzt wird, muß die Reaktionsgeschwindigkeit im gleichen Sinn vom Wassergehalt abhängen.

Die starke Veränderlichkeit der bimolekularen Konstante mit dem Wassergehalt erschwert die Gewinnung genauer Konstantenwerte. Soll bei einem Wassergehalt von 3·6% die Konstante auf ungefähr 1%, also ihr Absolutwert auf 0·001 richtig sein, so darf der Fehler im Prozentgehalt des Alkohols an Wasser nicht größer sein als 0·03.

Die Kontraktion beim Auflösen von Natriumhydroxyd in starkem Weingeist.

Das Ergebnis der Versuche über die nicht unbeträchtliche Kontraktion und über die Dichte der erhaltenen Lösungen bei 25° ist im experimentellen Teil aufgeführt. Über die Abhängigkeit der Kontraktion von den Versuchsbedingungen ist folgendes zu sagen. Bei ungefähr gleichem Natrongehalt nimmt die Kontraktion mit abnehmendem Wassergehalt des Alkohols zu. Die Kontraktion scheint dem Natrongehalt nur ungefähr proportional zu sein. Die Abweichung liegt in dem Sinn, daß die Kontraktion langsamer wächst als der Natrongehalt. Als ungefähre und ganz vorläufiger Ausdruck der Beobachtungen für Alkohol mit 0 bis 12% Wassergehalt und Natrongehalte bis 0·9-normal mag etwa folgende Formel dienen:

$$P = n(3\cdot687 - 0\cdot0846p - 1\cdot246n),$$

wo P die Kontraktion in Prozent, n die Alkalinormalität der Lösung, p den Wassergehalt des Alkohols in der fertigen Lösung in Gewichtsprozenten bedeutet. Die nach dieser Formel berechneten Kontraktionen sind im experimentellen Teil unter

¹ Mon. f. Ch., 36, 575 (1915).

$P_{\text{ber.}}$ angeführt. Die Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten sind nicht groß, dürften aber doch zum Teil davon herrühren, daß der Zusammenhang zwischen Kontraktion und Wassergehalt in Wirklichkeit kein linearer ist. Auch die in der Formel liegende Voraussetzung, daß die Abweichung von der Proportionalität der Kontraktion mit der NaOH-Konzentration vom Wassergehalt unabhängig sei, ist willkürlich.

Versuche.¹

Präparate und Maßflüssigkeiten.

Zur Herstellung des Alkohols von bekanntem Wassergehalt wurde über Kalk getrockneter Alkohol mit einer entsprechenden Menge eines wasserreicheren gemischt. Der Alkohol wurde durch Einleiten eines CO_2 -freien Luftstromes von Kohlendioxyd befreit. Die zur Ermittlung des Wassergehaltes erforderlichen Dichtebestimmungen wurden bei 15° in einem Ostwald'schen Pyknometer von der von v. Amann² angegebenen Form vorgenommen, welches 28 cm^3 faßte. Als Dichte des Wassers bei 15° wurde 0.999126 angenommen.

Der käufliche Essigsäureäthylester wurde vor der Verwendung über Chlorcalcium getrocknet und dann über Natrium destilliert.

Die ungefähr 0.05-normalen Maßflüssigkeiten wurden in der von v. Amann angegebenen Weise³ bereitet und gestellt. Die Salzsäure wurde aus konzentrierter Salzsäure durch Verdünnen mit kohlendioxydfreiem Wasser hergestellt. Der in der Kälte im kohlendioxydfreien Luftstrom ausgeführte Vergleich der Salzsäure mit der Natronlauge unterschied sich von dem unter Erhitzen, aber mit Beobachtung der Endreaktion bei Zimmertemperatur im kohlendioxydfreien Luftstrom ausgeführten höchstens um 0.2%. Nur bei den für die ersten Versuche (Nr. 1 bis 13) verwendeten Maßflüssigkeiten erreichte die Abweichung 0.5%.

¹ Von Lilly Ripper.

² Mon. f. Ch., 36, 596 (1915).

³ A. a. O. p. 599.

Ausführung der Verseifungsversuche.

Die für den Versuch erforderliche Menge des Esters wurde in einen Meßkolben eingewogen und bei 25° im Thermostaten bis zur Marke mit Alkohol vom gewünschten Wassergehalt verdünnt. In einem zweiten Meßkolben wurde die alkoholische Natronlauge ebenfalls im Thermostaten auf die gewünschte Konzentration gebracht. Wenn beide Lösungen die Thermostatentemperatur angenommen hatten, wurden gemessene Volumina in einem Kolben gemischt. Bei einem Teil der Versuche wurden gleiche Raunteile Ester- und Natronlösung gemischt. Bei der Mehrzahl wurde außerdem Alkohol zugesetzt. In diesem Fall wurde in einen Meßkolben zuerst die Esterlösung und der größte Teil des Alkohols gebracht, dann die Natronlösung, dann bis zur Marke aufgefüllt. Als Zeitpunkt der Mischung galt dann die Zeit, zu der die Hälfte der Natronlösung eingeflossen war. Durch besondere Versuche überzeugte man sich, daß selbst beim Mischen je 0·8-normaler Lösungen von Ester und Lauge keine Temperaturänderung eintrat.

Die behufs Titrierung herauspipettierten Proben wurden in gemessene überschüssige Säure fließen gelassen und mit Natronlauge bei Zimmertemperatur im kohlendioxidfreien Luftstrom zurücktitriert. Als Indikator diente Phenolphthalein. Die Zeitangaben beziehen sich auf den Augenblick, in dem die Hälfte der Probe in die Salzsäure eingeflossen war.

Die Anfangskonzentrationen ergeben sich für den Ester aus der eingewogenen Menge, für die Natronlösung durch Titration. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert.

Zeichenerklärung.

t Zeit in Minuten von der Mischung ab gerechnet.

n Normalität der zum Titrieren verwendeten Salzsäure.

d Dichte des Alkohols zur Herstellung der Esterlösung und des Reaktionsgemisches bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°.

Bereitung der Esterlösung: *a* g Ester wurden zu *v* cm³ gelöst. Bisweilen wurde diese Lösung weiter verdünnt (*R* cm³ dieser Lösung zu *S* cm³).

Gehalt der zur Bereitung der Versuchsmischung verwendeten Natronlösung. Zur Auflösung des Natriumhydroxyds oder metallischen Natriums wurde Alkohol von der Dichte d_b verwendet. In der fertigen Lösung enthält das Lösungsmittel p_b Gewichtsprozent Wasser. $b \text{ cm}^3$ dieser Natronlösung verbrauchten $c \text{ cm}^3$ (Mittel aus 2 bis 3 Titrierungen) Salzsäure. Wenn aus dieser Lösung zunächst eine verdünntere gemacht wurde, die dann erst zur Herstellung des Reaktionsgemisches verwendet wurde, so ist ferner angegeben: $P \text{ cm}^3$ dieser Lösung wurden (mit Alkohol von der Dichte d) auf $Q \text{ cm}^3$ verdünnt.

Bereitung und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches: $E \text{ cm}^3$ Esterlösung und $F \text{ cm}^3$ Natronlösung wurden gemischt und mit Alkohol von der Dichte d auf $G \text{ cm}^3$ verdünnt. Im Reaktionsgemisch:

A Anfangskonzentration des Esters.

B Anfangskonzentration des NaOH; beide in Mol/Liter.

p Gewichtsprozent Wasser des Lösungsmittels im fertigen Gemisch.

Reaktionsablauf: m Volum der zum Titrieren entnommenen Proben in Kubikzentimeter.

cm^3 Verbrauch von n -normaler Salzsäure in Kubikzentimeter.

x zur Zeit t eingetretener Umsatz in Mol/Liter (Verbrauch an NaOH oder Ester).

k aus dem beobachteten Verbrauch berechnete bimolekulare Konstante. Die nicht eingeklammerten Zahlen sind von der ersten (in vereinzelt Fällen von einer späteren) Titration ab gerechnet, die eingeklammerten intervallweise.

cm^3 ber. nach der theoretischen Formel mit den früher gegebenen Konstantenwerten zu erwartender Salzsäureverbrauch.

Versuche im Kolben mit Natronlösung aus Ätznatron.

Die Natronlösung wurde durch Lösen von Ätznatron in ungefähr 96·4-prozentigem Alkohol hergestellt. Dann wurde die Lösung mit dem gleichen Volum Esterlösung in einem Kolben gemischt. Der Kolben wurde mit einem Gummistöpsel verschlossen, darüber eine Gummikappe gestülpt und diese festgebunden. Dann wurde der Kolben an der Welle des Thermostatenrührwerks befestigt; er wurde also während der ganzen Versuchsdauer geschüttelt.

Das verwendete Ätznatron ergab beim Titrieren in der Hitze einen NaOH-Gehalt von 94·6 0/10, beim Titrieren in der Kälte 93·6 0/10. Hieraus läßt sich der H₂O- und CO₂-Gehalt in Prozenten (y und z) unter der Annahme, daß das Präparat nur NaOH, Na₂CO₃ und H₂O enthielt, in folgender Weise schätzen.

In der Hitze wird Na_2CO_3 mittitriert. Das Präparat verhält sich also so, als wenn die Umsetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{CO}_2$ eingetreten wäre. Der nach Abzug des durch Titration gefundenen NaHO bleibende Rest besteht daher aus dem gesamten CO_2 -Gehalt, ferner aus dem Wassergehalt, vermindert um den zur Überführung des Na_2CO_3 in NaHO erforderlichen Anteil. Daher ist

$$5 \cdot 4 = z + y - \frac{18}{44} z.$$

Beim Titrieren in der Kälte ist NaHCO_3 gegen Phenolphthalein ungefähr neutral. Das Präparat verhält sich daher so, als wenn die Umsetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$ eingetreten wäre. Der nicht titrierbare Rest besteht aus der dem CO_2 äquivalenten Menge NaHCO_3 , ferner aus dem Wasser nach Abzug des zur Überführung von Na_2CO_3 in NaOH und NaHCO_3 erforderlichen Anteils. Daraus folgt

$$6 \cdot 4 = \frac{84}{44} z + y - \frac{18}{44} z.$$

Diese beiden Gleichungen geben $z = 1 \cdot 1 \frac{0}{10} \text{ CO}_2$, $y = 4 \cdot 75 \frac{0}{10} \text{ H}_2\text{O}$. Diese Zahl wurde benutzt, um die Änderung des Wassergehaltes des Alkohols durch das Auflösen des wasserhaltigen NaOH zu schätzen.

Ist die Lösung für NaOH B -normal, so sind durch das Ätznatron mit $y \frac{0}{10}$ Wassergehalt $\frac{40By}{100-y} g \text{ H}_2\text{O}$ in den Liter hineingekommen. Rechnet man für 96·4 prozentigen Alkohol den Liter mit rund 800 g Lösungsmittel, so ist die Vermehrung des Prozentgehaltes an Wasser $\frac{40By}{8(100-y)}$ oder rund 0·249 B .

1. Versuch.

$$\begin{aligned} n &= 0 \cdot 047511, & d &= d_b = 0 \cdot 80449; & a &= 3 \cdot 0336, & v &= 253 \cdot 1, \\ b &= 20 \cdot 275, & c &= 35 \cdot 52; & E &= F = G/2, \\ A &= 0 \cdot 068039, & B &= 0 \cdot 041617; & p &= 3 \cdot 62; & m &= 20 \cdot 250. \end{aligned}$$

t	cm^3	$100x$	h	$cm^3 \text{ ber.}$
45	13·49	0·998	(0·097)	—
170	7·04	2·510	(0·106)	—
227	5·56	2·858	0·101	5·65
315	4·10	3·200	0·095	4·14
364	3·48	3·345	0·095	3·52
417	2·71	3·526	0·105	2·97
468	2·30	3·622	0·104	2·54
550	1·66	3·772	0·109	1·99

2. Versuch.

$$P = 20 \cdot 25, \quad Q = 100 \cdot 246; \quad B = 0 \cdot 008407, \quad p = 3 \cdot 61.$$

Alles andere wie beim 1. Versuch.

t	cm^3	1000 <i>x</i>	k	cm^3 ber.
111	1·93	3·879	(0·085)	—
171	1·46	4·981	0·073	1·45

3. Versuch.

$$n = 0 \cdot 047511, \quad d = d_b = 0 \cdot 80449; \quad a = 2 \cdot 7982, \quad v = 253 \cdot 1,$$

$$b = 20 \cdot 25, \quad c = 51 \cdot 85; \quad E = F = G/2,$$

$$A = 0 \cdot 062759, \quad B = 0 \cdot 060827, \quad p = 3 \cdot 62; \quad m = 20 \cdot 250.$$

t	cm^3	100 <i>x</i>	k	cm^3 ber.
74·5	16·51	2·209	(0·121)	—
125·5	13·40	2·939	(0·111)	—
320·5	7·66	4·285	0·113	8·12
358·5	7·07	4·424	0·112	7·54
452·5	5·91	4·696	0·112	6·37
493·5	5·53	4·785	0·111	5·96

4. Versuch.

$$n = 0 \cdot 047511, \quad d = d_b = 0 \cdot 080449,$$

$$a = 2 \cdot 7982, \quad v = 253 \cdot 1,$$

$$b = 20 \cdot 25, \quad c = 51 \cdot 85, \quad P = 20 \cdot 25, \quad Q = 100 \cdot 246; \quad E = F = G/2,$$

$$A = 0 \cdot 062759, \quad B = 0 \cdot 012287, \quad p = 3 \cdot 61; \quad m = 20 \cdot 250.$$

t	cm^3	100 <i>x</i>	k	cm^3 ber.
63·8	3·59	0·387	(0·089)	—
112·8	2·84	0·563	0·083	2·87
302·8	1·18	0·952	0·084	1·26
403·8	0·75	1·053	0·084	0·83
467·8	0·54	1·102	0·087	0·64

5. Versuch.

$$n = 0 \cdot 050863, \quad d = d_b = 0 \cdot 80449; \quad a = 2 \cdot 6634, \quad v = 253 \cdot 1,$$

$$b = 20 \cdot 250, \quad c = 73 \cdot 61; \quad E = F = G/2,$$

$$A = 0 \cdot 05974, \quad B = 0 \cdot 09245, \quad p = 3 \cdot 63; \quad m = 20 \cdot 250.$$

t	cm^3	100 <i>x</i>	k	cm^3 ber.
21·3	32·25	1·145	(0·116)	—
46·5	28·59	2·065	0·110	28·80
171	20·11	4·194	0·107	20·38
256	17·70	4·800	0·106	17·87
314	16·45	5·115	0·110	16·77
365	15·70	5·302	0·111	16·04
419	15·06	5·463	0·114	15·45

6. Versuch.

$n = 0.050863$, $d = db = 0.80449$; $a = 2.6634$, $v = 253.1$,
 $b = 20.250$, $c = 73.61$, $P = 24.987$, $Q = 99.954$; $E = F = G/2$,
 $A = 0.05974$, $B = 0.02311$, $p = 3.61$.

t	m	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
28.4	24.99	9.67	0.343	(0.098)	—
97.4	20.25	5.50	0.930	0.097	5.70
150.4	20.25	4.87	1.088	0.075	4.54

7. Versuch.

$n = 0.050863$, $d = db = 0.80449$,
 $a = 18.184$, $v = 1006.66$, $R = 49.914$, $S = 100$,
 $b = 20.250$, $c = 73.61$; $E = F = G/2$,
 $A = 0.051182$, $B = 0.023111$, $p = 3.61$; $m = 20.250$.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
38.8	7.47	0.435	(0.110)	—
62.7	6.83	0.596	0.082	6.80
87.7	6.20	0.754	0.085	6.17
207.7	3.95	1.319	0.091	4.05
288.7	2.98	1.563	0.092	3.13
345.7	2.52	1.678	0.090	2.63
394.7	2.09	1.786	0.094	2.27

8. Versuch.

$n = 0.050863$, $d = db = 0.80449$,
 $a = 18.184$, $v = 1006.66$,
 $b = 10.013$, $c = 67.23$; $E = F = G/2$,
 $A = 0.10254$, $B = 0.17076$, $p = 3.65$; $m = 10.013$.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
19	27.60	3.05	(0.121)	—
51	22.32	5.74	0.117	22.58
101	18.48	7.689	0.113	18.66
140	16.84	8.521	0.113	17.00
197	15.58	9.164	0.108	15.58
346	14.29	9.818	0.096	14.07
402	14.15	9.890	0.089	13.86

9. Versuch.

Alles wie beim 8. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
34·7	24·30	4·73	(0·125)	—
81·7	19·35	7·248	0·119	19·64
113·7	17·81	8·032	0·111	17·90
147·7	16·52	8·685	0·113	16·67
198·7	15·40	9·255	0·112	15·49
349·7	14·20	9·863	0·098	14·0

10. Versuch.

$n = 0·050863$, $d = db = 0·80449$,
 $a = 18·184$, $v = 1006·66$,
 $b = 10·013$, $c = 67·23$, $Q = 2P$; $E = F = G/2$,
 $A = 0·10254$, $B = 0·08538$, $p = 3·63$; $m = 20·250$.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
38·3	23·23	2·703	(0·114)	—
84·3	17·02	4·263	0·101	17·0
129·3	13·31	5·194	0·101	13·2
256·3	7·60	6·629	0·103	7·66
293·3	6·56	6·890	0·104	6·71
390·3	4·91	7·305	0·102	4·91
476·3	3·76	7·593	0·104	3·84

11. Versuch.

$n = 0·050863$, $d = db = 0·80449$,
 $a = 18·184$, $v = 1006·66$,
 $b = 10·013$, $c = 67·23$, $Q = 5P$; $E = F = G/2$,
 $A = 0·10254$, $B = 0·034152$, $p = 3·62$; $m = 20·250$.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
25·3	10·71	0·725	(0·096)	—
68	7·36	1·567	0·097	7·52
113	5·20	2·109	0·094	5·32
305	1·30	3·089	0·095	1·41
348	1·01	3·162	0·094	1·07
408	0·65	3·252	0·095	0·73

12. Versuch.

$$\begin{aligned}
 n &= 0.050863, & d = d_b &= 0.80449, \\
 a &= 27.276, & v &= 502.94, \\
 b &= 10.013, & c &= 161.54; & E = F = G/2, \\
 A &= 0.30786, & B &= 0.41030, & p = 3.71; & m = 10.013.
 \end{aligned}$$

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
25.5	39.48	20.98	(0.164)	—
50	30.55	25.51	0.136	31.85
66	27.67	26.97	0.136	28.96
157	21.57	30.08	0.148	22.51

13. Versuch.

Alles wie beim 12. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
14.7	48.82	16.23	(0.163)	—
29.3	37.85	21.80	0.152	39.90
48.5	30.92	25.32	0.151	33.31
65	27.81	26.90	0.147	29.86
79	26.25	27.59	0.141	27.83
103.5	24.40	28.63	0.134	25.42
134	23.13	29.28	0.124	23.57
184	21.77	29.97	0.119	21.93

Versuche in Einschmelzröhren.

Die Lösungen wurden in gleicher Weise wie früher gestellt und gemischt. Nachdem die Mischung im Kolben noch 10 Minuten im Thermostaten gestanden war, wurden damit einige Einschmelzröhrchen so weit gefüllt, daß die Flüssigkeit noch in den verengten Teil hineinragte; der Dampfraum war also sehr klein. Eine Röhre faßte etwas mehr als zu einer Titration gebraucht wurde. Die Röhren wurden dann aus dem Thermostaten genommen und am Gebläse zugeschmolzen. Diese Operation nahm einige Minuten in Anspruch. Dann wurden die Röhrchen im Thermostaten aufgehängt und jeweils unmittelbar vor der Titration geöffnet.

Die Natronlauge wurde durch Auflösen von metallischem Natrium in Alkohol von geeignetem Wassergehalt hergestellt. Näheres hierüber und über die Berechnung des Wassergehaltes in der fertigen Lösung findet sich in einem folgenden Abschnitt.

14. Versuch.

$n = 0.04440$, $d = 0.80444$,
 $a = 5.3834$, $v = 100.224$,
 $b = 2.025$, $c = 34.82$, $d_b = 0.80943$, $p_b = 3.69$; $E = F = G/2$,
 $A = 0.30491$, $B = 0.38165$, $p = 3.64$; $m = 5$.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
69.2	15.34	24.55	(0.114)	—
91.9	13.04	26.57	0.148	13.45
119.3	12.57	26.71	0.087	12.02

15. Versuch.

$n = 0.04440$, $d = 0.80444$,
 $a = 5.3834$, $v = 100.224$, $R = 50.090$, $S = 150.452$,
 $b = 2.025$, $c = 34.82$, $d_b = 0.80943$, $p_b = 3.69$;
 $P = 50.09$, $Q = 100.18$; $E = F = G/2$,
 $A = 0.10151$, $B = 0.19083$, $p = 3.615$; $m = 9.987$.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
77.7	26.93	7.10	(0.106)	—
113.7	24.60	8.14	0.102	24.47
173.7	22.37	9.14	0.107	22.32

16. Versuch.

Die Lösungen vom 15. Versuch auf das Doppelte verdünnt ($d = 0.80444$).

$n = 0.04440$; $E = F = G/2$,
 $A = 0.050755$, $B = 0.095415$, $p = 3.60$; $m = 20.275$,

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
98.5	30.78	2.802	(0.104)	—
173.5	26.82	3.670	0.102	26.80
237.5	25.13	4.039	0.094	24.82

17. Versuch.

Esterlösung wie beim 16. Versuch. NaOH-Lösung vom 16. Versuch verdünnt: $P = 25.018$, $Q = 250.76$, $d = 0.80444$.

$n = 0.04440$, $E = F = G/2$,
 $A = 0.050755$, $B = 0.0095194$, $p = 3.59$; $m = 100.36$.

t	cm^3	$1000x$	k	cm^3 ber.
60	15.63	2.606	(0.110)	—
260	8.12	5.927	0.071	7.76
445	4.90	7.351	0.067	4.19

18. Versuch.

Ein sehr roher Versuch mit noch verdünnterer Natronlösung wurde in der Weise ausgeführt, daß das Gemisch in Literkolben verteilt und der Inhalt je eines Literkolbens ohne Verdünnung mit Wasser titriert wurde. Eine solche Alkoholmenge braucht zur Hervorbringung der Rotfärbung des Phenolphthaleins eine ganz beträchtliche Natronmenge (4.6 cm^3 einer $0.0497\text{-}n$ -Natronlauge). Diese Natronmenge wurde von der zum Zurücktitrieren verbrauchten abgezogen. Der Farbenumschlag war natürlich sehr unscharf. Der Titrierfehler kann 1 cm^3 Säurelösung übersteigen.

$$a = 18.279, \quad v = 100.225, \quad d = 0.80454.$$

Die Natronlösung wurde durch Auflösen von 0.10744 g Natrium in 1000.02 cm^3 desselben Alkohols bereitet. Dann wurden die Ester- und die Natronlösung unter Zusatz von 3111.3 cm^3 desselben Alkohols bei 25° gemischt und nach 10 Minuten in die Literkolben verteilt.

$$A = 0.04927, \quad B = 0.001109, \quad p = 3.62, \quad n = 0.04440.$$

t	cm^3	$1000x$	k	$\text{cm}^3 \text{ber.}$
31.5	17	0.354	(0.249)	—
139	11.8	0.585	0.070	12.53
241	10.67	0.635	0.046	9.22
409	6.9	0.803	0.049	5.56

Versuche im Kolben mit Natronlösung aus Natrium.

Um den freien Raum oberhalb der Flüssigkeit möglichst zu verringern, wurde nunmehr mit größeren Mengen gearbeitet, so daß die durch Entnehmen von Proben entstehende Abnahme der Flüssigkeitsmenge gegen die Gesamtflüssigkeitsmenge ziemlich klein war. Bei den Versuchen, bei denen wegen der größeren Verdünnung Proben von 50 bis 100 cm^3 titriert werden mußten, hätte dies die Anwendung von mehr als einem Liter Lösung bedingt. Um dies zu vermeiden, wurde in diesen Fällen nach der zweiten oder dritten Titrierung in kleinere Kolben abgefüllt, die nur etwas mehr faßten als für eine Titrierung nötig war.

19. Versuch.

$$\begin{aligned} n &= 0.05186, \quad d = 0.80450, \\ a &= 17.577, \quad v = 253.11, \\ b &= 2.0081, \quad c = 30.905, \quad d_b = 0.80947, \quad p_b = 3.625, \\ E &= F = 99.933, \quad G = 253.11, \\ A &= 0.31128, \quad B = 0.31515, \quad p = 3.62; \quad m = 5.044. \end{aligned}$$

t	cm^3	$100x$	k	$cm^3_{\text{ber.}}$
34·9	12·40	18·766	0·137	—
47·1	10·62	20·597	0·112	10·60
59·3	9·08	22·180	0·123	9·27
71·3	8·00	23·290	0·124	8·23
82·3	7·36	23·948	0·119	7·49
106·3	6·21	25·131	0·115	6·26
121·3	5·65	25·706	0·114	5·68
144·3	4·94	26·436	0·115	4·97
159·3	4·62	26·765	0·113	4·61

20. Versuch.

$$E = 50·090, \quad F = 99·933, \quad G = 499·36,$$

$$A = 0·079082, \quad B = 0·15974, \quad p = 3·61; \quad m = 9·987.$$

Alles andere wie beim 19. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	$cm^3_{\text{ber.}}$
30·6	24·02	3·51	(0·137)	—
44·6	22·46	4·32	0·121	22·60
54·6	21·12	5·02	0·151	21·78
72·6	20·10	5·55	0·131	20·57
82·6	19·43	5·89	0·135	20·03
96·6	18·84	6·193	0·131	19·39
116·6	18·09	6·581	0·132	18·65
130·6	17·60	6·837	0·137	18·24

21. Versuch.

$$E = 25·018, \quad F = 50·090, \quad G = 499·36,$$

$$A = 0·039499, \quad B = 0·080064, \quad p = 3·61; \quad m = 25·018.$$

Alles andere wie beim 19. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	$cm^3_{\text{ber.}}$
61	31·22	1·534	(0·113)	—
78	29·98	1·792	0·105	30·01
98	28·78	2·041	0·103	28·80
125	27·40	2·327	0·103	27·45
147	26·48	2·518	0·103	26·53
177	25·40	2·742	0·103	25·48
201	24·71	2·884	0·103	24·78
229	24·02	3·028	0·103	24·08

22. Versuch.

$$E = F = 50 \cdot 090, \quad G = 1002 \cdot 26,$$

$$A = 0 \cdot 039402, \quad B = 0 \cdot 039891; \quad p = 3 \cdot 61; \quad m = 50 \cdot 090.$$

Alles andere wie beim 19. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
29·5	34·00	0·469	(0·113)	—
68·5	30·04	0·879	0·098	30·2
99·5	27·65	1·126	0·095	27·8
145·5	24·87	1·414	0·091	24·8
277·5	18·94	2·028	0·093	18·9
333·5	17·43	2·185	0·091	17·2

23. Versuch.

$$n = 0 \cdot 05186, \quad d = 0 \cdot 80450,$$

$$a = 7 \cdot 3362, \quad v = 100 \cdot 264,$$

$$b = 2 \cdot 0081, \quad c = 30 \cdot 905, \quad db = 0 \cdot 80947, \quad pb = 3 \cdot 625,$$

$$E = 50 \cdot 090, \quad F = 9 \cdot 9874, \quad G = 1002 \cdot 26,$$

$$A = 0 \cdot 041517, \quad B = 0 \cdot 0079541, \quad p = 3 \cdot 61; \quad m = 99 \cdot 937.$$

t	cm^3	$1000x$	k	cm^3 ber.
49·6	12·29	1·575	(0·109)	—
189·3	8·42	3·585	0·070	8·23
269·3	6·04	4·820	0·085	6·60
335·3	4·76	5·484	0·088	5·52

24. Versuch.

$$n = 0 \cdot 05186, \quad d = 0 \cdot 80455,$$

$$a = 18 \cdot 382, \quad v = 253 \cdot 11,$$

$$b = 2 \cdot 0081, \quad c = 30 \cdot 155, \quad db = 0 \cdot 80947, \quad pb = 3 \cdot 67,$$

$$E = 99 \cdot 937, \quad F = 124 \cdot 955, \quad G = 253 \cdot 11,$$

$$A = 0 \cdot 32556, \quad B = 0 \cdot 38445, \quad p = 3 \cdot 65; \quad m = 5 \cdot 0439.$$

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
26	17·29	20·68	(0·154)	—
33·5	14·66	23·38	0·126	14·87
54	12·55	25·55	0·126	12·82
69	11·28	26·85	0·121	11·45
86	10·23	27·93	0·118	10·34
95·3	9·78	28·39	0·118	9·86
117·3	8·95	29·245	0·116	8·96
140·3	8·41	29·799	0·110	8·30
161·3	7·92	30·304	0·111	7·83

25. Versuch.

$$E = F = 99.937, \quad G = 253.11,$$

$$A = 0.32556, \quad B = 0.30749, \quad p = 3.64; \quad m = 5.0439.$$

Alles andere wie beim 24. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
25.3	13.63	16.73	(0.141)	—
34.3	11.50	18.93	0.129	11.71
50.8	9.24	21.250	0.114	9.35
70.8	7.22	23.327	0.117	7.35
90.8	5.89	24.695	0.118	6.06
105.8	5.25	25.351	0.115	5.33
128.8	4.46	26.165	0.113	4.45
159.8	3.73	26.915	0.109	3.62
178.8	3.36	27.296	0.108	3.23

26. Versuch.

$$E = 25.018, \quad F = 50.06, \quad G = 499.36,$$

$$A = 0.04130, \quad B = 0.078069, \quad p = 3.63; \quad m = 25.018.$$

Alles andere wie beim 24. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
50.5	31.33	1.313	(0.107)	—
73.5	29.46	1.701	0.102	29.45
97	27.91	2.021	0.102	27.94
130	26.21	2.373	0.101	26.15
159	24.95	2.635	0.102	24.98
195	23.69	2.897	0.103	23.76
225	22.92	3.056	0.102	22.95
239	22.70	3.101	0.099	22.61

27. Versuch.

$$n = 0.05186, \quad d = 0.80455,$$

$$a = 18.020, \quad v = 253.11,$$

$$b = 2.0081, \quad c = 30.155, \quad d_b = 0.80947, \quad p_b = 3.67,$$

$$E = 199.874, \quad F = 75.08, \quad G = 499.36,$$

$$A = 0.32351, \quad B = 0.11708, \quad p = 3.63.$$

t	m	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
26.3	9.987	9.70	6.672	(0.113)	—
71.3	9.987	3.31	9.990	0.101	3.18
98.3	25.018	4.43	10.790	0.103	4.28
114.3	25.018	3.23	11.038	0.101	2.99
153.3	50.06	2.86	11.412	0.100	2.53
177.3	50.06	1.66	11.536	0.102	1.50
217.3	50.06	0.62	11.644	0.119	0.63

$k = 0.1012$ (Mittel mit Hinweglassung des letzten Wertes)

28. Versuch.

$n = 0.05186$, $d = 0.80455$,
 $a = 17.889$, $v = 253.11$,
 $b = 2.0081$, $c = 30.275$, $d_b = 0.80969$, $p_b = 3.75$,
 $E = 40.550$, $F = 75.08$, $G = 499.36$,
 $A = 0.065158$, $B = 0.11755$, $p = 3.65$; $m = 9.987$.

t	cm^2	$100x$	k	cm^2 ber.
43	17.25	2.799	(0.128)	—
78.5	15.31	3.805	0.106	15.32
93.3	14.71	4.117	0.106	14.72
113	14.09	4.439	0.104	14.06
133.5	13.50	4.745	0.105	13.50
150.5	12.94	5.035	0.112	13.10
169	12.68	5.170	0.107	12.74

29. Versuch.

$E = 50.06$, $F = 99.937$, $G = 499.36$,
 $A = 0.080254$, $B = 0.15647$, $p = 3.65$; $m = 9.987$.
 Alles andere wie beim 28. Versuch.

t	cm^2	$100x$	k	cm^2 ber.
41.2	22.43	4.000	(0.127)	—
60	20.81	4.842	0.111	20.84
85	19.13	5.714	0.118	19.34
113	17.94	6.330	0.117	18.16
130	17.47	6.575	0.114	17.62
151	16.94	6.849	0.113	17.07
176	16.38	7.142	0.117	16.58

30. Versuch.

$E = 50.06$, $F = 9.9874$, $G = 1002.26$,
 $A = 0.040077$, $B = 0.0077911$, $p = 3.63$; $m = 99.937$.
 Alles andere wie beim 28. Versuch.

t	cm^2	$1000x$	k	cm^2 ber.
28.2	12.73	1.186	(0.148)	—
80.8	10.78	2.197	0.082	10.96
197.5	7.73	3.779	0.079	7.96
265	6.21	4.569	0.082	6.66
337	5.01	5.192	0.083	5.51
410	4.05	5.689	0.083	4.57

31. Versuch.

$$E = F = 50.06, \quad G = 1002.26,$$

$$A = 0.040077, \quad B = 0.039051, \quad p = 3.63; \quad m = 50.06.$$

Alles andere wie beim 28. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
34	32.94	0.493	(0.106)	—
59.2	30.50	0.745	0.090	30.5
96	27.44	1.063	0.092	27.35
147	23.64	1.456	0.098	24.0
187	21.76	1.651	0.095	21.9
221	19.81	1.853	0.100	20.4
243	19.17	1.919	0.097	19.5

32. Versuch.

$$b = 2.0081, \quad c = 29.90, \quad db = 0.80947, \quad pb = 3.68.$$

14.156 g Ester mit Alkohol ($d = 0.80455$) und 50.06 cm^3 der vorstehenden Natronlösung auf 199.36 cm^3 aufgefüllt.

$$A = 0.32184, \quad B = 0.077409, \quad p = 3.63,$$

$$n = 0.05186, \quad m = 50.06.$$

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
25.5	34.33	4.185	(0.102)	—
43.2	20.71	5.596	0.105	21.12
57.3	14.03	6.288	0.105	14.55
66.3	11.25	6.576	0.103	11.52
119	3.02	7.428	0.101	3.04
157	0.88	7.650	0.110	1.18

33. Versuch.

$$b = 2.0081, \quad c = 29.90, \quad db = 0.80947, \quad pb = 3.68.$$

28.232 g Ester mit Alkohol ($d = 0.80455$) und 20.2751 cm^3 Natronlösung auf 1002.26 aufgefüllt.

$$A = 0.31979, \quad B = 0.015621, \quad p = 3.63,$$

$$n = 0.05186, \quad m = 99.937.$$

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
19.4	16.47	0.707	(0.098)	—
35.2	10.98	0.992	0.082	11.02
63.4	5.75	1.264	0.077	5.43
91	2.83	1.415	0.080	2.72
111	1.69	1.474	0.081	1.65
135	0.85	1.518	0.084	0.91

34. Versuch.

$$\begin{aligned}
 n &= 0.05186, & d &= 0.80449, \\
 a &= 34.407, & v &= 100.225, \\
 b &= 2.0081, & c &= 31.025, & d_b &= 0.80947, & p_b &= 3.61, \\
 E &= 11.9955, & F &= 99.937, & G &= 499.36, \\
 A &= 0.093625, & B &= 0.16035, & p &= 3.61; & m &= 9.987.
 \end{aligned}$$

t	cm^3	$100x$	k	$cm^3 \text{ber.}$
15.2	26.25	2.40	(0.132)	—
35.1	22.93	4.13	0.114	23.06
53.5	20.84	5.21	0.112	20.99
62	20.01	5.64	0.114	20.23
86	18.36	6.501	0.113	18.55
100	17.68	6.855	0.111	17.78
111	17.23	7.090	0.109	17.28
123	16.76	7.334	0.109	16.80
138	16.36	7.542	0.106	16.29

$k = 0.1125$ (Mittel mit Hinweglassung der letzten drei Werte).

35. Versuch.

$$\begin{aligned}
 E &= 11.9955, & F &= 50.06, & G &= 499.36, \\
 A &= 0.093625, & B &= 0.080322, & p &= 3.61; & m &= 25.018.
 \end{aligned}$$

Alles andere wie beim 34. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	$cm^3 \text{ber.}$
25	31.11	1.583	(0.103)	—
35.9	28.39	2.148	0.111	28.65
47	26.16	2.609	0.109	26.40
60	24.15	3.026	0.103	24.30
143	15.69	4.779	0.099	15.50
171	14.11	5.107	0.097	13.71
191	12.98	5.341	0.097	12.63
253	10.50	5.855	0.095	10.05
288	9.40	6.083	0.095	8.91

36. Versuch.

$$\begin{aligned}
 E &= 25.0183, & F &= 19.9748, & G &= 1002.26, \\
 A &= 0.097288, & B &= 0.015969, & p &= 3.61; & m &= 99.937.
 \end{aligned}$$

Alles andere wie beim 34. Versuch.

t	cm^3	$1000x$	k	$cm^3 \text{ber.}$
35.3	23.21	3.93	(0.084)	—
76.4	16.96	7.169	0.083	17.0
154	9.74	10.915	0.082	9.73
201	7.29	12.187	0.079	7.00
236	5.28	13.229	0.084	5.49
273	4.17	13.805	0.083	4.26
312	3.17	14.324	0.083	3.27

37. Versuch.

$n = 0.05186$, $d = 0.80449$,
 $a = 88.729$, $v = 253.11$,
 $b = 2.0081$, $c = 31.025$, $db = 0.80947$, $pb = 3.61$,
 $E = 50.06$, $F = 99.937$, $G = 499.36$,
 $A = 0.39898$, $B = 0.16035$, $p = 3.61$; $m = 25.018$.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
27	23.60	11.142	(0.133)	—
39	16.50	12.614	0.107	16.43
44.5	14.16	13.099	0.105	14.01
55	10.58	13.841	0.105	10.39
66.5	7.67	14.445	0.106	7.55
74	6.46	14.696	0.104	6.16
86	4.70	15.061	0.104	4.46
102	3.26	15.359	0.102	2.92

38. Versuch.

$n = 0.05186$, $d = 0.80449$,
 $a = 88.729$, $v = 253.11$,
 $b = 2.0081$, $c = 32.25$, $db = 0.80947$, $pb = 3.55$,
 $E = 99.937$, $F = 19.975$, $G = 1002.26$,
 $A = 0.39685$, $B = 0.016599$, $p = 3.61$; $m = 99.937$.

t	cm^3	$1000x$	k	cm^3 ber.
17	17.83	7.348	(0.088)	—
38.5	9.51	11.664	0.076	9.00
61.1	4.87	14.072	0.076	4.41
75	2.77	15.161	0.084	2.84
93	1.45	15.846	0.086	1.62
114	0.63	16.272	0.090	0.84

39. Versuch.

$E = F = 50.06$, $G = 499.36$,
 $A = 0.39898$, $B = 0.083493$, $p = 3.60$; $m = 50.06$.
 Alles andere wie beim 38. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
21.1	33.63	4.866	(0.112)	—
32.8	23.22	5.944	0.091	22.27
52	12.61	7.043	0.094	11.66
76	6.00	7.728	0.095	5.30
85	4.63	7.870	0.094	3.95

40. Versuch.

$$E = 5.0439, \quad F = 99.937, \quad G = 499.36.$$

$$A = 0.040201, \quad B = 0.16669, \quad p = 3.60; \quad m = 9.987.$$

Alles andere wie beim 38. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
29.3	28.63	1.803	(0.130)	—
40	28.03	2.114	0.096	27.97
64	26.81	2.748	0.112	26.86
99	25.65	3.350	0.123	25.85
131	25.17	3.599	0.119	25.30
193	24.79	3.797	0.104	24.76
257	24.62	3.885	0.092	24.55

41. Versuch.

$$E = 5.0439, \quad F = 50.06, \quad G = 499.36,$$

$$A = 0.040201, \quad B = 0.083493, \quad p = 3.60; \quad m = 25.018.$$

Alles andere wie beim 38. Versuch.

t	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
21	37.08	0.661	(0.107)	—
37.3	35.04	1.084	0.111	35.18
53	33.51	1.403	0.107	33.65
85	31.10	1.900	0.103	31.15
149	27.83	2.579	0.101	27.79
232	25.35	3.093	0.099	25.23
271	24.64	3.241	0.097	24.42
373	23.16	3.547	0.098	23.01
434	22.69	3.645	0.095	22.46

42. Versuch.

$$E = 9.9874, \quad F = 19.9748, \quad G = 1002.26.$$

$$A = 0.039660, \quad B = 0.016599, \quad p = 3.61; \quad m = 25.018.$$

Alles andere wie beim 38. Versuch.

t	cm^3	$1000x$	k	cm^3 ber.
21.7	28.83	1.64	(0.123)	—
89	24.04	4.13	0.074	23.54
234	16.56	8.007	0.076	15.86
331	12.78	9.968	0.079	12.45
378	11.04	10.870	0.083	11.12
433	9.92	11.452	0.081	9.77
481	8.95	11.955	0.081	8.77

Versuche unter Zusatz von Natriumacetat.

Krystallisiertes Natriumacetat wurde bei 100° im Trockenschrank entwässert, gepulvert und neuerdings bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Bestimmung des Natriumgehaltes ergab, daß das Acetat dann wasserfrei war (Na gef. 27·98₀%, ber. 28·04₀%).

Die für den Versuch erforderliche Natriumacetatmenge wurde in dem für den Verseifungsversuch bestimmten Kolben in 96·4-prozentigem Alkohol gelöst. Zu diesem Zweck mußte mehrere Stunden auf 60° erhitzt werden. Während dieser Zeit war der Kolben mit einem Steigrohr versehen, das durch ein Natronkalkrohr verschlossen war. Sobald alles gelöst war, wurde im Thermostaten auf 25° abgekühlt, Ester- und Natronlösung hinzugefügt und der Versuch in der früher beschriebenen Art durchgeführt. Wenn während der Verseifung Krystallabscheidung eingetreten war, wurden die Proben für die Titrierungen mit einer Pipette entnommen, an deren Spitze ein Wattebausch angebracht war.

Der Zeitpunkt, in dem Krystallisation eintrat, konnte nur ungefähr festgestellt werden. Er ist unter *Kr* bei den übrigen Versuchsdaten angegeben. Die Menge des eingewogenen wasserfreien Natriumacetats in Gramm ist *Az*, die Anfangskonzentration (Mol/Liter) *C*.

43. Versuch.

$n = 0\cdot05186$, $d = 0\cdot80455$,
 $a = 14\cdot901$, $v = 50\cdot171$,
 $b = 2\cdot0081$, $c = 30\cdot80$, $db = 0\cdot80969$, $pb = 3\cdot71$,
 $Az = 4\cdot3636$, $E = 5\cdot0439$, $F = 52\cdot251$, $G = 499\cdot36$,
 $A = 0\cdot034060$, $B = 0\cdot083230$, $C = 0\cdot10652$, $p = 3\cdot64$; $m = 25\cdot018$.
 Keine Krystallisation.

<i>t</i>	<i>cm</i> ³	100 <i>x</i>	<i>k</i>	<i>cm</i> ³ ber.
21	37·51	0·548	(0·104 ₁)	—
34	35·98	0·864	0·119	36·10
48·5	34·73	1·124	0·110	34·73
71·4	33·05	1·473	0·107	32·94
96	31·30	1·835	0·113	31·45
180	28·14	2·490	0·108	28·11
251	26·81	2·765	0·103	26·50
353	25·60	3·016	0·099	25·27

44. Versuch.

$$Az = 8.2214, \quad E = F = 9.9874, \quad G = 1002.26,$$

$$A = 0.033602, \quad B = 0.0079263, \quad C = 0.099995, \quad p = 3.63; \quad m = 99.937.$$

Alles andere wie beim 43. Versuch.

l	cm^3	$1000x$	k	cm^3 ber.
23.7	13.22	1.066	(0.185)	—
68	11.55	1.932	0.095	—
205.3	7.60	3.982	0.099	7.47
290	6.02	4.802	0.097	5.77
342	4.70	5.487	0.109	4.95
413	3.82	5.943	0.108	4.04

cm^3 ber. ist von der zweiten Titration ab gerechnet.

45. Versuch.

$$n = 0.05186, \quad d = 0.80449,$$

$$a = 17.056, \quad v = 50.171,$$

$$b = 2.0081, \quad c = 31.025, \quad db = 0.80947, \quad pb = 3.61,$$

$$Az = 2.1264, \quad E = 20.275, \quad F = 99.937, \quad G = 253.11,$$

$$A = 0.30917, \quad B = 0.31636, \quad C = 0.10241, \quad p = 3.61;$$

$$m = 5.0439; \quad Kr \ 68'.$$

l	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
31.2	13.23	18.033	(0.139)	—
42.4	11.32	19.997	0.118	11.36
50.8	10.14	21.210	0.122	10.28
<u>60</u>	9.07	22.310	0.125	9.31
72	8.33	23.071	0.114	8.30

46. Versuch.

$$Az = 2.2323, \quad C = 0.10751, \quad Kr \ 66'.$$

Alles andere wie beim 45. Versuch.

l	cm^3	$100x$	k	cm^3 ber.
14.5	18.47	12.646	(0.150)	—
26.2	14.17	17.067	0.143	14.86
43	10.87	20.460	0.136	11.60
<u>52</u>	9.85	21.509	0.130	10.39
70	8.23	23.174	0.126	8.62
85	7.33	24.100	0.122	—
93	6.86	24.583	0.122	—
103	6.44	25.015	0.120	—
113	6.11	25.354	0.117	—
130	5.69	25.786	0.111	—

47. Versuch.

$n = 0.04574$, $d = 0.80449$,
 $a = 21.507$, $v = 50.171$,
 $b = 2.0081$, $c = 34.485$, $d_b = 0.80947$, $p_b = 3.65$,
 $Az = 9.14$, $E = 20.275$, $F = 99.937$, $G = 499.36$,
 $A = 0.19761$, $B = 0.15721$, $C = 0.2231$,
 $p = 3.62$; $m = 9.9874$, Kr 53'

t	cm^3	$100x$	h	cm^3 ber.
<u>44.5</u>	14.85	8.919	(0.132)	—
54.3	13.06	9.740	0.126	13.20
64	11.69	10.368	0.122	—
86	9.30	11.462	0.120	—
108.5	7.80	12.149	0.112	—
119	6.95	12.538	0.117	—
147	5.60	13.157	0.116	—

48. Versuch.

$Az = 9.08$, $C = 0.2216$, Kr 54'.

Alles andere wie beim 47. Versuch.

t	cm^3	$100x$	h	cm^3 ber.
15.9	23.36	5.02	(0.143)	—
24	20.28	6.433	0.125	20.51
31.8	17.85	7.547	0.126	18.27
<u>37.5</u>	16.37	8.225	0.127	16.87
73	10.44	10.941	0.127	—
83.3	9.54	11.353	0.123	—
94	8.57	11.797	0.123	—
109	7.45	12.309	0.121	—
124	6.67	12.667	0.120	—

Wassergehalt des aus weingeistiger Lösung auskrystallisierenden Natriumacetats.

Das Natriumacetat, welches bei Versuch 48 auskrystallisierte, wurde abfiltriert, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und in einem Teil davon die Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100° gemacht.

- I. $0.3378g$ (unmittelbar nach dem Abpressen gewogen) verloren $0.0728g$.
 II. $0.3174g$ (einige Stunden an der Luft gelegen) verloren $0.0611g$.

Gewichtsverlust gef. I. $21.55 \frac{0}{10}$, II. $19.25 \frac{0}{10}$.

Ber. für $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ $39.72 \frac{0}{10}$.

Vom Natriumacetat sind das Trihydrat und zwei wasserfreie Formen bekannt. Aus Alkohol krystallisiert es ohne Krystallalkohol.¹ Daher ist anzunehmen, daß das auskrystallisierende Salz ein Gemisch von Trihydrat und wasserfreiem Salz II. von Vorländer und Nolte ist. Die Lösung wird durch das Auskrystallisieren des Trihydrats wasserärmer. Man könnte hiernach vermuten, daß der Alkohol, welcher mit den zwei festen Phasen Trihydrat und Natriumacetat II. im Gleichgewicht steht, etwas mehr als 96·4%₀ enthalten muß.

Einige vorläufige Versuche, welche zur Prüfung dieses Schlusses ausgeführt wurden, haben aber kein eindeutiges Ergebnis geliefert. Es wurde Trihydrat mit Alkohol von bekanntem Wassergehalt zwei Tage im Thermostaten bei 25° stehen gelassen, dann filtriert, die Krystalle zwischen Filterpapier abgepreßt und dann in ihnen das Wasser bestimmt. In vier Fällen wurden die Krystalle, welche durch den Alkohol teilweise entwässert worden waren, vor dem Trocknen eine Stunde an der Luft stehen gelassen und dann nochmals gewogen. Dabei ergaben sich durchwegs Gewichtszunahmen von 0·7 bis 1·2%₀, ein Beweis, daß das wasserfreie Salz ganz erheblich hygroskopisch ist. Das angewendete Trihydrat war aus Wasser umkrystallisiert und bildete harte, zwischen Filterpapier schwer abpreßbare Krystalle; daher fiel die Wasserbestimmung zu hoch aus.

0·3925 g abgepreßte Krystalle verloren bei 100° 0·1725 g oder 43·9%₀ (ber. 39·7%₀).

Die Ergebnisse dieser Versuche enthält folgende Zusammenstellung:

Angewendet:			Analyse des ungelösten Salzes:			
Alkohol cm ³	d_{4}^{15}	Gew. % ₀ Alkohol	Trihydrat Gramm	Abgewogen Gramm	Gewichts- verlust (100°)	% ₀ H ₂ O
200 ²	0·7946	99·66	22·113	0·6266	0·0551	8·7
50	0·7968	98·94	6·817	0·3554	0·0720	20·3
50	0·7982	98·47	6·439	0·3574	0·0976	27·3
50	0·7999	97·94	6·279	0·4026	0·1361	33·8
50	0·8013	97·47	6·4755	0·3034	0·1114	36·7
50	0·8026	97·05	8·4705	1·3300	0·5287	39·7
50	0·8045	96·39	8·4705	0·9356	0·3722	39·7

¹ Vorländer und Nolte, Ber. d. D. ch. G., 46, 3199 (1913).

² Dieser Versuch stand drei Tage im Thermostaten.

Hiernach scheint das Trihydrat wohl durch 97·47-prozentigen, aber nicht mehr durch 97·05-prozentigen Alkohol entwässert zu werden. Der Weingeist, neben dem Trihydrat und wasserfreies Salz koexistieren, ist wasserreicher. Denn bei diesen Versuchen vermehrt sich der Wassergehalt des Alkohols um den ganzen Wassergehalt des in Lösung gehenden Anteiles des Trihydrats und außerdem um jenes Wasser, welches der ungelöst bleibende Teil abgibt. Man kann den Wassergehalt des Gleichgewichtsalkohols auf etwa 4 bis 5% schätzen. Das steht aber mit der Bildung von Trihydrat bei den kinetischen Versuchen nicht ohne weiteres im Einklang, es wäre denn, daß die mitgelösten Stoffe (Ester, NaOH) die Lage der Gleichgewichtskonzentration verschieben.

Versuche, bei denen wasserfreies Natriumacetat (durch Trocknen bei 100° erhalten) mit Alkohol 5 Tage im Thermostaten stand, ergaben folgendes:

Angewendet:		Analyse des ungelösten Salzes:				
Alkohol <i>cm</i> ³	d_4^{15}	Gew. 0/0 Alkohol	Gramm Na C ₂ H ₃ O ₂	Abgewogen Gramm	Gewichts- verlust (100°)	% H ₂ O
200	0·8045	96·39	9·2689	0·9928	0·0762	7·3
50	0·8026	97·05	1·7289	0·4446	0·0309	6·5
50	0·8045	96·39	1·7289	0·4427	0·0203	4·6

Die Zahlen erwecken den Anschein, als wenn selbst 97·05-prozentiger Alkohol an wasserfreies Natriumacetat Wasser abgeben würde. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß der Wassergehalt erst beim Filtrieren usw. aus der Luft aufgenommen wurde. Äußere Umstände hinderten die Fortsetzung dieser Versuche.

Versuche mit Alkoholen von anderem Wassergehalt.

Die folgenden Versuche sind in gleicher Weise angestellt, wie die Versuche 19 bis 42. Nur sind bei den Versuchen mit fast absolutem Alkohol (Nr. 49 bis 51) die bimolekularen Konstanten vom Zeitpunkt der Mischung an gerechnet.

49. Versuch.

$$\begin{aligned}
 n &= 0\cdot04574, & d &= 0\cdot79430 = d_b, \\
 a &= 8\cdot3800, & v &= 100\cdot264, \\
 b &= 2\cdot0081, & c &= 36\cdot10, \\
 E &= 50\cdot06, & F &= 99\cdot937, & G &= 499\cdot36, \\
 A &= 0\cdot095124, & B &= 0\cdot16456; & m &= 9\cdot9874.
 \end{aligned}$$

Der Wassergehalt des Alkohols reicht nicht aus, um alles Natrium in NaOH überzuführen ($p = 0$).

t	cm^3	$100x$	10^3k
15	35·47	0·21	9·1
28·1	35·33	0·27	6·3
49·7	34·79	0·52	7·01
70	34·16	0·81	7·96
95	33·80	0·97	7·05
120	33·50	1·11	6·49
152	33·11	1·29	6·06
175·5	32·71	1·47	6·07
1053	25·93	4·57	4·50
1144	25·64	4·71	4·36
1419	24·61	5·18	4·15
1586	24·32	5·32	3·90
2567	22·21	6·28	3·38
3040	21·51	6·607	3·12

Das Fallen der bimolekularen Konstanten tritt natürlich noch stärker hervor, wenn man nicht von der ersten Titration, sondern für aufeinanderfolgende Zeitabschnitte rechnet. Man erhält z. B.

von	$t =$	bis	$t =$	10^3k
	15		70	7·66
	70		175·5	4·81
	175·5		1586	2·72
	1586		2567	2·53
	2567		3040	2·16

50. Versuch.

$$E = 25·018, \quad F = 75·078, \quad G = 253·11,$$

$$A = 0·093793, \quad B = 0·24391; \quad m = 5·0439.$$

Alles andere wie beim 49. Versuch.

t	cm^3	$100x$	10^3k
34·2	26·35	0·49	6·42
85	25·62	1·16	6·50
135	25·06	1·66	6·11
308	23·32	3·24	6·08
478	22·24	4·22	5·68
1384	19·81	6·42	4·08
1586	19·46	6·75	3·98
1847	19·22	6·96	3·68
2873	18·29	7·80	3·24
3260	18·15	7·93	3·01

Für aufeinanderfolgende Zeitabschnitte erhält man folgende bimolekulare Konstanten:

von	$t =$	bis	$t =$	$10^3 k$
	34·2		478	5·62
	478		1384	3·23
	1384		3260	2·22

51. Versuch.

$$n = 0·04574, \quad d = 0·79430 = d_b,$$

$$b = 2·0081, \quad c = 36·10,$$

2·1318 g Ester und 50·06 cm³ dieser Natronlösung auf 499·36 cm³ verdünnt.

$$A = 0·048468, \quad B = 0·082433, \quad p = 0·053; \quad m = 9·9874.$$

t	cm ³	100x	10 ³ k	cm ³ ber.
41·5	17·82	0·084	5·2	—
106·4	17·36	0·295	7·33	17·56
313	16·57	0·656	5·89	16·75
481	15·83	0·995	6·20	16·17
1393	13·56	2·035	5·51	13·83
1586	13·20	2·199	5·47	13·45
1857	12·68	2·437	5·53	12·96
3245	11·25	3·091	4·74	11·20
4317	10·46	3·455	4·81	10·32
4693	10·20	3·573	4·82	10·07
5853	9·75	3·779	4·54	9·74

Die cm³ber. sind von der ersten Titrierung ab nach der bimolekularen Formel mit $k = 0·05031$ berechnet.

52. Versuch.

$$n = 0·04574, \quad d = 0·82218,$$

$$a = 9·2963, \quad v = 50·171,$$

$$b = 2·0081, \quad c = 34·90, \quad d_b = 0·82611, \quad p_b = 9·87,$$

$$E = 25·018, \quad F = 99·937, \quad G = 499·36,$$

$$A = 0·10539, \quad B = 0·15910, \quad p = 9·93; \quad m = 9·9874.$$

t	cm ³	100x	k
14·7	23·67	5·07	(0·344)
25·1	20·63	6·463	0·281
33·3	18·89	7·258	0·287
41·5	17·75	7·782	0·277
58·3	15·97	8·597	0·274
66·3	15·35	8·881	0·275
80	14·58	9·233	0·271
96	14·01	9·495	0·259

$k = 0·2773$ (Mittel mit Hinweglassung des letzten Wertes).

53. Versuch.

$$E = 9.9874, \quad F = 50.06, \quad G = 499.36,$$

$$A = 0.042075, \quad B = 0.079693, \quad p = 9.94; \quad m = 25.018.$$

Alles andere wie beim 52. Versuch.

k	cm^3	$100x$	k
13.1	37.94	1.032	(0.290)
27.1	34.10	1.733	0.271
37.9	31.77	2.160	0.280
56.2	29.03	2.661	0.279
111	24.83	3.429	0.267
132	24.03	3.576	0.259
159	23.18	3.731	0.256

Herstellung einer Lösung von NaOH in Weingeist von bekanntem Wassergehalt durch Auflösen von Natrium und Volumkontraktion bei der Auflösung von NaOH in Weingeist.

Die einschlägigen Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Natrium wurde unter Toluol gewogen und sodann in einem Meßkolben, der mit einem von Kohlendioxyd befreiten Alkohol von bestimmter Dichte zur Hälfte gefüllt war, aufgelöst. Dann wurde im Thermostaten bei 25° bis zur Marke aufgefüllt. Die fertige Lösung wurde gewogen. Hieraus läßt sich die Dichte berechnen. Letztere wurde aber auch mit dem Pyknometer bei 25° bestimmt; ferner wurde der Gehalt an Ätznatron durch Titrieren ermittelt. Wird das Pyknometer ohne besondere Vorsicht gefüllt, so tritt infolge Kohlendioxydaufnahme aus der Luft eine anscheinend nicht unerhebliche Trübung ein. Daher wurde bei den hier mitgeteilten Versuchen (mit Ausnahme von einem) die Lösung in das Pyknometer aus einem Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Stöpsel angesaugt, dessen zweite Bohrung ein Natronkalkrohr trug. Hierdurch wurde erreicht, daß die Trübung sehr gering blieb. Ein wesentlicher Fehler kann durch diese geringe Trübung nicht entstehen; denn auch ein (hier nicht mitgeteilter) Vorversuch, bei dem nicht von Kohlendioxyd befreiter Alkohol verwendet wurde und die Lösung beträchtlich getrübt war, gab für die Kontraktion einen nur wenig abweichenden Wert.

Betrachtet man NaOH als den gelösten Stoff, so läßt sich der Wassergehalt des Alkohols in der fertigen Lösung in folgender Weise berechnen. Die als Beispiel beigefügten Zahlen beziehen sich auf den 7. Versuch der nachstehenden Zusammenstellung.

Aus der Titrierung ergibt sich das Gewicht des in der Lösung enthaltenen NaOH ($3\cdot2827\text{ g}$ in $100\cdot210\text{ cm}^3$). Zieht man von dem Gesamtgewicht der Lösung ($83\cdot3556\text{ g}$) das Gewicht des NaOH ab, so erhält man das Gewicht des Lösungsmittels ($80\cdot0279\text{ g}$). Hieraus ergibt sich das Gewicht des zum Auflösen des Natriums verwendeten Weingeistes, welches größer ist, da ja für jedes Grammatom Natrium 1 Mol H_2O verbraucht wird. Man berechnet also die zersetzte Wassermenge ($1\cdot4782\text{ g}$), welche dem durch Titrierung gefundenen Natrium entspricht, und addiert sie zum Gewicht des am Schlusse vorhandenen Lösungsmittels ($80\cdot0729 + 1\cdot4782 = 81\cdot5511$). Die Zusammensetzung des zum Auflösen verwendeten Alkohols ist durch die Dichtebestimmung bekannt ($94\cdot607\%$ Alkohol, daher $77\cdot1531\text{ g}$ Alkohol, $4\cdot3980\text{ g}$ Wasser). Der Wassergehalt des Lösungsmittels in der erhaltenen Lösung ist um die durch das Natrium zersetzte Menge kleiner ($4\cdot3980 - 1\cdot4782 = 2\cdot9198$). Hierdurch wird der Wassergehalt des in der fertigen NaOH-Lösung enthaltenen Weingeistes bekannt

$$\left(\frac{100 \times 2\cdot9198}{77\cdot1531 + 2\cdot9198} = 3\cdot646 \text{ Gewichtsprozent} \right).$$

Die beim Auflösen von NaOH in Weingeist eintretende Kontraktion berechnet sich dann folgendermaßen. Das Volum der erhaltenen Lösung ist durch das Volum des Meßkolbens gegeben ($100\cdot2097\text{ cm}^3$). Das Volum der beiden Bestandteile ist ebenfalls berechenbar. Von dem in der Lösung enthaltenen Weingeist ist der Wassergehalt und damit auch die den Tabellen zu entnehmende Dichte bei 15° bekannt ($0\cdot80460$). Hieraus berechnet sich mit Hilfe des bekannten Ausdehnungskoeffizienten¹ die Dichte bei 25° ($0\cdot79596$). Daraus folgt das Volum des in der Lösung enthaltenen Weingeistes bei 25° ($80\cdot0729 : 0\cdot79596 = 100\cdot599\text{ cm}^3$). Das Volum des NaOH ergibt sich aus der Dichte, die zu $2\cdot1$ angenommen wurde ($3\cdot2827 : 2\cdot1 = 1\cdot563$). Hieraus folgt das Volum ohne Kon-

¹ d_{15}/d_{25} wurde bei Alkohol von über 90% zu $1\cdot01085$ angenommen [vgl. Wegscheider und W. v. Amann, Mon. f. Ch., 36, 598 (1915)], für $88\cdot84$ -prozentigen zu $1\cdot010835$ (letztere Zahl nach Osborne, Mc Kelvy und Bearce, Chem. Zentr., 1913, I, 1329).

traktion ($100.599 + 1.563 = 102.162$) und damit auch die Kontraktion. ($102.162 - 100.210 = 1.952 \text{ cm}^3$ oder 1.91%).

In nebenstehender Tabelle sind die Versuche und das Ergebnis ihrer Berechnung zusammengestellt.

Diese Versuche zeigen für zwei Konzentrationen unmittelbar, wie der Wassergehalt des Alkohols gewählt werden muß, damit man durch Auflösen von metallischem Natrium eine Lösung von NaOH in 96.4-prozentigem Alkohol erhält. Aus diesen Lösungen kann man durch Verdünnen mit diesem Alkohol andere bereiten. Bei anderen Mengenverhältnissen ist der schließliche Wassergehalt des in der Lösung enthaltenen Weingeistes in der oben angegebenen Weise berechenbar, wenn man die Dichte der Lösung bestimmt.

Wird die Kontraktion als bekannt vorausgesetzt, so kann man den schließlichen Wassergehalt des Lösungsalkohols ohne Bestimmung der Dichte der fertigen Lösung in folgender Weise berechnen. Ist v das Volum der Lösung in Kubikzentimetern bei t° , n ihre Normalität, P die Kontraktion in Prozenten, p der Prozentgehalt an Wasser des zum Auflösen des Natriums verwendeten Alkohols, x der Wassergehalt des in der Lösung von NaOH in Weingeist enthaltenen Weingeistes in Gewichtsprozent, d seine Dichte bei 15° , so wäre das Volum der Lösung, wenn keine Kontraktion einträte, $100v/(100-P)$. Zieht man hiervon das Volum des NaOH $40.01 \times nv/1000 \times 2.1$ ab, so erhält man das Volum des in der Lösung enthaltenen Weingeistes bei t° und kann daraus, wenn der Ausdehnungskoeffizient bekannt ist, sein Volum v' bei 15° berechnen. Dann ist $v'dx/100$ das darin enthaltene Wasser. Beim Auflösen sind $18.016 nv/1000$ g Wasser verbraucht worden. Der zum Auflösen verwendete Alkohol enthielt daher $v'dx/100 + 18.016 nv/1000$ g Wasser. Sein Gesamtgewicht ist $v'd + 18.016 nv/1000$, daher der bekannte Prozentgehalt an Wasser

$$p = \frac{v'dx + 1.8016 nv}{v'd + 18.016 nv/1000}.$$

In dieser Gleichung sind d und x unbekannt. Man kann sie durch Probieren auflösen, indem man d -Werte in der Nähe des zu erwartenden willkürlich wählt, die zugehörigen x

Nr.	Angewandeter Weingeist		Fertige Lösung				Gewichtsprozent C_2H_6O	Kon- traktion Prozente	$P_{ber.}$
	d_{15}^4	Gewichtsprozent Alkohol	Volum Kubikzentimeter, 25°	NaOH- Normalität	Gewicht	d_{40}^{25} pykno- metrisch			
1	0·82946	87·282	100·2247	0·8106	85·0614	0·84903	88·842	1·49	1·41
2	0·82613	88·559	100·2247	0·8058	84·7140	0·84572	90·140	1·50	1·49
3	0·81132	94·018	100·2097	0·8839	88·5803	0·834281	95·806	1·91	1·97
4	0·81048	94·317	100·373	0·7695	83·4454	0·83127	95·951	1·87	1·84
5	0·81048	94·317	100·373	0·8185	83·5694	0·83238	96·058	1·91	1·91
6	0·80741	95·390	100·264	0·3018	81·7257	0·81460	96·232	1·13	1·13
7	0·80966	94·607	100·2097	0·8188	83·3556	0·83144	96·354	1·91	1·93
8	0·80741	95·390	100·2247	0·4646	81·8867	0·81726	96·390	1·20	1·30
9	0·80966	94·607	100·244	0·8426	83·4916	0·83281	96·405	1·99	1·97
10	0·80444	96·410	100·264	0·7544	82·8310	0·82619	98·055	2·02	1·95

1 Ohne CO_2 -Abschluß gefüllt.

Die Angabe Gewichtsprozent C_2H_6O bezieht sich auf das Lösungsmittel in der fertigen Lösung. $P_{ber.}$ ist die nach der früher gegebenen Interpolationsformel berechnete Kontraktion in Prozenten.

den Tabellen entnimmt und p ausrechnet. Hat man mit zwei d -, beziehungsweise x -Werten zwei p -Werte erhalten, die von dem richtigen, durch den Versuch gegebenen nur wenig abweichen, so kann man dann den genauen Wert von x durch Interpolation finden.

Zusammenfassung.

1. Essigsäureäthylester wird durch eine Lösung von Natriumhydroxyd in 96·4prozentigem Alkohol bei 25° nach der Gleichung

$$dx/dt = [\text{Ester}] [\text{NaOH}] [0\cdot12911 (1 - \alpha) + 0\cdot05710 \alpha]$$

verseift, wobei α der unter Annahme des Massenwirkungsgesetzes und der Dissoziationskonstante 0·02 berechnete Dissoziationsgrad des Natriumhydroxyds ist. Die undissoziierten Molekeln der Base verseifen daher rascher als ihre Ionen. Innerhalb eines Reaktionsablaufes gilt das Gesetz der bimolekularen Reaktion, wenn alles in Lösung bleibt. Bei NaOH-Konzentrationen über 0·38-normal geht die Reaktion rascher als der gegebenen Gleichung entspricht.

2. Zusatz von Natriumacetat erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese hängt, entsprechend der unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes abgeleiteten Theorie, nur von dem gesamten Natriumgehalt der Lösung ab. Die nach der Theorie zu erwartende Änderung des Reaktionsablaufes bei Eintritt einer Natriumacetatausscheidung aus der Lösung fällt in diesem Falle so geringfügig aus, daß sie nicht nachgewiesen werden kann.

3. Mit dem Wassergehalt des Alkohols nimmt die Verseifungsgeschwindigkeit stark zu. Wird die Natronlösung durch Auflösen von metallischem Natrium in Alkohol bereitet und ist sein Wassergehalt so gering, daß er nicht ausreicht, um alles Natrium in Natriumhydroxyd überzuführen, so gilt das Gesetz der bimolekularen Reaktion nicht mehr und die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr klein. Dies macht wahrscheinlich, daß die Verseifung ganz überwiegend durch das Natriumhydroxyd (nicht durch Natriumäthylat) bewirkt wird.

4. Bei der Auflösung von Natriumhydroxyd in starkem Weingeist tritt eine beträchtliche Volumkontraktion ein. Versuche über den Wassergehalt, bei dem Alkohol mit wasserfreiem Natriumacetat und seinem Trihydrat bei 25° im Gleichgewicht steht, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis, machen es aber immerhin wahrscheinlich, daß ein Wassergehalt von 4 bis 5% erforderlich ist.
