vorgänge wenigstens qualitativ beurteilen dürfen, gewinnt durch den Nachweis dieser Parallelität entschieden an Berechtigung.

Zusammenfassung.

Es wurden die anodischen und kathodischen Stromspannungskurven an Platin-, Gold- und Chroelektroden in alkalischen Lösungen von Ferro- und Ferricyankalium untersucht. Dabei ergab sich, daß sowohl anodisch, wie kathodisch Platin am schwächsten, Gold etwas stärker und Chrom bei weitem am stärksten polarisierbar ist. Bei Gold sowohl, wie bei Platin konnten zwei chemisch verschiedene Oberflächenzustände: ein schwach polarisierbarer, offenbar durch Oxydation bedingter und ein stark polarisierbarer,

durch reduzierende Vorbehandlung erzeugter unterschieden werden.

Es wurde qualitativ die katalytische Beschleunigung der Reaktion zwischen Ferricyankalium und Jodkalium durch die drei Metalle geprüft. Die Fähigkeit, katalytisch zu beschleunigen, geht bei diesen Metallen parallel mit ihrer Polarisierbarkeit in den Ferro-Ferricyankaliumgemischen.

Herrn Professor Haber spreche ich für seine stete freundliche Unterstützung meinen besten Dank aus.

Karlsruhe, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, März 1909.

(Eingegangen: 25. März.)

DEN HERREN R. WEGSCHEIDER UND A. KAILAN ZUR ANTWORT.

Von *Heinrich Goldschmidt*.

ie Entgegnungen, die meine in der Z. f. Elektroch. (15, 4) erschienene Arbeit: „Ueber Esterbildung“ von Seite der Herren R. Wegscheider¹⁾ und A. Kailan²⁾ hervorgerufen hat, veranlassen mich zu folgenden Bemerkungen:

Ich habe Herrn Wegscheider niemals das Recht bestritten, Versuche über die Esterbildung mit Chlorwasserstoff als Katalysator auszuführen. Herr Wegscheider hat mir im Jahre 1905 mitgeteilt, daß er derartige Arbeiten vornehmen lasse, und wir haben darüber mehrfach korrespondiert. Ich habe auch in der im Jahre 1907 erschienenen Arbeit von mir und O. Udby³⁾ das, was in diesen von Herrn A. Kailan ausgeführten Untersuchungen gut und neu war, hervorgehoben. Es wäre also höchst inkonsequent von mir gewesen, wenn ich nun plötzlich gegenteiliger Meinung geworden wäre. Ich habe dies Herrn Wegscheider mündlich und schriftlich auseinander zu setzen versucht, doch leider ohne Erfolg. Hoffentlich wirkt das gedruckte Wort überzeugender auf ihn. Wenn aber Herr Wegscheider schreibt, daß die Messungen Kailans zu einer Revision der Theorie der Esterbildung nötigten und daß er mir von Kailans Befunden im Juni (nicht Mai, wie Herr Wegscheider schreibt) Mitteilung gemacht habe, so ist beides nicht richtig. Herr Wegscheider erzählte mir damals (auf der Versammlung der Bunsen-Gesellschaft in Karlsruhe), daß Versuche über Veresterung der Benzoesäure im Gang seien, daß es aber nicht möglich wäre, Konstanten nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung zu bekommen.

Ich gab ihm den Rat, die Konzentration der Benzoesäure klein zu wählen, um den Einfluß des entstehenden Wassers möglichst klein zu machen, und ließ sofort nach meiner Rückkehr nach Christiania meinen damaligen Assistenten Sunde einige Veresterungsversuche mit Phenyl-essigsäure anstellen, deren Resultate ich Herrn Wegscheider umgehend zuschickte. In Anknüpfung an diese Versuche veranlaßte ich Herrn Sunde zu einigen weiteren, die namentlich den Einfluß der Stärke der als Katalysator wirkenden Säure auf die Veresterungsgeschwindigkeit feststellen sollten. Diese Versuche, die Ende Oktober 1905 abgeschlossen wurden, da Herr Sunde ins Ausland reiste, sind zum größeren Teil in der Arbeit von mir und Sunde¹⁾ mitgeteilt. Hingegen habe ich, um das Arbeitsgebiet Wegscheiders nicht zu berühren, unsere Versuche über Benzoesäure und *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure nicht veröffentlicht. Es entspricht auch nicht vollkommen dem wirklichen Sachverhalt, daß Kailans Versuche die Ursache der „Revision“ meiner älteren Theorie der Esterbildung gewesen seien. Was Herr Wegscheider eine Revision der Theorie nennt, war nur eine Anwendung der seit dem Jahre 1895, dem Zeitpunkt, da ich zuerst über Esterbildung arbeitete, wesentlich weiter entwickelten Anschauungen über die Katalyse. Ich habe die Theorie bereits im Herbst 1905 entwickelt, als ich von Kailans Versuchen nur wußte, daß sie die Veresterung der Benzoesäure behandelten. Erst nach dem Erscheinen von meiner und Sundes Arbeit im Februar 1906 machte mir Herr Wegscheider nähere Mitteilungen darüber. Winklers Veröffentlichung über die Darstellung von wirklich absolutem

1) Z. f. Elektroch. 15, 111.

2) Ebenda 15, 106.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 728.

1) Berl. Ber. 39, 711 (1906).

Alkohol mittels Calcium machte die Prüfung dieser Theorie, die im wesentlichen auf die Wirkung des entstehenden Wassers basiert war, möglich, und ich hatte keine Veranlassung, die betreffenden Versuche nicht auszuführen und meine älteren Arbeiten zu korrigieren.

Was mich zwang, gegen Herrn Kailan aufzutreten, war seine Arbeit: „Ueber das Verhalten der Trichloressigsäure bei der Esterbildung“¹⁾. Nachdem ich die Arbeiten über Esterbildung wieder aufgenommen hatte, war es selbstverständlich, daß ich die von mir im Jahre 1896 entdeckten Eigentümlichkeiten der Selbstveresterung²⁾, über die ich auch in späterer Zeit gearbeitet hatte, ohne jedoch meine Versuche zu publizieren, unter Anwendung von völlig wasserfreiem Alkohol neu in Angriff nahm (seit Anfang 1906). Wenn ich auch gegen Herrn Kailans Arbeiten über die Katalyse mit Chlorwasserstoff nichts einwenden konnte, so muß ich in dieser Arbeit über Selbstveresterung einen unbefugten Eingriff in mein Arbeitsgebiet sehen. Er durfte m. E. auch nicht ohne weiteres die Veresterung der Trichloressigsäure mit Salzsäure in Angriff nehmen, über die ich schon Versuche (Zeitschr. f. physik. Chemie 60) publiziert hatte. Er durfte ferner nicht die Esterifizierung unter dem Einfluß schwacher Katalysatoren untersuchen, da ich in der Arbeit vom Jahre 1907 ausdrücklich hervorheben habe, daß ich derartige Versuche habe ausführen lassen. Daß ich dieselben noch nicht publiziert habe, ändert nichts an dem Sachverhalt. Es erfordert eben beträchtlich längere Zeit, die Versuchsergebnisse durchzudenken und die verschiedenen Möglichkeiten durch Rechnung zu prüfen, als die betreffenden Titrations auszuführen. Endlich habe ich Herrn Kailan im Mai 1908 mündlich mitgeteilt, daß ich mit Versuchen über die Leitfähigkeit von Säuren in reinem und wasserhaltigem Alkohol beschäftigt sei (damals waren schon die Versuche mit Chlorwasserstoff, Pikrinsäure und Dichloressigsäure ausgeführt) und daß ich auch die Trichloressigsäure in dieser Richtung untersuchen wolle. Ich bat ihn deshalb, eine Arbeit in dieser Richtung, die er plante, aber noch nicht in Angriff genommen hatte, zu unterlassen. Die Antwort darauf ist in einer Fußnote der genannten Abhandlung zu lesen, in der er erklärt, er werde die Leitfähigkeit der Trichloressigsäure untersuchen. Wenn ich gegen solche fortgesetzte Störungen meiner Untersuchungen protestierte, war ich in meinem vollsten Recht.

Nun erklärt Herr Kailan in seiner Entgegnung, auf Grund seiner Untersuchungen auf dem

Gebiet der Esterbildung sei er berechtigt gewesen, diese Arbeiten auszuführen. Indessen vermindert sich die Bedeutung seiner Resultate bei näherer Betrachtung bedenklich. Es ist unzweifelhaft, daß Herr Kailan zuerst die Beobachtung gemacht hat, daß bei größeren Wassergehalten die Proportionalität zwischen HCl -Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit aufhört und letztere schneller ansteigt, als erstere. Dieses Verdienst habe ich vollkommen anerkannt. Ob er den Wassereinfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit zuerst quantitativ bestimmt hat, oder ich, ist zweifelhaft. Ich habe die erste Mitteilung darüber in der Sitzung von Kemikerforening, am 19. Februar 1906, gemacht (vergl. Chem.-Ztg. I, 223 [1906], wo sich ein, allerdings recht mangelhaftes Referat befindet). Damals machte ich aber bereits darauf aufmerksam, daß der Wassereinfluß für verschiedene Säuren derselbe ist, und gab die betreffende Gleichung. Ausführlicher habe ich dies in einem Vortrag auf dem Internationalen Chemikerkongreß in Rom, am 30. April 1906, getan. Darüber ist im *Bolletino quotidiano del VI. Congresso Internazionale di Chimica applicata*, Nr. 5, kurz berichtet, der Vortrag findet sich in extenso abgedruckt in „*Atti del VI. Congresso*“, Bd. 6, S. 159. Außerdem ist ein Referat darüber im Sommer 1906 in der *Z. f. Elektroch.* 12, 432, erschienen. Daß Herr Kailan diesen Vortrag in allen seinen späteren Arbeiten, bis zum Sommer 1907, ignoriert, obgleich sein Inhalt ihm nicht unbekannt sein konnte, ändert nichts an meiner Priorität. In der ersten Mitteilung über Kailans Arbeiten, die Wegscheider gegeben hat¹⁾, ist von einer Gesetzmäßigkeit der Wasserwirkung bei verschiedenen Säuren noch nicht die Rede. Außer den Versuchen mit Benzoesäure ist nur noch eine kurze Bemerkung über die Amidobenzoensäuren darin enthalten, und es wird ausdrücklich hervorgehoben, daß die Konstante bei verschiedenen Säuren von der Konzentration des Chlorwasserstoffes und des Wasserzusatzes verschieden beeinflusst wird. Ebenso wenig findet sich in der ersten ausführlichen Arbeit Kailans über Benzoesäure (der k. Akademie am 26. April 1906 vorgelegt), eine Andeutung über die gleichartige Wasserwirkung. Dies ist erst in Kailans Arbeiten über die Nitrobenzoensäuren (*Liebener-Festschrift*, eingegangen: 26. Mai 1906) und über die Amidobenzoensäuren²⁾ ausgesprochen.

Wenn sich Herr Kailan endlich darauf beruft, daß er die Veresterungsgeschwindigkeit von 18 Säuren bestimmt habe, so ist dazu zu bemerken, daß erstens einmal, wie ich zeigen konnte, nicht alle diese Bestimmungen einwands-

1) Monatshefte f. Chemie 29, 799 (1908).

2) Berl. Ber. 29, 2208.

1) Berl. Ber. 39, 1054; Einlaufdatum: 7. März 1906.

2) Monatshefte 27, 997.

frei sind, und daß er zweitens bloße Zahlen und empirische Formeln geliefert hat, aber niemals einen allgemeinen Gesichtspunkt über das Wesen des Esterifikationsprozesses.

Was nun die Einwände anbelangt, die Herr Kailan gegen meine Kritik seiner Versuche mit 1,3,5-Dinitrobenzoesäure erhebt, so kann er mit aller Dialektik nicht bestreiten, daß er statt mindestens 0,0012 0,00094 findet, das ist also etwa 30% zu hoch, und das in einer Arbeit, die sich als Präzisionsarbeit hinstellen möchte. Er täte wirklich besser, einen Versuchsfehler zuzugestehen — ein solcher kann jedem passieren — als allerhand Rechnungen über die Möglichkeit eines Versuchsfehlers anzustellen. Hätte er 0,0012 statt 0,00094 gefunden, so hätte ich kein Wort darüber verloren; denn das ist ein dem angegebenen Wassergehalt ungefähr entsprechender Wert. Wenn aber bei den Bestimmungen so große Versuchsfehler unterlaufen können, wie Herr Kailan in seiner Entgegnung selbst zugibt, so darf man aus den Versuchen nicht so weitgehende Schlüsse ziehen, wie er es tut. Darin scheint mir sein Hauptfehler zu liegen. Uebrigens habe ich hier nicht, wie er mir vorwirft, den Anfangs-, sondern den Mittelwert seiner Bestimmungen genommen, aus dem einfachen Grunde, weil der sonst vorkommende Gang der Konstanten nach abwärts in der betreffenden Versuchsreihe gar nicht zu merken ist. Da Herr Kailan die Wahrheit meiner Angaben anzuzweifeln scheint¹⁾, und es außerdem so hinstellen möchte, als hätte ich gar nicht die Konzentrationsgebiete untersucht, in denen er die merkwürdigen Abweichungen von der Proportionalität findet, so bin ich genötigt, den Raum dieser Zeitschrift mehr in Anspruch zu nehmen, als meine ursprüngliche Absicht war und die von Herrn Udby ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen der Veresterung der Dinitrobenzoesäure in extenso mitzuteilen. Herrn Kailans Angabe, daß das Arbeiten mit dieser Säure Schwierigkeiten bietet, können wir bestätigen. Die Titrationen stimmen nicht so scharf überein, wie bei anderen Säuren. Das angewandte Präparat war von Kahlbaum bezogen und durch Auskochen mit wenig Wasser und darauf folgendes zweimaliges Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel gereinigt. Zur Anwendung kamen stets 0,1 n. Lösungen der Dinitrosäure mit verschiedenen Konzentrationen (c) der Salzsäure. Die jedesmalige auspipettierte Probe war 10 ccm. Die Temperatur ist 25° C.

1) Er schreibt: „Goldschmidt führt allerdings nur den erwähnten Anfangswert an, da er aber versichert, ihn stets erhalten zu haben u. s. f.“ Ich nehme zu Herrn Kailans Entschuldigung an, daß es ihm entgangen ist, welch gröblich verletzende Aeußerung er mit diesen Worten getan hat.

$$c = 0,1.$$

t	$a - x$	k_1
47,2	8,48	0,001 52
87,6	7,35	0,001 53
141,9	6,1	0,001 51
186,8	5,55	0,001 37

$$c = 0,1.$$

t	$a - x$	k_1
47,6	8,46	0,001 50
95	7,15	0,001 53
123	6,6	0,001 47

$$c = 0,2.$$

t	$a - x$	k_1
21,2	8,6	0,003 09
46,7	7,36	0,002 85
72	6,08	0,003 00
118	5,05	0,002 51

$$c = 0,2.$$

t	$a - x$	k_1
22	8,52	0,003 17
47,5	7,00	0,003 26
92	5,37	0,002 93
120	4,55	0,002 87

$$c = 0,4.$$

t	$a - x$	k_1
10	8,66	0,006 25
29	6,31	0,006 89
46,6	4,99	0,006 48
73	3,57	0,006 13

$$c = 0,6733.$$

t	$a - x$	k_1
6	8,65	0,0105
22,5	5,57	0,0113
31	4,52	0,0111
48	3,47	0,0096

$$c = 0,1.$$

t	$a - x$	k_1
45,2	8,59	0,001 46
71,5	7,8	0,001 51
117,1	6,7	0,001 49
159,7	5,98	0,001 40

$$c = 0,2.$$

t	$a - x$	k_1
21,5	8,59	0,003 02
46,5	7,05	0,003 27
93	5,09	0,003 15
144,4	4,14	0,002 65

$$c = 0,2.$$

t	$a - x$	k_1
39	7,6	0,003 06
63	6,42	0,003 05
87,6	5,5	0,002 96
142	4,5	0,002 44

$$c = 0,4.$$

t	$a - x$	k_1
14,7	7,95	0,006 77
38,7	5,53	0,006 65
66,7	4,07	0,005 85
87	3,34	0,005 47

$$c = 0,4.$$

t	$a - x$	k_1
15	7,88	0,006 90
25,2	6,76	0,006 75
46,4	4,91	0,006 66
63	3,85	0,006 58

$$c = 0,6733.$$

t	$a - x$	k_1
6	8,63	0,0107
22,5	5,49	0,0115
31	4,52	0,0111
48	2,98	0,0110

Die Versuche zeigen also eine deutliche Proportionalität zwischen k_1 und c . Bei Kailan ist die Vervierfachung der Salzsäurekonzentration mit einer Steigerung der Konstante auf den 5,7 fachen Wert verbunden. Da ich mich aber jedem Fachgenossen gegenüber, möge er auch so sicher auftreten, wie Herr Kailan, verpflichtet fühle, jede Spur von Unrecht zu vermeiden, so habe ich neuerdings (dies ist einer der Gründe des etwas verspäteten Erscheinens dieser Entgegnung) Versuche mit der von Kailan angegebenen Wasserkonzentration 0,03 und mit HCl -Konzentrationen, die den seinen nahelegen, anstellen lassen. Die Wasserkonzentration wurde in der Weise hergestellt, daß aus Calciumalkohol und Wasser erst eine 0,6 n. Lösung (50 ccm) hergestellt

wurde. Davon wurden 10 ccm bei der Herstellung von 50 ccm einer 0,4 n. Lösung der Dinitrosäure verwendet, wovon wieder 12,5 ccm zur Bereitung von 50 ccm Reaktionsmischung genommen wurden. Folgende Resultate wurden erhalten:

$c = 0,15. \quad n = 0,03.$			$c = 0,15. \quad n = 0,03.$		
t	$a - x$	k_1	t	$a - x$	k_1
30	8,68	0,002 05	30	8,86	0,001 75
72,3	7,09	0,002 07	94	6,7	0,001 85
144	5,25	0,001 94	167,5	5,18	0,001 71

$c = 0,629. \quad n = 0,03.$		
t	$a - x$	k_1
6,6	8,77	0,008 64
21,7	6,31	0,009 22
30,8	5,14	0,009 38
49	3,85	0,008 46

Der Versuch mit der höheren HCl -Konzentration stimmt ungefähr mit Kailans Reihen, Tabelle 2, 1, 2, mit $c = 0,6397$ resp. 0,6354 überein und fällt nur unbedeutend höher aus. Hingegen bekommen wir mit $c = 0,15$ die Konstante 0,002 resp. 0,0018 ($w_m = 0,039$), während Kailan mit $c = 0,1592$ ($w_m = 0,058$) 0,00156 unkorrigiert, 0,0015 korrigiert erhält. Das ist denn doch für einen Arbeiter, der mit so großer Sicherheit auftritt, ein etwas starker Fehler. Die Proportionalität zwischen c und k_1 ist, wie man sieht, so gut, wie man nur wünschen kann. Ebenso stimmen die Werte gut mit den berechneten, wenn man k für 0,1 n. HCl und den Wassergehalt 0 zu 0,0017 extrapoliert.

Herr Kailan beschwert sich weiter über meine Bemerkungen zu seinen Versuchen mit Hydrozimsäure. Er sagt, er habe niemals behauptet, daß sich diese Säure anders verhalte, als die übrigen. Dies ist richtig, aber seine Versuchsreihen behaupten dies. Wenn er selbst gerade bei den bestuntersuchten Säuren bei kleinen Wasser- und HCl -Konzentrationen stets einen Gang nach abwärts findet, wenn ich dasselbe bei allen von mir untersuchten Säuren gefunden habe, so muß die prächtige Konstanz in seinen Tabellen den Anschein erwecken, als ob hier ganz besondere Verhältnisse vorherrschen müßten. Für mich hatte die Kailansche Veröffentlichung die unangenehme Folge, daß ich meine und meines Mitarbeiters Zeit für eine Untersuchung der Hydrozimsäure hergeben mußte, die nur eine Wiederholung bekannter Erscheinungen ergab. Herr Kailan führt das scheinbar abnorme Verhalten der Hydrozimsäure nun darauf zurück, daß bei der relativ großen Veresterungsgeschwindigkeit der Säure die Proben erst genommen wurden, als die Umsetzung schon weit vorgeschritten war, und daß auch die Zeit nicht ganz fehlerfrei war. Ersteres

trifft aber gerade bei den von mir besprochenen Reihen mit $\frac{1}{6}$ n. HCl nicht zu, und Zeiten von etwa 4 bis 9 Minuten lassen sich sehr genau bestimmen. Herr Kailan kann ferner nicht verstehen, warum ich nur seine Tabellen 1 und 3, nicht aber Tabelle 7 besprochen habe, bei der der mittlere Wassergehalt mit dem nach meiner Formel berechneten genau übereinstimmt. Nun ist aber diese Reihe nichts als eine genaue Wiederholung der beiden anderen, bei denen der mittlere Wassergehalt auch nur um 0,004 vom berechneten abweicht. So wenig es mir auch zusagt, mich auf derartige Kleinkritik einzulassen, so will ich auf Herrn Kailans Wunsch einmal diese Reihe 7 besprechen. Man kann nicht, wie Herr Kailan vorschlägt, von den beiden ersten Bestimmungen absehen und erst von der dritten an den Gang des Versuches als normal ansehen, denn dann sind schon 57 % der Säure umgesetzt. Uebrigens ist gerade diese dritte Konstante 7,02 zu hoch. Wie es mit den Kailanschen Bestimmungen in dieser Reihe bestellt ist, sieht man am besten, wenn man den anfänglichen Wassergehalt n , der zu 0,028 n. angegeben ist, zurückrechnet. Man findet aus den sechs Titrationsen folgende Werte für n : 0,073, 0,0433, 0,02, 0,0237, 0,0163 und 0,0188. Eine einzige der erhaltenen Konstanten ist also angenähert richtig. Welche Bedeutung man da der genauen Uebereinstimmung des Mittelwertes beizulegen hat, liegt auf der Hand. Der Fehler steckt hier, wie bei vielen anderen von Kailans Bestimmungen darin, daß er viel zu kleine Mengen zu den einzelnen Titrationsen nimmt. Die kleinsten Titrierfehler fallen da schwer ins Gewicht, und man erhält ein total fehlerhaftes Bild des Reaktionsverlaufes.

Wenn Herr Kailan weiter tadelt, daß ich bei der Selbstveresterung der Trichloressigsäure eine beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen annehme, die neben der von der Konzentration der Wasserstoffionen unabhängigen Hauptreaktion verläuft, so möchte ich dem folgende Schlußfolgerung entgegenhalten. Die Veresterung der Trichloressigsäure wird durch starke Säuren, also durch Wasserstoffionen, beschleunigt, die Wasserstoffionen der Trichloressigsäure wirken auf andere Säuren beschleunigend, also müssen die Wasserstoffionen der Trichloressigsäure auch die Veresterung der Säure selbst influieren. Wenn die Rechnung des Herrn Kailan damit nicht stimmt, so wird wohl der Grund der Unstimmigkeit darin zu suchen sein, daß sie nicht richtig angestellt ist.

Da ich gerade die Selbstveresterung der Trichloressigsäure behandle, so will ich gleich hinzufügen, daß Herrn Kailans Versuche darüber einer von Herrn Uddy ausgeführten Nachprüfung nicht völlig standhielten. Die Erhöhung der Konstanten bei der Wasserkon-

zentration 4,0 erfolgt durchaus nicht sprunghaft, schon bei 2 n. Wasserzusatz treten bei 0,15 n. Säurekonzentrationen fast ebenso hohe Konstanten auf. Kailan fand für 2 n. Wasserzusatz zu kleine, bei 4 n. zu große Konstanten. Bei größeren Säurekonzentrationen gehen die Konstanten in beiden Fällen stark zurück. Was den von Kailan angeführten Versuch mit 18,2 n. Wasser anbelangt, so sei bemerkt, daß die beobachtete große Erniedrigung der Veresterungsgeschwindigkeit erst in zweiter Linie von der Esterverseifung oder, anders ausgedrückt, von der Verschiebung der Reaktionsgrenze herrührt. In erster Linie kommt dies von der Herabsetzung der Alkoholkonzentration, die nur ungefähr zwei Drittel der bei den Versuchen in starkem Alkohol ist. Die Wirkung der entgegengesetzten Reaktion macht sich, wie Herr Kailan richtig bemerkt, in dem stark abfallenden Gang bemerkbar.

Ich möchte nun noch ganz kurz meinen Standpunkt in der Frage der Esterbildung präzisieren. Ich habe nachgewiesen, daß zwischen der Veresterungsgeschwindigkeit und der Wasserstoffionenkonzentration der Reaktionsmischung ein Zusammenhang besteht. Den heutigen Ansichten über Katalyse entsprechend (ich habe ja wohl auch etwas zur Entwicklung derselben beigetragen), habe ich untersucht, ob das Wasserstoffion mit der zu veresternden Säure oder mit dem Alkohol zu einer Komplexion zusammentritt. Aus der Gleichartigkeit des Wassereinflusses auf die Veresterungsgeschwindigkeit einer großen Anzahl von Säuren in Äthyl-, Methyl- und Isobutylalkohol läßt sich der Schluß ziehen, daß der Hauptsache nach das allen diesen Reaktionen Gemeinsame, also das Komplexion Alkohol-Wasserstoff, der reagierende Stoff ist¹⁾. Wir haben jetzt eine Reihe von verschiedenen Säuren mit Wasserzusätzen bis 2,0 n. auf die Veresterungsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff untersucht und das Geschwindigkeitsverhältnis unverändert gefunden.

Daß ein Komplexion, bestehend aus der zu veresternden Säure und Wasserstoff bei derartigen Reaktionen in größerer Menge beteiligt ist, scheint danach und besonders durch das

mit dieser Ansicht unvereinbare reaktionskinetische Verhalten des Prozesses (vergl. besonders Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 731) ausgeschlossen. Ich habe aber in der zitierten Abhandlung, S. 749, ausdrücklich hervorgehoben, „daß in einem reagierenden Gemenge ein und dasselbe Produkt auf verschiedenen Wegen, über verschiedene Zwischenkörper hinweg, entstehen kann“. Solange die Konzentrationen derartiger anderer Zwischenkörper gering sind, oder wenn die Geschwindigkeit ihrer Umsetzung an und für sich klein ist, werden solche Nebenreaktionen neben der durch meine Theorie ausgedrückten Hauptreaktion verschwinden. Dies ist der Fall bei der überwiegenden Mehrzahl der von mir untersuchten Esterifikationen mit Chlorwasserstoff als Katalysator. Ich habe aber schon früher darauf hingewiesen, daß Dichloressigsäure und Trichloressigsäure Ausnahmen machen. Bei der Untersuchung der Esterbildung mit Hilfe schwächerer Katalysatoren (Pikrinsäure, Trichlorbuttersäure) treten in einzelnen Fällen bei Zusatz von verhältnismäßig viel Wasser (1 und 2 n.) Unregelmäßigkeiten auf, während in anderen das Geschwindigkeitsverhältnis der Säuren unverändert bleibt. Da diese Unregelmäßigkeiten auch von der Beschaffenheit des Katalysators abhängen, und da sie gerade bei schwachen Katalysatoren am deutlichsten auftreten, muß man sie auf eine Reaktion eines nicht dissoziierten Komplexes zurückführen. Der bimolekulare Verlauf der Selbstveresterung zeigt einen Spezialfall an, in welchem die Reaktion eines nicht dissoziierten Komplexes (Alkohol + Säure + Katalysator, welche letztere unter diesen Umständen gleichartig sind) gegenüber der normalen die Hauptrolle spielt. Ich habe diese Hypothese, die die beiden Arten der Esterbildung in Verbindung miteinander bringt und auch die Eigentümlichkeiten der Selbstveresterung bei Wasserzusatz usw. zu erklären vermag, mathematisch behandelt und bin damit beschäftigt, sie durch Aufsuchen der für die Nebenreaktion günstigsten Fälle zu prüfen. Diese Untersuchung würde ganz erheblich gefördert werden, wenn ich weiterhin nicht genötigt wäre, meine Zeit der Nachprüfung von nicht immer exakten Angaben Anderer, welche das gleiche Gebiet bearbeiten, zu opfern.

1) Herr A. Michael (B. B. 42, 311) ist auch der Meinung, daß eine Verbindung von Chlorwasserstoff und Alkohol mit der zu veresternden Säure reagiert, aber die reaktionskinetische Beweisführung scheint ihm überflüssig zu sein. Die nachgewiesene Existenz von Alkohol-Halogenwasserstoffverbindungen an sich soll schon genügen, um den Esterifizierungsprozeß auf die angegebene Weise zu erklären. Ich kann ihm darin nicht beistimmen, denn die Möglichkeit, daß eine Verbindung in einer Reaktionsmischung vorkommt, beweist noch nicht, daß sie sich direkt an der Reaktion beteiligt. Dies kann einzig und allein durch die Methoden der Reaktionskinetik festgestellt werden.

Nachschrift: Die oben mitgeteilten zwei Reihen mit Dinitrobenzoesäure für $c = 0,15$ und $n = 0,03$ stimmen nicht so gut überein, wie zu wünschen war, ich konnte aber aus Mangel an Dinitrosäure damals nicht mehr Versuche ausführen. Nun, da ich eine neue Sendung des Präparates erhalten habe, habe ich noch eine derartige Versuchsreihe anstellen lassen, die mit der ersten der beiden älteren übereinstimmt:

t	$a-x$	k_1
30	8,67	0,00207
74,6	7,1	0,00199
167	4,6	0,00202
318,6	2,7	0,00179

Für $w_m = 0,052$ ist also die mittlere Konstante 0,00197, für $c = 0,1$ 0,00132 gegen 0,00094, unkor. 0,00098 ($w_m = 0,058$) bei Kailan.

Christiania, April 1909.

(Eingegangen: 6. April.)

KINETIK DER UMSETZUNG VON ALKYL-SULFATEN MIT ANORGANISCHEN SALZEN.

Von P. Walden und M. Centnerszwer.

Bekanntlich haben das Dimethyl- und Diäthylsulfat wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit mannigfache Verwendung sowohl in der Laboratoriumspraxis als auch in der chemischen Technik gefunden. Besonderes Interesse verdienen z. B. die Umsetzungen dieser Ester mit Metallhalogeniden¹⁾, sowie mit den anorganischen Rhodaniden, Cyaniden und Nitriten²⁾; die hier auftretenden Reaktionen zeichnen sich durch Einfachheit, schnellen Verlauf und gute Ausbeuten aus. Infolgedessen hat schon seinerzeit der eine von uns die physikalisch-chemische Untersuchung dieser Reaktionen angemeldet³⁾. Als erstes Ergebnis dieser umfangreichen Studien erscheint nun die vorliegende Mitteilung. Es galt, zuerst die Reaktionsordnung sowie die verschiedenen Einflüsse zu ermitteln, welche die Geschwindigkeit der Umsetzung beider Ester beeinflussen.

Das nachfolgende Zahlenmaterial bezieht sich zunächst auf das Dimethylsulfat $(CH_3)_2SO_4$, welches mit den Halogeniden und Rhodaniden in Wechselwirkung gebracht wurde, und zwar mit Natriumjodid NaJ , Cadmiumjodid CdJ_2 , Zinnjodid SnJ_4 und Kaliumbromid KBr , ferner mit Natrium-, Kalium- und Ammoniumrhodanid $NaCNS$, $KCNS$, NH_4CNS , sowie mit Kobaltrhodanid $Co(CNS)_2$. Als Lösungsmittel wurde Methylalkohol (in einzelnen Versuchsreihen auch Aceton) gewählt; hierfür war der Umstand bestimmend, daß die Geschwindigkeitsmessungen in einem homogenen Mittel vollzogen werden sollten. Nun löst sich Dimethylsulfat in Wasser wenig und erleidet darin eine Hydrolyse, ebenso schwerlöslich sind die Endprodukte (Alkyljodid und -bromid sowie Alkylrhodanid): dagegen löst Methylalkohol sowohl das Methylsulfat als auch die Meistzahl der zur Umsetzung gebrachten Halogen- und

Rhodianmetalle sowie die gebildeten Halogen- und Rhodanalkyle.

Untersuchungsmethode. Da bei den vorliegenden Reaktionen das Halogen- und Rhodanion aus der Lösung verschwindet und mit dem Methyl des Dimethylsulfats zu Halogen- und Rhodanmethyl sich vereinigt, so ließ sich das Fortschreiten der Umsetzung sehr bequem durch Titration mit Silbernitratlösung verfolgen. Es wurde einerseits eine methylalkoholische (bezw. Aceton-) Lösung des Dimethylsulfats, andererseits eine Lösung des gewünschten Metallsalzes in Methylalkohol (bezw. Aceton) von bestimmter Konzentration hergestellt, einzeln auf die entsprechende Versuchstemperatur gebracht, alsdann im gegebenen Moment zusammengegossen und gleichzeitig durchmischt. In passenden Zeitintervallen wurde nun aus dem im Thermostaten befindlichen, gut verschlossenen Glaskölbchen eine Probe des Reaktionsgemisches herauspipettiert und in überschüssige Silbernitratlösung entleert. Durch Zurücktitrieren mit Rhodanammoniumlösung nach Volhard wurde die noch vorhandene Menge der Halogen- bzw. Rhodanionen des entnommenen Reaktionsgemisches bestimmt. Der Endwert des Titors bei der Reaktion wurde gewöhnlich nach einem Tage bestimmt und dann durch nachfolgende Proben kontrolliert. Die Silbernitrat- und Rhodanammoniumlösungen waren gewöhnlich $\frac{1}{20}$ n.¹⁾

Die Rolle der Temperatur wurde durch Geschwindigkeitsmessungen bei 0, 12,6 bzw. 25 und 40° C. ermittelt. Der Einfluß der Natur der Metalle, die mit dem Halogen und Rhodan verbunden waren, wurde durch die Verwendung der obengenannten Alkali-, Ammonium-, Cadmium-, Kobalt- und Zinnsalze studiert. Zwecks Bestimmung der Rolle der Konzentration und der molekularen Verhältnisse beider reagierenden Körper wurden sowohl äquivalente Mengen als auch ein Ueber-

1) Weinland und Schmidt, Berl. Ber. 38, 2327 (1905).

2) Kaufler und Pomeranz, Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. 110, II (1907); Walden, Berl. Ber. 40, 3214 (1907).

3) Walden, l. c. 3217.

1) Bei der Ausführung dieser Messungen haben uns die Herren stud. chem. M. Cholodkowsky und stud. chem. P. Grebnew eifrigste Dienste geleistet.