

Zur Kenntnis der Folgereaktionen

Nr. 5

Die Dynamik des Oxalsäureestergleichgewichtes

Von

Anton Skrabal und Danica Mrazek

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

Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1918

In der vorhergehenden vierten Mitteilung wurde nachgewiesen, daß für die stufenweise Verseifung des Oxalsäureesters in saurer Lösung das Konstantenverhältnis 2:1 gilt. Es erschien daher von Interesse, nachzusehen, ob dieses Verhältnis auch bei der Veresterung der Oxalsäure anzutreffen ist. Eine eingehende Untersuchung der Kinetik dieser zu einem Gleichgewicht führenden Reaktion war wünschenswert, weil aus den Messungen von A. Kailan¹ über die Veresterung der Oxalsäure auf ein Konstantenverhältnis, das größer als 2:1 ist, geschlossen werden muß.²

Des weiteren soll an der Dynamik des Oxalsäureestergleichgewichtes als einem Beispiel einer Folgereaktion mit Gegenwirkung gezeigt werden, wie man den mathematischen Schwierigkeiten bei der Behandlung von Folgereaktionen, auf die namentlich A. Rakowski³ hingewiesen hat, dadurch begegnen kann, daß man von den veränderlichen Konzentrationen so viel voneinander unabhängige durch Analyse ermittelt, als

¹ Zeitschr. f. physik. Ch., 85 (1913), 706.

² Vgl. R. Wegscheider, Monatsh. f. Ch., 36 (1915), 485.

³ Zeitschr. f. physik. Ch., 57 (1907), 321.

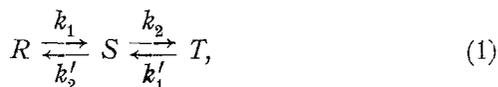
der Zahl der Variablen entspricht, mit deren Hilfe die Konzentrationen aller Reaktionspartner sich darstellen lassen.

Die vorliegende Reaktion ist eine solche zweiter Ordnung mit Folge- und Gegenwirkung. Um die Integration der betreffenden simultanen Differentialgleichungen zu ermöglichen, wurden Alkohol und Wasser in einem derartigen Überschuß genommen, daß ihre Mengen als konstant angesehen werden konnten, wodurch die Reaktion in eine solche erster Ordnung übergeht.

Mathematischer Teil.

Die Differentialgleichungen.

Bei konstanter Konzentration des Wassers und des Alkohols lautet die Reaktionsgleichung des Vorganges



wo R , S , T den Neutralester, die Estersäure und die Oxalsäure, und gleichzeitig auch die Konzentrationen dieser Stoffe, k_1 , k_2 die Konstanten der Verseifung und k'_1 , k'_2 die Konstanten der Esterifizierung bedeuten sollen.

Die Konzentrationen R , S , T lassen sich als Funktionen zweier Variabler x , y und der Anfangskonzentrationen A , B , C darstellen:

$$\left. \begin{aligned} R &= A - x, \\ S &= B + x - y, \\ T &= C + y. \end{aligned} \right\} (2)^1$$

Durch Analyse ermittelt werden der Neutralester $R = A - x$ nach der in der vorhergehenden Arbeit dargelegten Methode und der Säuretiter (Alizarintiter) T_a . Zieht man von letzterem die Katalysatorsäure (Salzsäure) ab, so erhält man die zufolge des Reaktionsverlaufes eingetretene Titerzunahme:

$$u = x + y. \quad (3)$$

¹ Die der numerischen Rechnung dienlichen Gleichungen sind durch fetten Druck gekennzeichnet.

Aus R und u und den bekannten Anfangskonzentrationen ergeben sich sofort x und y und damit auch die Konzentrationen der Gleichungen (2).

Die Geschwindigkeitsgleichungen lauten:

$$\left. \begin{aligned} \frac{-dR}{dt} &= k_1 R - k_2' S, \\ \frac{dS}{dt} &= k_1 R - k_2' S - k_2 S + k_1' T, \\ \frac{dT}{dt} &= k_2 S - k_1' T, \end{aligned} \right\} (4)$$

von welchen, wie leicht ersichtlich, jedoch nur zwei unabhängig sind. Unter Einführung der Beziehungen (2) seien die unabhängigen Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 (A - x) - k_2' (B + x - y), \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 (B + x - y) - k_1' (C + y). \end{aligned} \right\} (4^x)$$

Die Integration dieser Differentialgleichungen führt zu zwei Beziehungen. Die eine zeigt die Relationen der Konzentrationen untereinander auf, ist also von der Form $y = \varphi(x)$, die andere stellt die Konzentrationen als Funktion der Zeit dar, ist also von der Form $y = \psi(t)$.

Die Funktion $y = \varphi(x)$.

Aus (4^x) ergibt sich durch Division:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{k_2 (B + x - y) - k_1' (C + y)}{k_1 (A - x) - k_2' (B + x - y)},$$

oder umgeformt:

$$(ax + by + c) dx + (\alpha x + \beta y + \gamma) dy = 0, \quad (5)$$

worin:

$$\left. \begin{aligned} a &= k_2, & \alpha &= k_1 + k_2', \\ b &= -(k_2 + k_1'), & \beta &= -k_2', \\ c &= k_2 B - k_1' C, & \gamma &= k_2' B - k_1 A. \end{aligned} \right\} (6)$$

Die Gleichung (5) ist die allgemeinste inhomogene lineare Differentialgleichung, welche durch die Substitution

$$\left. \begin{aligned} x &= v + \sigma, \\ y &= w + \tau, \end{aligned} \right\} (7)$$

wo σ und τ noch näher zu bestimmende Konstante sind, homogen wird:

$$[av + bw + (a\sigma + b\tau + c)] dv + [av + \beta w + (\alpha\sigma + \beta\tau + \gamma)] dw = 0.$$

Wir bestimmen σ und τ derart, daß

$$\left. \begin{aligned} a\sigma + b\tau + c &= 0, \\ \alpha\sigma + \beta\tau + \gamma &= 0, \end{aligned} \right\}$$

woraus sich ergibt:

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \frac{\beta c - b\gamma}{\alpha b - a\beta}, \\ \tau &= \frac{a\gamma - \alpha c}{\alpha b - a\beta}. \end{aligned} \right\} (8)$$

Diese Methode würde versagen, sowie $\alpha b - a\beta = 0$. Wir haben aber

$$\alpha b - a\beta = -(k_1 k_2 + k_1 k'_1 + k'_1 k'_2) < 0,$$

weil alle k positiv sind und auch in den Grenzfällen positiv bleiben.

Alsdann lautet die Differentialgleichung nach Umformung:

$$\frac{dv}{dw} = -\frac{\alpha v + \beta w}{av + bw}.$$

Wir setzen, unter Einführung einer neuen Variablen:

$$v = wz$$

und

$$\frac{dv}{dw} = w \frac{dz}{dw} + z$$

und erhalten derart:

$$w \frac{dz}{dw} + z = -\frac{\alpha z + \beta}{az + b}$$

oder

$$\frac{dw}{w} = -\frac{az + b}{az^2 + (\alpha + b)z + \beta} dz. \quad (9)$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt:

$$\ln J - \pi_1 \ln(z - r_1) - \pi_2 \ln(z - r_2) = \ln w$$

oder

$$J = w(z - r_1)^{\pi_1} (z - r_2)^{\pi_2}, \quad (10)$$

worin

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= -\frac{\alpha+b}{2a} + \sqrt{\frac{(\alpha+b)^2}{4a^2} - \frac{\beta}{a}}, \\ r_2 &= -\frac{\alpha+b}{2a} - \sqrt{\frac{(\alpha+b)^2}{4a^2} - \frac{\beta}{a}} \end{aligned} \right\} (11)$$

die Wurzeln der Gleichung

$$z^2 + \frac{\alpha+b}{a}z + \frac{\beta}{a} = 0,$$

ferner

$$\left. \begin{aligned} \pi_1 &= \frac{ar_1 + b}{a(r_1 - r_2)}, \\ \pi_2 &= \frac{ar_2 + b}{a(r_2 - r_1)} \end{aligned} \right\} (12)$$

und J eine Integrationskonstante bedeuten.

Setzt man die Werte von z, v, w in (10) ein, so erhält man als Endergebnis:

$$J = (y - \tau) \left(\frac{x - \sigma}{y - \tau} - r_1 \right)^{\pi_1} \left(\frac{x - \sigma}{y - \tau} - r_2 \right)^{\pi_2}. \quad (13)$$

Der Wert der Integrationskonstante J ergibt sich aus (13) und aus den »Mischzeitkonzentrationen« $x = 0$ und $y = 0$ zu

$$J = -\tau \left(\frac{\sigma}{\tau} - r_1 \right)^{\pi_1} \left(\frac{\sigma}{\tau} - r_2 \right)^{\pi_2}. \quad (14)$$

Eine sehr wertvolle Eigenart der Funktion $y = \varphi(x)$ wird ersichtlich, wenn wir setzen:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= nk_2 = nk, \\ k'_1 &= n'k'_2 = n'k', \\ k' &= \nu k, \end{aligned} \right\} (15)$$

also alle Konstanten auf $k_2 = k$ als Vergleichswert beziehen.

Alsdann wird aus den Gleichungen (6):

$$\begin{aligned} a &= k, & \alpha &= k(n+\nu), \\ b &= -k(1+n'\nu), & \beta &= -k\nu, \\ c &= k(B-n'\nu C), & \gamma &= k(\nu B-nA), \end{aligned}$$

hieraus und aus den Gleichungen (8):

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \frac{n(1+n'\nu)A-n'\nu^2(B+C)}{n'\nu^2+n n'\nu+n}, \\ \tau &= \frac{n(A+B)-n'\nu(n+\nu)C}{n'\nu^2+n n'\nu+n}, \end{aligned} \right\} (16)$$

ferner aus (11) und (12):

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= -\frac{m}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{m^2+4\nu}, \\ r_2 &= -\frac{m}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{m^2+4\nu}, \end{aligned} \right\} (17)$$

$$\left. \begin{aligned} \pi_1 &= \frac{-(1+n'\nu) - \frac{m}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{m^2+4\nu}}{\sqrt{m^2+4\nu}}, \\ \pi_2 &= \frac{(1+n'\nu) + \frac{m}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{m^2+4\nu}}{\sqrt{m^2+4\nu}}, \end{aligned} \right\} (18)$$

worin bedeutet:

$$m = (n-1) - (n'-1)\nu. \quad (19)$$

Wie ersichtlich, fällt das k aus den Gleichungen für σ , τ , r_1 , r_2 , π_1 , π_2 und damit auch aus den Gleichungen (13) und (14) heraus, d. h. die die Beziehungen zwischen den Reaktionspartnern regelnden Gleichungen sind von den absoluten Geschwindigkeiten unabhängig und nur abhängig von den Konstantenverhältnissen n und n' der beiden Stufenfolgen und dem Geschwindigkeitsverhältnis $\nu = k':k$ von Veresterung und Verseifung.

Die Werte von n , n' und ν erfährt man aus dem Gleichgewichte. Bezeichnet man die Gleichgewichtswerte der Kon-

zentrationen durch den Index ∞ , so folgt aus (4) entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen $-dR/dt = 0$ und $dT/dt = 0$ für $t = \infty$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{S_{\infty}}{R_{\infty}} &= \frac{k_1}{k_2'} = \frac{n}{\nu}, \\ \frac{S_{\infty}}{T_{\infty}} &= \frac{k_1'}{k_2} = n'\nu \end{aligned} \right\} (20)$$

und hieraus weiters:

$$nn' = \frac{S_{\infty}^2}{R_{\infty} T_{\infty}}. \quad (21)$$

Das Konstantenverhältnis n der stufenweisen Verseifung ist bekannt aus der Kinetik des Verseifungsvorganges. Es wurde in der vorhergehenden Arbeit zu $n = 2$ ermittelt. Aus n und den Gleichgewichtskonzentrationen ergibt sich nach (21) das Konstantenverhältnis n' der stufenweisen Veresterung. Aus n und n' folgt schließlich nach (20) der Wert von ν .

Im Besitze von n , n' und ν können wir erstens das J auf seine Konstanz nach (13) und zweitens auf seinen numerischen Wert nach (14) prüfen, und zwar direkt. Der Lösung der in bezug auf n , n' und ν transzendenten Gleichung (13) sind wir demnach dank der erweiterten Analysenmethode ausgewichen.

Noch in einer anderen Hinsicht ist der Umstand, daß die Beziehung $y = \varphi(x)$ frei von dem Gliede k ist, wertvoll. In dem ν steckt das Verhältnis der Mengen von Alkohol und Wasser. Da entsprechend unserer Voraussetzung letzteres konstant ist, ist es auch das ν , und zwar unter allen Verhältnissen. Anders steht es mit den absoluten Geschwindigkeiten von Verseifung und Veresterung, die nicht nur von der Menge des Wassers und Alkohols, sondern auch von der Azidität abhängig sind. Letztere ist aber im gegebenen Falle, wo der Ester einer starken Säure verseift oder eine starke Säure esterifiziert, nur beiläufig konstant. Durch die entstehende oder verschwindende Carbonsäure werden aber alle Geschwindigkeiten in gleicher Weise geändert. Die Verhältniszahlen ν , n und n' sind daher auch bei variabler

Azidität konstant und die Gleichung $y = \varphi(x)$ gilt daher auch bei veränderlicher Azidität in aller Strenge.

Die Funktion $y = \psi(t)$.

Diese Integration für beliebig viele Zwischenstufen ist von A. Rakowski¹ durchgeführt worden. Seine Gleichungen, mit welchen im folgenden operiert werden wird, und seine Integrationsmethode sollen hier für den speziellen Fall nur einer Zwischenstufe wiedergegeben werden.

Differenziert man (4^x) nach t und setzt man $dx/dt = z_1$ und $dy/dt = z_2$, so ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} \frac{dz_1}{dt} + (k_1 + k_2')z_1 - k_2'z_2 &= 0, \\ \frac{dz_2}{dt} - k_2z_1 + (k_2 + k_1')z_2 &= 0. \end{aligned} \right\} (22)$$

Setzt man

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= \lambda e^{-\rho t}, \\ z_2 &= e^{-\rho t} \end{aligned} \right\} (23)$$

und daher

$$\left. \begin{aligned} \frac{dz_1}{dt} &= -\lambda \rho e^{-\rho t}, \\ \frac{dz_2}{dt} &= -\rho e^{-\rho t} \end{aligned} \right\} (24)$$

in (22) ein, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} -\lambda \rho + (k_1 + k_2')\lambda - k_2' &= 0, \\ -\rho - k_2\lambda + (k_2 + k_1') &= 0 \end{aligned} \right\} (25)$$

und hieraus:

$$\lambda = \frac{k_2'}{k_1 + k_2' - \rho} = \frac{k_2 + k_1' - \rho}{k_2}. \quad (26)$$

¹ Zeitschr. f. physik. Ch., 57 (1907), 321.

Durch Eliminierung von λ ergeben sich die Gleichung:

$$\rho^2 - (k_1 + k'_1 + k_2 + k'_2)\rho + k_1 k_2 + (k_1 + k'_2)k'_1 = 0 \quad (27)$$

und ihre Wurzeln:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \frac{1}{2}(k_1 + k'_1 + k_2 + k'_2) + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sqrt{(k_1 + k'_1 + k_2 + k'_2)^2 - 4k_1 k_2 - 4(k_1 + k'_2)k'_1}, \\ \rho_2 &= \frac{1}{2}(k_1 + k'_1 + k_2 + k'_2) - \\ &\quad - \frac{1}{2} \sqrt{(k_1 + k'_1 + k_2 + k'_2)^2 - 4k_1 k_2 - 4(k_1 + k'_2)k'_1}. \end{aligned} \right\} (28)$$

Jeder Wurzel entspricht ein selbständiges λ , also:

$$\left. \begin{aligned} \lambda^{(1)} &= \frac{k'_2}{k_1 + k'_2 - \rho_1} = \frac{k_2 + k'_1 - \rho_1}{k_2}, \\ \lambda^{(2)} &= \frac{k'_2}{k_1 + k'_2 - \rho_2} = \frac{k_2 + k'_1 - \rho_2}{k_2}. \end{aligned} \right\} (29)$$

Sonach ist das Ergebnis der Integration:

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= J_1 \lambda^{(1)} e^{-\rho_1 t} + J_2 \lambda^{(2)} e^{-\rho_2 t}, \\ z_2 &= J_1 e^{-\rho_1 t} + J_2 e^{-\rho_2 t} \end{aligned} \right\} (30)$$

und

$$\left. \begin{aligned} x &= -\frac{J_1}{\rho_1} \lambda^{(1)} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} \lambda^{(2)} e^{-\rho_2 t} + J_3, \\ y &= -\frac{J_1}{\rho_1} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} e^{-\rho_2 t} + J_4, \end{aligned} \right\} (31)$$

wo die indizierten J Integrationskonstante sind.

Bezeichnen ξ und ζ die Werte von x und y für das Gleichgewicht ($t = \infty$), so folgt aus (31) für $t = \infty$:

$$\left. \begin{aligned} J_3 &= \xi, \\ J_4 &= \zeta, \end{aligned} \right\} (32)$$

Die Integrationskonstanten J_1 und J_2 ergeben sich aus $x = 0$ und $y = 0$ für $t = 0$. Setzt man diese Werte und (32) in (31) ein, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{J_1}{\rho_1} \lambda^{(1)} + \frac{J_2}{\rho_2} \lambda^{(2)}, \\ \zeta &= \frac{J_1}{\rho_1} + \frac{J_2}{\rho_2}. \end{aligned} \right\} (33)$$

Hieraus berechnet sich:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= \frac{\rho_1 [\xi - \zeta \lambda^{(2)}]}{\lambda^{(1)} - \lambda^{(2)}}, \\ J_2 &= \frac{-\rho_2 [\xi - \zeta \lambda^{(1)}]}{\lambda^{(1)} - \lambda^{(2)}}. \end{aligned} \right\} (34)$$

Die Gleichungen, die die laufenden Konzentrationen als Funktion der Zeit darstellen, lauten daher:

$$\left. \begin{aligned} R &= A - \xi + \frac{J_1}{\rho_1} \lambda^{(1)} e^{-\rho_1 t} + \frac{J_2}{\rho_2} \lambda^{(2)} e^{-\rho_2 t}, \\ S &= B + \xi - \zeta + \frac{J_1}{\rho_1} (1 - \lambda^{(1)}) e^{-\rho_1 t} + \frac{J_2}{\rho_2} (1 - \lambda^{(2)}) e^{-\rho_2 t}, \\ T &= C + \zeta - \frac{J_1}{\rho_2} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} e^{-\rho_2 t}; \end{aligned} \right\} (35)$$

$$\left. \begin{aligned} x &= \xi - \frac{J_1}{\rho_1} \lambda^{(1)} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} \lambda^{(2)} e^{-\rho_2 t}, \\ y &= \zeta - \frac{J_1}{\rho_1} e^{-\rho_1 t} - \frac{J_2}{\rho_2} e^{-\rho_2 t}. \end{aligned} \right\} (35^x)$$

Wie ersichtlich, sind die Gleichungen in bezug auf die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit transzendent. Es ist aber ein leichtes, die Auswertung der Konstanten aus diesen Gleichungen zu umgehen. Wie vorhin gezeigt worden ist, ergibt die Analyse des Gleichgewichtszustandes die Konstantenverhältnisse. Aus der Anfangsgeschwindigkeit der Verseifung des Neutralestere oder der Veresterung der Oxalsäure

ergibt sich k_1 , beziehungsweise k'_1 . Aus einer dieser Konstanten und den Konstantenverhältnissen lassen sich alle Konstanten berechnen. Setzt man diese Konstanten in die Gleichungen (35) und (35^x) ein, so kann man zusehen, ob die nach $y = \psi(t)$ berechneten Konzentrationen mit den gefundenen übereinstimmen und auf diese Weise (35) und (35^x) experimentell überprüfen.

In einer wesentlichen Hinsicht ist die Funktion $y = \psi(t)$ von $y = \varphi(x)$ unterschieden. Führt man die Substitutionen (15) durch, so hebt sich das k in (35) und (35^x) nicht heraus, was ja nicht anders sein kann. Die Gleichungen $y = \psi(t)$ gelten daher in aller Strenge nur bei konstanter Azidität.

Das vereinfachende Konstantenverhältnis.

Unter den Folgereaktionen bilden diejenigen eine besondere Klasse, bei welchen in allen aufeinanderfolgenden Stufen ein und derselbe Stoff entsteht oder verschwindet. In diese Klasse gehören die stufenweisen Verseifungen und Veresterungen, da bei diesen Folgewirkungen in allen Stufen Säure und Alkohol entsteht, beziehungsweise verschwindet. Bei diesen Folgereaktionen besteht der Begriff des »Gesamtumsatzes« — in unserem Falle $u = x + y$ — und es kann versucht werden, eine Geschwindigkeitsgleichung aufzustellen, welche die Veränderlichkeit des Gesamtumsatzes mit der Zeit zum Ausdruck bringt, wobei die Konzentration der reagierenden Stoffe nach der Zahl ihrer reaktionsfähigen Gruppen, also nach Äquivalenten, in Rechnung zu ziehen ist.

Es ist nun bekannt, daß sich Folgereaktionen mit einer Zwischenstufe und ohne Gegenwirkung bezüglich des Gesamtumsatzes wie eine einfache Reaktion (ohne Zwischenstufe) dann verhalten, wenn das Konstantenverhältnis der Stufenfolge 2:1 ist.¹ Dieser Sachverhalt legt den Gedanken nahe, daß sich Folgereaktionen mit einer Zwischenstufe und mit Gegenwirkung bezüglich des Gesamtumsatzes wie eine einfache Reaktion mit Gegenwirkung dann verhalten mögen,

¹ Vgl. E. Abel, Zeitschr. f. Elektrochemie, 12 (1906), 681, Fußnote 3.

wenn die Hin- und Rückreaktion das Konstantenverhältnis 2:1 aufweisen.

Um diese Vermutung zu prüfen, setzen wir

$$\frac{du}{dt} = K(2A+B-u) - K'(2C+B+u), \quad (36)$$

wo K und K' die Konstanten für den Gesamtumsatz nach der Hin-, beziehungsweise Rückreaktion bedeuten. In diesem Ansatz ist dem Umstand Rechnung getragen, daß der Neutralester zwei, die Estersäure eine und die Oxalsäure null verseifbare Gruppen, die Oxalsäure zwei, die Estersäure eine und der Neutralester null veresterbare Wasserstoffatome besitzen.

Führt man $k_1 = 2k_2 = 2k$ und $k'_1 = 2k'_2 = 2k'$ in (4^x) ein, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 2k(A-x) - k'(B+x-y), \\ \frac{dy}{dt} &= k(B+x-y) - 2k'(C+y) \end{aligned} \right\} (37)$$

und durch Einsetzung in (36) unter Berücksichtigung, daß $x+y=u$:

$$\begin{aligned} k(2A+B-u) - k'(2C+B+u) &= \\ &= K(2A+B-u) - K'(2C+B+u). \end{aligned} \quad (38)$$

Sonach besteht Identität und die Beziehung:

$$\left. \begin{aligned} K &= k \\ K' &= k'. \end{aligned} \right\} (39)$$

Eine Stufenreaktion mit einer Zwischenstufe und Gegenwirkung verhält sich also in der Tat bezüglich des Gesamtumsatzes wie eine einfache Reaktion mit Gegenwirkung, sowie das Konstantenverhältnis für die Hin- und Rückreaktion 2:1 ist. Die Konstanten des Gesamtumsatzes sind mit den Konstanten der letzten Stufe identisch,

Es läßt sich leicht zeigen, daß das gleiche für Stufenreaktionen mit Gegenwirkung und beliebig vielen Stufen gilt, wenn das Konstantenverhältnis für Hin- und Rückreaktion $n : (n-1) \dots 3 : 2 : 1$ ist.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen vorausschickend, sei schon hier erwähnt, daß ebenso wie für die stufenweise Verseifung des Oxalsäureesters auch für die stufenweise Veresterung der Oxalsäure das Konstantenverhältnis 2:1 ist.

Wählt man demnach den Gesamtumsatz $u = x + y$ als variable Konzentration, so gilt entsprechend (36) und (39) die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{du}{dt} = k(2A + B - u) - k'(2C + B + u) \quad (40)$$

und ihr Integral

$$k + k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\frac{2(kA - k'C) + (k - k')B}{k + k'} - u_1}{\frac{2(kA - k'C) + (k - k')B}{k + k'} - u_2} \quad (41)$$

Die Bedeutung des Bruches unter dem Logarithmus erhellt daraus, daß für $t = \infty$ $du/dt = 0$ wird. Bezeichnet U den Wert von u für $t = \infty$, so folgt aus (40):

$$U = \frac{2(kA - k'C) + (k - k')B}{(k + k')}, \quad (42)$$

wo:

$$U = \xi + \zeta. \quad (43)$$

Man kann daher für (41) auch schreiben:

$$k + k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{U - u_1}{U - u_2}. \quad (44)$$

Durch Einsetzung von $k_1 = 2k_2 = 2k$ und $k'_1 = 2k'_2 = 2k'$, beziehungsweise $n = n' = 2$ in die Gleichungen $y = \varphi(x)$ und $y = \psi(t)$ vereinfachen sich die betreffenden Ausdrücke sehr wesentlich.

Was erstere Funktion anlangt, so wird aus (16):

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \frac{(1+2\nu)A - (B+C)\nu^2}{(1+\nu)^2}, \\ \tau &= \frac{(A+B) - \nu(2+\nu)C}{(1+\nu)^2}, \end{aligned} \right\}$$

ferner aus (19) $m = 1 - \nu$ und demgemäß aus (17) und (18):

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \nu, \\ r_2 &= -1, \\ \pi_1 &= -1, \\ \pi_2 &= 2. \end{aligned} \right\}$$

Setzt man diese Werte in (13) und (14), eliminiert die Integrationskonstante J und entwickelt nach y , so resultiert:

$$y = \tau + \frac{\nu(\sigma + \tau)^2}{2(\sigma - \nu\tau)} - (x - \sigma) \pm \sqrt{\frac{(\sigma + \tau)^2}{\sigma - \nu\tau} \left[\frac{\nu^2(\sigma + \tau)^2}{4(\sigma - \nu\tau)} - (1 + \nu)(x - \sigma) \right]}.$$

Da y durch x und die Konstanten eindeutig bestimmt und der Wurzelwert nicht Null ist, so kann nur eines der Zeichen vor der Wurzel experimentelle Bedeutung besitzen. Um zu prüfen, welches Zeichen dies ist, nehmen wir den Fall an, daß die Reaktion ohne Gegenwirkung verlaufe. Als dann ist $k' = 0$ und $\nu = 0$ und setzen wir noch $B = C = 0$, so wird $\sigma = \tau = A$ und unsere Gleichung lautet:

$$y = 2A - x \pm 2\sqrt{A(A-x)}.$$

Diese Gleichung entspricht der Gleichung (14) in der ersten Mitteilung,¹ wenn man für $\alpha = 0.5$ setzt, wodurch man erhält:

$$y = 2A - x - 2\sqrt{A(A-x)}.$$

¹ A. Skrabal, Monatsh. f. Ch., 37 (1916), 137. — Auf p. 142 dieser Arbeit ist ein Druckfehler stehen geblieben: In der zweiten Gleichung von unten ist im Zähler das Negativzeichen durch ein Positivzeichen zu ersetzen.

Somit gilt das untere Zeichen, und setzt man noch die Werte von σ und τ ein, so ergibt sich schließlich:

$$y = \frac{2A + (1-\nu)B - 2\nu C}{1+\nu} x + \frac{\nu[2A + (1-\nu)B - 2\nu C]^2}{2(1+\nu)(A-\nu B + \nu^2 C)} - \sqrt{\frac{[2A + (1-\nu)B - 2\nu C]^2}{(1+2\nu)A - \nu^2(B+C)} \left[\frac{1+\nu}{(1+\nu)x + \frac{\nu^2[2A + (1-\nu)B - 2\nu C]^2}{4(1+\nu)(A-\nu B + \nu^2 C)}} \right]}. \quad (45)$$

Für den Fall des vereinfachenden Konstantenverhältnisses ist demnach die Funktion $y = \varphi(x)$ explizit.

Auch die Funktion $y = \psi(f)$ vereinfacht sich, indem aus (28):

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= 2(k+k'), \\ \rho_2 &= (k+k'), \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \lambda^{(1)} &= -1, \\ \lambda^{(2)} &= \frac{k'}{k} \end{aligned} \right\}$$

aus Gleichung (29):

und aus Gleichung (34):

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -2(k\xi - k'\zeta), \\ J_2 &= k(\xi + \zeta) \end{aligned} \right\}$$

wird.

Setzt man diese Werte in die Gleichungen (35) und (35^x) ein, so erhält man die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned}
 R &= A - \xi + \frac{k\xi - k'\zeta}{k+k'} e^{-2(k+k')t} + \frac{k'(\xi + \zeta)}{k+k'} e^{-(k+k')t}, \\
 S &= B + \xi - \zeta - \frac{2(k\xi - k'\zeta)}{k+k'} e^{-2(k+k')t} + \\
 &\quad + \frac{(k-k')(\xi + \zeta)}{k+k'} e^{-(k+k')t}, \\
 T &= C + \zeta + \frac{k\xi - k'\zeta}{k+k'} e^{-2(k+k')t} - \frac{k(\xi + \zeta)}{k+k'} e^{-(k+k')t}, \\
 x &= \xi - \frac{k\xi - k'\zeta}{k+k'} e^{-2(k+k')t} - \frac{k'(\xi + \zeta)}{k+k'} e^{-(k+k')t}, \\
 y &= \zeta + \frac{k\xi - k'\zeta}{k+k'} e^{-2(k+k')t} - \frac{k(\xi + \zeta)}{k+k'} e^{-(k+k')t},
 \end{aligned} \right\} (46)$$

$$\left. \begin{aligned}
 x &= \xi - \frac{k\xi - k'\zeta}{k+k'} e^{-2(k+k')t} - \frac{k'(\xi + \zeta)}{k+k'} e^{-(k+k')t}, \\
 y &= \zeta + \frac{k\xi - k'\zeta}{k+k'} e^{-2(k+k')t} - \frac{k(\xi + \zeta)}{k+k'} e^{-(k+k')t},
 \end{aligned} \right\} (46^x)$$

Die Gleichung (44) folgt aus (46^x) durch Addition. Man bekommt auf diese Weise

$$u = U(1 - e^{-(k+k')t})$$

und hieraus durch Umformung und Differenzbildung die Beziehung (44).

Die Gleichungen (45) und (46) sollen nun für die drei Fälle der Reaktion der Stoffe R , S und T besprochen werden. Die Diskussion wird darauf Rücksicht zu nehmen haben, daß von den Variablen die Zeit t , die Konzentration des Neutralesters $R = A - x$ und der Gesamtumsatz $u = x + y$ gemessen werden. An der Hand der Meßergebnisse werden die Konstantenverhältnisse $n = n' = 2$ zu überprüfen und die Werte von k und k' zu ermitteln sein.

Die Verseifung des Neutralesters.

In diesem Falle ist $B = C = 0$. Setzt man dies in (45), so wird

$$y = 2A - x - 2\sqrt{A(A-x)}. \quad (47)$$

Das ist ein sehr merkwürdiges Ergebnis. Die Gleichung ist nämlich identisch mit derjenigen, welche sich für die Folge-reaktion ohne Gegenwirkung berechnet. Das heißt, es werden x und y durch die Gegenwirkung in gleicher Weise beeinflusst. Die Funktion $y = \varphi(x)$ ist für $B = C = 0$ von v , das ja herausfällt, unabhängig.

Für die Zwecke der experimentellen Überprüfung wird man der Gleichung die Form geben:

$$u = 2(A - \sqrt{AR}) \quad (48)$$

und zusehen, ob das nach (48) aus R berechnete u mit dem gefundenen übereinstimmt, womit $n = n' = 2$ erwiesen ist.

Dieser Nachweis läßt sich noch auf eine andere Weise erbringen. Berechnet man die Geschwindigkeitskonstante k_{ae} des Gesamtumsatzes ohne Berücksichtigung der Gegenwirkung, so setzt man statt der richtigen Gleichung:

$$\frac{du}{dt} = k_{ae}(2A - u) \quad (49)$$

oder integriert:

$$k_{ae} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{2A - u_1}{2A - u_2}. \quad (50)$$

Die richtige Gleichung lautet:

$$\frac{du}{dt} = k(2A - u) - k'u$$

und setzt man dies und den Wert von u aus (48) in (49) ein, so erhält man:

$$k_{ae} = \frac{(k+k')(A-x) - k'\sqrt{A(A-x)}}{A-x}, \quad (51)$$

welche Gleichung, wie zu erwarten war, besagt, daß k_{ae} nur dann konstant und gleich k ist, wenn $k' = 0$.

Berechnet man die Geschwindigkeitskonstante k_n des Neutralesterumsatzes ohne Berücksichtigung der Gegenwirkung, so setzt man statt der richtigen Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_n(A - x) \quad (52)$$

oder integriert:

$$k_n = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{R_1}{R_2}. \quad (53)$$

Führt man in (52) für dx/dt den richtigen Wert ein, so erhält man

$$k_n = 2 \frac{(k+k')(A-x) - k' \sqrt{A(A-x)}}{(A-x)}, \quad (54)$$

welche Gleichung, wie wieder zu erwarten war, besagt, daß k_n nur dann konstant und gleich $2k$ ist, wenn $k' = 0$.

Ein Vergleich der beiden Gleichungen (51) und (54) zeigt, daß

$$\frac{k_n}{k_{ae}} = 2 \quad (55)$$

sein muß, und zwar unabhängig von dem Reaktionsfortschritt.

Von der Beziehung (55) wurde bereits in der vorhergehenden Arbeit für den Zweck des Nachweises des Konstantenverhältnisses 2:1 Gebrauch gemacht.

Die Beziehungen (51) und (54) zeigen weiters, daß $k_{ae} = k$ und $k_n = 2k$ auch dann ist, wenn $x = 0$, also zu Beginn der Reaktion. Diese Art der Überprüfung von $n = n' = 2$ ermöglicht es somit, gleichzeitig auch den beiläufigen Wert der Konstanten der Verseifung festzustellen.

Für die Zwecke der Ermittlung von k und k' kann man sich neben der Variablen t entweder der laufenden Konzentration u oder der Veränderlichen R bedienen.

Im ersteren Falle prüft man $(k+k')$ auf seine Konstanz nach (44). Aus dem Wert von $(k+k')$ ermittelt man den Wert von k nach:

$$U = \frac{2kA}{k+k'}, \quad (56)$$

welche Gleichung aus (42) für $B = C = 0$ hervorgeht, und erfährt somit auch das k' .

Will man die Konstanten aus dem Neutralester R ermitteln, so geht man von der ersten Gleichung (4^x) aus, welche hier die Form annimmt:

$$\frac{dx}{dt} = 2k(A-x) - k'(x-y).$$

Führt man für y seinen Wert aus (47) und für $A-x$ R ein, so bekommt man:

$$-\frac{dR}{dt} = 2(k+k')R - 2k'\sqrt{AR}$$

oder integriert:

$$k+k' = \frac{1}{t_2-t_1} \ln \frac{\sqrt{R_1} - \frac{k'\sqrt{A}}{k+k'}}{\sqrt{R_2} - \frac{k'\sqrt{A}}{k+k'}}.$$

Die Bedeutung von $k'\sqrt{A}:(k+k')$ erhellt daraus, daß für $t = \infty$ $-dR/dt$ Null wird, und bezeichnet R_∞ die Konzentration des Neutralesters im Gleichgewichte, so wird

$$\frac{k'\sqrt{A}}{k+k'} = \sqrt{R_\infty}. \quad (57)$$

Somit kann man auch schreiben:

$$k+k' = \frac{1}{t_2-t_1} \ln \frac{\sqrt{R_1} - \sqrt{R_\infty}}{\sqrt{R_2} - \sqrt{R_\infty}} \quad (58)$$

und nach dieser Gleichung $(k+k')$ auf seine Konstanz prüfen. Aus $(k+k')$ ergibt sich das k' und damit auch das k nach (57).

Die Gleichung (58) ergibt sich ohneweiters aus (44), wenn man für U und u die Werte aus (48) einsetzt.

Die Esterifizierung der Oxalsäure.

Dieser Fall ist analog dem vorhergehenden, denn man kann Gleichung (1) ebensowohl von links nach rechts als von rechts nach links lesen, und die die Beziehungen zwischen x und y und der Anfangskonzentration A regelnden Gleichungen

bei der Neutralesterverseifung gelten ohneweiters auch für die Veresterung der Oxalsäure, wenn man A durch C , x durch $-y$ und y durch $-x$ ersetzt.

Für $A = B = 0$ lautet (45):

$$y = -x - 2\sqrt{-Cx},$$

welche Gleichung reell ist, denn x , der verseifte Neutralester, ist negativ, indem Neutralester nicht verschwindet, sondern entsteht.

Für die Zwecke der experimentellen Überprüfung wird man der Gleichung die Form geben:

$$u = -2\sqrt{CR}. \quad (59)$$

Die Titerzunahme u ist hier negativ, d. h. der Säuretiter nimmt bei der Veresterung ab.

Berechnet man die Geschwindigkeit des Gesamtumsatzes (Konstante k'_{ae}) und der Oxalsäureveresterung (Konstante k'_n) aus u und R ohne Berücksichtigung der Gegenwirkung mit Hilfe der analog wie vorhin abzuleitenden integrierten Formeln

$$k'_{ae} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{2C + u_1}{2C + u_2}, \quad (60)$$

$$k'_n = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{C + R_1 + u_1}{C + R_2 + u_2}, \quad (61)$$

so gilt entsprechend

$$k'_{ae} = \frac{(k+k')(C+y) - k\sqrt{C(C+y)}}{(C+y)},$$

$$k'_n = 2 \frac{(k+k')(C+y) - k\sqrt{C(C+y)}}{(C+y)},$$

abermals

$$\frac{k'_n}{k'_{ae}} = 2 \quad (62)$$

und ferner $k'_{ae} = k'$ und $k'_n = 2k'$ für $k = 0$ oder für $y = 0$.

Die Berechnung der Konstanten läßt sich wieder entweder aus u nach

$$(k+k') = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{U - u_1}{U - u_2}, \quad (63)$$

$$U = \frac{-2k'C}{k+k'}, \quad (64)$$

oder aus R nach

$$(k+k') = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\sqrt{R_1} - \sqrt{R_\infty}}{\sqrt{R_2} - \sqrt{R_\infty}}, \quad (65)$$

$$\sqrt{\frac{R_\infty}{C}} = \frac{k'}{k+k'} \quad (66)$$

vornehmen.

Die Reaktion der Estersäure.

Dieser Fall ist rechnerisch und experimentell am verwickeltesten. Für $A = C = 0$ geht Gleichung (45) über in

$$y = (1-\nu) \frac{B}{2} - x - (1-\nu) \sqrt{B \left(\frac{B}{4} + \frac{x}{\nu} \right)},$$

oder, indem man $x+y = u$ und $-x = R$ setzt:

$$u = (1-\nu) \left\{ \frac{B}{2} - \sqrt{B \left(\frac{B}{4} - \frac{R}{\nu} \right)} \right\}. \quad (67)$$

Die Gleichung besagt, daß $u = 0$ für $R = 0$ ist, also zu Beginn der Reaktion. Immer aber ist $u = 0$, wenn $\nu = 1$. Alsdann esterifiziert die Estersäure zu Neutralester ebenso rasch, als sie zu Oxalsäure verseift.

Ist also u konstant gleich Null und damit auch der Säuretiter unveränderlich, so ist $\nu = 1$. Ist u von Null verschieden, so berechnet sich das ν aus u und R nach der nach ν entwickelten Gleichung:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{R}{R+u} + \frac{(B-u)u}{2B(R+u)} \pm \\ &\pm \sqrt{\left[\frac{R}{R+u} + \frac{(B-u)u}{2B(R+u)} \right]^2 - \frac{R}{R+u}}. \quad (68) \end{aligned}$$

Eine Überlegung lehrt, daß für ein negatives u das obere (positive), für ein positives u das untere (negative) Wurzelzeichen gilt. Für $u = 0$ gelten beide Zeichen, indem der Wurzel Ausdruck Null und $\nu = 1$ wird.

Hat man ν aus u und R nach (68) geprüft und als konstant befunden, so ist damit auch der Nachweis des Konstantenverhältnisses 2:1 erbracht.

Die Ermittlung der Konstanten kann aus u oder R vorgenommen werden. Im ersteren Falle hat man

$$k+k' = \frac{1}{t_2-t_1} \ln \frac{U-u_1}{U-u_2} \quad (69)$$

und

$$U = \frac{k-k'}{k+k'} B = \frac{1-\nu}{1+\nu} B, \quad (70)$$

entsprechend (44) und (42).

Für von Null nur wenig unterschiedene u , also für nahezu konstanten Säuretitler, sind diese Gleichungen nicht zu gebrauchen. Alsdann sind die Konstanten aus dem R zu ermitteln.

Setzt man den Wert von U und u aus (67) in (69), so wird

$$k+k' = \frac{1}{t_2-t_1} \ln \frac{\sqrt{\nu B-4R_1} - \sqrt{\nu B-4R_\infty}}{\sqrt{\nu B-4R_2} - \sqrt{\nu B-4R_\infty}}, \quad (71)$$

oder, unter Benutzung von (70):

$$k+k' = \frac{1}{t_2-t_1} \ln \frac{\sqrt{\nu B-4R_1} + \frac{1-\nu}{1+\nu} \sqrt{\nu B}}{\sqrt{\nu B-4R_2} + \frac{1-\nu}{1+\nu} \sqrt{\nu B}}. \quad (72)$$

Aus ν und $k+k'$ berechnen sich die Konstanten k und k' .

Die Gleichungen lehren, daß sich die Konstanten auch ohne die Kenntnis der Gleichgewichtskonzentrationen direkt berechnen lassen, wenn ν bekannt ist. Es ist also hier gar nicht erforderlich, das Ende der Reaktion abzuwarten.

Löst man Gleichung (67) nach R , so ergibt sich:

$$R = \frac{\nu u \{ B(1-\nu) - u \}}{B(1-\nu)^2}$$

oder für $t = \infty$:

$$R_\infty = \frac{\nu U \{ B(1-\nu) - U \}}{B(1-\nu)^2}$$

Setzt man in diese Gleichung den Wert von ν aus (70):

$$\nu = \frac{B-U}{B+U}, \quad (70)$$

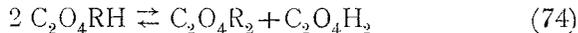
so wird:

$$R_\infty = \frac{(B-U)^2}{4B}, \quad (73)$$

welche Beziehung frei von ν ist und folgendes ermöglicht:

Die Variablen u und R nähern sich ihren Gleichgewichtswerten mit der Zeit asymptotisch, bei nahezu konstantem Säuretiter ist aber die Annäherung von u eine sehr viel raschere als die von R . Es wird sonach U praktisch früher erreicht als R_∞ und es läßt sich letzteres aus ersterem nach (73) vorausberechnen.

Für $\nu = 1$ ist u und U gleich Null und nach (73) $R_\infty = 1/4 B$. Ein Viertel der ursprünglichen Menge der Estersäure geht in Neutralester, ein Viertel in Oxalsäure über und die Hälfte der Estersäure bleibt unverändert zurück. Als Bruttovorgang verläuft alsdann die Reaktion



und der Verseifungs-Esterifizierungsvorgang verhält sich wie ein monomolekularer, reversibler, spontaner Zerfall, und zwar auch bezüglich seiner Kinetik.

Die Bildung des Neutralesters läßt sich in diesem Falle entsprechend der Zeitgleichung

$$\frac{dR}{dt} = \kappa_1 \left(\frac{B}{2} - R \right) - \kappa_2 R = \kappa_1 \frac{B}{2} - (\kappa_1 + \kappa_2) R, \quad (75)$$

die dem Umstand, daß aus 2 Molen Estersäure 1 Mol Neutralester entsteht, Rechnung trägt, ganz wie eine einfache Reaktion erster Ordnung mit Gegenwirkung behandeln.

Setzt man nämlich in die richtige Gleichung

$$\frac{-dR}{dt} = 2kR - k'S$$

für S seinen Wert $S = B - 2R - u$, so ist

$$\frac{dR}{dt} = k'B - k'u - 2(k+k')R \quad (76)$$

und wie ersichtlich wird diese Gleichung für $u = 0$ mit der obigen identisch, wobei zwischen den Koeffizienten von Verseifung und Veresterung einerseits und den der scheinbar monomolekularen Reaktion andererseits die Beziehungen gelten: $\kappa_1 = 2k'$ und $\kappa_2 = 2k$.

Daß kein der Reaktionsgleichung (74) entsprechender Zerfall, sondern Verseifung und Veresterung vorliegt, ergibt sich alsdann daraus, daß bei Änderung des Verhältnisses von Alkohol zu Wasser das u von Null verschieden wird, die Identität von (75) und (76) aufhört und gleichzeitig die stöchiometrischen Beziehungen durch Gleichung (74) sich nicht mehr wiedergeben lassen.

Zusammenfassung.

Die Folgereaktionen erster Ordnung mit Gegenwirkung sind integrierbar. Die eine Integration führt zu Beziehungen zwischen den variablen Konzentrationen, die andere zu Beziehungen zwischen den Konzentrationen und der Zeit.

Ist in dem behandelten Falle einer Zwischenstufe nur eine variable Konzentration analysierbar, so bedarf es der Auswertung der Konstanten aus transzendenten Gleichungen.

Sind zwei voneinander unabhängige Konzentrationen durch Analyse bestimmbar, so ermitteln sich die kinetischen Konstanten aus dem Gleichgewicht und der Anfangsgeschwindigkeit, beziehungsweise der Reaktion ohne Gegenwirkung. In Kenntnis der Konstanten läßt sich der Umsatz nach den integrierten Gleichungen berechnen und mit dem gefundenen vergleichen.

Liegt außerdem noch das vereinfachende Konstantenverhältnis für Hin- und Rückreaktion vor, so lassen sich die Konstanten direkt berechnen und auf ihre Unveränderlichkeit prüfen.

Experimenteller Teil.

Das Konstantenverhältnis.

Zunächst wurde versucht, das Konstantenverhältnis aus dem Estergleichgewichte zu ermitteln. Zur rascheren Einstellung des letzteren wurde das Reaktionsgemisch, von welchem 100 cm^3 hergestellt wurden, am Rückflußkühler einige Zeit gekocht, dann abgekühlt und analysiert, indem der »Alizarintiter« T_a und der »Jodtiter« T_i bestimmt wurden. Aus den beiden Titern berechnen sich das ξ und ζ und damit die Gleichgewichtskonzentrationen von Neutral-ester, Estersäure und Oxalsäure. Aus letzteren wurde das Konstantenverhältnis n' der Veresterung nach (21) berechnet, wobei für n , entsprechend dem Ergebnis der vorhergehenden Arbeit, $n = 2$ gesetzt wurde. Die verwendeten Materialien waren Salzsäure als Katalysator, Dimethyloxalat, krystallisierte Oxalsäure und absoluter Methylalkohol. Die Estersäure wurde in Form ihres Kaliumsalzes angewandt. Alle Konzentrationen sind auf Mole, beziehungsweise Äquale pro Liter umgerechnet. Siehe nachstehende Übersicht.

Nach diesen Versuchen ist das Konstantenverhältnis für die Esterifizierung ungefähr $n' = k'_1 : k'_2 = 2$. Die erheblichen Schwankungen sind auf die Ungenauigkeit der Analysenmethode — sie wurde später etwas verfeinert — und darauf zurückzuführen, daß kleine Analysenfehler bei der Berechnung von n' nach Formel (21) sich vervielfältigen und so das Endergebnis stark beeinflussen. Endlich ist keine Gewähr dafür vorhanden, daß bei den einzelnen Versuchen das Gleichgewicht schon erreicht war. Es ist deshalb bemerkenswert, daß die größte Abweichung des gefundenen n vom Mittelwerte in der Richtung gelegen ist, welche im Hinblick auf die Möglichkeit, daß man vom Gleichgewicht noch entfernt war, zu erwarten ist. Als beiläufiger Wert von n' ist 2

sichergestellt. Dieser Wert gilt für die jeweilige Siedetemperatur. Aus Gründen, welche in der folgenden Mitteilung dargelegt werden sollen, ist anzunehmen, daß dieser Wert von dem für 25° gültigen, bei welcher Temperatur die kinetischen Versuche gemacht wurden, keinesfalls merklich verschieden sein kann, was ja der Fall sein muß, wenn die Temperaturquotienten von k'_1 und k'_2 nahezu dieselben sind.

Übersicht.

Versuch	[HCl]	[CH ₃ OH]	A	B	C	Kd ¹	T _a	T _i	ξ	ζ	n'
1	0·1	20	0·1	0	0	2	0·1629	0·0465	0·0535	0·0094	2·2
2	0·1	15	0	0	0·1	2·5	0·1971	0·0280	-0·0260	-0·0769	2·2
3	0·1	15	0·1	0	0	4	0·1969	0·0269	0·0731	0·0238	1·9
4	0·1	15	0·1	0	0	5	0·1949	0·0274	0·0726	0·0223	2·1
5	0·1	15	0	0·1	0	3	0·1066	0·0210	-0·0210	0·0276	2·3

Die Verseifung des Neutralesters.

Es wurde Dimethyloxalat in wässrig-methylalkoholischer Lösung verseift. Das Ergebnis der Messung ist aus folgender Tabelle zu entnehmen.

In der ersten Reihe finden sich die Zeit in Minuten, gezählt von der ersten Probeentnahme, in der zweiten und dritten die veränderlichen Konzentrationen u (Titerzunahme) und R (Konzentration des Neutralesters), beide auf maßanalytischem Wege bestimmt. Aus den Grenzwerten von u und R für $t = \infty$ (U und R_∞), die als erreicht zu betrachten waren, wenn sie mit der Zeit sich nicht mehr änderten, ergeben sich $\xi = 0·0731$ und $\zeta = 0·0238$ und die Gleichgewichtskonzentrationen, aus denen sich unter Einsetzung von $n = 2$ nach Formel (21) für das Konstantenverhältnis der Esterifizierung berechnet:

$$n' = 1·9.$$

¹ Kochdauer in Stunden.

1. Versuch.



t	u	R	u ber. (48)	$10^4 k_{ue}$ (50)	$10^4 k_n$ (53)	$k_n : k_{ae}$	$10^4 (k+k')$ (44)	$10^4 (k+k')$ (58)
0	0·0033	0·0381	0·0019	—	—	—	—	—
65	0·0079	0·0935	0·0066	3·7	7·3	2·0	7·7	7·9
185	0·0151	0·0864	0·0141	3·1	6·6	2·1	7·0	7·3
345	0·0253	0·0775	0·0240	3·6	6·8	1·9	8·3	8·0
545	0·0351	0·0689	0·0341	2·9	5·9	2·0	7·3	7·5
1445	0·0662	0·0448	0·0662	2·3	4·8	2·0	7·8	8·1
2880	0·0867	0·0315	0·0878	1·1	2·4	2·1	7·6	8·8
∞	0·0969	0·0269	0·0963	—	—	—	—	—

In der vierten Reihe findet sich das u nach Formel (48) aus dem gefundenen R berechnet. Für $n = n' = 2$ muß das gefundene mit dem berechneten u übereinstimmen. Die Übereinstimmung ist eine gute, namentlich in der zweiten Hälfte der Reaktion, zu Anfang ist sie weniger befriedigend, weil sich hier das u nach (48) als kleine Differenz zweier Zahlen, also ungenau ermittelt. Genauer und überzeugender für die Konstantenverhältnisse ist die Überprüfung der Beziehung (55). Der Koeffizient k_{ae} ist aus u , k_n aus R berechnet. Liegt keine Gegenwirkung vor, so müssen k_{ae} und k_n konstant sein, zufolge der Gegenreaktion zeigen sie starkes Gefälle. Für $n = n' = 2$ muß der Quotient aus den korrespondierenden Werten von k_n und k_{ae} gleich zwei sein. In der Tat schwankt er nur wenig um diesen Wert und ist im Mittel genau gleich zwei.

In der achten Reihe ist die Summe der Koeffizienten aus u nach (44), in der neunten Reihe aus R nach (58) berechnet. Die Übereinstimmung ist eine gute, was ebenfalls für $n = n' = 2$ beweisend ist. Hiermit ist also dargetan, daß innerhalb der erreichbaren Genauigkeit das Konstantenverhältnis der Verseifung des Oxalsäureesters und der Veresterung der Oxalsäure 2:1 ist.

Was die numerischen Werte der Koeffizienten anlangt, so zeigt der Versuch ein schwaches Ansteigen derselben, was insbesondere bei der aus R berechneten Koeffizientensumme deutlich hervortritt. Es ist dieser Anstieg auf die freiwerdende Oxalsäure und Estersäure zurückzuführen, die die Reaktion autokatalytisch beschleunigen. Aus den ersten vier Werten ergibt sich als Mittel $7 \cdot 6$, beziehungsweise $7 \cdot 7 \times 10^{-4}$ und als Generalmittel:

$$k + k' = 7 \cdot 6 \times 10^{-4}.$$

Hieraus berechnet sich nach (56):

$$k = \frac{(k+k')U}{2A} = \frac{7 \cdot 6 \times 10^{-4} \times 0 \cdot 0969}{2 \times 0 \cdot 1} = 3 \cdot 68 \times 10^{-4}$$

und nach Gleichung (57):

$$k' = (k+k') \sqrt{\frac{R_\infty}{A}} = 7.6 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{0.0269}{0.1}} = 3.94 \times 10^{-4},$$

also für die Summe abermals $k+k' = 7.6 \times 10^{-4}$.

Bei der gewählten Alkohol-Wassermenge sind demnach die Geschwindigkeiten von Verseifung und Esterifizierung ungefähr gleich.

Aus den Anfangswerten von k_{ac} und k_n ergeben sich für die Verseifungsgeschwindigkeit entsprechend den Relationen (51) und (54):

$$\begin{aligned} k &\cong 3.7 \times 10^{-4} = k_{ac}, \\ 2k &\cong 7.3 \times 10^{-4} = k_n, \end{aligned}$$

Grenzwerte, die mit obigem k im Einklang stehen.

Ein Vergleich unseres Versuches mit den Versuchen 1 und 2 der vorausgehenden Mitteilung zeigt den Einfluß des Alkohols auf die Verseifungsgeschwindigkeit. Er geht aus der folgenden kleinen Zusammenstellung hervor, welche den Wert von k für drei Versuche enthält, die bis auf den Alkoholzusatz unter sonst gleichen Verhältnissen gemacht worden sind.

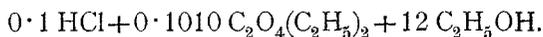
$[\text{CH}_3\text{OH}] \dots$	0	3	15
$10^4 k \dots \dots$	9.6	8.7	3.7

Alkohol verzögert demnach die Verseifung ebenso wie Wasser die Veresterung. Auf das Konstantenverhältnis der stufenweisen Verseifung und Esterifizierung sind aber Alkohol und Wasser ohne Einfluß, indem beide Stufen gleichmäßig alteriert werden.

Der folgende Versuch betrifft die Verseifung des Diäthyl-oxalats in wässerig-äthylalkoholischer Lösung. Es wurde bloß der Säuretiter (Alizarintiter) allein bestimmt, aus welchem $u = x+y$ folgt. Der Neutralester kann nach der Methode, wie sie beim Dimethyloxalat gehandhabt wurde, nicht analysiert werden, weil der Äthylester mit Trijodkalium

eine schwerlösliche Verbindung liefert¹ und dadurch vor der Verseifung durch Jodid-Jodat geschützt wird. Zwar ließe sich auf Grund dieses Verhaltens eine besondere Methode der Analyse von Diäthyloxalat ausarbeiten,² doch schien uns, nachdem für die Dimethyloxalatverseifung $n = n' = 2$ einwandfrei erwiesen wurde, die Überprüfung der analogen Diäthyloxalatverseifung aus dem Säuretiter allein hinreichend.

2. Versuch.



t	u	$2A - u$	$10^4 k_{ae}$ (50)	$10^4 (k+k')$ (44)
0	0.0023	0.1997	—	—
318	0.0117	0.1903	1.52	2.7
1370	0.0387	0.1633	1.45	2.8
1744	0.0470	0.1550	1.39	3.0
2804	0.0659	0.1361	1.23	3.0
3301	0.0726	0.1294	1.01	2.9
4739	0.0889	0.1131	0.92	3.2
5859	0.0972	0.1048	0.67	3.2
∞	0.1164	—	—	—

Das starke Gefälle von k_{ae} ist durch die Gegenwirkung bedingt. Die nach (44) berechnete Koeffizientensumme ist konstant, was wieder für $n = n' = 2$ beweisend ist. Der schwache Anstieg, der vollkommen dem Anstieg von $(k+k')$ (58) des vorhergehenden Versuches entspricht, wird durch die im Verlaufe der Verseifung frei werdende Estersäure und Oxalsäure verursacht. Der Umsatz ist entsprechend der kleineren Alkoholkonzentration ein größerer als im Methylesterversuch.

¹ A. Skrabal, Ber. d. Deutschen Chem. Ges., 50 (1917), 581. Eine ausführlichere Untersuchung über diese und analoge Verbindungen wird demnächst erscheinen.

² Ich werde auf diese Analysenmethode in anderem Zusammenhang später zurückkommen. (A. S.)

Die Konstante der Verseifung ist nach (56) für den Reaktionsbeginn:

$$k = \frac{2.8 \times 10^{-4} \times 0.1164}{2 \times 0.1010} = 1.6 \times 10^{-4}.$$

Aus k_{ae} ergibt sich übereinstimmend:

$$k \cong 1.5 \times 10^{-4} = k_{ae}.$$

Aus k und der Konstantensumme folgt für die Konstante der Veresterung:

$$k' = 1.2 \times 10^{-4}.$$

Der Vergleich der Verseifungskonstante mit der des Versuches 3 der vorhergehenden Arbeit zeigt die Verzögerung der Verseifung durch Alkohol:

$[C_2H_5OH]$...	0	12
$10^4 k$	5.2	1.6

Die Veresterung der Oxalsäure.

In Ausübung des bisherigen Verfahrens der Bestimmung von Dimethyloxalat bei der Veresterung der Oxalsäure und der Reaktion des Kaliummethyloxalats zeigte sich die Unzulänglichkeit der Methode bei geringen Dimethyloxalatkonzentrationen. Während des mehrtägigen Stehens der mit Jodid-Jodat angesetzten Analysenproben wirken der Luftsauerstoff auf das Jodid, die Luftkohlendensäure auf Jodid-Jodat jodausscheidend. Hinzu kommt noch, daß die Verseifung des Neutralesters in Jodid-Jodatlösung nach der zweiten Verseifungsstufe bei hoher Kaliummethyloxalatkonzentration nicht mehr ganz zu vernachlässigen ist. Alle diese Faktoren bedingen ein Plus an ausgeschiedenem Jod und einen additiven Fehler, der bei hohen Konzentrationen von Dimethyloxalat kaum stört, bei kleinen aber bedeutend ins Gewicht fällt.

Um diesen additiven Fehler nach Möglichkeit zu verringern, wurde mit der Zeit, die man vom Augen-

blick des Jodid-Jodatzusatzes bis zur Titration des Jods zu verstreichen lassen hat — der »Wartezeit« —, nach Möglichkeit herabgegangen. Nach dem Ergebnis der Messung der Reaktion zwischen Dimethyloxalat und Jodid-Jodat¹ ist die Geschwindigkeit von der Azidität und letztere wieder von der relativen Menge des Neutralesters einerseits, des Jodids und Jodats, die in äquivalenten Mengen zur Reaktion gebracht wurden, andererseits abhängig. Die Reaktionszeit ist reichlich bemessen, wenn man ihrer Berechnung die Anfangsazidität zugrunde legt. Letztere ergibt sich aus der Formel:²

$$z = \sqrt[3]{\frac{k_a w a}{k b^3}}$$

Begnügt man sich mit einem Ablauf der Reaktion, der einem Umsatz von 999^o/₁₀₀₀ Neutralester entspricht, so hat man dieses z in die Gleichung

$$k_a = \frac{z}{wT} \ln 1000$$

einzusetzen, wodurch man erhält:

$$T = \frac{4 \cdot 6}{b} \sqrt[3]{a k_a^{-2} w^{-2} k^{-1}} = 336 \cdot 3 \frac{\sqrt[3]{a}}{b}$$

Die Wartezeit T ergibt sich hieraus in Minuten. Um von dieser Formel Gebrauch machen zu können, muß man die ungefähre Menge des Neutralesters kennen, was auf keine Schwierigkeiten stößt, da man ja das R aus dem u unserer Versuche vorausberechnen kann.

Es wurde also bei der Analyse derart verfahren, daß in der Probe des Reaktionsgemisches zuerst durch Titration mit Ammoniak und Alizarin das u ermittelt wurde. Aus dem u wurde das R berechnet. Sodann wurde eine gemessene Menge von Jodid und Jodat zugesetzt und die Probe in einem verschlossenen Gefäß in den Thermostaten von 25°, der Temperatur, für welche die Geschwindigkeit der Jodausscheidung

¹ Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Ch. 38 (1917), 159.

² Über die Bedeutung der Buchstaben siehe die zitierte Abhandlung.

bekannt ist, gehängt. Aus dem R und dem bekannten Volumen berechnet sich das a und das b und hieraus die Wartezeit T . Nach Ablauf der letzteren wurde das Jod mit Thiosulfat titriert.

Auch bei diesem verfeinerten Analysenverfahren sind die Fehler bei einem kleinen R immer noch beträchtlich, wie sich aus den Messungen ergab. Bei erheblichen Neutralestermengen ist hingegen das Analysenverfahren genau.

Aus $U = -0.1035$ und $R_\infty = 0.0268$ und $n = 2$ berechnet sich nach (21) $n' = 2.0$. Die aus dem R nach (59) berechneten n stimmen anfangs — infolge der kleinen und daher ungenau zu ermittelnden Neutralesterkonzentrationen — mit den experimentell gefundenen n schlecht überein. Sie sind in der Tabelle (3. Versuch) eingeklammert. In den späteren Werten ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment eine ganz ausgezeichnete. Die Koeffizienten k'_{ae} und k'_n zeigen wieder starkes Gefälle infolge Gegenwirkung. Ihr Quotient ist — bis auf den letzten, eingeklammerten Wert, der sich wegen der Gleichgewichtsnähe ungenau ermittelt — abermals konstant gleich Zwei. Die aus dem n nach (63) berechnete Konstantensumme weist — der vorletzte Wert ist offenbar fehlerhaft — zufolge abnehmender Azidität schwaches Gefälle auf. Der Mittelwert stimmt mit der aus R nach (65) berechneten Konstantensumme überein, wenn man von den ersten Werten absieht, die sich aus einem kleinen und daher ungenauen R berechnen. Sonach beweist auch der Veresterungsversuch das Konstantenverhältnis $n = n' = 2$.

Für den Anfang der Reaktion berechnet sich nach (64):

$$k' = \frac{-U(k+k')}{2C} = \frac{0.1035 \times 13.3 \times 10^{-4}}{2 \times 0.1} = 6.9 \times 10^{-4}$$

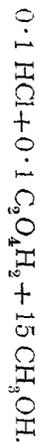
und übereinstimmend nach (66):

$$k' = (k+k') \sqrt{\frac{R_\infty}{C}} = 13.3 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{0.0268}{0.1}} = 6.9 \times 10^{-4}$$

Im Einklang hiermit folgt aus k'_{ae} :

$$k' \geq 6.7 \times 10^{-4} = k'_{ae}$$

3. Versuch.



t	$-u$	R	$-u$ ber. (59)	$10^4 k'_{ac}$ (60)	$10^4 k'_n$ (61)	$k'_n \cdot k'_{ac}$	$10^4 (k+k')$ (63)	$10^4 (k+k')$ (65)
0	0.0016	—	—	—	—	—	—	—
70	0.0107	0.0019	(0.0276)	6.69	—	—	13.3	—
331	0.0379	0.0047	(0.0471)	5.50	11.06	2.0	12.3	(8.3)
636	0.0572	0.0083	0.0576	4.44	9.41	2.1	12.2	(9.5)
1356	0.0835	0.0175	0.0836	2.81	5.66	2.0	11.6	11.6
2796	0.1006	0.0250	0.1000	1.11	2.30	2.1	13.4	11.9
4236	0.1029	0.0265	0.1029	0.16	0.23	(1.4)	10.9	12.7
∞	0.1035	0.0268	0.1035	—	—	—	—	—

und aus k'_n :

$$k' \cong 0.5 \times 11.06 \times 10^{-4} = 5.5 \times 10^{-4} = 0.5 k'_n.$$

Für den Beginn der Reaktion sind somit die Konstanten

$$k = 6.4 \times 10^{-4},$$

$$k' = 6.9 \times 10^{-4},$$

die wieder besagen, daß bei dem gewählten Verhältnis Alkohol : Wasser Verseifung und Veresterung ungefähr gleich rasch sind. Infolge der höheren Azidität sind aber die Konstanten des Versuches 3 wesentlich größer als die des Versuches 1. Das Verhältnis $\nu = k' : k$ ist bei beiden Versuchen gleich.

Das Estergleichgewicht.

Die stufenweise Verseifung des Neutralesters und die stufenweise Veresterung der Oxalsäure führt zu einem Gleichgewichte, für welches das Massenwirkungsgesetz die Konstanz von

$$\frac{[C_2O_4RH][H_2O]}{[C_2O_4H_2][ROH]} = \Omega_1, \quad (77)$$

$$\frac{[C_2O_4R_2][H_2O]}{[C_2O_4RH][ROH]} = \Omega_2 \quad (78)$$

verlangt, wo Ω_1 die Konstante der ersten, Ω_2 die der zweiten Veresterungsstufe bedeutet. Aus den Anfangskonzentrationen, der Titerzunahme U für $t = \infty$ und den Koeffizientenverhältnissen $n = n' = 2$ berechnen sich alle Gleichgewichtskonzentrationen und somit auch Ω_1 und Ω_2 .

Für die Neutralesterverseifung ist nach (2), (21) und (43)

$$\xi = \frac{U^2}{4A},$$

wonach für $U = 0.0969$ (Versuch 1)

$$\xi = 0.0734 \quad \text{und} \quad \zeta = 0.0235$$

folgt. Die Anfangskonzentration des Wassers ist für die Methylalkoholversuche $[H_2O] = 22.96$, welcher Wert durch Auswägung ermittelt wurde.

Somit ergibt sich aus dem 1. Versuch:

$$\Omega_1 = \frac{0.0499 \times 22.86}{0.0235 \times 15.10} = 3.2,$$

$$\Omega_2 = \frac{0.0266 \times 22.86}{0.0499 \times 15.10} = 0.8.$$

Für die Oxalsäureveresterung ist nach (2), (21) und (43)

$$\xi = -\frac{U^2}{4C},$$

wonach sich für $U = -0.1035$ (Versuch 3)

$$\xi = -0.0268 \quad \text{und} \quad \zeta = -0.0767$$

berechnet. Hieraus und aus den Anfangskonzentrationen ergibt sich:

$$\Omega_1 = \frac{0.0499 \times 23.06}{0.0233 \times 14.90} = 3.2,$$

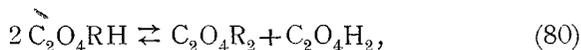
$$\Omega_2 = \frac{0.0268 \times 23.06}{0.0499 \times 14.90} = 0.8.$$

Die Verseifung des Neutrallesters und die Veresterung der Oxalsäure führen also zu demselben Gleichgewichtszustand, was ja nicht anders sein kann. Die beiden Gleichgewichtskonstanten ermitteln sich aus unseren beiden Versuchen identisch.

Die Division (77):(78) liefert die Beziehung:

$$\frac{[C_2O_4RH]^2}{[C_2O_4R_2][C_2O_4H_2]} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} = K = \text{konstant.} \quad (79)$$

Das ist der Massenwirkungsbruch des Gleichgewichtes,



das wir als »Estersäuregleichgewicht« bezeichnen wollen. In unserem Falle ergibt sich für die Konstante des letzteren:

$$K = 4. \quad (81)$$

Derselbe Wert muß sich für alle Dicarbonsäuren ergeben, für welche das Konstantenverhältnis $n = n' = 2$ ist, denn nach (21) ist $K = nn'$.

Zwischen den drei Stoffen: Neutralester, Estersäure und Dicarbonsäure besteht somit im Gleichgewicht eine einfache Beziehung, die von dem Verhältnis $[H_2O]:[ROH]$, das ja bei der Division (77):(78) herausfällt, und damit von dem Veresterungsgrade unabhängig und nur von den Konstantenverhältnissen der Stufenfolgen abhängig ist. Im Falle der vereinfachenden Konstantenverhältnisse ist

$$S = 2\sqrt{RT}, \quad (82)$$

d. h.: Im Gleichgewicht entspricht die Menge der Estersäure immer dem doppelten geometrischen Mittel aus Neutralester und Dicarbonsäure.

Die Bedeutung des Estersäuregleichgewichtes für die Theorie der stufenweisen Verseifung und Esterifizierung wird in der folgenden Arbeit eingehender dargelegt werden.

Bei den vereinfachenden Konstantenverhältnissen

$$n = n' = 2$$

besteht noch eine weitere einfache Beziehung im Gleichgewicht. Nachdem der Gesamtumsatz für die Kinetik zu einer sehr durchsichtigen Relation und einer einfachen Differentialgleichung für die Geschwindigkeit führt, fragt es sich, ob ihm nicht auch im Gleichgewicht eine Rolle zufällt.

Im Gleichgewichte möge mit Hilfe einer einfachen Titration die »Gesamtsäure« und damit auch der »Gesamtester«, also Säure und Ester nach Äquivalenten, ermittelt werden. Erstere ist gleich $2T+S$, letzterer gleich $2R+S$. Der Massenwirkungsbruch für die »Gesamtveresterung« würde dann lauten:

$$\frac{\{2[C_2O_4R_2]+[C_2O_4RH]\}[H_2O]}{\{2[C_2O_4H_2]+C_2O_4RH\}[ROH]} = \Omega_0. \quad (83)$$

Setzt man die entsprechenden Werte ein, so erhält man aus Versuch 1:

$$\Omega_0 = \frac{(2 \times 0.0266 + 0.0499) 22.86}{(2 \times 0.0235 + 0.0499) 15.10} = 1.6$$

und aus Versuch 3:

$$\Omega_0 = \frac{(2 \times 0.0268 + 0.0499) 23.06}{(2 \times 0.0233 + 0.0499) 14.90}$$

oder

$$\Omega_0 = 2 \times 0.8 = 0.5 \times 3.2 = 1.6.$$

Die Konstante der Gesamtveresterung ist doppelt so groß als die Konstante der zweiten und halb so groß als die Konstante der ersten Veresterungsstufe.

Das muß für $n = n' = 2$ immer so sein. Setzen wir der Kürze halber $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{ROH}] = v$ und $\Omega_2 = \Omega$ und demgemäß $\Omega_1 = 4\Omega$, so ist

$$\frac{B + \xi - \zeta}{C + \zeta} v = 4\Omega,$$

$$\frac{A - \xi}{B + \xi - \zeta} v = \Omega$$

und hieraus

$$\xi = \frac{A(4\Omega + v)v - 4(B + C)\Omega^2}{(2\Omega + v)^2}$$

$$\zeta = \frac{(A + B)v^2 - 4C\Omega(\Omega + v)}{(2\Omega + v)^2}$$

und daher

$$U = \xi + \zeta = \frac{2Av - B(2\Omega - v) - 4C\Omega}{2\Omega + v}.$$

Führen wir diesen Wert in

$$\Omega_0 = \frac{2R + S}{2T + S} v = \frac{2A + B - U}{2C + B + U} v$$

ein, so resultiert:

$$\Omega_0 = 2\Omega. \quad (84)$$

Fassen wir die Beziehungen zwischen den vier Gleichgewichtskonstanten zusammen, so erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned} \Omega_1 &= 2\nu v = \frac{S}{T} v = 4\Omega, \\ \Omega_2 &= \frac{\nu}{2} v = \frac{R}{S} v = \Omega, \\ \Omega_0 &= \nu v = \frac{2R+S}{2T+S} v = 2\Omega, \\ K &= 2 \times 2 = \frac{S^2}{RT} = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} = 4, \end{aligned} \right\} (85)$$

welche Bedingungen im Gleichgewichte bei $n = n' = 2$ erfüllt sein müssen.

Das analoge Äthylestergleichgewicht ermittelt sich aus Versuch 2. Hier ist die Anfangskonzentration des Wassers, die wieder durch Auswägung bestimmt wurde, 17·67. Aus $U = 0\cdot1164$ ergibt sich $\xi = 0\cdot0829$ und $\zeta = 0\cdot0335$ und somit:

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= \frac{0\cdot0494 \times 17\cdot55}{0\cdot0335 \times 12\cdot11} = 2\cdot1, \\ \Omega_2 &= \frac{0\cdot0181 \times 17\cdot55}{0\cdot0494 \times 12\cdot11} = 0\cdot53. \end{aligned}$$

Die Konstanten sind kleiner als für den Methylester. Die Konstante der Gesamtveresterung ist abermals $\Omega_0 = 2\Omega_2$ und die des Estersäuregleichgewichtes $K = 4$.

Wie bekannt, ist die Veresterungskonstante von der Natur der Carbonsäure und des Alkohols ziemlich unabhängig, wie aus den Versuchen von M. Berthelot und L. Péan de St. Gilles¹ und aus denen von N. Menshutkin² hervorgeht. Sie schwankt zwischen 2·1 und 6·6. Die Oxalsäure

¹ Vgl. W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Ch., 2. Aufl., II, 2 (Leipzig 1902), 76.

² Durchgerechnet von R. Wegscheider, Monatsh. f. Ch., 29 (1908), 105.

fällt nur bezüglich ihrer ersten Veresterungsstufe in diese Grenzen hinein, die Tendenz zur Veresterung des zweiten Wasserstoffatoms ist eine merklich geringere.

Die Reaktion der Estersäure.

Die Estersäure wurde in Form ihres Kaliumsalzes, das wie seinerzeit dargestellt wurde,¹ angewandt. Unsere Gleichungen gelten ebensowohl für die freie Estersäure als für ihr Salz.

4. Versuch.



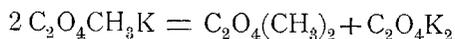
t	T_a	u	R	ν (68)	$10^4 (k+k')$ (72)
0	0.1000	0.0000	—	—	—
420	0.1018	0.0018	0.00448	0.73	—
1393	0.1039	0.0039	0.01127	0.78	2.57
2795	0.1043	0.0043	0.01571	0.83	1.75
4331	0.1045	0.0045	0.01675	0.84	0.53
12960	0.1045	0.0045	0.01867	0.86	0.22
30216	0.1045	0.0045	0.02050	0.87	0.20
∞	0.1045	0.0045	(0.02280)	(0.914)	—

Der Alizarintiter ist nahezu konstant, beziehungsweise nimmt mit der Zeit nur wenig zu. Demnach wird die Estersäure fast ebenso rasch zu Neutralester verestert als zu Oxalsäure verseift. Das steht im Einklang mit den Versuchen 1 und 3 mit gleicher Methylalkoholkonzentration. Allerdings haben die letzteren ein $\nu = k' : k$ ergeben, das etwas größer als Eins ist, während die Messung mit Estersäure auf ein ν schließen läßt, das ein wenig kleiner als Eins ist.

Infolge der Beziehung $u \doteq 0$ ist die Geschwindigkeit aus der auf jodometrischem Wege bestimmten Neutralesterkonzentration zu berechnen, die sich in der vierten Spalte be-

¹ Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Ch., 38 (1916), 29.

findet. Weil die Reaktion gegen Ende sehr langsam verläuft, war das R_∞ praktisch nicht gut erreichbar. Es wurde aus dem U nach Formel (73) berechnet. Aus den zusammengehörigen Werten von n und R wurde das Konstantenverhältnis von Veresterung und Verseifung nach (68) berechnet.¹ Es ist nur beiläufig konstant, indem es mit der Zeit ein wenig ansteigt. Wenn dieser Anstieg nicht durch methodische Analysenfehler verursacht ist, so müßte aus ihm geschlossen werden, daß im gegebenen Falle das Konstantenverhältnis $n = n' = 2$ nur annähernd erfüllt ist. Alsdann hätte auch die Berechnung von $k+k'$ nach unseren Formeln, die ja nur für $n = n' = 2$ gelten, keine Berechtigung. Nichtsdestoweniger wurde zur ersten Orientierung die Berechnung von $k+k'$ aus R und den korrespondierenden Werten von v nach Formel (72) durchgeführt. Sie ergibt für die Konstantensumme keine Konstanz, sondern ein starkes Gefälle. Letzteres wird durch die Aziditätsabnahme allein, die davon herrührt, daß hauptsächlich die Reaktion



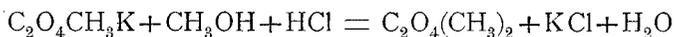
verläuft, die zu dem Alkalisalz einer schwachen Säure (Oxalsäure nach der zweiten Säurestufe) führt, nicht genügend erklärt.

Es mag aber sein, daß für wesentlich geringere Aziditäten als $[\text{H}\cdot] = 0\cdot1$ auch für die Konstantenverhältnisse n und n' andere, vielleicht wesentlich andere Werte gelten, worauf in der folgenden Mitteilung zurückzukommen sein wird. Alsdann würden auch die benutzten Formeln nicht gelten, denen ja das Konstantenverhältnis $n = n' = 2$ zugrunde liegt. Auf diese Fragen einzugehen, reicht das vorliegende experimentelle Material nicht aus; ihre Beantwortung soll vorläufig vertagt werden.

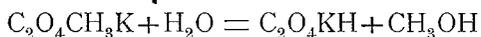
Um die Gültigkeit unserer Formeln auch für den Fall der Reaktion der Estersäure darzutun, wurde der folgende Zeitversuch angestellt, bei welchem die Azidität während der

¹ Das letzte (eingeklammerte) v wurde aus $U = 0\cdot0045$ nach (70) ermittelt.

ganzen Reaktion nahezu konstant und gleich der Anfangsazidität bleibt. Er unterscheidet sich von dem vorhergehenden durch einen geringeren Alkoholzusatz, der bedingt, daß die säureverbrauchende Veresterung

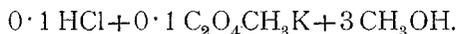


gegenüber der Verseifung



stark zurücktritt. Weil alsdann die Neutralesterkonzentration klein bleibt und nur ungenau zu analysieren wäre, wurde von der Bestimmung von R Abstand genommen.

5. Versuch.



t	T_a	u	$10^4 (k+k')$ (69)
0	0.1015	0.0015	—
68	0.1044	0.0044	6.33
311	0.1138	0.0138	6.35
544	0.1215	0.0215	6.31
1439	0.1422	0.0422	6.21
2001	0.1507	0.0507	6.46
2863	0.1589	0.0589	6.37
3388	0.1621	0.0621	6.40
7214	0.1694	0.0694	6.37
∞	0.1701	0.0701	—

Die Konstanz der Koeffizientensumme ist eine sehr gute, worauf auf Konstanz der Wasserstoffionkonzentration geschlossen werden kann. Als Mittelwert folgt

$$k+k' = 6.35 \times 10^{-4},$$

woraus sich nach (70) berechnet:

$$k = 5.40 \times 10^{-4},$$

$$k' = 0.95 \times 10^{-4}.$$

Aus dem Anfangswert der bei gleich viel Salzsäure und Methylalkohol durchgeführten Neutralesterverseifung (Versuch 2 der vorausgehenden Arbeit) folgt $k = 8.7 \times 10^{-4}$. Der hier gefundene etwas kleinere Wert ist auf die Verringerung der Azidität durch die Massenwirkung des Estersäureanions zurückzuführen. Ähnlich wurde in der zweiten Mitteilung¹ in reinwässriger Lösung und bei gleich viel Salzsäure $k = 9.6 \times 10^{-4}$ für die Verseifung von Dimethyloxalat und $k = 5.43 \times 10^{-4}$ für die Verseifung von Kaliummethyloxalat gefunden.

Vorstehender Versuch beweist also abermals das Konstantenverhältnis 2:1 für die stufenweise Bildung und Verseifung des Oxalsäureesters.

Zusammenfassung.

Es wurde die Verseifung des Oxalsäureneutralesters, die Veresterung der Oxalsäure und die Reaktion der Estersäure in wässrig-alkoholischer Lösung bei 25° kinetisch untersucht. Von den mit der Zeit veränderlichen Konzentrationen wurden, wie üblich, der Säuretitel, ferner aber auch die Menge des Neutralesters durch Analyse bestimmt. Alle drei Vorgänge ergaben übereinstimmend, daß sowohl für die stufenweise Verseifung des Oxalsäureneutralesters als auch für die stufenweise Veresterung der Oxalsäure das Konstantenverhältnis 2:1 ist. Das Estergleichgewicht der Oxalsäure wurde in bezug auf die beiden Veresterungsstufen ermittelt.

¹ A. Skrabal, Monatsh. f. Ch., 38 (1916), 36 und 47.