

Über die Verseifung von Methylazetat mit Alkalikarbonaten

Von

Alois Musil

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Einleitung.

Die Versuche, die seit Jahren am Grazer Chemischen Institut über die alkalische Verseifung von Estern gemacht wurden¹, haben folgende reaktionskinetische Anomalien ergeben:

1. Die Geschwindigkeitskoeffizienten, die „Konstanten“ der alkalischen Esterverseifung sind nicht immer konstant, sondern zeigen zuweilen einen Gang, der bald mehr, bald weniger ausgeprägt ist.

2. Die in konzentrierter Lösung mit Soda oder anderen Puffern erhaltenen und auf $[\text{OH}'] = 1$ bezogenen Konstanten sind in der Regel kleiner als die Konstanten, die man bei der Verseifung des Esters mit Natron in verdünnter Lösung erhält.

3. Das Verhältnis der Konstanten der Stufenverseifung eines Diesters wird mit zunehmender Konzentration kleiner.

Durch die zitierten Arbeiten von A. Skrabal angeregt, untersuchte ich mit meinen Mitarbeitern seit Jahren auf Grund einer im folgenden beschriebenen präzisen Meß- und Rechenmethode die unter 1. und 2. angeführten reaktionskinetischen Anomalien in dem einfachsten Fall, nämlich bei der Verseifung von Methylazetat mit sämtlichen Alkalikarbonaten in der Grenze für große Verdünnungen bis zu hohen Konzentrationen.

In vorliegender Arbeit wird die experimentelle Überprüfung der Abweichungen vom klassischen Grundgesetz der chemischen Kinetik gebracht.

¹ Vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, *Monatsh. Chem.* **40**, 1919, S. 363; **41**, 1920, S. 339; **43**, 1922, S. 507 u. 633, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* **128**, 1919, S. 363; **129**, 1920, S. 339; **131**, 1922, 507 u. 633.

Meßmethode.

I. Allgemeines.

Unsere Problemstellung erfordert die Wahl

1. einer einfachen Reaktion;
2. einer Reaktion, die weitab vom Gleichgewichte verläuft;
3. einer Arbeitsmethode, die den Ablauf der Reaktion über einen weiten Bereich der variablen Konzentrationen messend beherrscht.

Die ersten zwei Forderungen sind darin gegründet, daß sich bekanntlich die verschiedensten Einflüsse um so stärker superponieren, je höher die Reaktionsordnung ist und je näher dem Gleichgewichte die Reaktion verläuft. Erfüllt sind sie durch die Wahl der alkalischen Esterverseifung. Die Erfüllung der dritten Forderung ist die wichtigste und zugleich schwierigste. Die Meßmethode sei daher im späteren im Detail wiedergegeben.

Bemerkt sei, daß amtlich geeichte Büretten, Maßkolben und Pipetten Verwendung fanden. Die Temperatur wurde in einem großen Thermostaten konstant auf 25° gehalten.

Die Zeit wurde mit einer Taschenuhr „Glashütte“ gemessen, deren Gang kontrolliert wurde. Bei der usuellen Meßmethode trat nun gleich deren analytische Unvollkommenheit hervor, ganz abgesehen von den sogenannten „Dosierungsfehlern“, die bei der geforderten weitgehenden Verfolgung der Reaktion (z. B. bis zu 99·99% des Gesamtverlaufes) so stark ins Gewicht fallen würden, daß der Wert einer Geschwindigkeitsmessung in diesem Bereich illusorisch wird. Diesem Übelstand halfen wir durch Variation der Anfangskonzentrationen so weit ab, daß wir wenigstens bei jedem Unterversuch den Ablauf bis zu ca. 70 bis 80% verfolgten und so Schritt um Schritt das erreichten, was durch einen Versuch mit einem Sprunge zu leisten versagt ist.

II. Die Verseifung.

1. Vorarbeiten.

Die Vorarbeiten und der Gang der Verseifung, soweit sie allen Konzentrationen gemeinsam sind, seien an einem speziellen Fall im Detail dargelegt. Die den verschiedenen Konzentrationen charakteristischen Abweichungen sind später unter dem Kapitel „Arbeitsmethode“ zusammengefaßt.

Wegen der großen Flüchtigkeit wurde das Methylazetat in einer ausgezogenen, kugelförmig geblasenen, dünnwandigen Eprouvette eingeschmolzen. Diese Eprouvette wird vor der Esteraufnahme in vollkommen trockenem und reinem Zustand gewogen und hierauf die der gewünschten

Molarität entsprechende Estermenge (in cm^3 errechnet, mit einer geringen Menge Esters im Überschuß) durch einen dünnen, langhalsigen Trichter aus der Bürette zufließen gelassen, wobei zu achten ist, daß das Ende des Trichterschens nicht die Wände des Eprovettenhalses berührt, sondern in die kugelförmige Erweiterung hineinragt. Nach Einfüllung des Esters wird der Eprovettenhals an einer kleinen Flamme abgeschmolzen. Die gefüllte Eprovette samt abgeschmolzenem Eprovettenhals wird nunmehr gewogen und aus der Gewichts-differenz die Ester-molarität berechnet. Aus der so gefundenen Ester-molarität errechnet man die äquimolare Karbonatmenge.

Um jeden Fehler auf ein Minimum zu reduzieren, wurden die Maßkolben einer Eichung (s. Fig. 1), wie folgt, unterzogen: Um z. B. ein Reaktionsgemisch von $0.1 \text{ CH}_3\text{COOCH}_3 + 0.1 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ herzustellen, wird $0.1 \text{ mol. Na}_2\text{CO}_3$ in einem 500 cm^3 -Maßkolben in Wasser (25°) gelöst, bis zur Kolbenmarke (KM) aufgefüllt und hierauf in einen zweiten, vollkommen trockenen 500 cm^3 -Maßkolben umgefüllt, wobei eine Auslaufzeit von 30 Sekunden eingehalten wurde. Durch die Benetzung des ersten Kolbens sinkt der Meniskus der Lösung im zweiten Kolben etwas unter die Kolbenmarke. Dieses Minus, welches bei 250 cm^3 ca. 0.35 cm^3 , bei 500 cm^3 ca. 0.45 cm^3 beträgt, wird nun zwecks Korrektur oberhalb der KM als Benetzungsmarke (BM) aufgetragen. Nun wird aus einer Bürette die einer 0.1 molaren Lösung entsprechende Estermenge zufließen gelassen, der Esterstand markiert und die Mischung gut durchgeschüttelt. Die dabei auftretende Volumkontraktion wird ebenfalls bezeichnet. (Estermarke EM.) Trägt man nun den Abstand BM bis EM von der Benetzungsmarke (BM) nach abwärts auf, so resultiert die eigentliche Meßmarke (MM).

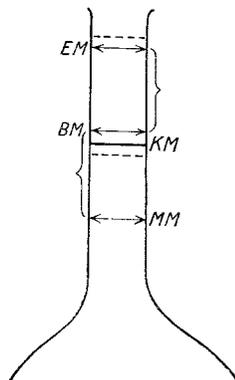


Fig. 1.

Bei der Verseifung füllen wir den so geeichten Maßkolben mit dem Gemisch $0.1 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (25°) bis MM auf, gießen die Lösung unter Berücksichtigung der Auslaufzeit von 30 Sekunden in den Reaktionskolben, geben die Estereprovette dazu, verstopfen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Heberrohr und Diffusionskapillare und verparaffinieren. Jetzt erst wird die Estereprovette durch Schütteln zertrümmert, wobei zu achten ist, daß nicht bei allzu kräftigem Schütteln die Wandung des Reaktionskolbens durch die Eprovette durchschlagen wird. Das Schütteln wird so lange fortgesetzt, bis die milchige Trübung verschwunden und der gesamte Ester gelöst ist. Erst dann hängt man das Reaktionsgefäß in den Thermostaten, saugt das Heberrohr voll und beginnt mit der Verseifung. Die von der Zertrümmerung bis zur ersten Entnahme verfllossene Zeit bezeichnen wir als Mischzeit. Die Mischzeit ist deshalb von Einfluß, da der laufende Titer durch eine zu lange Mischzeit herabgedrückt wird, was sich im Absolutwert der Konstanten auswirkt. Schließlich sei noch bemerkt, daß für die genaue Einwaage des Karbonats auch das Benetzungsvolumen berücksichtigt werden muß, indem man die diesem Volumen entsprechende Karbonatmenge mehr einwiegt.

2. Fixierungsmethode.

Fürs erste kam es uns darauf an, die für den Fall der Soda-verseifung gebräuchliche Feststellung des Reaktionsfortschrittes

durch Titration einzelner Proben des Reaktionsgemisches mit 0·1 n. HCl durch eine genauere Methode zu ersetzen. Bekanntlich wird in diesem Falle Kohlensäure als einbasische Säure titriert, was die Wahl eines Titrerexponenten $p^T = 8·4^2$ nahelegt, wobei auf je 10 cm^3 Probe 1 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung kommt. Diese Methode hat in ihrer Natur begründete Fehlerquellen, wie sie in dem Entweichen von CO_2 an der Einflußstelle der Maßflüssigkeit (bedingt einen fehlerhaften Mehrverbrauch an Titerflüssigkeit), in der zur Hydratisierung des CO_2 nötigen, merklichen Zeit (Mehrverbrauch) und schließlich darin zutage treten, daß die variable Karbonatkonzentration in dem nicht fixierten Reaktionsgemisch gemessen wird (Minderverbrauch)³. Der Versuch lehrte, daß die ersten zwei gleichsinnig wirkenden Fehlerquellen überwiegen, auch wenn man ihnen durch gutes Durchschwenken der zu titrierenden Lösung und durch langsames Titrieren soweit als möglich vorbeugt. Wir richteten daher unser Augenmerk auf die Beseitigung obiger 3 Fehlerquellen durch momentane Fixierung und fanden in Baryumchlorid das geeignete Mittel.

Hätten wir beispielsweise 500 cm^3 Reaktionsgemisch, so hebern wir nach der entsprechenden Mischzeit 50 cm^3 des Reaktionsgemisches in einen 50- cm^3 -Maßkolben, dessen Auslaufzeit 6 Sekunden beträgt. 3 Sekunden vor der gewünschten Fixierzeit gießen wir das Reaktionsgemisch in einem Guß unter Umrühren in eine vorgelegte, im nötigen Überschuß vorhandene $BaCl_2$ -Lösung, wodurch die Verseifung momentan unterbrochen wird. Nun wird der 50- cm^3 -Maßkolben mit Wasser gut ausgespült und unmittelbar vor der nächsten Messung mit dem im Heberrohr befindlichen Reaktionsgemisch zuerst ausgewaschen. Die einzelnen Proben wurden bis zum Herausperlen des CO_2 und bis zur vollständigen Klärung 2 Tage stehen gelassen, dann der $BaCO_3$ -Niederschlag durch 2—3maliges Dekantieren gewaschen, das Filter zum Hauptniederschlag zurückgebracht, in überschüssiger 0·1 n. HCl gelöst, zur Vertreibung von CO_2 mit bedecktem Uhrglas bis zur Dampfblasenbildung aufgekocht (da bekanntlich bei dem als Indikator angewandten Phenolphthalein der Kohlensäurefehler gleich der anwesenden Kohlensäure ist)⁴; nach dem Erkalten wurde der Säureüberschuß mit 0·1 n. kohlenstoffreier Barytlaug und mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

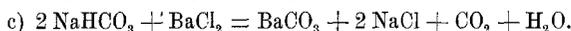
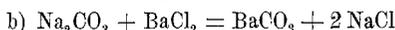
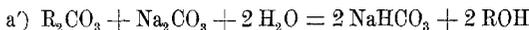
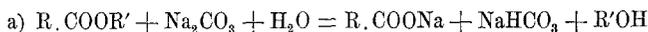
Der so erhaltene laufende $BaCO_3$ -Titer spiegelt die Titration des jeweilig vorhandenen Karbonats und Bikarbonats bei momentaner Fixierung wider. Die Titration von Karbonat zu Bikarbonat resultiert, wenn man von dem $BaCO_3$ -Titer die Kopfmolarität der Soda in Abzug bringt. Diese Methode ist bei allen

² N. Bjerrum, Theorie der alkal. u. azidim. Titrierungen, Stuttgart 1914, S. 99.

³ A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 128, 1919, S. 365.

⁴ N. Bjerrum, l. c., S. 102.

Karbonatverseifungen anwendbar, wo entsprechend der Reaktionsgleichung auf 1 Mol Na_2CO_3 1 Mol NaHCO_3 kommt, sich also die Möglichkeit eines laufenden Karbonattiters ergibt, und versagt aus demselben Grunde vollständig in all jenen Fällen, wo auf 1 Mol Na_2CO_3 2 Mole NaHCO_3 in der Reaktionsgleichung kommen (z. B. bei Kohlensäureestern⁵⁾, wovon ein Blick auf die stöchiometrischen Verhältnisse der Titrierungsgleichungen überzeugt:



Im Falle a) entspricht 1 Mol Na_2CO_3 1 Mol BaCO_3 und 1 Mol NaHCO_3 $\frac{1}{2}$ Mol BaCO_3 , daher die Möglichkeit eines laufenden Titers.

Im Falle a') entspricht 1 Mol Na_2CO_3 1 Mol BaCO_3 und 2 Mol NaHCO_3 1 Mol BaCO_3 , daher stehender Titer.

Nach dieser Methode wurde Methylazetat mit Soda verseift. Wir fanden bei der Ausgangsmolarität 0.5 sichtliche Konstanz, bei der Kopfmolarität 0.1 merklichen Anstieg der „Konstanten“ und bei der Molarität 0.01 einen abnorm starken Anstieg der „Konstanten“ im Zuge der Reaktion. Die Tabellen sind später zum Teil wiedergegeben. Der hohe Anstieg der „Konstanten“ bei der Molarität 0.01 deutete auf noch in der Natur der Analysenmethode gegründete Störungen bei dieser Molarität und erwies sich bei der rechnerischen Durchprüfung der Verhältnisse als Funktion der Löslichkeit des BaCO_3 in kohlensäurehaltigem Wasser.

Die Rechnung ist kurz folgende:

1. In einer an BaCO_3 gesättigten Lösung muß $[\text{Ba}^{++}] [\text{CO}_3^{--}] = L$ bestehen. Bei Lösung in reinem Wasser kann man vollständige Ionenspaltung annehmen, also $[\text{Ba}^{++}] = [\text{CO}_3^{--}] = a = 6 \cdot 0 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter setzen; daher ist

$$[\text{Ba}^{++}] [\text{CO}_3^{--}] = L = a^2. \quad (1)$$

Durch Zusatz freier Kohlensäure tritt eine Löslichkeitserhöhung, also Vermehrung der $[\text{Ba}^{++}]$ ein, da $[\text{CO}_3^{--}]$ vermindert wird. Es erfolgt bekanntlich die Reaktion $\text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{CO}_3 = 2\text{HCO}_3^-$. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}] [\text{H}_2\text{CO}_3]} = K = \frac{K_1}{K_2} \quad (2)$$

wenn K_1 , K_2 die Dissoziationskonstanten der Kohlensäure sind.

Multiplikation von (1) mit (2) gibt:

$$\frac{[\text{Ba}^{++}] [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = a^2 \cdot \frac{K_1}{K_2}. \quad (3)$$

⁵ A. Skrabal und M. Baltadschiewa, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 95, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 123, 1924, S. 95.

2. Das Gesetz der Elektroneutralität verlangt, daß zwischen den in Lösung befindlichen Ionen die Beziehung besteht:

$$[\text{Ba}^{\cdot\cdot}] + [\text{Na}^{\cdot}] + [\text{H}^{\cdot}] = [\text{HCO}_3^{\cdot}] + 2[\text{CO}_3^{\cdot\cdot}] + [\text{Cl}^{\cdot}].$$

Da Kohlensäure eine sehr schwache Säure ist, so ist auch bei Gegenwart freier Kohlensäure $[\text{H}^{\cdot}]$ sehr klein, ebenso ist $[\text{CO}_3^{\cdot\cdot}]$ gegen $[\text{HCO}_3^{\cdot}]$ zu vernachlässigen. Also gilt:

$$2[\text{Ba}^{\cdot\cdot}] + [\text{Na}^{\cdot}] = [\text{HCO}_3^{\cdot}] + [\text{Cl}^{\cdot}]. \quad (4)$$

Setzt man $[\text{Na}^{\cdot}] - [\text{Cl}^{\cdot}] = d$, so folgt aus (3) und (4):

$$[\text{Ba}^{\cdot\cdot}] \left\{ 2[\text{Ba}^{\cdot\cdot}] + d \right\}^2 = a^2 \cdot \frac{K_1}{K_2} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (5)$$

3. Die Konzentration der freien Kohlensäure $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ in der Lösung berechnet sich aus dem Absorptionskoeffizienten des CO_2 , nämlich α , und dem Partialdruck p des CO_2 über der Lösung zu: $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha \cdot p$. (6)

$$\text{Aus (5) und (6) folgt: } [\text{Ba}^{\cdot\cdot}]^3 - 3A[\text{Ba}^{\cdot\cdot}]^2 + 3B[\text{Ba}^{\cdot\cdot}] - C = 0. \quad (7)$$

$$\text{mit } d = -3A, \frac{1}{4} \cdot d^2 = 3B, \frac{a^2}{4} \cdot \frac{K_1}{K_2} \cdot \alpha \cdot p = C.$$

(7) wird durch die Substitution $[\text{Ba}^{\cdot\cdot}] = y + z$ und Ordnen nach Potenzen von y auf eine einfachere, reduzierte Form gebracht:

$$y^3 + 3(z - A)y^2 + 3(z^2 - 2Az + B)y + (z^3 - 3Az^2 + 3Bz - C) = 0. \quad (8)$$

Nun bestimmt man durch $z = A$ die Substitution $[\text{Ba}^{\cdot\cdot}] = y + A$, so daß die Gleichung in y kein Glied mit y^2 mehr enthält, also

$$y^3 + 3(B - A^2)y + (-2A^3 + 3AB - C) = 0 \quad (9)$$

$$\text{oder} \quad y^3 + 3m \cdot y + 2n = 0. \quad (9')$$

(9') gibt nun die Löslichkeit des BaCO_3 in kohlensäurehaltigem Wasser bei der von uns geübten BaCl_2 -Methode an.

4. Ferner ist nach dem Verteilungssatz

$$\frac{[\text{CO}_2]_{\text{Fl}}}{[\text{CO}_2]_{\text{Gas}}} \doteq \alpha \quad (10)$$

näherungsweise konstant, u. zw. deshalb, weil die „analytische Konzentration“ $(\text{CO}_2)_{\text{Fl}}$ aus dem Konglomerat $(\text{CO}_2)_{\text{Fl}} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^{\cdot}] + [\text{CO}_3^{\cdot\cdot}] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$ besteht. Nimmt man in (10) ohne merklichen Fehler Konstanz an, so folgt für den Fall der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit die Molarkonzentration der gelösten Kohlensäure bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur (18°) zu:

$$[\text{CO}_2] = \alpha \cdot 1 = 1 \cdot 787/44 \cdot 005 = 0 \cdot 04061^{\circ}.$$

Für den zweiten Fall, daß die Kohlensäurespannung entsprechend dem Partialdruck der Kohlensäure in der Luft abgeklungen ist, berechnet sich $[\text{CO}_2]$ mit Benutzung der Relation, daß 100 Vol. Luft 0.03 Vol. CO_2 enthalten, also $p = 0 \cdot 0003$ Atm. ist, zu

⁶ Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 1912, S. 599.

$$[\text{CO}_2] = x \cdot 0.0003 = 0.00001218.$$

5. Für diese beiden Fälle wurden Zahlenbeispiele durchgerechnet, u. zw. mit Berücksichtigung der Analysenmethode, daß bei der Molarität 0.1 je 50 cm^3 des Verseifungsgemisches mit 20 cm^3 einer 1.5 n. BaCl_2 -Lösung und bei der Molarität 0.01 je 200 cm^3 des Reaktionsgemisches mit 40 cm^3 1.5 n. BaCl_2 -Lösung versetzt wurden. Die Rechnung gemäß (9') führt in allen Fällen zu einem casus irreducibilis:

$$\cos \varphi = \frac{-n}{\sqrt{-m^2}}, y_1 = 2\sqrt{-m} \cdot \cos \frac{\varphi}{3}, y_2 = -2\sqrt{-m} \cdot \cos \left(\frac{\varphi}{3} + 60^\circ \right),$$

$$y_3 = -2\sqrt{-m} \cdot \cos \left(\frac{\varphi}{3} - 60^\circ \right).$$

Da $\cos \varphi$ negativ ist, kann der Winkel φ im zweiten oder dritten Quadranten liegen. Wie man sich aber leicht überzeugt, ist φ eindeutig gegeben. Für unsere Versuchsreihen ist nur die dritte Wurzel y_3 brauchbar.

Die Durchrechnung verschiedener Zahlenbeispiele lehrt, daß bei unseren Versuchen mit der Kopfmolarität 0.1 die Löslichkeit des BaCO_3 in kohlenensäurehaltigem Wasser am Anfang der Reaktion einige Zehntel Prozent beträgt und erst gegen Ende der Reaktion die Konstantenwerte beeinflusst, während eine Messung bei der Kopfmolarität 0.01 nach der im vorigen beschriebenen BaCl_2 -Methode illusorisch ist, da bald nach Einsetzen der Reaktion die Löslichkeit des BaCO_3 10% übersteigt und dadurch die Konstantenwerte empfindlich verfälscht und dies um so mehr, je mehr man sich dem Ende der Reaktion nähert.

Die Rechnung wurde durch das Experiment bestätigt. Zu diesem Zwecke wurden 50 cm^3 einer ca. 0.1 n. NaHCO_3 -Lösung mit einem Überschuß 0.1 n. HCl versetzt, zur Vertreibung von CO_2 aufgeköcht und mit Baryt und Phenolphthalein als Indikator in der Kälte zurücktitriert. Das Mittel aus 3 Versuchen ergab, daß 50 cm^3 unserer NaHCO_3 -Lösung 47.96 cm^3 0.1 n. HCl entsprachen. Diesen Titrationswert benützten wir als Vergleichsbasis für die über den Umweg der BaCl_2 -Methode gefundenen Werte. Es wurden Proben von 50 cm^3 einer 0.1 n., 100 cm^3 einer 0.05 n., 150 cm^3 einer 0.025 n., 200 cm^3 einer 0.0125 n. und 250 cm^3 einer 0.00625 n. NaHCO_3 -Lösung mit 20 cm^3 1.5 n. BaCl_2 -Lösung auf je 50 cm^3 Probe versetzt, zur vollständigen Klärung zwei Tage stehen gelassen, zweimal dekantiert, das BaCO_3 in überschüssiger 0.1 n. HCl gelöst, mit bedecktem Uhrglas aufgeköcht und nach dem Erkalten mit 0.1 n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zurücktitriert. Es resultierten als Mittelwerte aus je 3 Messungen für die eben angeführten Versuche: 46.59, 41.60, 38.28, 36.08 und 33.62 cm^3 0.1 n. HCl . Der Vergleich dieser Titrationswerte mit dem direkten (47.96 cm^3 0.1 n. HCl) zeigt in schöner Übereinstimmung mit der Rechnung die steigende Löslichkeit des BaCO_3 in kohlenensäurehaltigem Wasser mit abnehmender Molarität. Die Größe des Gesamtvolumens beeinflusst das Herausperlen des CO_2 und damit die Löslichkeit des BaCO_3 und erklärt nun den abnormal starken Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten bei den niederen Molaritäten.

Wir mußten daher die Meßmethode zweckentsprechend umändern und dies geschah nach erfolgter Fixierung mit BaCl_2 durch sofortiges Aufköchen des BaCO_3 -Niederschlages bis zur vollständigen Vertreibung der im Wasser gelösten Kohlensäure.

Die folgenden Versuche zeigen die Überlegenheit dieser neuen BaCl_2 -Methode gegenüber der alten:

1. Versuch: Man bereitet sich eine 0·1 mol. Na_2CO_3 -Lösung in 500 cm^3 , bringt diese Lösung auf 25° (überall gleiche Bedingungen wie bei der Verseifung), hebert je 50 cm^3 heraus, versetzt mit überschüssiger 0·1 n. HCl , kocht und titriert kalt zurück.

2. Versuch: Man hebert 50 cm^3 0·1 mol. Na_2CO_3 -Lösung in 20 cm^3 1·5 n. BaCl -Lösung, kocht den BaCO_3 -Niederschlag bis zur vollständigen Vertreibung des CO_2 auf, dekantiert, löst in 0·1 n. HCl , kocht CO_2 aus und titriert kalt mit Baryt zurück.

3. Versuch: Man untersucht, ob die Werte des 1. und 2. Versuches auch mit jenem Wert übereinstimmen, den man erhält, wenn Ester zugesetzt wird. Man könnte nämlich eine eventuelle Verseifung des restierenden Esters durch Kochen und mithin eine Auflösung des BaCO_3 durch die gebildete Essigsäure befürchten. Dies hätte (ebenso wie im Falle der Löslichkeit des BaCO_3 in kohlen säurehaltigem Wasser bei der alten Methode) einen Anstieg der Konstanten zur Folge. Der Versuch lehrt aber, daß die Esterflüchtigkeit größer ist als die Wasserverseifung und daß, selbst wenn man Verseifung annimmt, die gebildete sehr verdünnte Essigsäure das durch Kochen grob kristallinische BaCO_3 gar nicht angreift. Im idealen Falle sollten alle 3 Versuche denselben Wert ergeben. Zur Neutralisation benötigte der 1. Versuch im Mittel 97·80, der 2. Versuch 97·94 und der 3. Versuch 98·01 cm^3 0·1 n. HCl . Der 3. Wert ist um so günstiger, als er bei eventueller Auflösung des BaCO_3 durch Essigsäure kleiner sein müßte als die Werte des 1. und 2. Versuches.

Des weiteren wurde der Alkaligehalt von 50 cm^3 einer 0·1 n., 100 cm^3 einer 0·05 n., 150 cm^3 einer 0·025 n. und 200 cm^3 einer 0·0125 n. NaHCO_3 -Lösung auf folgenden 3 Versuchswegen bestimmt:

1. Versuch: Direkte Titration durch Zugabe überschüssiger 0·1 n. HCl , Aufkochen, Rücktitration kalt mit Baryt.

2. Versuch: Fixierung mit 1·5 n. BaCl_2 , u. zw. 20 cm^3 auf je 50 cm^3 Probe. Vertreiben des CO_2 durch Aufkochen, Dekantieren, in 0·1 n. HCl Auflösen, Kochen und Rücktitration mit Baryt.

3. Versuch: Dieselbe Fixierung, aber 2 Tage stehen lassen. Alles Weitere wie beim 2. Versuch.

	Verbrauch im Mittel an cm^3 0·1 n. HCl			
1. Versuch	48·67	48·22	48·06	48·03
2. Versuch	49·08	49·16	49·24	48·96
3. Versuch	47·04	42·72	40·04	37·82

Die Versuchsdaten illustrieren zur Genüge die Vorzüge der neuen BaCl_2 -Methode gegenüber der alten bzw. direkten Titration.

3. Bestimmung des Na_2CO_3 - NaHCO_3 -Gleichgewichtes.

Eine weitere Ausfeilung der Meßmethode bestand in der Berücksichtigung der Esterflüchtigkeit und Kohlensäureabgabe. Diese Fehler machen sich während der längeren Zeit des Reaktionsverlaufes im Reaktionsgefäß geltend und um so mehr geltend, je länger man die Reaktion verfolgt. Eine NaHCO_3 -Lösung ist bekanntlich unbeständig, indem sie unter Na_2CO_3 -Bildung so lange CO_2 abgibt, bis ihre Kohlensäurespannung entsprechend dem Partialdruck der Kohlensäure in der Atmosphäre abgeklungen ist, ein Vorgang, der Zeit braucht. Das Reaktionsgefäß muß daher gut verschlossen sein und die Versuchstemperatur darf nicht hoch sein. Bei der usuellen Probeentnahme durch Herauspipettieren, also mit Lüftung des Stopfens und daher jedesmaliger Störung des Spannungsgleichgewichtes werden obige Fehlerquellen vernachlässigt. Berücksichtigt wurden sie von uns dadurch, daß das Reaktionsgefäß mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Heberrohr und Diffusionskapillare während des ganzen Reaktionsverlaufes gut verschlossen blieb und die Proben enthebert wurden.

Mit fortschreitender Verseifung nimmt Karbonat ab, Bikarbonat zu. Nun dissoziiert Bikarbonat nach:



mit fortschreitender Reaktion könnte also das nach diesem Gleichgewicht entstehende Karbonat auch ein Ansteigen der Konstanten vortäuschen. Die Versuchsmethodik ist daher so zu wählen, daß die Geschwindigkeit, mit der sich obiges Gleichgewicht einstellt, stationär wird, d. h. daß die Evasionsgeschwindigkeit des entstehenden CO_2 praktisch gleich Null wird, was durch die oben angeführte Apparatur, wie folgt, erreicht wurde. Der Bestimmung des Na_2CO_3 - NaHCO_3 -Gleichgewichtes legten wir immer den ungünstigsten Fall, nämlich den 90%igen Reaktionsablauf, zugrunde.

Vorprobe zur Molarität 0.1.

Wir betrachten als Reaktionsgemisch eine Zusammensetzung von 0.01 Na_2CO_3 + 0.09 NaHCO_3 (90%iger Ablauf) und bereiten uns also eine in bezug auf 500 cm^3 0.01 mol. Na_2CO_3 -Lösung in 250 cm^3 Wasser (25°) und eine in bezug auf 500 cm^3 0.09 mol. NaHCO_3 -Lösung in 250 cm^3 Wasser (25°). Beide Lösungen werden im Reaktionskolben gemischt und je 50 cm^3 des Gemisches in verschiedenen Zeitintervallen mit 0.1 n. HCl und

Phenolphthalein als Indikator titriert. Bei diesem Versuch hatte der gut verschlossene Kolben die Diffusionskapillare zum langsamen Ausgleich des Druckes. Alle Versuchsbedingungen sind wie bei der Verseifung.

Zeit in Minuten	0	100	200	400	1000	1800	2700	4000	8170	12500
Verbrauch an cm^3 0·1 n. HCl	5·30	5·30	5·28	5·30	5·31	5·29	5·30	5·30	5·28	5·30

Die Titrationsergebnisse zeigen einen konstanten HCl-Verbrauch und mithin die praktisch geforderte Evasionsgeschwindigkeit des CO_2 gleich Null. Die „Inkonstanz“ unserer Geschwindigkeitskoeffizienten ist also reeller Natur und nicht durch das Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ -Gleichgewicht vorgetäuscht. Im Gegensatz zu obigem Versuch mit Diffusionskapillare zeigt der folgende, bei dem das Gleichgewicht unter ganz gleichen Bedingungen, nur ohne Diffusionskapillare bei offenem Reaktionskolben, bestimmt wurde, ein Ansteigen der HCl-Werte bis zu einem konstanten Wert, der dann erreicht wird, wenn der Partialdruck des CO_2 auf den des CO_2 in der Atmosphäre abgeklungen ist.

Zeit in Minuten	0	1500	2900	3880	5500	7100
Verbrauch an cm^3 0·1 n. HCl	5·35	5·93	6·22	6·87	6·87	6·87

Die analogen Vorproben für die Molarität 0·001, 0·01, 0·5 und 1·0 führen zur gleichen Erkenntnis. Die Zusammenfassung lehrt, daß im Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ -Gleichgewicht bei den verschiedensten Molaritäten unter Anwendung der Diffusionskapillare keine Störung des Gleichgewichtes durch übermäßiges Entweichen von CO_2 und mithin keine weitere Umwandlung von $NaHCO_3$ in Na_2CO_3 eintritt, und wir haben somit eine Meßmethode, bei der die Fehlergrenzen innerhalb der praktisch möglichen Präzision liegen.

4. Gang der Verseifung.

Über den Gang der Verseifung ist bis zur Fixierung des Reaktionsgemisches mit $BaCl_2$ -Lösung im vorigen berichtet worden. Der $BaCO_3$ -Niederschlag wird sofort unter stetem Umrühren zur Vertreibung des CO_2 und Esters durch 10 bis 15 Minuten aufgeköcht, dann rasch abgekühlt und dekantiert. Hiebetrachte man, möglichst wenig Niederschlag auf das Filter zu bringen. Das Filter wird hierauf zum Hauptniederschlag in das Becherglas zurückgebracht, in überschüssiger 0·1 n. HCl der Niederschlag gelöst, unter Einhaltung gleicher Kochzeiten wird das entstandene CO_2 vertrieben, wobei zu achten ist, daß das Filter entfaltet bleibt, da sich sonst CO_2 hartnäckig in den

Falten festsetzt. Man spült mit heißem, ausgekochtem Wasser Uhrglas und Gefäßwandung ab und läßt in gleichen Zeiten möglichst rasch abkühlen. Hierauf wird mit 0·1 n. Baryt und Phenolphthalein als Indikator unter Einhaltung gleicher Titrierzeiten und unter stetem Umrühren langsam bis zur bleibenden, schwachen Rosafärbung rücktitriert. Die Färbung muß einige Minuten bestehen bleiben. Die Einhaltung gleicher Zeiten bei den obigen Operationen involviert den gleichen Kohlensäurefehler.

5. Arbeitsmethode.

Um eine Reproduktion des durch vorliegende Arbeit gelieferten Versuchsmaterials zu ermöglichen, sei im folgenden die Arbeitsvorschrift samt den Verbesserungen, die sich durch wiederholte Versuche ergaben, angeführt.

Fixierung der Reaktion.

Bei den anfänglichen Versuchen wurden stets größere Volumina BaCl_2 -Lösung vorgelegt. Durch diese großen Volumina ergaben sich Ungenauigkeiten, die Schwankungen in den Konstanten zur Folge hatten. Diese Ungenauigkeiten resultierten daraus, daß z. B. für 0·5 bis 1·0 mol. Verseifungen zur Vertreibung des CO_2 und Esters Kochzeiten von 30 bis 60 Minuten nötig waren. Diese lange Kochzeit bedingte, daß die BaCl_2 -Lösung hoch konzentriert wurde und BaCl_2 beim Abkühlen auskristallisierte. Die Folge war, daß ob hohen BaCl_2 -Überschusses sich beim Lösen des BaCO_3 mit hochmolarer HCl Konzentrationsniederschläge bildeten, die zu ihrer Lösung größere Wassermengen benötigten. Der durch die großen Volumina bedingte Volumsfehler⁷ zeitigte die eingangs erwähnten Schwankungen der Konstanten. Es seien kurz die für die Fixierung nötigen Mengen 1·5 mol. BaCl_2 -Lösung angeführt: Bei den Kopfmolaritäten 0·001 bis 0·1 wurden 25 cm^3 BaCl_2 -Lösung auf 100 cm^3 Wasser aufgefüllt, bei den Molaritäten 0·1 bis 0·5 50 cm^3 BaCl_2 -Lösung auf 100 cm^3 und bei den Molaritäten 1·0 und aufwärts 100 cm^3 BaCl_2 -Lösung auf 200 cm^3 . Die so erhaltenen BaCl_2 -Lösungen wurden heiß vorgelegt. Bei der niedrigsten Molarität 0·001 wurde außer der heiß vorgelegten BaCl_2 -Lösung zur sofortigen Ausfällung des geringen BaCO_3 -Niederschlages nochmals dieselbe Menge heißer BaCl_2 -Lösung nach der Fixierung des Reaktionsgemisches zugesetzt. Zu große Flüssigkeitsvolumina wurden dann durch Kochen eingengt.

Die Kochzeiten.

Unter „Kochzeit“ verstehen wir jene Zeit, welche von der Fixierung der Reaktion bis zur vollständigen Vertreibung des

⁷ N. B j e r r u m, Theorie der alkalim. u. azidim. Titrierungen, Stuttgart 1914, S. 99.

CO₂ und Verschwinden des Estergeruches abgelaufen ist. Da die CO₂- und Estermenge der jeweiligen Molarität entsprechend kleiner oder größer ist, so mußten verschiedene Kochzeiten gewählt werden, u. zw. bei den 0·001 bis 0·01 mol. Verseifungen (auch wegen des großen Flüssigkeitsvolumens) 30 Minuten, bei den 0·1 mol. Messungen 15 Minuten und bei den Molaritäten 0·5 und aufwärts 30 bis 40 Minuten. Bei all diesen Messungen wurden hohe, 1000 bis 1200 cm³ fassende Bechergläser verwendet, da der BaCO₃-Niederschlag starke Neigung zum Kriechen zeigt, anderseits beim späteren HCl-Zusatz zwecks Lösung des BaCO₃ das entweichende CO₂ durch Aufbrausen Flüssigkeits- und Niederschlagsteilchen mitreißt, die bei Verwendung niedriger Bechergläser leicht über den Rand hinausgelangen. Aus diesem Grunde muß auch während des Kochens und Lösens das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt sein, das später abgespült wird.

Filtrieren und Lösen.

Um dem Einfluß der atmosphärischen Kohlensäure zu entgehen, müssen die BaCO₃-Niederschläge möglichst rasch weiter verarbeitet werden. Die gekochten Niederschläge werden nach Beendigung der Kochzeit rasch abgekühlt und durch gehärtete Filter dekantiert. Absaugen erwies sich als unzweckmäßig, da die Filter doch teilweise durchlässig waren und dadurch Karbonatmengen in das Filtrat gelangten, was ein nochmaliges Filtrieren, dadurch eventuelle Karbonatverluste und Verzögerung der Verarbeitung zur Folge hatte. Nach dem Dekantieren mit verdünnter, heißer BaCl₂-Lösung (1 Teil 1·5 mol. BaCl₂-Lösung und 2 Teile frisch ausgekochtes Wasser) wird das Filter zum Hauptniederschlag gebracht, entfaltet, Glasstab, Trichter und Becherglaswände mit einem nassen Stückchen Hartfilter nachgewischt, das ebenfalls zum Hauptniederschlag gebracht wird. Trichter, Trichterhals, Glaswände und Glasstab werden überdies noch mit heißem Wasser abgespült. Das BaCO₃ wird dann in überschüssiger HCl gelöst, deren Normalität und Menge aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Für 0·001 mol. Verseifungen wurden 50 cm³ *n*/10 HCl, für 0·01 mol. 75 bis 80 cm³ *n*/10 HCl, für 0·1 mol. 100 bis 120 cm³ *n*/10 HCl, für 0·5 mol. 100 bis 120 cm³ *n*/2 HCl, für 1·0 mol. und höhermol. 100 bis 150 cm³ *n*/1 HCl verwendet.

Die Lösung geschieht durch Zuffließenlassen der HCl aus einer Pipette unter Berücksichtigung gleicher Auslaufzeiten.

Titration.

Wegen der Empfindlichkeit des als Indikator angewandten Phenolphthaleins gegen Kohlensäure wurde die Lösung vor der Titration zur Vertreibung von CO₂ bis zur Dampfblasenbildung

aufgekocht, rasch abgekühlt, wobei ebenfalls wegen eventueller Kohlensäureaufnahme womöglich dieselbe Abkühlungszeit eingehalten wurde. Die Titration geschah gleichfalls unter Einhaltung gleicher Zeiten unter stetem Umrühren mit einem Glasstab bis zur bleibenden blaßrosa Färbung. Als Titerflüssigkeit wurde für 0·001 bis 0·1 mol. Verseifungen $n/10$ Barytlauge, für 0·5 mol. $n/2$ Barytlauge, für 1·0 mol. und höhermol. $n/1$ Natronlauge verwendet. Zur Herstellung von 1000 cm^3 $n/10$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wurden 120 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$, von 1000 cm^3 $n/2$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 600 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in heißem Wasser gelöst, das vorher in einem innen verzinnnten Kupferkessel gut ausgekocht wurde. Die Barylösung wurde längere Zeit unter mehrmaligem Durchschütteln in einer verparaffinierten Standflasche aufbewahrt, hierauf in eine zweite Standflasche unter möglichster Vermeidung eines Luftzutrittes abgezogen. Mittels eines Heberrohres wird die Lauge in die Bürette gebracht. Standflasche und Bürette sind mit einem Natronkalkrohr gut zu verschließen. Nur so ist eine titerbeständige, kohlenstofffreie Barytlauge zu erhalten. Die Stellung der Lauge erfolgte mit zweimal umkristallisiertem Weinstein. Eine $n/2$ Barytlauge war wegen der geringen Löslichkeit des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nur mehr schwer herzustellen. Bei hochmolaren Verseifungen (1·0 mol. und höhermol.) fand daher eine $n/1$ Natronlauge Verwendung. Das Stangennatron wurde vor der Lösung von Karbonat gereinigt und die noch heiße NaOH -Lösung von etwaiger Kohlensäure durch Zusatz einer geringen Menge $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung befreit.

Bei allen Operationen fand nur ausgekochtes Wasser Verwendung, da es sich beispielsweise bei der Titration zeigte, daß der Farbenumschlag bei Zusatz selbst geringer Mengen unausgekochten Wassers sofort verschwindet. Nur bei Einhaltung dieser Arbeitsvorschrift, die das Ergebnis zahlreicher Versuche darstellt, ist es möglich, innerhalb der unvermeidbaren Fehlerquellen möglichste Präzision zu erreichen.

III. Prüfung auf Reinheit der Reagentien.

Die Reagentien wurden von Merck und Kahlbaum bezogen. Die als Verseifungsagentien angewandten Karbonate wurden auf ihre Reinheit geprüft. Für die Analysenmethode kommen etwaige Verunreinigungen durch spurenweises Chlorid und Sulfat von vornherein nicht in Betracht, da unsere Methode nur das karbonatgebundene Alkali bestimmt und auch dann ist man von eventuellen Bikarbonatverunreinigungen frei, wie ein Blick auf die folgenden Gleichungen lehrt:



In beiden Fällen entspricht 1 Mol BaCO_3 2 Molen karbonatgebundenem Alkali.

Eventuelle Verunreinigungen haben aber auf die Errechnung der Konstanten insofern einen Einfluß, als sie die Kopfmolarität und damit den laufenden Titer verfälschen. Die Karbonate von Li, Na und K wurden im Aluminiumblock bei einer Temperatur von 130 bis 150° zuerst im Platintiegel getrocknet und die Kopfmolarität durch wiederholte Wägung und Trocknung im Wäageglas bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

Wegen der großen Hygroskopizität des Rb_2CO_3 war eine Bestimmung der Kopfmolarität durch Auswaage des bei 300 bis 350° vorgetrockneten Materials eben noch möglich, während bei den Versuchen mit Cs_2CO_3 die Reinheitsbestimmung und Bestimmung der Kopfmolarität durch titrimetrische Methoden ausgeführt wurde.

Die Reinheitsbestimmung der „pro analysi“ angewandten Karbonate ergab beim Li_2CO_3 bis 1.07% Verunreinigungen durch Chlorid und Sulfat, die bei dem Auswägen für die Verseifung in Rechnung gestellt wurden.

Die anderen Karbonate wurden als 100% rein bei der Auswaage für die Kopfmolarität angenommen, da die Analysenergebnisse für Na_2CO_3 und K_2CO_3 99.3 bis 99.8 % im Mittel und beim Rb_2CO_3 99.75% im Mittel ergaben. Diese Reinheitsbestimmungen wurden durch Auswaage der Karbonate durchgeführt.

Die Reinheitsbestimmung des Cs_2CO_3 geschah durch indirekte Analyse auf titrimetrischem Wege, indem durch Zugabe einer abgemessenen Menge $n/10\text{HCl}$ und Rücktitration mit Baryt und Phenolphthalein als Indikator das eine Mal das Gesamtalkali, das andere Mal in derselben Menge Cs_2CO_3 -Lösung durch direkte Titration mit $n/10\text{HCl}$ die Kohlensäure als einbasische Säure bestimmt wurde.

Diese Reinheitsbestimmung ergab einen mittleren Prozentgehalt von 99.58% Cs_2CO_3 , wobei in diesen Wert die größeren Fehlerquellen der indirekten Bestimmung eingehen.

Der Ester wurde zur Neutralisation etwaiger Säure im Scheidetrichter mit verdünnter NaHCO_3 -Lösung geschüttelt, der restierende Ester zur Entfernung von Alkohol mit einer konzentrierten CaCl_2 -Lösung versetzt, längere Zeit stehen gelassen und hierauf nach Ablassen der CaCl_2 -Lösung zur Entfernung des Wassers mit wasserfreiem Na_2SO_4 behandelt. Der so vorgereinigte Ester wurde vor jeder Verseifung einer zweimaligen gebrochenen Destillation unterworfen.

IV. Berechnung der Verseifungskonstanten.

Unseren Berechnungen liegt grundsätzlich die Schrittformel⁸ zugrunde, da die Anwendung der Sprungformel mit

⁸ A. Skrabal, Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 1194, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 123, 1914, S. 1194.

ihrer abschleifenden Tendenz zuviel auf „postulierte Konstanz“ hinarbeitet.

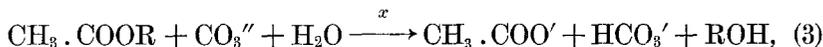
Ist E die Esterkonzentration, so lautet unser Zeitgesetz:

$$-\frac{dE}{dt} = K \cdot E[\text{OH}]. \quad (1)$$

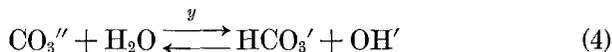
Die diesem Zeitgesetz zugrunde liegende Bruttoreaktion⁹ ist:



wenn z die Umsatzvariable bedeutet. Da wir mit Alkalikarbonaten verseifen, ist die Bruttoreaktion:

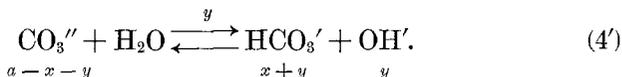
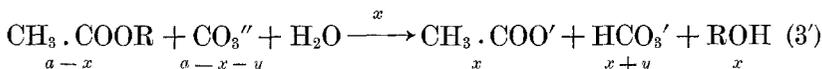


wobei x die Umsatzvariable bedeutet. Das Zeitgesetz der Laugenverseifung, nämlich Gleichung (1), ist zugleich das des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges der Sodaverseifung. Die Bruttovorgänge der Laugen- und Sodaverseifung sind nun nicht unabhängig voneinander, sondern durch die Kinetik und Energetik der Reaktion



miteinander verknüpft, wobei die Einstellung des Gleichgewichtes (4) erfahrungsgemäß mit überragender Geschwindigkeit geschieht und wobei y die Umsatzvariable bedeutet.

Gemäß (3) nimmt CO_3'' ab, HCO_3' zu. Wenden wir uns nun der Verseifung mit Alkalikarbonat zu und bezeichnen mit a die Anfangskonzentrationen von Ester und Karbonat, so ist das allgemein gültige Gesetz der Alkalikarbonatverseifung das der Folgewirkung:



Wird mit K' die Hydrolysenkonstante des Karbonats bezeichnet, so gilt nach (4'):

$$\frac{(x+y) \cdot y}{a-x-y} = K' = \frac{w}{\delta} = \frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-11}}, \quad (5)$$

wo $w = 10^{-14}$ das Ionenprodukt des Wassers, $\delta = 6 \cdot 10^{-11}$ die Dissoziationskonstante der Kohlensäure nach der zweiten Stufe bedeutet. Aus (5) folgt:

$$[\text{OH}'] = y = K' \cdot \frac{a-x-y^{10}}{x+y} \quad (5)$$

⁹ A. Skrabal, Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 237.

In jenen Konzentrationsgebieten, wo die Pufferbedingung gilt, d. h. $y \ll a - x$ und $y \ll x^{10}$, degeneriert (5') zu:

$$[\text{OH}'] = y = K' \cdot \frac{a-x}{x}. \quad (5'')$$

(5'') in (1) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{dx}{dt} = KK' \cdot \frac{(a-x)^2}{x} = k \cdot \frac{(a-x)^2}{x}. \quad (6)$$

K ist die Geschwindigkeitskonstante für $[\text{OH}'] = 1$, K' die Hydrolysenkonstante des Karbonats, $k = KK'$ ist die Geschwindigkeitskonstante für $[\text{CO}_3''] = [\text{HCO}_3'] = 1$.

Aus (6) folgt durch Integration:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left\{ a \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right) - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} \right\}. \quad (6')$$

Für ungleiche Anfangskonzentrationen von Ester und Karbonat, a und b , resultiert:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{(a-x) \cdot (b-x)}{x} \quad (7)$$

und durch Integration:

$$k = \frac{1}{(b-a) \cdot (t_2 - t_1)} \cdot \left\{ a \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} - b \ln \frac{b-x_1}{b-x_2} \right\}. \quad (7')$$

(6') und (7') fanden für die Konstantenberechnung bei den Molaritäten 0.1 und aufwärts Verwendung. Bei den Molaritäten 0.01 und 0.001 gilt die Pufferbedingung nicht mehr, und an Stelle von (5'') tritt jetzt (5), und in (1) eingesetzt resultiert:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \cdot y = K(a-x) \cdot \left[-\frac{x+K'}{2} + \sqrt{\left(\frac{x+K'}{2}\right)^2 + K'(a-x)} \right].$$

Daraus folgt:

$$\int \frac{dx}{(a-x) \cdot \left[-\frac{x+K'}{2} + \sqrt{\left(\frac{x+K'}{2}\right)^2 + K'(a-x)} \right]} = K \cdot \int dt.$$

Integration durch Entwicklung der Wurzel in eine Binomialreihe führte zu keinem Resultat. Denn in jenen Konzentrationsgebieten, wo die Pufferbedingung nicht gilt, zeigt die Reihe schlechte Konvergenz, und wo sie gut konvergiert, gilt ohnehin das Pufferintegral (6'). Es blieb also nur geschlossene Integration übrig, u. zw. wie folgt:

¹⁰ A. Musil; erscheint ungefähr gleichzeitig in den Sitzungsber. der Wiener Akademie und den Monatsheften.

$$\int \frac{(x + K') \cdot dx}{2(a - x)^2} + \int \frac{\sqrt{\left(\frac{x + K'}{2}\right)^2 + K'(a - x)} \cdot dx}{(a - x)^2} = KK' \int_{t_1}^{t_2} dt =$$

$$= k(t_2 - t_1).$$

Die Integration führt zu den Teilintegralen:

$$k_1 = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \cdot \left[(a + K') \cdot \left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right) - \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \right],$$

$$k_2 = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left[\frac{1}{a - x_2} \cdot \sqrt{\left(\frac{x_2 - K'}{2}\right)^2 + K'a} - \frac{1}{a - x_1} \cdot \sqrt{\left(\frac{x_1 - K'}{2}\right)^2 + K'a} \right],$$

$$k_3 = \frac{1}{4(t_2 - t_1)} \cdot \ln \left\{ \frac{[2\sqrt{T_2} + (x_2 - K')] \cdot [2\sqrt{T_1} - (x_1 - K')]}{[2\sqrt{T_2} - (x_2 - K')] \cdot [2\sqrt{T_1} + (x_1 - K')]} \right\}$$

$$k_4 = -\frac{1}{2(t_2 - t_1)} \cdot \frac{a - K'}{a + K'} \cdot \ln \left\{ \frac{[K'(3a + K') + x_2(a - K') + 2(a + K') \cdot \sqrt{T_2}] \cdot [a - x_1]}{[K'(3a + K') + x_1(a - K') + 2(a + K') \cdot \sqrt{T_1}] \cdot [a - x_2]} \right\}$$

Für das gesuchte k gilt:

$$k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4, \tag{8}$$

wo in den Teilintegralen k_3 und k_4

$$T_1 = \left(\frac{x_1 - K'}{2}\right)^2 + K'a \text{ und } T_2 = \left(\frac{x_2 - K'}{2}\right)^2 + K'a$$

bedeuten. Das Teilintegral k_1 ist ungefähr die Hälfte des Pufferintegrals (6'), während die andere Hälfte von den Teilintegralen k_2 , k_3 und k_4 bestritten wird. Das strenge Integral (8) liefert bei den niedrigsten Konzentrationen, wo das Pufferintegral (6') versagt, sehr gute Resultate, da das negativ bezeichnete Teilintegral k_4 klein gegenüber den anderen 3 Teilintegralen ist. Bei höheren Konzentrationen, z. B. schon bei einer Molarität 0.1, treten im strengen Integral schädliche Differenzen auf, indem k_4 nicht mehr klein gegenüber den anderen Teilintegralen ist. Bei der Molarität 0.1 gilt aber bereits das Pufferintegral, so daß die Verwendung des Pufferintegrals (6') bei den Molaritäten 0.1 und aufwärts und die des strengen Integrals (8) bei den Molaritäten 0.01 und 0.001 für die Konstantenberechnung gerechtfertigt erscheint.

Um sich über die verschiedenen Integrationsmöglichkeiten bei Anwendung der Alkalikarbonate als Verseifungsmittel ein übersichtliches Bild zu verschaffen, ist in Tabelle 1—3 für die verschiedenen Ausgangsmolaritäten die OH'-Konzentration berechnet, u. zw.:

In der Rubrik I gemäß der Pufferbedingung $y = K' \cdot \frac{a-x}{x}$.

Rubrik II zeigt die Berechnung des y aus der für den Anfang der Reaktion gültigen Beziehung: $y = K' \cdot \frac{a-x}{x+y}$ durch Entwicklung der Wurzel in die Binomialreihe

$$y = K' \cdot \frac{a-x}{x} - K'^2 \cdot \frac{(a-x)^2}{x^3} + 2 K'^3 \cdot \frac{(a-x)^3}{x^5} - \dots$$

Rubrik III zeigt die Errechnung der OH'-Konzentration aus der für das Ende der Reaktion gültigen Gleichung

$$y = K' \cdot \frac{a-x-y}{x}$$

Rubrik IV endlich gibt die Berechnung des y gemäß der strengen Relation: $y = K' \cdot \frac{a-x-y}{x+y}$, u. zw. durch Entwicklung in die Reihe

$$y = K' \cdot \frac{a-x}{x+K'} - K'^2 \cdot \frac{(a-x)^2}{(x+K')^3} + 2 K'^3 \cdot \frac{(a-x)^3}{(x+K')^5} - \dots$$

Die Tabelle 1—3 lehrt:

1. Die Reihen, die der Berechnung der Rubrik II und IV zugrunde liegen, konvergieren bei den Molaritäten 0·1 und aufwärts, es wäre also Integration durch Reihenentwicklung statt, u. zw. lauten die Integrale, wenn man die Entwicklung für y beim zweiten Gliede abbricht:

$$\int \frac{x^3 dx}{x^2(a-x)^2 - K'(a-x)^3} = K K' \int dt \quad (\text{II})$$

$$\int \frac{(x+K')^3 \cdot dx}{(x+K')^2 \cdot (a-x)^2 - K'(a-x)^3} = K K' \int dt. \quad (\text{IV})$$

Zum selben Ergebnis würde entsprechend dem Zahlenmaterial der Rubrik III die Integration auf Grund des Integrals

$$\int \frac{(x+K') \cdot dx}{(a-x)^2} = K K' \int dt \quad (\text{III})$$

führen.

2. Die Gültigkeit der Pufferbedingung in diesen Konzentrationsbereichen dokumentiert sich durch die Übereinstimmung der Zahlenwerte der vier Rubriken, d. h. alle vier Integrationswege führen bei diesen Konzentrationen zum selben Ergebnis.

Deshalb ist die Wahl des einfachsten Integrals, des Pufferintegrals

$$\int \frac{x dx}{(a-x)^2} = K K' \int dt, \quad (I)$$

gerechtfertigt.

3. Bei den Molaritäten 0·01 und 0·001 versagt das Pufferintegral I, es versagen aber auch die Vereinfachungen des strengen Integrals, nämlich die Integrale II und III.

4. Aber auch bei Anwendung des strengen Integrals

$$\int \frac{dx}{(a-x) \cdot \left[-\frac{x+K'}{2} + \sqrt{\left(\frac{x+K'}{2}\right)^2 + K'(a-x)} \right]} = K \cdot \int dt$$

ist bei den Molaritäten 0·01 und 0·001 Intergration durch Entwicklung in eine Binomialreihe, also Anwendung des Integrals IV wegen schlechter Konvergenz unstatthaft und geschlossene Integration erforderlich.

Die Tabellen 1—3 illustrieren an Hand einer numerischen Durchrechnung die von A. Skrabal¹¹ des öfteren hervor gehobene Arbeitsmethode der Kinetik, rechnerischen Schwierigkeiten durch eine zweckentsprechende Versuchsanordnung aus dem Wege zu gehen und auf möglichst einfache und durchsichtige Verhältnisse hinarbeiten, wie sie bei unseren Versuchen der Kopfmolarität 0·1 und aufwärts durch Anwendung des einfachen Pufferintegrals gegeben sind.

Andererseits erfordert unser Studium des kinetischen „Debye-Effektes“ bei den hohen Verdünnungen Versuchsanordnungen, bei denen, wie eben gezeigt, alle rechnerischen Vereinfachungen versagen und geschlossene Integration komplizierter Integrale nötig wird.

Tabelle 1.

$a = 0\cdot1$.

I	II	II'	III	IV	IV'
14·9	12·75	13·42	14·752	12·612	13·233
6·6	6·444	6·459	6·6118	6·395	6·409
3·8	3·838	3·8397	3·8678	3·8182	3·8194
2·49	2·484	2·485	2·4894	2·4740	2·4742
1·6	1·661	1·6611	1·6614	1·6559	1·6559
1·1	1·109	1·1091	1·1082	1·1062	1·1062
0·714	0·713	0·7137	0·71435	0·71363	0·71363
0·416	0·4164	0·41645	0·41587	0·41565	0·41565
0·185	0·18514	0·18515	0·18488	0·18484	0·18484

¹¹ A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. Chem. 42, 1921, S. 17, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 130, 1921, S. 17.

In Tabelle 1 ist für die Kopfmolarität $a = 0.1$ bei einem angenommenen Reaktionsverlauf von 10 zu 10 Prozent in Rubrik I die OH'-Konzentration y gemäß der Pufferbedingung gerechnet. Die so errechnete OH'-Konzentration bleibt bei sämtlichen Molaritäten gleich und ist daher in den folgenden Tabellen fortgelassen. Rubrik II und II' bzw. IV und IV' geben die Errechnung des y aus der für den Anfang der Reaktion gültigen Beziehung bzw. gemäß der strengen Relation mit Berücksichtigung von zwei und drei Gliedern der Reihenentwicklung. In Rubrik III ist y aus der für das Ende der Reaktion gültigen Gleichung berechnet. In allen Tabellen sind die Zahlen als $10^4 \cdot y$ angeführt. Bei Kopfmolaritäten größer als 0.1 ist die Übereinstimmung der Integrale I, II, III und IV noch besser als in der 1. Tabelle. Die uns interessierenden Unstimmigkeiten treten erst bei Molaritäten kleiner als 0.1 auf.

Tabelle 2.
 $a = 0.01.$

II	II'	III	IV	IV'
— 7.51	59.99	12.856	— 1.307	29.899
4.444	5.926	6.1541	4.4063	5.399
3.385	3.515	3.6846	3.2559	3.3557
2.3437	2.363	2.398	2.2598	2.2757
1.6111	1.6148	1.6132	1.5628	1.5660
1.0905	1.0913	1.0813	1.0623	1.0630
0.7071	0.7073	0.69778	0.69099	0.69112
0.41449	0.4145	0.40824	0.4062	0.40622
0.1848	0.1848	0.18185	0.18149	0.18149

Tabelle 3.
 $a = 0.001.$

II	II'	III	IV	IV'
— 210.0	6540.0	5.6255	— 6.24	43.820
— 15.55	132.6	3.637	+ 0.03	7.184
— 1.152	11.92	2.5004	1.1608	2.5962
+ 0.937	2.89	1.7646	1.2151	1.5573
1.1109	1.482	1.2502	1.0158	1.1037
0.9053	0.9815	0.8697	0.77105	0.79343
0.6415	0.6564	0.5770	0.53859	0.54371
0.39496	0.3972	0.3449	0.33259	0.33347
0.18137	0.18139	0.1562	0.15395	0.15402

Die numerische Durchrechnung lehrt, daß die aus der für den Anfang der Reaktion gültigen Beziehung II und aus der strengen Relation IV entwickelten Reihen für die OH'-Konzentration

tration bei Molaritäten 0.1 und höher gute, bei Molaritäten kleiner als 0.1 schlechte Konvergenz zeigen und um so schlechter, je geringer die Molarität wird. Des weiteren zeigt sich bei ein und derselben Kopfmolarität zunehmende Konvergenz im Zuge der Reaktion. Schließlich lehrt der Vergleich aller sechs Bestimmungsmöglichkeiten (I, II, II', III, IV, IV') für die OH-Konzentration, daß bei allen Molaritäten die Übereinstimmung am Anfang der Reaktion am schlechtesten, gegen Ende der Reaktion am besten ist, ein Hinweis darauf, daß bei den Molaritäten 0.01 und besonders 0.001 den aus dem Ende der Reaktion resultierenden Konstanten das größte Gewicht beizumessen ist, soweit nicht geschlossene Integration Platz greift. Daraus folgt, daß die Differenz zwischen den Konstantenwerten der geschlossenen Integration gemäß 8 und des Pufferintegrals 6' im Zuge der Reaktion abnehmen muß, wie dies auch in der nun folgenden tabellarischen Zusammenstellung unserer Experimentaldaten zum Ausdrucke kommt.

V. Die Verseifung des Methylazetats mit Alkalikarbonaten.

Im folgenden sind die nach steigenden Konzentrationen geordneten Experimentaldaten wiedergegeben. Die Konzentrationen sind in Molen pro Liter, die Zeit t in Minuten angegeben. Als Mischzeit M. Z. ist die Zeit vom Zertrümmern der Esterprouvette bis zur ersten Probeentnahme, als Nullzeit die erste Probeentnahme gewählt. Die Versuchstemperatur ist überall 25° C.

Kopfmolarität 0.001.

Da die Versuchsdaten bei dieser Molarität im theoretischen Teil einer numerischen Fruktifizierung zugeführt werden, sind sämtliche Konstante durch geschlossene Integration gemäß des strengen Integrals $k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$ berechnet, vergleichsweise die Werte des Pufferintegrals, nämlich k' , und die Abweichung $k - k' = \Delta$ beigelegt.

Bei den 0.001 mol. Verseifungen mit Rb_2CO_3 und Cs_2CO_3 ist den eben im vorigen angeführten Gründen in experimenteller Hinsicht dadurch Rechnung getragen, daß möglichst große Mischzeiten gewählt wurden, um die aus dem Ende der Reaktion resultierenden Konstanten rein herauszuarbeiten, denen nach vorigem das größte Gewicht zukommt. Mit steigender Molarität wird das Pufferintegral immer leistungsfähiger, so daß wir schon bei der Kopfmolarität 0.1 nicht den aus dem Ende der Reaktion ermittelten Konstanten, sondern aus anderen Gründen¹² den Konstanten im Gebiete des 50%igen Reaktionsablaufes das größte Gewicht beizulegen haben. Die klein ge-

¹² F. O. Rice, F. Fryling, W. Wesolowski, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 1924, S. 2405.

druckten Ziffern haben Korrekptionsbedeutung und resultieren bei der Angabe der cm^3 0·1 n. HCl aus dem Faktor der Titerflüssigkeit.

Tabelle 4.

B. Geister.

0·000975 $CH_3 \cdot COOCH_3$ + 0·000975 $Rb_2 CO_3$										
t	cm^3 0·1 n.HCl	HCl ¹³	$a-x$	$10^3 \cdot k_1$	$10^3 \cdot k_2$	$10^3 \cdot k_3$	$10^3 \cdot k_4$	$10^3 \cdot k$	$10^3 \cdot k'$	Δ
0	6·35 ₄	0·0012708	0·0002958	—	—	—	—	—	—	—
162	6·03 ₃	0·0012068	0·0002318	2·537	3·228	0·203	— 0·625	5·343	4·114	1·229
468	5·69 ₁	0·0011382	0·0001632	2·810	3·352	1·109	— 0·456	6·815	4·631	2·184
984	5·43 ₁	0·0010862	0·0001112	2·798	3·157	1·164	— 0·287	6·832	4·864	1·968

Reaktionsgemisch 5000 cm^3 ; Probe 500 cm^3 ; M. Z. 60 Minuten.

Tabelle 5.

A. Philippou.

0·0008873 $CH_3 \cdot COOCH_3$ + 0·0008873 $Cs_2 CO_3$										
t	cm^3 0·1 n.HCl	HCl	$a-x$	$10^3 \cdot k_1$	$10^3 \cdot k_2$	$10^3 \cdot k_3$	$10^3 \cdot k_4$	$10^3 \cdot k$	$10^3 \cdot k'$	Δ
0	3·43 ₇	0·0011456	0·0002583	—	—	—	—	—	—	—
243	3·21 ₅	0·0010716	0·0001843	2·676	3·321	0·164	— 0·545	5·616	4·286	1·330
759	2·94 ₃	0·0009830	0·0000957	4·673	5·311	0·0926	— 2·08	7·997	5·446	2·551

Reaktionsgemisch 3000 cm^3 ; Probe 300 cm^3 ; M. Z. 80 Minuten.

Tabelle 6.

B. Geister.

0·001032 ₆ $CH_3 \cdot COOCH_3$ + 0·001032 ₆ $Na_2 CO_3$										
t	cm^3 0·1 n.HCl	HCl	$a-x$	$10^3 \cdot k_1$	$10^3 \cdot k_2$	$10^3 \cdot k_3$	$10^3 \cdot k_4$	$10^3 \cdot k$	$10^3 \cdot k'$	Δ
0	8·66 ₉	0·0017338	0·0007012	—	—	—	—	—	—	—
58	8·01 ₈	0·0016036	0·0005710	1·586	2·890	1·618	— 1·774	4·320	2·241	2·079
138	7·36 ₃	0·0014726	0·0004400	2·279	3·609	0·952	— 1·556	5·284	3·477	1·807
290	6·71 ₄	0·0013428	0·0003102	2·662	3·623	0·4428	— 1·064	5·664	4·161	1·503
548	6·17 ₁	0·0012348	0·0002022	2·841	3·578	0·1847	— 0·6309	5·972	4·737	1·235
1064	5·77 ₃	0·0011558	0·0001232	3·102	3·659	0·0699	— 0·3088	6·522	5·375	1·147

Reaktionsgemisch 5000 cm^3 ; Probe 500 cm^3 ; M. Z. 40 Minuten.

Die Differenz Δ zeigt hier ganz im Sinne der im vorigen herausgearbeiteten Leistungsfähigkeit der geschlossenen Integration gegenüber der des Pufferintegrals einen schönen Abfall im Zuge der Reaktion.

Die Kochzeit nach dem Abstoppen der Reaktion mit heißer $BaCl_2$ -Lösung betrug in obigen drei Versuchen je 40 Minuten.

¹³ Das Symbol HCl gibt den Verbrauch an HCl in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches an.

Kopfmolarität 0·002, 0·005, 0·01.

Da das Versuchsmaterial dieser Molaritäten im theoretischen Teil keinerlei numerische Verwendung findet, genügt für den qualitativen Vergleich die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach dem Pufferintegral, obwohl gemäß Tabelle 2 und 3 bei obigen Molaritäten das strenge Integral Verwendung finden müßte.

Tabelle 7.

A. Philippou.

0·00206 CH ₃ .COOCH ₃ + 0·00206 Cs ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	8·10 ₃	0·002701	0·000641	—
70	7·95 ₀	0·002650	0·000590	2·78 ₃
370	7·47 ₃	0·002491	0·000431	3·16 ₀
770	7·10 ₄	0·002368	0·000308	3·67 ₀

Reaktionsgemisch 3000 cm³; Probe 300 cm³; M. Z. 60 Minuten; K. Z. 40 Minuten.

Tabelle 8.

E. Korschelt.

0·005028 CH ₃ .COOCH ₃ + 0·005028 Li ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	27·14 ₀	0·009047	0·004019	—
19	26·03 ₂	0·008677	0·003649	1·60 ₁
55	24·53 ₃	0·008179	0·003151	1·98 ₀
136	22·53 ₁	0·007511	0·002483	2·35 ₃
397	19·38 ₀	0·006460	0·001432	3·58 ₃

Reaktionsgemisch 3000 cm³; Probe 300 cm³; M. Z. 20 Minuten; K. Z. 40 Minuten.

Tabelle 9.

H. Quidde.

0·005019 CH ₃ .COOCH ₃ + 0·005019 Li ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	26·33 ₃	0·008779	0·003760	—
19	25·62 ₃	0·008541	0·003522	1·29 ₅
59	24·12 ₇	0·008042	0·003023	2·13 ₁
149	22·12 ₁	0·007375	0·002356	2·42 ₅
409	18·97 ₀	0·006323	0·001304	4·33 ₄

Reaktionsgemisch 3000 cm³; Probe 300 cm³; M. Z. 30 Minuten; K. Z. 40 Minuten.

In den folgenden Tabellen mit der Kopfmolarität 0·01 beträgt durchwegs das Reaktionsgemisch 2000 cm³, die Probe 200 cm³.

Um die Abweichungen der Konstantenwerte des strengen Integrals von denen des Pufferintegrals bei der Kopfmolarität 0·01 zu exemplifizieren, seien für einen Fall beide Integrale gerechnet.

Tabelle 10.

B. Geister.

0·01057 CH ₃ .COOCH ₃ + 0·01057 Rb ₂ CO ₃										
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ . <i>k</i> ₁	10 ³ . <i>k</i> ₂	10 ³ . <i>k</i> ₃	10 ³ . <i>k</i> ₄	10 ³ . <i>k</i>	10 ³ . <i>k</i> '	Δ
0	36·10	0·01805	0·00748	—	—	—	—	—	—	—
4	35·80	0·01790	0·00733	1·10	3·262	5·742	—6·566	3·538	2·163	1·375
10	35·38	0·01769	0·00712	1·195	3·25	3·533	—6·077	1·901	2·245	—0·344
19	34·80	0·01740	0·00683	1·251	3·261	3·722	—5·541	2·693	2·383	0·310
49	33·32	0·01666	0·00609	1·272	2·996	2·600	—4·184	2·684	2·446	0·238
145	30·54	0·01527	0·00470	1·367	2·638	1·282	—2·470	2·817	2·648	0·169
287	28·36	0·01418	0·00361	1·500	2·402	0·565	—1·421	3·046	2·923	0·123
1437	23·86	0·01193	0·00136	1·715	2·134	0·118	—0·5204	3·447	3·196	0·251

M. Z. 45 Minuten; K. Z. 30 Minuten.

Auch hier zeigt die Differenz Δ in Übereinstimmung mit unseren allgemein rechnerischen Überlegungen im vorigen merklichen Abfall im Zuge der Reaktion, nur ist sie viel kleiner als in der 6. Tabelle, d. h. mit steigender Konzentration wird in Übereinstimmung mit den Forderungen des Zahlenmaterials der 2. und 3. Tabelle das Pufferintegral leistungsfähiger.

Wenn wir die Teilintegrale *k*₁, *k*₂, *k*₃ und *k*₄ bei der Molarität 0·001 (6. Tabelle) und 0·01 (10. Tabelle) miteinander vergleichen, so zeigt *k*₁ ein langsames Ansteigen, *k*₂ ein langsames Fallen, *k*₃ ein starkes Fallen und *k*₄ ein rasches Ansteigen im Zuge der Reaktion. Mit zunehmender Konzentration nimmt besonders bei den Teilintegralen *k*₃ und *k*₄ die Intensität des Fallens bzw. Steigens zu, wie dies im späteren bei der Molarität 0·1 besonders schön zum Ausdruck kommt.

In den folgenden Tabellen betrug die Misch- und Kochzeit 15—20 Minuten.

Tabelle 11.

E. Korschelt.

0·01012 ₃ CH ₃ .COOCH ₃ + 0·01012 ₉ Li ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ . <i>k</i>
0	37·08 ₄	0·018542	0·008413	—
4	36·68 ₄	0·018342	0·008213	1·33 ₃
9	36·20 ₆	0·018100	0·007971	1·53 ₃
19	35·41 ₃	0·017707	0·007578	1·51 ₄
49	33·74 ₁	0·016871	0·006742	1·63 ₁
148	30·80 ₇	0·015404	0·005275	1·74 ₁
286	28·69 ₁	0·014346	0·004217	1·86 ₉
1455	23·78 ₂	0·011891	0·001762	2·11 ₆

Tabelle 12.

E. Korschelt.

0·009883 CH ₃ .COOCH ₃ + 0·009883 Na ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ . <i>k</i>
0	36·74 ₂	0·018371	0·008488	—
5	36·04 ₈	0·018024	0·008141	1·57 ₆
15	34·94 ₆	0·017473	0·007590	1·80 ₄
45	32·84 ₂	0·016421	0·006538	2·01 ₁
143	29·62 ₂	0·014811	0·004928	2·15 ₅
282	27·25 ₀	0·013625	0·003742	2·58 ₈
1451	22·53 ₂	0·011266	0·001383	3·00 ₃

Tabelle 13.

B. Geister.

0·01017 ₃ CH ₃ .COOCH ₃ + 0·01017 ₃ Na ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ . <i>k</i>
0	37·34 ₈	0·018674	0·008501	—
4	36·88 ₃	0·018441	0·008268	1·40 ₅
12	36·00 ₄	0·018002	0·007829	1·80 ₆
19	35·35 ₂	0·017676	0·007503	2·00 ₇
49	33·32 ₆	0·016663	0·006490	2·23 ₃
147	30·14 ₆	0·015073	0·004900	2·31 ₆
285	27·94 ₆	0·013973	0·003800	2·51 ₃
985	24·05 ₀	0·012025	0·001852	2·99 ₆

Tabelle 14.

H. Quidde.

0·01018 ₆ CH ₃ .COOCH ₃ + 0·01018 ₆ Na ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ . <i>k</i>
0	36·78 ₃	0·018392	0·008206	—
4	36·48 ₇	0·018244	0·008058	1·12 ₃
9	36·01 ₆	0·018008	0·007822	1·71 ₆
19	35·23 ₀	0·017615	0·007429	1·72 ₂
49	33·30 ₉	0·016655	0·006469	2·17 ₅
127	30·63 ₃	0·015317	0·005131	2·29 ₀
266	28·01 ₀	0·014005	0·003819	2·78 ₂
1455	22·97 ₁	0·011486	0·001300	3·44 ₂

Die letzten drei von verschiedenen Experimentatoren durchgemessenen Tabellen erweisen zur Genüge die Vorzüge unserer Analysenmethode. Als Vergleich diene die folgende von mir seinerzeit durchgemessene Tabelle, bei der der Reaktionsfortschritt nach der alten Analysenmethode, also ohne sofortiges Aufkochen des BaCO₃-Niederschlages nach dem Abstoppen mit BaCl₂-Lösung, ermittelt wurde.

Tabelle 15.

0·01099 ₃ CH ₃ ·COOCH ₃ + 0·01099 ₃ Na ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	41·16 ₂	0·020581	0·009588	—
4	40·11 ₄	0·020057	0·009064	2·52
9	38·97 ₀	0·019485	0·008492	3·30
19	37·43 ₄	0·018717	0·007724	3·39
49	34·34 ₀	0·017170	0·006177	4·43
148	29·78 ₄	0·014892	0·003899	5·86
286	27·06 ₈	0·013534	0·002541	7·82
1455	23·23 ₈	0·011619	0·000626	9·87

Die Tabelle zeigt ganz im Sinne der im früheren durchgeführten Rechnung, wie die im Zuge der Reaktion zunehmende Löslichkeit des BaCO₃-Niederschlages in kohlensäurehaltigem Wasser die Werte der Geschwindigkeitskonstanten verfälscht und dies um so mehr, bei je geringeren Ausgangsmolaritäten man verseift.

Tabelle 16.

E. Korschelt.

0·01018 ₈ CH ₃ ·COOCH ₃ + 0·01018 ₈ Rb ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	36·04 ₂	0·018021	0·007838	—
4	35·62 ₇	0·017814	0·007631	2·11 ₈
9	35·13 ₈	0·017569	0·007386	2·32 ₇
19	34·28 ₈	0·017144	0·006961	2·49 ₁
49	32·43 ₀	0·016215	0·006032	2·73 ₅
148	29·38 ₆	0·014693	0·004510	2·81 ₇
285	27·36 ₈	0·013683	0·003500	2·90 ₈
1435	23·06 ₆	0·011533	0·001350	3·20 ₀

Kopfmolarität 0·1.

Obwohl die Versuchsdaten bei dieser Molarität im theoretischen Teil quantitativ fruktifiziert werden, genügt für die Konstantenberechnung bereits das Pufferintegral, wie schon früher gezeigt wurde. Reaktionsgemisch durchwegs 500 cm³, Probe 50 cm³.

Bei dieser Molarität wurden zwei Versuchsserien von zwei verschiedenen Experimentatoren unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt, u. zw. das eine Mal gemeinsam mit B. Geister, das andere Mal gemeinsam mit H. Thalhoffer. Bei den Versuchen mit B. Geister wurden die Alkalikarbonate scharf getrocknet und möglichst kurze Mischzeiten

(1 bis 2 Minuten) eingehalten. Bei den Versuchen mit H. Th a l h o f e r wurden Li-, Na-Karbonat stets bei 110 bis 120°, Rb-Karbonat bei 300° getrocknet, die Mischzeit betrug durchwegs 10 Minuten. Bei den Versuchen mit B. G e i s t e r wurde beim Trocknen von Li-, Na- und K-Karbonat nie über die Temperatur von 160°, beim Rb-Karbonat nie über 350° hinausgegangen. Die Kopfmolarität bei den Cs-Messungen wurde in beiden Fällen nicht wie bei den übrigen Karbonaten durch Auswaage, sondern titrimetrisch ermittelt.

Es konnte des weiteren durch Wahl absichtlich langer Mischzeiten bzw. lufttrockene Einwaage der Karbonate in Nebenversuchen deutlich gezeigt werden, daß in diesen Fällen zu hohe Konstantenwerte resultieren, was die geringfügigen Unterschiede zwischen den Daten von B. G e i s t e r und H. Th a l h o f e r zur Genüge erklärt. Wichtig ist nur, daß man beim Studium der individuellen Abweichungen bei den einzelnen Karbonaten immer unter den gleichen Versuchsbedingungen arbeitet.

Versuche mit B. Geister.

Tabelle 17.

0·09977 CH ₃ ·COOCH ₃ + 0·09977 Li ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	86·83 ₀	0·17366	0·07389	—
5	86·41 ₀	0·17282	0·07305	0·831
28	84·66 ₃	0·16933	0·06956	0·850
70	82·24 ₀	0·16448	0·06471	0·864
145	79·08 ₀	0·15816	0·05839	0·853
465	71·84 ₅	0·14369	0·04392	0·869
1505	63·49 ₅	0·12699	0·02722	0·881

Tabelle 18.

0·1001 ₈ CH ₃ ·COOCH ₃ + 0·1001 ₈ Na ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	94·45 ₃	0·188906	0·088726	—
5	93·23 ₂	0·186464	0·086284	0·813
28	89·32 ₃	0·178646	0·078466	0·901
70	85·16 ₁	0·170328	0·070148	0·937
145	80·64 ₄	0·161288	0·061108	0·977
260	76·43 ₆	0·152872	0·052692	0·988
465	71·84 ₀	0·143680	0·043500	1·025

Tabelle 19.

0·09954 ₈ CH ₃ ·COOCH ₃ + 0·09954 ₈ K ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	93·91 ₉	0·187838	0·088290	—
5	92·39 ₄	0·184788	0·085240	1·10 ₈
28	87·83 ₀	0·175660	0·076112	1·16 ₀
70	83·34 ₇	0·166694	0·067146	1·17 ₃
145	78·72 ₄	0·157448	0·057900	1·18 ₀
260	74·44 ₈	0·148896	0·049348	1·20 ₁
465	69·94 ₇	0·139894	0·040346	1·21 ₃

Tabelle 20.

0·09645 CH ₃ ·COOCH ₃ + 0·09645 Cs ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	39·48 ₀	0·15792	0·06147	—
5	39·16 ₂	0·15665	0·06020	2·42 ₈
28	37·95 ₀	0·15180	0·05535	2·45 ₂
70	36·23 ₅	0·14494	0·04849	2·72 ₁
145	34·28 ₇	0·13715	0·04070	2·74 ₁
260	32·41 ₅	0·12966	0·03321	2·87 ₉
465	30·49 ₂	0·12197	0·02552	2·98 ₄
1505	27·24 ₇	0·10899	0·01254	3·07 ₈

Reaktionsgemisch 250 cm³; Probe 25 cm³.

Versuche mit H. Thalhofer.

Tabelle 21.

0·1020 CH ₃ ·COOCH ₃ + 0·1020 Li ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	96·24	0·19248	0·09048	—
5	94·50	0·18900	0·08700	1·17 ₆
28	89·96	0·17992	0·07792	1·21 ₃
70	85·16	0·17032	0·06832	1·24 ₈
145	80·21	0·16042	0·05842	1·28 ₆
260	75·66	0·15132	0·04932	1·32 ₉
465	70·89	0·14178	0·03978	1·37 ₀
1505	61·95	0·12390	0·02190	1·43 ₈

In der 22. und 23. Tabelle ist das strenge und das Pufferintegral ausgerechnet. Bei der Kopfmolarität 0·1 wird die Differenz Δ zwischen strengem und Pufferintegral noch kleiner, als

sie bei der Molarität 0.01 war, d. h. in Übereinstimmung mit unseren allgemeinen Überlegungen im früheren erreicht das Pufferintegral bei der Molarität 0.1 und aufwärts seine volle Leistungsfähigkeit. Wie schon früher betont, steigt das Teil-

Tabelle 22.

0.1023 ₅ CH ₃ .COOCH ₃ + 0.1023 ₅ Na ₂ CO ₃										
<i>t</i>	$\frac{cm^3 0.1}{n. HCl}$	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ . <i>k</i> ₁	10 ³ . <i>k</i> ₂	10 ³ . <i>k</i> ₃	10 ³ . <i>k</i> ₄	10 ³ . <i>k</i>	10 ³ . <i>k</i> '	Δ
0	97.49 ₅	0.19499	0.09264	—	—	—	—	—	—	—
5	95.42 ₆	0.19085	0.08850	0.630	4.436	29.17	—32.89	1.346	1.184	+0.162
28	90.27 ₅	0.18055	0.07820	0.637	3.127	11.01	—13.52	1.254	1.244	+0.010
70	85.34 ₀	0.17068	0.06833	0.644	2.210	3.93	— 5.486	1.298	1.301	—0.003
145	80.20 ₀	0.16040	0.05805	0.687	1.757	1.693	— 2.791	1.346	1.363	—0.017
260	75.53 ₄	0.15107	0.04872	0.708	1.464	0.840	— 1.573	1.439	1.414	+0.025
465	70.68 ₃	0.14137	0.03902	0.734	1.272	0.431	— 0.939	1.498	1.464	+0.034
1505	61.72 ₆	0.12345	0.02110	0.777	1.072	0.121	— 0.413	1.557	1.550	+0.007

Tabelle 23.

0.1021 ₃ CH ₃ .COOCH ₃ + 0.1021 ₃ Rb ₂ CO ₃										
<i>t</i>	$\frac{cm^3 0.1}{n. HCl}$	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ . <i>k</i> ₁	10 ³ . <i>k</i> ₂	10 ³ . <i>k</i> ₃	10 ³ . <i>k</i> ₄	10 ³ . <i>k</i>	10 ³ . <i>k</i> '	Δ
0	88.06	0.17612	0.07399	—	—	—	—	—	—	—
5	87.14	0.17428	0.07215	1.013	3.46	6.127	—8.563	2.037	2.007	0.030
28	83.77	0.16754	0.06541	1.044	3.13	4.294	—6.364	2.104	2.077	0.027
70	79.76	0.15952	0.05739	1.018	2.583	2.323	—3.721	2.203	2.098	0.105
145	75.09	0.15018	0.04805	1.184	2.13	1.334	—2.342	2.306	2.242	0.064
260	70.43	0.14086	0.03873	1.290	2.02	1.106	—1.760	2.656	2.572	0.084
465	65.90	0.13180	0.02967	1.317	1.969	0.329	—0.906	2.709	2.628	0.081
1505	58.31	0.11662	0.01449	1.471	1.736	0.0909	—0.436	2.863	2.778	0.085

Tabelle 24.

A. Philippou.

0.09645 CH ₃ .COOCH ₃ + 0.09645 Cs ₂ CO ₃				
<i>t</i>	$cm^3 0.1 n. HCl$	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ . <i>k</i>
0				
5	77.34 ₄	0.15469	0.05824	—
	76.80 ₅	0.15361	0.05716	2.51 ₅
28	74.52 ₈	0.14905	0.05260	2.74 ₈
70	71.31 ₀	0.14262	0.04617	2.97 ₅
145	67.37 ₅	0.13475	0.03830	3.23 ₁
260	63.57 ₃	0.12715	0.03070	3.49 ₇
465	59.67 ₄	0.11935	0.02290	3.79 ₀
1505	53.38 ₄	0.10677	0.01032	4.17 ₇

integral k_1 langsam an, k_2 fällt langsam und die fallende bzw. steigende Tendenz von k_3 bzw. k_4 wird jetzt besonders stark, d. h. im strengen Integral treten jetzt besonders am Anfang der Reaktion langsam schädliche Differenzen auf, was die alleinige Anwendung des Pufferintegrals bei den höheren Molaritäten als gerechtfertigt erscheinen läßt.

Am Schlusse möge noch gezeigt sein, wie selbst noch bei der Molarität 0·1 bei Anwendung der alten BaCl₂-Methode die Löslichkeit des BaCO₃ in kohlenensäurehaltigem Wasser die Konstantenwerte beeinflusst, wenn auch im Einklang mit unserer früheren Rechnung nicht mehr so stark wie bei der Molarität 0·01. Man vergleiche hiezu die 22. mit der 25. Tabelle.

Tabelle 25.

A. Musil.

0·1042 ₃ CH ₃ ·COOCH ₃ + 0·1042 ₃ Na ₂ CO ₃				
<i>t</i>	cm ³ 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	97·15 ₀	0·19430	0·09007	—
5	94·61 ₅	0·18923	0·08500	2·21 ₃
28	88·86 ₃	0·17773	0·07350	2·01 ₃
70	82·91 ₅	0·16583	0·06160	2·31 ₃
145	77·20 ₀	0·15440	0·05017	2·40 ₃
260	72·39 ₃	0·14479	0·04056	2·43 ₂
465	67·77 ₄	0·13555	0·03132	2·43 ₃
1505	59·44 ₃	0·11889	0·01466	2·90 ₃

Kopfmolarität 0·5.

Bei dieser Molarität wurde die Rubrik HCl in den Tabellen aus dem Verbrauch an $n/2$ HCl ermittelt, das Reaktionsgemisch betrug durchwegs 250 cm³, die Probe 25 cm³, die Mischzeit 20 bis 25 Minuten.

Tabelle 26.

B. Geister.

0·4781 ₂₇ CH ₃ ·COOCH ₃ + 0·4781 ₂₇ Na ₂ CO ₃			
<i>t</i>	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	0·86120	0·38307	—
5	0·85554	0·37741	0·766
28	0·83411	0·35598	0·772
70	0·80593	0·32780	0·786
145	0·77208	0·29395	0·787
260	0·73638	0·25825	0·825
465	0·69565	0·21752	0·854

Tabelle 27.

B. Geister.

0·4814, CH ₃ .COOCH ₃ + 0·4814, K ₂ CO ₃			
<i>t</i>	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	0·87348	0·39201	—
5	0·86609	0·38462	0·912
28	0·83961	0·35814	0·929
70	0·80708	0·32561	0·930
145	0·76937	0·28790	0·940
285	0·72492	0·24345	0·949
465	0·69087	0·20940	0·950

Tabelle 28.

H. Thalhofer.

0·4985 CH ₃ .COOCH ₃ + 0·4985 Rb ₂ CO ₃			
<i>t</i>	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	0·93992	0·44142	—
6	0·92664	0·42814	0·748 ₀
28	0·89421	0·39571	0·756 ₁
70	0·85733	0·35883	0·753 ₇
146	0·81740	0·31890	0·736 ₃
266	0·77629	0·27779	0·777 ₄
475	0·73397	0·23547	0·752 ₃
1543	0·64452	0·14602	0·766 ₃

Kopfmolarität 1·0 und aufwärts.

Bei dieser Molarität ermittelt sich die Tabellenrubrik HCl aus dem Verbrauch an *n*/1 HCl; das Reaktionsgemisch betrug wieder 250 cm³, die Probe 25 cm³; die Mischzeit war ca. 60 Minuten, da sich der Ester in der konzentrierten Lösung nur langsam löst.

Tabelle 29.

B. Geister.

1·0165, CH ₃ .COOCH ₃ + 1·0165, Na ₂ CO ₃			
<i>t</i>	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ · <i>k</i>
0	1·81096	0·79443	—
5	1·80388	0·78735	0·494 ₀
28	1·77601	0·75948	0·493 ₉
70	1·72912	6·71259	0·580 ₄
145	1·66763	0·65110	0·592 ₈
260	1·60571	0·58918	0·557 ₈
465	1·53847	0·52194	0·493 ₁

0.9426 CH ₃ .COOCH ₃ + 0.9426 K ₂ CO ₃			
<i>t</i>	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 ³ . <i>k</i>
0	1.59840	0.65580	—
5	1.59358	0.65098	0.640
28	1.57406	0.63146	0.626
70	1.54188	0.59928	0.664
145	1.49210	0.54950	0.744
260	1.43894	0.49634	0.713
465	1.37604	0.43344	0.684
1505	1.23790	0.29530	0.609

Das bisher gebrachte Tabellenmaterial ist nur ein kleiner Teil des gesamten Versuchsmaterials, das in gedrängter Form in einer späteren Arbeit nachgetragen werden soll.

Hier genügt es vorläufig, an der Hand der im Detail gebrachten Versuchsergebnisse das Wesentliche unserer reaktionskinetischen Anomalie-Studien herausgearbeitet zu haben.

VI. Graphische Darstellung unserer Experimentaldaten.

Im folgenden sind die nach steigenden Molaritäten geordneten Versuchsdaten graphisch dargestellt, u. zw. die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der mittleren Konzentration.

Für die graphische Darstellung müßte man, streng genommen, aus den für einen Zeit - A b s c h n i t t gerechneten Geschwindigkeitskonstanten der Tabellen die für einen Zeit-P u n k t gültigen Geschwindigkeitskonstanten berechnen, u. zw. durch Einführung der „effektiven“ Konzentration¹⁴. Wir gehen hiebei von der Differentialgleichung (6) im vorigen

$$\frac{dx}{dt} = k_e \cdot \frac{(a-x)^2}{x} \quad (6)$$

aus. Dann folgt für die effektive Konzentration x_e die Beziehung

¹⁴ A. Fuhrmann, Z. physikal. Chem. 4, 1889, S. 520; R. E. De Lury, J. physie. Chem. 10, 1906, S. 423; A. Skrabal, Monatsh. Chem. 38, 1917, S. 159, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 126, 1917, S. 159.

$$\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = k_e \cdot \frac{(a - x_e)^2}{x_e} \quad (6')$$

oder durch Auflösung dieser Gleichung nach x_e

$$x_e = a + \frac{x_2 - x_1}{2 k_e (t_2 - t_1)} - \sqrt{\left[a + \frac{x_2 - x_1}{2 k_e (t_2 - t_1)} \right]^2 - a^2}. \quad (6'')$$

Wie man unmittelbar ersieht, geschieht die Berechnung der effektiven Konzentration x_e durch Auflösen des Differentialquotienten des Geschwindigkeitsausdruckes in einen Differenzenquotienten unter gleichzeitiger Substitution der laufenden Konzentration x durch die effektive Konzentration x_e , wobei dann letztere aus den laufenden Konzentrationen gemäß 6'' folgt.

Die numerische Durchrechnung unserer Versuchsdaten lehrte, daß z. B. für die Kopfmolarität 0.1 bei den Li-, Na- und K-Messungen effektive und mittlere Konzentration

$$x_m = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

zusammenfallen. Bei den Rb- und Cs-Messungen ist dies nur mehr näherungsweise der Fall.

Da es sich aber bei unserer graphischen Darstellung bloß um qualitative Zusammenhänge handelt, ist in unseren Figuren der Einfachheit halber durchwegs die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der mittleren Konzentration aufgetragen, u. zw. die mittlere Konzentration x_m auf der Abszisse in positiven Zehnerpotenzen, die Konstante durchwegs als $10^4 \cdot k$ auf der Ordinate.

Gehen wir nun zur Interpretation unserer Schaubilder über:

I. Vergleichen wir die Geschwindigkeitskoeffizienten bei konstanter Ester- und „totaler ionaler“ Konzentration für die verschiedenen Alkalikarbonate, so lehrt

1. Fig. 2, der das Versuchsmaterial bei der niedrigsten Kopfmolarität 0.001 (4., 5., 6. Tabelle) zugrunde liegt, folgendes:

In der Grenze für sehr hohe Verdünnung streben die „Konstanten“ der Verseifung des Methylazetates mit sämtlichen Alkalikarbonaten als Verseifungsgagens demselben Grenzwert zu.

2. Fig. 3 gibt die graphische Übersicht unseres Versuchsmaterials bei der Kopfmolarität 0.01 (10., 11., 12., 13., 16. Tabelle).

Gemäß dieser Figur zeigen die Geschwindigkeitskonstanten für konstante „totale Ionenkonzentration“ einen Anstieg in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs.

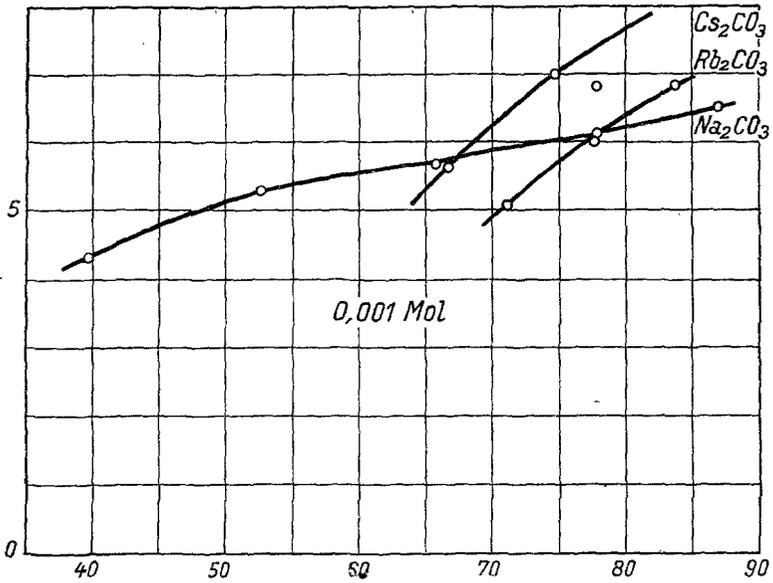


Fig. 2.

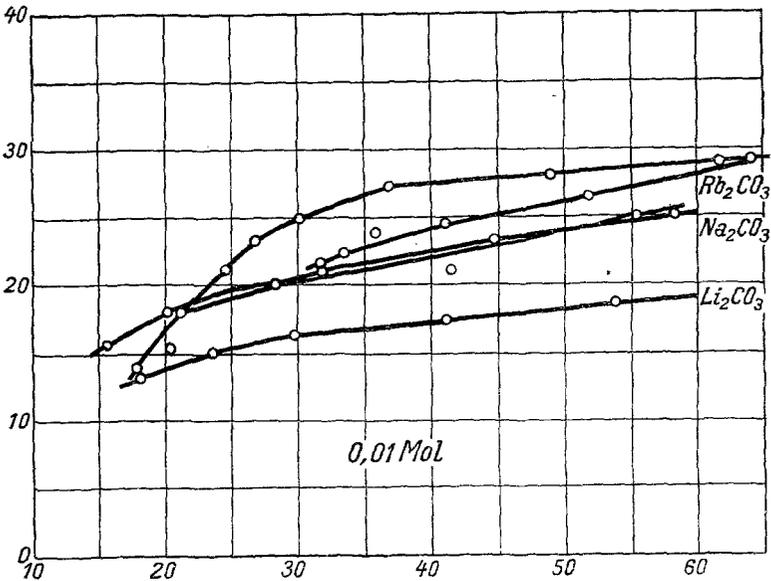


Fig. 3.

3. Fig. 4 und Fig. 5 spiegeln das Versuchsmaterial bei der Kopfmolarität 0.1 wider, u. zw. Fig. 4 das Zahlenmaterial der

17., 18., 19., 23., 20. Tabelle und Fig. 5 das der 21., 22., 23., 24. Tabelle.

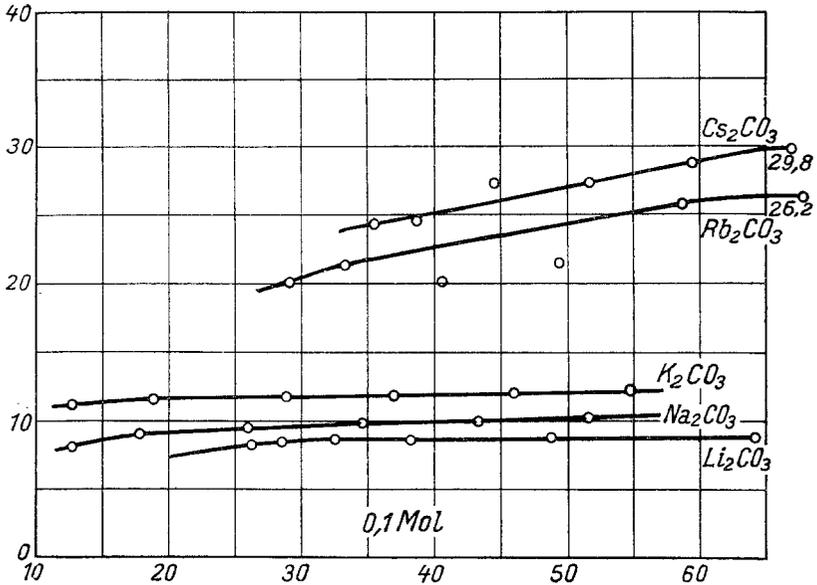


Fig. 4.

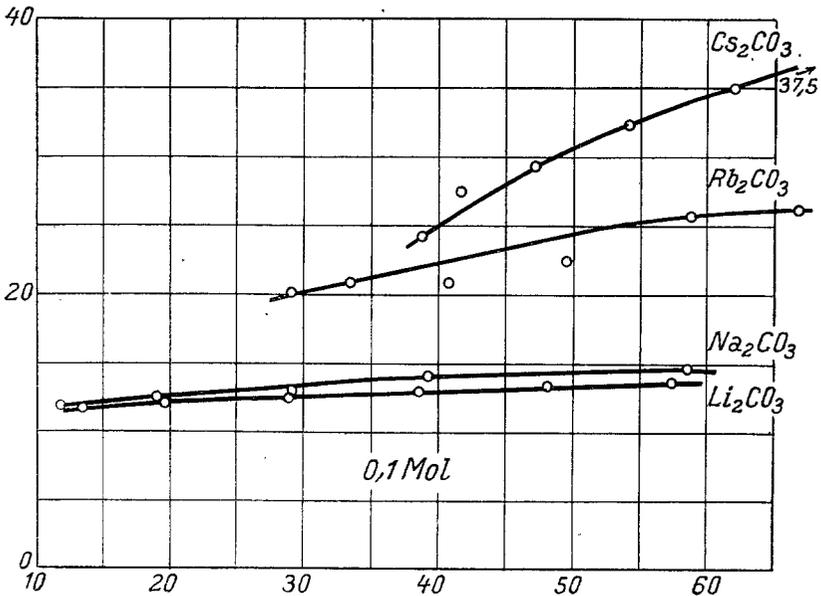


Fig. 5.

In diesen beiden Schaubildern tritt die bei der Kopfmolarität 0.01 andeutungsweise in Erscheinung tretende Gesetzmäßigkeit typisch zutage, indem die Geschwindigkeitskon-

stanten, bei konstanter Ester- und Total-Ionenkonzentration miteinander verglichen, einen Anstieg in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs zeigen.

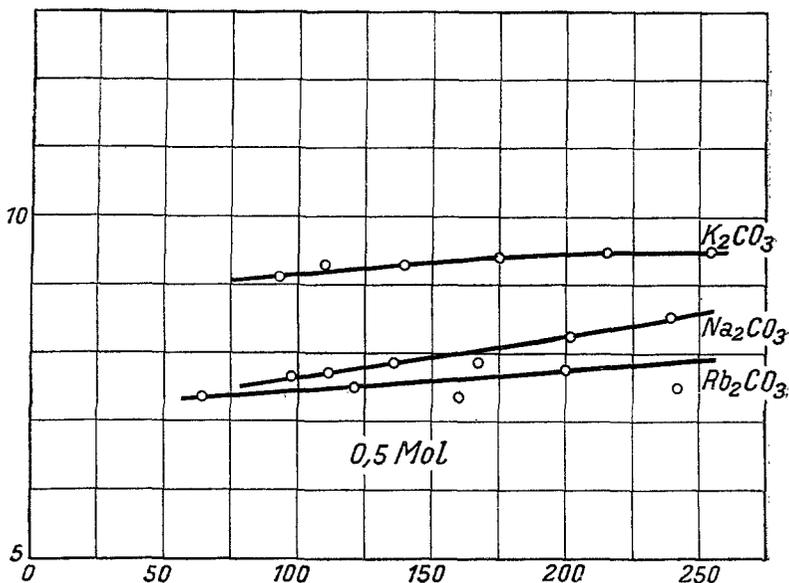


Fig. 6.

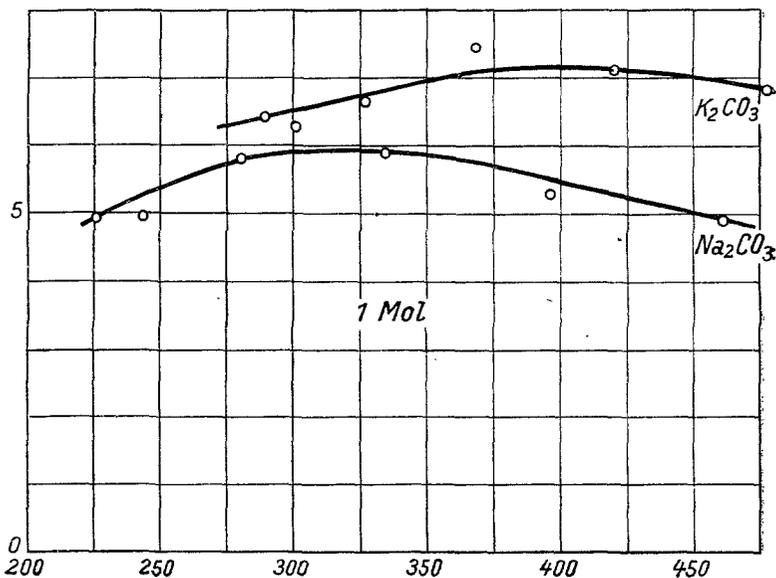


Fig. 7.

4. Fig. 6 gibt das Versuchsmaterial bei der Kopfmolarität 0.5 (26., 27., 28. Tabelle) und Fig. 7 das bei der Kopfmolarität 1.0 (29., 30. Tabelle) wieder.

In diesen beiden Figuren ist $10^4 \cdot k$ fünffach überhöht. Beide Figuren lehren, daß sich bei hohen Konzentrationen (von der Kopfmolarität 0.5 angefangen) die unter Punkt 2 und 3 angeführte Reihenfolge der „Konstanten“ langsam umkehrt.

II. Gehen wir andererseits zu einem Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten bei ein und demselben Ester und Alkalikarbonat, aber variabler Total-Ionenkonzentration über, so zeigt

1. Fig. 2 und 3 bei den Kopfmolaritäten 0.001 und 0.01 einen Anstieg der Konstanten im Zuge der Reaktion, welcher Anstieg in Fig. 4 und 5 bei den Li-, Na- und K-Messungen bereits merkbarer Konstanz Platz macht, während bei den Rb- und Cs-Messungen noch ein merkbarer Anstieg der Konstanten im Zuge der Reaktion stattfindet.

2. Die bei Fig. 4 und 5 bereits angedeutete Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten wird bei der Kopfmolarität 0.5 (Fig. 6) deutlich merkbar.

3. Bei ein-molaren Messungen (Fig. 7) weicht die bei der Kopfmolarität 0.5 deutlich in Erscheinung tretende Konstanz sichtlich einem langsamen Abfall der Konstanten im Zuge der Reaktion, und dies um so mehr, je höher die Konzentration wird.

Die Zusammenfassung unserer Versuche erweist also unsere experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten als „pseudokonstant“, u. zw. ist, wie unter Punkt I ausgeführt, diese Pseudokonstanz einerseits eine Funktion der individuellen Ioneneigenschaften der als Verseifungsmittel angewandten Alkalikarbonate, andererseits, wie unter Punkt II hervorgehoben, eine Funktion der Konzentration oder mit anderen Worten des Mediums.

Es entsteht nunmehr die Frage nach dem Zusammenhang zwischen unseren experimentell gefundenen Pseudokonstanten mit der wahren, d. h. der von den individuellen Ionen- und Mediumseigenschaften befreiten Geschwindigkeitskonstanten.

Die Antwort auf diese Frage soll in einer späteren Arbeit auf Grund der reaktionskinetischen Theorie von J. N. Brönsted¹⁵ gegeben werden, u. zw. mit Benützung der von A. Skrabal¹⁶ neu abgeleiteten und interpretierten „Aktivitäts-Geschwindigkeitsgleichung“.

In diese Gleichung werden die nach der Debyeschen Theorie¹⁷ errechneten Aktivitätskoeffizienten eingeführt, und dadurch wird, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll,

¹⁵ J. N. Brönsted, Z. physikal. Chem. 102, 1922, S. 169; 115, 1925, S. 337.

¹⁶ A. Skrabal, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1929, S. 1045, und Z. physikal. Chem. 3, 1929, S. 247.

¹⁷ J. P. Debye und E. Hückel, Physikal. Ztschr. 24, 1923, S. 185 und 305; D. Debye, ebenda 25, 1924, S. 97; E. Hückel, ebenda 26, 1925, S. 93; E. Hückel, Ergebnisse der exakten Naturwiss., 3. Bd., 1924, S. 199.

die Möglichkeit geschaffen, die von uns experimentell aufgezeigten reaktionskinetischen Anomalien für alle Konzentrationen qualitativ zu deuten.

Inbesondere möchte ich mir die quantitative Fruktifizierung, nämlich die Berechnung der wahren Geschwindigkeitskonstanten und die Berechnung von Ionenradien aus Geschwindigkeitskonstanten für eine spätere Arbeit vorbehalten.

Zusammenfassung.

Die Versuche, die von A. Skrabal seit Jahren über die alkalische Esterverseifung gemacht wurden, haben folgende reaktionskinetische Anomalien ergeben:

a) Die Geschwindigkeitskonstanten, die „Konstanten“ der alkalischen Esterverseifung sind nicht immer konstant, sondern zeigen zuweilen einen Gang, der bald mehr, bald weniger ausgeprägt ist.

b) Die in konzentrierter Lösung mit Soda oder andern Puffern erhaltenen und auf $(OH)^- = 1$ bezogenen Konstanten sind in der Regel kleiner als die Konstanten, die man bei der Verseifung des Esters mit Natron in verdünnter Lösung erhält.

Durch diese experimentellen Befunde angeregt, untersuchte ich die unter a) und b) angeführten reaktionskinetischen Anomalien in dem einfachsten Falle, nämlich bei der Verseifung von Methylacetat mit sämtlichen Alkalikarbonaten in der Grenze für große Verdünnungen bis zu hohen Konzentrationen auf Grund einer präzisen Meß- und Rechenmethode.

1. Was die Meßmethode anlangt, erwies sich die für den Fall der Sodaverseifung gebräuchliche Feststellung des Reaktionsfortschrittes durch Titration einzelner Proben des Reaktionsgemisches mit 0.1 n. HCl als unzulänglich. Die in der Natur dieser Analysenmethode begründeten Fehlerquellen wurden aufgezeigt und beseitigt, u. zw. durch momentane Fixierung des Reaktionsgemisches mit $BaCl_2$ -Lösung und durch sofortiges Aufkochen des $BaCO_3$ -Niederschlages bis zur vollständigen Vertreibung der im Wasser gelösten Kohlensäure. Der so erhaltene laufende $BaCO_3$ -Titer spiegelt den Reaktionsfortschritt wider. Die auch bei dieser Analysenmethode möglichen Fehlerquellen wurden des weiteren rechnerisch und experimentell überprüft.

2. Was die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten betrifft, werden die verschiedenen Integrationsmöglichkeiten bei Anwendung der Alkalikarbonate als Verseifungsmittel diskutiert; insbesondere wird als wichtigstes Ergebnis die geschlossene Integration des strengen Integrals gebracht.

Schließlich wird der Anwendungsbereich des strengen und des Puffer-Integrals für die einzelnen Konzentrationen einer numerischen Überprüfung unterzogen.

Was die Zusammenfassung der auf Grund dieser präzisen Analysen- und Rechenmethode ermittelten Versuchsdaten anlangt, ergibt sich statt der nach der klassischen Theorie geforderten Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten folgendes Bild:

I. Der Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten bei konstanter Ester- und „totaler ionaler“ Konzentration lehrt für die verschiedenen Alkalikarbonate:

a) In der Grenze für sehr hohe Verdünnung (Kopfmolarität 0.001 und abwärts) streben die „Konstanten“ der Verseifung des Methylazetats mit sämtlichen Alkalikarbonaten als Verseifungsgagens demselben Grenzwert zu.

b) Für niedere und mittlere Konzentrationen (Kopfmolarität 0.01—0.1) zeigen die „Konstanten“ in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs einen Anstieg.

c) Für hohe Konzentrationen (von der Kopfmolarität 0.5 angefangen nach aufwärts) kehrt sich obige Reihenfolge der „Konstanten“ langsam um.

II. Der Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten bei ein und demselben Ester und Alkalikarbonat, aber variabler Total-Ionenkonzentration zeigt im Zuge der Reaktion, d. h. mit fallender „Total-Ionenkonzentration“:

α) Bei den geringen Konzentrationen (Kopfmolarität 0.001—0.1) einen Anstieg der Konstanten.

β) In den mittleren Konzentrationsgebieten (Kopfmolarität 0.5) merkbare Konstanz.

γ) Bei hohen Konzentrationen (Kopfmolarität 1.0 und aufwärts) einen Abfall der „Konstanten“.

Diese Zusammenfassung unserer Versuchsdaten erweist unsere experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten als „pseudokonstant“, u. zw. ist, wie unter Punkt I ausgeführt, diese Pseudokonstanz einerseits eine Funktion der individuellen Ioneneigenschaften der als Verseifungsgagens angewandten Alkalikarbonate, anderseits, wie unter Punkt II hervorgehoben, eine Funktion der Konzentration oder mit anderen Worten des Mediums.

Es entsteht nunmehr die Frage nach dem Zusammenhang zwischen unseren experimentell gefundenen Pseudokonstanten mit der wahren, d. h. der von den individuellen Ionen- und Mediumseigenschaften befreiten Geschwindigkeitskonstanten.

Die Antwort auf diese Frage soll in einer späteren Arbeit auf Grund der reaktionskinetischen Theorien von J. N. Brönsted und A. Skrabal gegeben werden.

Im Anschluß daran soll auch die numerische Fruktifizierung, nämlich die Berechnung von Ionenradien aus Geschwindigkeitskonstanten, unter Heranziehung der Debye'schen Theorie durchgeführt werden.

Ich möchte nicht schließen, ohne meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Skrabal für das gerade dieser Arbeit stets entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.
