Zur Kenntniss der Reaktionskinetik in nichtwässrigen Lösungen;

von *C. Tubandt*.

(Eingelaufen am 17. April 1907.)

Das Studium der Inversion des Menthons hat gezeigt¹⁾, dass die Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit ein werthvolles Mittel darstellt zur Erforschung der Eigenschaften nichtwässriger Lösungen. Es ist Vorländer's Verdienst, diese neue Methode für den angegebenen Zweck nutzbar gemacht zu haben; ihre weitere Ausarbeitung ist in meiner Dissertation enthalten²⁾. Diese früheren Untersuchungen beschränken sich im Wesentlichen auf äthylalkoholische Lösungen und Natriumäthylat als Katalysator. Ihre wichtigsten Ergebnisse mögen, soweit sie für das Folgende von Bedeutung sind, hier kurz angeführt werden:

Die Inversion des Menthons ist eine monomolekulare, umkehrbare Reaction; sie wird bewirkt durch Basen und durch Säuren.

Das Gleichgewicht zwischen den beiden sich in einander umsetzenden Modificationen, Links- und Rechts-Menthon, ist in Uebereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz unabhängig von der Natur und Concentration des Invertierungsmittels und

¹⁾ Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 273; Tubandt, Liebig's Annalen **339**, 41.

²⁾ Halle 1904, Liebig's Annalen **339**, 41.

von der angewandten Menthonmenge, dagegen abhängig von der Temperatur und von der Natur des Lösungsmittels; es wird in gleicher Weise vom Links- und vom Rechts-Menthon aus erreicht.

Die Inversionsgeschwindigkeit ist in absolutem und wässrigem Alkohol bei Anwendung von Natriumäthylat bzw. -hydroxyd als Invertierungsmittel in concentrirteren Lösungen, d. h. oberhalb 0,005-Normalität, der Concentration des Katalysators proportional, in verdünnteren Lösungen ist sie relativ *kleiner*.

Neutralsalze beeinflussen die Inversionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Natriumalkoholat nicht, auch Wasser und neutrale organische Substanzen verhalten sich indifferent, sofern sie nicht in so grossen Mengen hinzugefügt werden, dass eine Aenderung des Lösungsmittels als vorliegend angenommen werden muss.

Die Inversionsgeschwindigkeit ist in hohem Maasse abhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Man kann den Invertierungsvorgang mit gleicher Bequemlichkeit und Genauigkeit messend verfolgen, gleichviel ob man von Links- oder von Rechts-Menthon ausgeht; in beiden Fällen ergibt sich für die Summe der Geschwindigkeitskoeffizienten derselbe Werth.

Salze schwacher Säuren wie Malonester, Acetessigester, Oxime, Imide, Phenole, Mercaptane u. a. sind in alkoholischer Lösung theilweise in freie Base und freie Säure aufgespalten; für diese Alkoholyse gilt dasselbe Massenwirkungsgesetz, das für die Hydrolyse zutrifft:

$$\frac{C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = K.$$

Die Aufgabe der folgenden Untersuchung ist es nun, den Einfluss des Lösungsmittels auf die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons zu studiren. Die Versuche erstrecken sich auf eine grössere Anzahl Alkohole, Alkohol-Wassergemische, in-

differente Medien und Gemische der letzteren mit Alkoholen; als Katalysatoren wurden dabei Basen (Natriumalkoholate) und Säuren (Chlorwasserstoff, Pikrinsäure, Sulfosalicylsäure) verwendet.

Allgemeine Methode zur Messung der Inversionsgeschwindigkeit.

Die Arbeitsmethode war dieselbe wie bei meinen früheren Untersuchungen, nur wurde die Titration der Alkoholat- und Säurelösungen, die zur Inversion verwendet wurden, nicht in Wasser, sondern in Alkohol mittels $1/20$ -normaler Methylatlösung ausgeführt, da die meisten der benutzten Lösungsmittel sich nicht mit Wasser mischen. Die Titrationsen in alkoholischer Lösung stehen, wie besondere Versuche zeigten³⁾, denen in Wasser an Genauigkeit nicht nach, und sind wegen ihrer grösseren Bequemlichkeit auch dann vorzuziehen, wenn man auch mit wässrigen Lösungen titrieren kann, indem man, wie beispielsweise bei benzolischer Salzsäure, der mit Wasser unmischbaren Flüssigkeit die zu bestimmende Säure durch Ausschütteln entziehen kann.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung und Trocknung der verschiedenen Lösungsmittel verwendet. Die Alkohole, reinste Präparate des Handels, wurden durch wochenlanges Stehen über gebranntem Kalk oder wiederholte Destillation mit metallischem Calcium, die höchstsiedenden durch Destillation im Vacuum entwässert; die neutralen Lösungsmittel, Benzol, Aether u. s. w., wurden durch dauernde Digestion mit metallischem Natrium oder Calcium-Feilspähnen und fractionirte Destillation von Feuchtigkeit befreit. Das Links-Menthon (von Schimmel & Co.), durch Destillation im Vacuum unter Feuchtigkeitsabschluss gereinigt, zeigte die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -28,03^\circ$.

Für die einzelnen Versuche wurden in einem 50-ccm-Kölbchen je 4 g Menthon mit 10 ccm der den Katalysator enthal-

³⁾ Vergl. auch Vorländer, Liebig's Annalen **341**, 78.

tenden und in Bezug auf diesen genau $1/10$ -normalen Lösung versetzt und mit dem entsprechenden Medium bis zur Marke aufgefüllt, so dass die Lösungen also für das Invertierungsmittel 0,02-normal waren.

Die Versuchstemperatur, auf welche alles vorgewärmt wurde, betrug 20° .

Die Messung der Inversionsgeschwindigkeit geschah mit einem Lippich'schen Halbschattenapparate.

Für die Inversion des Menthons gilt die Gleichung für eine monomolekulare, umkehrbare Reaction

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k'(a' + x),$$

aus der sich durch Integration und weitere Umformung ergibt

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x}.$$

Darin bedeutet x die in der zugehörigen Zeit umgesetzte Menge Links-Menthon, ξ ist der dem Gleichgewicht entsprechende Werth von x ; beide werden, wie in meiner früheren Arbeit nachgewiesen wurde⁴⁾, direct ausgedrückt durch den bezüglichen Invertierungswinkel, bezogen auf 1 dem Flüssigkeitsschicht, und von $t = 0$ an gerechnet. Die in den folgenden Tabellen angeführten Geschwindigkeitsconstanten enthalten die Briggs'schen Logarithmen. t ist die Zeit in Minuten.

Die Menthoninvertirung vollzieht sich völlig frei von jeder Störung; dem entsprechend sind die Versuchsfehler sehr klein, die Constanten stimmen bis zum Ende der Reaction sehr gut überein.

⁴⁾ Liebig's Annalen **339**, 47 (1905).

A. Invertirung durch Alkoholate.

I. Versuche in reinen Alkoholen als Lösungsmitteln.

1. Primäre Alkohole.

<i>Methylalkohol</i>			<i>Aethylalkohol</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	29	0,00313	15	64	0,00829
30	55	313	30	112	828
45	80	321	45	148	828
60	101	320	60	175	827
75	120	319	75	195	823
90	136	316	90	210	820
120	165	318	105	222	824
150	189	319	∞	257	—
∞	283	—	$k + k' = 0,00826$		
$k + k' = 0,00317$					

<i>N-Propylalkohol</i>			<i>N-Butylalkohol</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
10	51	0,0110	10	53	0,0130
20	87	104	20	92	129
30	119	107	30	122	131
45	151	105	45	152	131
60	177	108	60	170	128
90	205	107	80	186	129
∞	228	—	∞	205	—
$k + k' = 0,0107$			$k + k' = 0,0130$		

<i>N-Heptylalkohol</i>			<i>N-Octylalkohol</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
5	28	0,0167	10	55	0,0192
10	50	163	20	90	191
15	69	163	30	113	192
20	85	165	40	127	189
25	98	165	50	137	191
30	108	166	∞	154	—
40	125	165	$k + k' = 0,0191$		
50	136	165			
∞	160	—			
$k + k' = 0,0165$					

<i>Isobutylalkohol</i>			<i>Isoamylalkohol</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	101	0,0148	15	94	0,0160
30	161	147	30	148	159
45	197	147	45	179	158
60	219	147	60	197	158
75	232	147	75	208	160
90	240	147	∞	222	—
∞	252	—	<hr/>		
$k + k' = 0,0147$			$k + k' = 0,0159$		

2. *Secundäre Alkohole.*

<i>Isopropylalkohol</i>			<i>Sec. Butylalkohol</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
10	67	0,0167	5	43	0,0339
20	115	172	10	71	332
30	146	172	15	91	334
40	167	172	20	105	338
50	181	172	25	114	338
60	190	170	30	120	337
∞	210	—	∞	130	—
<hr/>			<hr/>		
$k + k' = 0,0171$			$k + k' = 0,0336$		

Sec. Octylalkohol

t	x	k + k'
5	80	0,0576
10	121	574
15	142	571
20	153	569
∞	165	—
<hr/>		
$k + k' = 0,0572.$		

3. *Tertiäre Alkohole.*

Tertiäre Alkohole lassen sich bei 20° Versuchstemperatur nicht in den Kreis der Untersuchungen hineinziehen: tertiärer Butylalkohol ist bei dieser Temperatur bereits fest, und tertiärer Amylalkohol besitzt eine zu geringe Lösungsfähigkeit für Natrium. Deshalb wurden die Versuche für die vier Butylalkohole auch bei 25° ausgeführt und zwar mit halber Alkoholatconcentration, also in 0,01-Normallösung, da nach obigen

Ergebnissen für den tertiären Alkohol eine sehr grosse Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten war. Bei beiden Versuchsreihen, bei 20° und 25°, stehen die Geschwindigkeitsconstanten zu einander in demselben Verhältniss, der Temperaturcoefficient ist für die vier Butylalkohole also ungefähr der gleiche.

Butylalkohole bei 25°.

<i>Normal-Butylalkohol</i>			<i>Isobutylalkohol</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
10	49	0,0093	10	58	0,0106
20	89	94	20	102	105
30	120	93	30	140	108
40	143	90	40	165	104
50	164	91	50	187	105
60	184	93	60	203	103
80	206	90	80	229	106
∞	254	—	∞	267	—
<hr/> k + k' = 0,0092			<hr/> k + k' = 0,0105		

<i>Sec. Butylalkohol</i>			<i>Tertiärer Butylalkohol</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
5	58	0,0243	5	84	0,0500
10	103	243	7,5	113	514
15	137	248	10	132	505
20	160	242	12,5	147	504
25	179	242	15	158	501
30	194	244	20	173	502
40	214	249	∞	192	—
∞	238	—	<hr/> k + k' = 0,0504		
<hr/> k + k' = 0,0244					

4. Ungesättigte Alkohole.

<i>Allylalkohol</i>			<i>Benzylalkohol</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
40	49	0,00197	40	28	0,00116
80	92	202	65	46	122
100	109	200	90	60	119
125	130	201	120	76	117
150	147	199	150	90	115
180	167	200	180	105	116
∞	296	—	∞	275	—
<hr/> k + k' = 0,00200			<hr/> k + k' = 0,00118		

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Mittelwerthe für $k + k'$ zusammengestellt und auf den für Methylalkohol gefundenen Werth $k + k' = 1$ reducirt.

Primäre Alkohole:

Methylalkohol	0,00317	1,00
Aethylalkohol	0,00826	2,60
N-Propylalkohol	0,0107	3,38
N-Butylalkohol	0,0130	4,10
Isobutylalkohol	0,0147	4,64
Isoamylalkohol	0,0159	5,02
N-Heptylalkohol	0,0165	5,21
N-Octylalkohol	0,0191	6,02

Secundäre Alkohole:

Dimethylcarbinol	0,0171	5,39
Methyläthylcarbinol	0,0336	10,59
Methylhexylcarbinol	0,0572	18,04

Tertiärer Alkohol:

Trimethylcarbinol	0,0712 ⁵⁾	22,50
-------------------	----------------------	-------

Ungesättigte primäre Alkohole:

Allylalkohol	0,0020	0,63
Benzylalkohol	0,0012	0,37

Butylalkohole bei 25° (0,01-norm. Alkoholat):

Normal-Butylalkohol	0,0092	1,00
Isobutylalkohol	0,0105	1,14
Sec. Butylalkohol	0,0244	2,44
Tert. Butylalkohol	0,0504	5,48

Die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons in Gegenwart der Natriumverbindungen der verschiedenen Alkohole bewegt sich innerhalb sehr weiter Grenzen. Die grösste der beobachteten Geschwindigkeitsconstanten, die für Trimethylcarbinol, ist das 60-fache der kleinsten Constante, die für Benzylalkohol gefunden wurde. Man erkennt aus der obigen Zusammenstellung jedoch leicht, dass in diesen Differenzen eine vollkommene Regelmässigkeit herrscht, wenn man die Molekular-

⁵⁾ Aus den Versuchen bei 25° berechnet.

grösse, die Isomerieverhältnisse und den Sättigungszustand der Alkohole ins Auge fasst.

Das Molekulargewicht der Alkohole äussert seinen Einfluss derart, dass in den homologen Reihen der nämlichen Structur mit wachsender Kohlenstoffzahl die Inversionsgeschwindigkeit zunimmt; der Unterschied ist sehr bedeutend, in normalem Octylalkohol ist die Constante sechs Mal grösser als in Methylalkohol. Bei den secundären Alkoholen erscheint der Einfluss des Molekulargewichts noch grösser als bei den primären. Vergleicht man z. B. Propyl- und Normaloctylalkohol einerseits, Isopropyl- und secundären Octylalkohol andererseits mit einander, so findet man für das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten im ersten Falle 1 : 1,8, im zweiten 1 : 3,3.

Noch ausgesprochener als das Molekulargewicht beeinflusst die Isomerie der Alkohole die Inversionsgeschwindigkeit. Das zeigt sich schon bei den primären Alkoholen am Beispiel des Normal- und des Isobutylalkohols, aus dem wohl allgemein der Schluss gezogen werden darf, dass von den primären Alkoholen den normalen die kleinste Inversionsgeschwindigkeit entspricht. Bei weitem mehr noch tritt der Einfluss der Isomerie jedoch hervor, wenn man primäre, secundäre und tertiäre Alkohole von gleicher Kohlenstoffatomzahl mit einander vergleicht. In primären Alkoholen ist die Inversionsgeschwindigkeit erheblich kleiner als in secundären, in diesen wiederum kleiner als in tertiären, wie folgende Zusammenstellung zeigt, bei welcher die Constanten der primären Alkohole gleich 1 gesetzt sind.

Alkohole	Primäre	Secundäre	Tertiäre
C_3H_8O	1	1,6	—
$C_4H_{10}O$	1	2,65	5,48
$C_8H_{18}O$	1	3	—

Der Einfluss des Sättigungszustandes macht sich in der Richtung geltend, dass die ungesättigten Alkohole kleinere Geschwindigkeitsconstanten ergeben als die gesättigten, wie aus dem Vergleiche von Propyl- und Allylalkohol, Heptyl- und Benzylalkohol ersichtlich wird.

Der Versuch, auch mehrwerthige Alkohole in den Kreis der Untersuchungen hereinzuziehen, scheiterte an der Unlöslichkeit des Menthons in diesen Flüssigkeiten.

Diese Ergebnisse sind von besonderem Interesse, da sie in directem Gegensatze stehen zu den sonstigen Erfahrungen über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit, ein Widerspruch, der sich namentlich gegenüber der Auffassung geltend macht, dass die Inversion des Menthons durch die negativen Alkoholationen OCH_3' , $\text{OC}_2\text{H}_5'$ u. s. w. bewirkt werde.

Lösungen von Elektrolyten in den niederen Alkoholen sind verhältnismässig gute Leiter des elektrischen Stromes, mit wachsendem Molekulargewicht nimmt die dissociirende Kraft der Alkohole jedoch ziemlich rasch ab⁶⁾. Für Lösungen von Natrium in absoluten Alkoholen speciell liegen Messungen von Tijmstra⁷⁾ vor, welche zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit dieser Lösungen mit wachsender Kohlenstoffatomzahl der Alkohole rasch kleiner wird; es wurde z. B. gefunden für

	Methylat	Aethylat	Propylat
μ_{84}	65,97	22,18	7,29

Wenn von dieser Abnahme des elektrischen Leitvermögens auch ein guter Theil der Verminderung der Ionenbeweglichkeit wird zugeschrieben werden müssen, so ist doch ein erheblicher gleichzeitiger Rückgang des Dissociationsgrades unbestreitbar, wie auch die spectrochemischen Eigenschaften der Alkoholatlösungen erkennen lassen. Nach Brühl⁸⁾ ist in dem spectrochemischen Verhalten von Lösungen ein Kriterium des Ionisationsvermögens der Medien gegeben; danach ist die dissociirende Kraft von Methyl- und auch noch von Aethylalkohol recht erheblich, sie nimmt bei den höheren Homologen jedoch rasch ab, so dass der Amylalkohol bereits als fast nichtdisso-

⁶⁾ Literatur, vergl. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 108ff.

⁷⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 345 (1904).

⁸⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 1 (1905).

ciirendes Medium erscheint. Trotzdem finde ich, dass die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons durch die betreffenden Natriumalkoholate in Amylalkohol fünf Mal grösser ist als in Methylalkohol. Nun könnte man vielleicht annehmen, dass die katalytische Wirkung der Alkoholationen mit wachsender Kohlenstoffatomzahl sehr stark zunimmt, so stark, dass die der höheren Alkohole trotz ihrer weit geringeren Anzahl eine grössere Inversionsgeschwindigkeit herbeiführen. Die Erfahrung lehrt jedoch, dass mit wachsender Kohlenstoffkette der Säurecharakter der Alkohole⁹⁾ immer schwächer wird; dass die schwächer elektronegativen Alkoholationen aber eine energischere katalytische Wirkung ausüben als die stärker elektronegativen, erscheint wenig wahrscheinlich.

Die Versuche zeigen also, dass die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons mit abnehmender Dielektricitätsconstante des Lösungsmittels zunimmt. Menschutkin, von dem ein grosser Theil der wichtigsten messenden Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel herrührt, fand umgekehrt im Allgemeinen die Regel bestätigt, dass die Geschwindigkeit einer Reaction um so grösser ist, je grösser die Dielektricitätsconstante des Mediums ist, in dem sie sich vollzieht. Diese Regel ist freilich keine streng gültige, speciell auch die Alkohole verhalten sich als Medien bei den verschiedenen Reactionen sehr ungleich, wie folgende Zusammenstellung der Geschwindigkeitsconstanten — auf Methylalkohol = 100 bezogen — bei der Vereinigung von Triäthylamin mit Jodäthyl nach Menschutkin¹⁰⁾ (I), der Bildung von Triäthylsulfonjodid nach Carrara¹¹⁾ (II) und der Aetherbildung aus Benzolsulfonsäureäthylester und den Alkoholen nach Sagrebin¹²⁾ (III) erkennen lässt. Im Wesentlichen bleibt aber die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit doch immer der-

⁹⁾ Forcrand, Chem. Centralbl. 1900, II, 241.

¹⁰⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 43 (1890).

¹¹⁾ Gazz. chim. ital. **24**, 1 (1894).

¹²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 149 (1900).

selben Art: die Constanten ordnen sich für die verschiedenen Alkohole so, dass dem Methylalkohol der grösste Werth entspricht, während die der anderen Alkohole — gleiche Structur vorausgesetzt — mit zunehmendem Molekulargewicht immer kleiner werden.

	I.	II.	III.
Methylalkohol	100	100	100
Aethylalkohol	70,9	15,7	48,9
Propylalkohol	—	9,0	35,2
Isobutylalkohol	50,0	—	21,4
Amylalkohol	—	—	23,6
Octylalkohol	—	—	16,2
Allylalkohol	83,9	32,2	28,1
Benzylalkohol	258	63,2	14,9

Es sind jedoch auch einige Reactionen bekannt, bei denen sich der Einfluss des Mediums in derselben Richtung geltend macht, wie bei der Menthoninvertirung. Hierher gehören in erster Linie die Untersuchungen Dimroth's¹³⁾ über die Umlagerungsgeschwindigkeit einiger desmotroper Ester der Triazolreihe, die sich in den schlechter dissociirenden Lösungsmitteln schneller isomerisiren als in den besser dissociirenden: in Aethylalkohol ist die Ketisirungsgeschwindigkeit z. B. etwa doppelt so gross als in Methylalkohol. Ein ähnliches Verhalten der Alkohole constatirte vor Kurzem Stobbe¹⁴⁾ bei der desmotropen Umlagerung des Acetessigesters; er fand, dass die Isomerisirungsgeschwindigkeit der beiden desmotropen Formen des Esters in amylalkoholischer Lösung am grössten ist und continuirlich kleiner wird in den Lösungen der niederen Homologen¹⁵⁾.

¹³⁾ Liebig's Annalen **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1905).

¹⁴⁾ Liebig's Annalen **352**, 132 (1907).

¹⁵⁾ Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit desmotroper Umlagerungen bietet besonderes Interesse dadurch, dass, wie aus obigen Versuchen von Dimroth und einer Zusammenstellung Stobbe's (Liebig's Annalen **326**, 357 (1903)) hervorgeht, bei der Mehrzahl der bisher (allerdings nicht exact gemessenen)

Ebenso kommen bei ihren Untersuchungen über die Aetherbildung Conrad und Brückner zu dem Schluss¹⁶⁾, dass der Methylalkohol als Lösungsmittel gegenüber dem Aethylalkohol eine verzögernde Wirkung ausübt, ein Schluss freilich, der, wenn er auch zutreffend sein mag, aus ihren Versuchen, wie ich weiter unten zeigen werde, nicht einwandsfrei gezogen werden kann.

Endlich sind hier noch die Untersuchungen Kremann's¹⁷⁾ über die Geschwindigkeit der Esterverseifung in verschiedenen Alkoholen anzuführen. Dieser findet, dass die Verseifungsgeschwindigkeit des Aethylacetats durch Natriumalkoholate mit wachsender Molekulargrösse der Alkohole sehr erheblich zunimmt, schliesst aber auf Grund von Versuchen in Alkohol-Wassergemischen, dass die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Kohlenstoffatomzahl der Alkohole nicht der Wirkung der Alkohole bezw. ihrer Natriumverbindungen, sondern einem kleinen Wassergehalt zuzuschreiben ist, der bei den höheren Alkoholen einen grösseren beschleunigenden Einfluss ausübt als bei den niedrigeren, dass also das kohlenstoffreichere Alkoholat in Wirklichkeit doch langsamer verseifend wirkt als das kohlenstoffärmere.

Eine ähnliche Erklärung des merkwürdigen Verhaltens der Alkoholate, wie sie hier von Kremann für die Esterverseifung gegeben wird, kommt für die Menthoninvertirung, wie weiter unten gezeigt werden wird, nicht in Betracht, ebensowenig kann bei der rein katalytischen Wirkung der Alkoholate die verschiedene Haftintensität des Natriums an den betreffenden

bekannten Fälle die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissoziirenden Medien am grössten, bei anderen dagegen gerade am kleinsten ist, wieder bei anderen endlich erscheint sie vom Lösungsmittel fast unabhängig; so dass also selbst bei Reactionen, die man bisher für völlig gleichartig halten musste, eine recht verschiedene Beeinflussung durch das Lösungsmittel zu constatiren ist.

¹⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 279 (1891).

¹⁷⁾ Monatsh. f. Chemie **25**, 279 (1905).

Oxyalkylen, wie sie bei der Aetherbildung aus Alkoholaten und Jodalkylen eine Rolle spielen mag, in Betracht kommen.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen also dasselbe, worauf schon die Indifferenz der Inversionsgeschwindigkeit gegen Neutralsalze und das Verhalten bei der Verdünnung hinwiesen, dass die Inversion des Menthons nicht als eine Wirkung von Alkoholationen erklärt werden kann. Das wird noch deutlicher durch die folgenden Versuche.

II. Invertirung durch Alkoholate in Gemischen der Alkohole mit indifferenten Lösungsmitteln.

Ersetzt man in den Alkoholatlösungen die als Lösungsmittel dienenden Alkohole durch zunehmende Mengen eines nicht-dissociirenden Mediums — Benzol, Aether, Tetrachlorkohlenstoff — so wird der Dissociationsgrad der Alkoholate continuirlich zurückgehen und damit, falls die Inversion des Menthons durch Alkoholationen bedingt ist, die Reaktionsgeschwindigkeit abnehmen müssen.

Von den Alkoholen wurden Methyl-, Aethyl- und Isobutylalkohol für diese Versuche verwandt; alle drei zeigen in Mischung mit Benzol dasselbe Verhalten. Die Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff und Aether beschränken sich auf Gemische mit Aethylalkohol. Man wird annehmen dürfen, dass auch die anderen Alkohole in solchen Mischungen ein ähnliches Verhalten zeigen werden.

1. Aethylalkohol-Benzolgemische.

10 pC. Benzol			20 pC. Benzol		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	53	0,0077	15	49	0,0064
30	94	76	30	90	65
45	124	75	45	120	64
60	148	75	60	146	64
75	169	77	∞	248	—
90	180	75	<hr/>		
∞	230	—	k + k' = 0,0064		
<hr/>					
k + k' = 0,0076					

33,3 pC. Benzol

t	x	k + k'
15	44	0,0058
30	80	58
45	110	59
60	134	58
75	154	58
100	179	58
∞	242	—
		k + k' = 0,0058

50 pC. Benzol

t	x	k + k'
15	43	0,0062
30	77	61
45	104	60
60	127	61
∞	224	—
		k + k' = 0,0061

66,6 pC. Benzol

t	x	k + k'
20	61	0,0068
30	85	68
45	110	70
60	140	70
75	158	69
∞	226	—
		k + k' = 0,0069

80 pC. Benzol

t	x	k + k'
10	38	0,0097
20	68	96
30	91	94
40	109	93
50	125	93
60	138	94
∞	190	—
		k + k' = 0,0095

90 pC. Benzol

t	x	k + k'
10	55	0,0175
20	92	175
30	115	171
40	132	172
50	143	171
60	154	173
∞	166	—
		k + k' = 0,0172

95 pC. Benzol

t	x	k + k'
5	36	0,0262
10	64	270
15	82	261
20	98	269
25	108	265
35	122	267
∞	138	—
		k + k' = 0,0266

2. Methylalkohol-Benzolgemische.

33,3 pC. Benzol

t	x	k + k'
20	26	0,0022
40	51	23
60	75	24
90	104	24
120	128	24
∞	267	—
		k + k' = 0,0023

50 pC. Benzol

t	x	k + k'
20	25	0,0022
40	49	23
60	70	23
180	160	23
∞	259	—
		k + k' = 0,0023

75 pC. Benzol

t	x	k + k'
30	39	0,0025
50	62	25
70	83	26
90	100	25
120	124	25
∞	245	—
<hr/>		
k + k' = 0,0025		

90 pC. Benzol

t	x	k + k'
15	35	0,0055
30	64	55
45	85	53
65	112	54
∞	202	—
<hr/>		
k + k' = 0,0054		

95 pC. Benzol

t	x	k + k'
10	36	0,0098
20	65	98
30	92	104
45	117	102
60	135	102
∞	179	—
<hr/>		
k + k' = 0,0101		

97 pC. Benzol

t	x	k + k'
5	26	0,0167
10	49	173
20	80	167
30	105	177
45	122	165
∞	149	—
<hr/>		
k + k' = 0,0170		

3. Isobutylalkohol-Benzolgemische.

25 pC. Benzol

t	x	k + k'
10	56	0,0131
20	100	136
30	129	133
40	150	130
50	168	133
∞	215	—
<hr/>		
k + k' = 0,0133		

50 pC. Benzol

t	x	k + k'
10	53	0,0153
20	86	143
30	112	144
40	131	145
50	147	152
∞	178	—
<hr/>		
k + k' = 0,0148		

75 pC. Benzol

t	x	k + k'
5	41	0,0226
10	71	220
15	92	209
20	112	213
30	137	210
45	158	207
∞	179	—
<hr/>		
k + k' = 0,0214		

90 pC. Benzol

t	x	k + k'
5	39	0,0440
10	61	425
15	75	423
20	84	420
25	90	423
∞	98	—
<hr/>		
k + k' = 0,0426		

4. Aethylalkohol-Tetrachlorkohlenstoffgemische.

33,3 pC. CCl_4			96 pC. CCl_4		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	37	0,0069	5	41	0,0314
20	69	69	10	68	304
30	96	69	15	88	306
45	127	67	20	103	313
75	174	67	∞	135	—
∞	253	—	$k + k' = \mathbf{0,0310}$		
$k + k' = \mathbf{0,0068}$					

5. Aethylalkohol-Aethergemische.

10 pC. Aether			25 pC. Aether		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	40	0,0084	15	63	0,0092
20	73	84	30	105	88
30	101	85	45	139	90
45	131	83	60	162	88
60	157	84	80	186	90
∞	228	—	∞	230	—
$k + k' = \mathbf{0,0084}$			$k + k' = \mathbf{0,0089}$		

50 pC. Aether			75 pC. Aether		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	46	0,0107	5	43	0,0234
20	89	119	10	75	231
30	113	111	15	98	224
45	147	115	20	119	230
60	167	112	30	144	227
∞	211	—	∞	182	—
$k + k' = \mathbf{0,0113}$			$k + k' = \mathbf{0,0230}$		

88 pC. Aether

t	x	$k + k'$
5	47	0,0456
10	76	470
15	92	466
20	102	473
25	107	463
∞	115	—
$k + k' = \mathbf{0,0465}$		

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerthe der Geschwindigkeitsconstanten aus diesen Versuchen zusammengestellt.

<i>Alkohol-Benzolgemische</i>					
Methylalkohol		Aethylalkohol		Isobutylalkohol	
Benzol pC.	$k + k'$.10 ⁴	Benzol pC.	$k + k'$.10 ⁴	Benzol pC.	$k + k'$.10 ⁴
0	31	0	82	0	147
33,3	23	10	76	25	133
50	23	20	64	50	148
75	26	33,3	58	75	214
90	54	50	61	90	426
95	101	66,6	69	—	—
97	170	80	95	—	—
—	—	90	172	—	—
—	—	95	266	—	—

*Aethylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff
bezw. Aether*

Tetrachlorkohlenstoff		Aether	
<chem>CCl4</chem> pC.	$k + k'$.10 ⁴	Aether pC.	$k + k'$.10 ⁴
0	82	0	82
33,3	68	10	84
96	310	25	89
—	—	50	113
—	—	75	230
—	—	88	462

Durch allmählich zunehmenden Benzolgehalt der Alkoholatlösungen (vergl. die graphische Darstellung in Fig. 1), wird die Inversionsgeschwindigkeit also zunächst wirklich erniedrigt, jedoch nicht dauernd, es wird vielmehr bald ein Minimum erreicht — bei Isobutylalkohol früher und von geringfügiger Grösse als bei Methyl- und Aethylalkohol, bei allen dreien jedoch bei weniger als 50 pC. Benzolgehalt — von dem ab die Constanten dann wieder mit ständig zunehmender Geschwindigkeit steigen, um schliesslich Werthe zu erreichen, welche die den reinen Alkoholen entsprechenden bei weitem übertreffen: für 90 pC.

Benzolgehalt beträgt die Geschwindigkeit für Methylalkohol-Benzolgemische $\frac{5}{3}$, für Aethylalkohol-Benzolgemische das Doppelte, für Isobutylalkohol-Benzolgemische das Dreifache der

Fig. 1.

bezüglichen Werthe in den reinen Alkoholen; in einem Gemisch, das nur noch 3 pC. Methylalkohol enthielt, ist die Inversionsgeschwindigkeit sogar auf das $5\frac{1}{3}$ -fache gestiegen. Verwendet man an Stelle von Benzol Tetrachlorkohlenstoff, so

treten die gleichen Erscheinungen auf, doch eignet dieser sich weniger zu solchen Versuchen, da in den Gemischen nach kurzer Zeit Trübungen entstehen, welche die Beobachtungen erschweren oder ganz unmöglich machen.

Bei allmählichem Ersatz des Alkohols durch Aether tritt insofern eine Aenderung ein, als dabei kein Minimum der Geschwindigkeitsconstanten, sondern von vornherein eine Zunahme beobachtet wird, und zwar eine noch erheblich grössere, als in den analogen Alkohol-Benzollösungen; während sich in letzteren bei Anwesenheit von 10 pC. Alkohol die Geschwindigkeit ungefähr verdoppelt, beträgt sie in einem Alkohol-Aethergemisch gleicher Zusammensetzung mehr als das Sechsfache des Werthes in reinem Alkohol.

Es zeigt sich also, dass in Gemischen von Alkoholen mit nicht dissociirenden Flüssigkeiten wie Benzol, Tetrachlorkohlensstoff und Aether, also in Medien mit geringerem Dissociationsvermögen als dem der reinen Alkohole, erheblich grössere Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten können, als in jenen; und zwar sind die Constanten am grössten in Gemischen, die neben dem nicht dissociirenden Medium nur noch wenige Procente Alkohol enthalten, in denen Alkoholationen also aller Wahrscheinlichkeit nach höchstens in ganz minimalen Mengen vorhanden sein werden. Auch hier also wieder ein Verhalten, das darauf hinweist, dass die Inversion des Menthons nicht durch die Gegenwart von Ionen bedingt ist.

Es ist zu bedauern, dass die allmählich hervortretende Unlöslichkeit der Alkoholate in den zugesetzten indifferenten Medien der Fortsetzung der Versuche in noch alkoholärmeren und vor allem alkoholfreien Lösungsmitteln eine Grenze setzte¹⁸⁾. Die Messung der Inversionsgeschwindigkeit des Menthons in Gegenwart verschiedener Alkoholate hat zwar ergeben, dass sie in hohem Grade von der Natur der Alkoholatlösungen abhängig ist, die Versuche bieten jedoch keine Möglichkeit, experimentell die Frage zu entscheiden, welcher Antheil an der Differenz

¹⁸⁾ Vergl. die späteren Versuche mit HCl als Katalysator.

der Geschwindigkeitsconstanten den verschiedenen Alkoholaten, welcher den als Lösungsmittel dienenden Alkoholen zukommt. In Folge der Unlöslichkeit der Alkoholate in solchen Lösungsmitteln, in denen sie nicht zugleich eine Umsetzung erleiden, ist für eine Entscheidung der Frage von dieser Richtung her kaum Aussicht vorhanden.

Auch der umgekehrte Weg, Anwendung ein und desselben Katalysators in den verschiedenen Alkoholen ist hier nicht gangbar, da von keinem derselben angenommen werden kann, dass er durch die Alkohole nicht eine theilweise Umsetzung erleidet.

Ich möchte die Gelegenheit benutzen, auf die Versuche etwas näher einzugehen, welche Conrad und Brückner¹⁹⁾ zur Entscheidung der gleichen Frage bei der Aetherbildung unternahmen, nämlich, wie weit die von ihnen beobachtete Veränderung der Affinitätswerthe der Alkylhaloide auf Rechnung der verschiedenen Natriumalkoholate oder der dabei als Lösungsmittel wirkenden Alkohole zu setzen ist. Die genannten Autoren verfahren so, dass sie den Lösungen eine Substanz hinzufügen, die den verschiedenen Alkoholaten das Metallatom entzieht, so dass man nun dieselbe Natriumverbindung, einmal in Methyl-, das andere Mal in Aethyl-, Propyl- u. s. w. -Alkohol gelöst, vor sich hat, mit der die Alkylhaloide nun allein sich umsetzen. Sie nehmen an, in dem Phenol eine solche Substanz vor sich zu haben, machen also die Voraussetzung, dass die Umsetzung zwischen Natriumalkoholat und Phenol ein nicht umkehrbarer Vorgang sei. Diese Annahme ist jedoch nicht zulässig, worauf bereits die Thatfachen hinweisen, dass Phenolatlösungen stark alkalisch reagiren und dass Phenol sich mit Alkoholatlösungen nicht titriren lässt. Natriumphenolat wirkt auf Menthon nicht invertirend. Fügt man jedoch zu einer 0,02-normalen Aethylatlösung, welcher die Constantensumme $k + k' = 0,0082$ entspricht, die äquivalente Menge Phenol, so fällt der Werth der Constanten auf 0,00095, fügt man die doppelte Menge Phenol

¹⁹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 274 (1891).

hinzu, auf $k + k' = 0,00032$. Wäre die gesammte Menge des Natriums an das Phenol gebunden, die Inversion also durch Natriumphenolat hervorgerufen, so würde nach dem sonstigen Verhalten des Menthons bei der Invertirung die gleiche Geschwindigkeit zu erwarten sein, gleichviel, ob in der Lösung auf ein Atom Natrium ein oder zwei Mol. Phenol enthalten sind, denn von einer Aenderung des Lösungsmittels kann wegen der Geringsfügigkeit der zugesetzten Phenolmenge nicht die Rede sein, ebensowenig kann die Veränderung der Menge der vorhandenen Phenolationen für die Abnahme verantwortlich gemacht werden. Es handelt sich bei diesen Versuchen eben überhaupt nicht um eine Invertirung durch Phenolat, sondern durch Alkoholat, das in Folge von alkoholytischer Spaltung des Phenolates in den Lösungen enthalten ist. Zusatz eines zweiten Moleküls Phenol drängt die Alkohololyse zurück. Der Werth $k + k' = 0,00095$ lässt, wie die Curve der Inversionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Aethylat auf Seite 54 meiner früheren Arbeit (diese *Annalen* 339) zu entnehmen ist, darauf schliessen, dass in 0,02-normalen Phenolatlösungen in Aethylalkohol circa 17 pC. des Phenolates aufgespalten sind in Phenol und Natriumäthylat. In Methylalkohol ist die Menge des alkoholytisch gespaltenen Theiles des Phenolates noch erheblich grösser; in einer Phenolatlösung gleicher Concentration wie oben ergab sich die Constantensumme $k + k' = 0,0010^{20)}$ — also fast die gleiche Geschwindigkeit wie in Aethylalkohol —; es sind demnach, da Methylat ohne Zusatz von Phenol zu den Constanten $k + k' = 0,0031$ führt, über 30 pC. des Phenolates alkoholytisch gespalten, ebenso viel der Gesamtmenge des Natriums also als Methylat in der Lösung enthalten. Nun haben Conrad und Brückner allerdings weit concentrirtere Lösungen zu ihren Versuchen verwendet, in denen ein viel kleinerer Theil des Phenolates alkoholysirt wird. Die Alkohololyse ist jedoch auch in diesen concentrirteren Lösungen noch immer so bedeutend,

²⁰⁾ Nach Versuchen von K. Mohs.

dass sie keinesfalls vernachlässigt werden kann. Ich habe bereits früher²¹⁾ am Beispiel des Natriummalonesters gezeigt, dass für die Alkoholyse der Salze schwacher Säuren dasselbe Massenwirkungsgesetz Gültigkeit hat, welches für die Aufspaltung der Salze in wässriger Lösung, die Hydrolyse, gilt, nämlich

$$K = \frac{C_1^2}{C - C_1},$$

wo C die Concentration des angewandten Salzes, C_1 die des zerlegten Antheiles desselben, beide in g-Mol./Liter gemessen, bedeuten. Dieses bietet die Möglichkeit, mit Hülfe der aus meinen Messungen in 0,02-Normallösungen zu ermittelnden „alkoholytischen Constanten“ den Grad der alkoholytischen Aufspaltung bei der von Conrad und Brückner angewandten Concentration, 0,5-normal, zu berechnen. Aus den oben angeführten Invertirungsversuchen ergibt sich für Natriumphenolat die alkoholytische Constante in Aethylalkohol als

$$K = 0,00070,$$

in Methylalkohol

$$K = 0,0031.$$

Setzt man diese Werthe in obige Gleichung ein und berechnet daraus die Werthe für C_1 , so findet man, dass in einer halbnormalen Phenolatlösung in Aethylalkohol ungefähr 3,7 pC., in Methylalkohol 7,6 pC. des gesammten Natriums als Alkoholat vorhanden sind.

Noch auf eine andere Erscheinung möge hier hingewiesen werden. Conrad und Brückner leiten die Berechtigung zu der Annahme, dass das Phenol den Alkoholaten das Natrium vollständig entzieht, aus dem Umstande her, dass man nahezu quantitative Ausbeuten an Anisol, Phenetol u. s. w. erzielt, wenn man Alkyljodide auf eine alkoholische Lösung von molekularen Mengen von Natriumäthylat und Phenol einwirken lässt. Die analoge Beobachtung, dass Lösungen äquivalenter Mengen von Aethyljodid und Natrium auch in wässrigem Aethylalkohol aus-

²¹⁾ Liebig's Annalen **339**, 81 (1905).

gezeichnete Ausbeuten an Aether liefern, macht Lobry de Bruyn²²⁾ zur Unterstützung der Vorstellung geltend, dass in Alkohol-Wassergemischen, welche Natrium gelöst enthalten, auch bei grösserem Wassergehalt der bei weitem grösste Theil des Metalles als Alkoholat anwesend ist, eine Vorstellung, auf die auch andere Umstände, z. B. dass in solchen Gemischen bei der Aetherbildung sehr gute Reaktionsconstanten erhalten werden, hinführen. Aber auch bei Acetessigester- und Malonsäureestersynthesen werden nahezu quantitative Ausbeuten und gute Reaktionsconstanten erhalten, obwohl ein recht erheblicher Theil der Natriumverbindungen von Acetessigestern und Malonestern in alkoholischen Lösungen in freien Ester und Natriumalkoholat zerfallen, wie ich bereits in meiner früheren Arbeit²³⁾ für Aethylalkohol, und wie ich jetzt gemeinsam mit K. Mohs²⁴⁾ auch für andere Alkohole nachgewiesen habe. Das Auftreten befriedigender Constanten und guter Stoffausbeuten in derartigen Reaktionsgemischen erscheint demnach noch nicht vollständig aufgeklärt und kann zu Schlüssen der bezeichneten Art nicht einwandfrei herangezogen werden. Die in solchen Fällen gern benutzten Hilfsvorstellungen von „zufällig“ gleichen oder unendlich kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten oder von „zufälliger“ gegenseitiger Aufhebung auftretender Störungen sind wenig geeignet, über diese Schwierigkeiten hinweg zu helfen.

Geschwindigkeit der Aetherbildung in Alkohol-Benzolgemischen.

Das Verhalten des Menthons bei der Invertirung in Alkohol-Benzolgemischen durch Natriumalkoholate veranlasste mich, auch eine solche Reaction der Alkoholate in derartigen Gemischen zu untersuchen, die durch ihr sonstiges Verhalten als Reaction zwischen Ionen charakterisirt wird. Ich wählte dazu die Umsetzung der Natriumalkoholate mit Halogenalkylen. Die folgende Tabelle enthält die Resultate von Versuchen, welche

²²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 338 (1904).

²³⁾ Liebig's Annalen **339**, 80 (1905).

²⁴⁾ Vergl. Seite 321.

von K. Mohs mit äquivalenten Mengen Methyljodid und Natriummethylat bzw. -äthylat in Alkohol-Benzolgemischen der angegebenen Zusammensetzung in 0,05-Normallösungen und bei 20° Versuchstemperatur ausgeführt worden sind. Die Constanten sind nach der für bimolekulare Reactionen gültigen Differentialgleichung berechnet worden, sie zeigten während der ganzen Beobachtungsdauer eine gute Uebereinstimmung.

pC. Benzol	NaOC ₂ H ₅ k	NaOCH ₃ k
0	372	94
20	349	88
40	296	82
60	170	73
80	88	55
95	65	36

Die hierbei beobachteten Erscheinungen sind ganz anderer Art als bei der Menthoninvertirung. Die Lösungen zeigen ein Verhalten, wie es bei einer Reaction zwischen Ionen erwartet werden musste. Durch allmählichen Ersatz des gut dissociirenden Lösungsmittels (Alkohol) durch ein schlecht dissociirendes (Benzol) wird die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der Verminderung des Dissociationsgrades immer kleiner; in Lösungen, die neben Benzol nur noch 5 pC. Methyl- resp. Aethylalkohol enthalten, beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit nur $\frac{5}{8}$ bzw. $\frac{1}{6}$ der Werthe in den reinen Alkoholen.

III. Invertirung durch Natrium in Alkohol-Wassergemischen.

Es ist häufig beobachtet worden, dass sehr kleine Mengen von Wasser auf die Eigenschaften alkoholischer Lösungen einen bedeutenden Einfluss ausüben, der sich namentlich gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit in solchen Lösungen bemerkbar macht, aber auch an der elektrischen Leitfähigkeit und den Löslichkeiten verschiedener Stoffe constatirt wurde. In überraschender Stärke äussert sich dieser Einfluss namentlich Säuren gegenüber, worauf in einem späteren Kapitel zurückgekommen werden wird; bei

den Alkoholaten ist er meist weniger erheblich²⁵⁾. Ich habe früher schon gezeigt²⁶⁾, dass kleine Mengen Wasser die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons in Gegenwart von Natriumäthylat nicht merklich beeinflussen, dass grössere Wassermengen sie jedoch beträchtlich vermindern. Ich habe diese Untersuchungen über den Einfluss des Wassers auf die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons nun auch auf andere Alkohole ausgedehnt und ungefähr bis zu den Grenzen verfolgt, die ihnen durch die Unlöslichkeit des Menthons in allzu verdünnten Alkoholen gesetzt werden, und die um so weiter gezogen sind, je höher das Molekulargewicht des betreffenden Alkoholes ist. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

Methylalkohol-Wassergemische.

5 pC. Wasser			10 pC. Wasser		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	29	0,00321	15	30	0,00327
30	54	315	30	58	335
45	80	330	45	83	338
60	102	333	60	102	326
100	148	334	90	140	333
300	245	316	∞	281	—
∞	276	—	<hr/>		
$k + k' = 0,00325$			$k + k' = 0,00333$		
20 pC. Wasser			30 pC. Wasser		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	35	0,00363	15	39	0,00391
30	67	370	35	83	380
45	95	372	45	101	373
60	119	371	60	128	378
∞	297	—	75	151	378
<hr/>			90	172	381
$k + k' = 0,00370$			120	203	374
			∞	315	—
			<hr/>		
			$k + k' = 0,00380$		

²⁵⁾ Vergl. dagegen Kremann, Monatsh. f. Chem. **25**, 279 (1905).

²⁶⁾ Vorländer und Tubandt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 281 (1903); Liebig's Annalen **339**, 64, 77 (1905).

Aethylalkohol-Wassergemische.

5 pC. Wasser			10 pC. Wasser ²⁷⁾		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
10	39	0,00730	5	19	0,00620
21	75	730	10	36	607
30	99	722	15	54	630
45	134	732	20	68	614
62	162	721	25	82	612
80	185	719	30	99	643
∞	252	—	∞	276	—
<hr/> k + k' = 0,00726			<hr/> k + k' = 0,00621		

20 pC. Wasser			30 pC. Wasser		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	46	0,00506	15	40	0,00409
30	85	508	30	75	410
45	115	494	45	105	409
60	143	499	60	129	400
80	175	511	90	173	406
∞	287	—	∞	304	—
<hr/> k + k' = 0,00504			<hr/> k + k' = 0,00407		

40 pC. Wasser

t	x	k + k'
15	33	0,00322
30	64	331
45	90	327
60	115	331
90	158	339
∞	313	—
<hr/> k + k' = 0,00330.		

²⁷⁾ Bei vier Versuchen mit verschiedenen Alkoholpräparaten und frisch destilliertem Wasser trat stets, entweder sofort oder nach kurzer Zeit, Ausscheidung eines krystallisirten, nicht näher untersuchten Körpers ein, der die Ablesungen sehr erschwerte, oder in Folge Doppelbrechung ganz unmöglich machte.

Propylalkohol-Wassergemische.

<i>20 pC. Wasser</i>			<i>40 pC. Wasser</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
10	24	0,00385	20	27	0,00205
20	44	367	40	48	189
30	65	378	60	74	205
45	91	374	80	90	194
61	118	384	100	107	192
82	142	368	270	206	187
∞	283	—	∞	300	—
$k + k' = \mathbf{0,00376}$			$k + k' = \mathbf{0,00194}$		

Allylalkohol-Wassergemisch.

<i>30 pC. Wasser</i>		
t	x	k + k'
30	33	0,00182
60	62	171
120	114	177
180	154	178
240	188	183
390	236	183
∞	295	—
$k + k' = \mathbf{0,00180.}$		

Zusammenstellung der Resultate in Alkohol-Wassergemischen :

Wasser pC.	Methyl- alkohol	Aethyl- alkohol	Propyl- alkohol	Allyl- alkohol
0	0,00317	0,00826	0,0107	0,00200
5	325	726	—	—
10	333	621	—	—
20	369	504	38	—
30	380	407	—	180
40	—	330	19	—

Zusatz von Wasser zu den verschiedenen Alkoholatlösungen beeinflusst die Inversionsgeschwindigkeit in ganz verschiedener Weise:

Fig. 2.

bei Allylalkohol wird bis 30 pC. Wassergehalt eine Veränderung der Geschwindigkeitsconstante kaum bemerkbar, bei Aethyl- und noch mehr bei Propylalkohol findet eine erhebliche Erniedrigung, in Methylalkohol endlich eine nicht unbedeutende Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit statt. Für Methylalkohol dürfte bei etwa 30 pC. Wassergehalt ein Maximum erreicht sein, — zwischen 20 und 30 pC. nimmt die Constante nur noch ganz wenig zu — von dem ab durch weiteren Wasserzusatz eine Wiederabnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten wäre.

Man erkennt zunächst, dass der Grad der Beeinflussung durch Wasserzusatz durch den Affinitätswerth der Alkohole bestimmt wird; die Alkohole mit stärker sauren Eigenschaften werden relativ weniger beeinflusst als die mit schwächerem

Säurecharakter. Das tritt deutlich besonders in der graphischen Darstellung (Seite 287) der Versuche hervor. Die Curve des Propylalkohols, dem von den untersuchten Alkoholen die schwächsten sauren Eigenschaften zukommen, schneidet die des Aethylalkohols schon bei etwa 8 pC., die des Methylalkohols bei 20 pC. Wassergehalt und kommt bei 30—40 pC. auch der des Allylalkohols sehr nahe und würde sie bei weiterem Wasserzusatz wahrscheinlich auch schneiden; von diesen Schnittpunkten an ist die Inversionsgeschwindigkeit in Propylalkohol also kleiner als in den anderen Alkoholen, obwohl ihm im wasserfreien Zustande die bei weitem grösste Geschwindigkeitsconstante entspricht. Es wäre interessant gewesen, die Versuche weiter auf Lösungen mit höherem Wassergehalt ausdehnen zu können; die Inversionsgeschwindigkeiten in den verschiedenen wasserhaltigen Alkoholen hätten sich dann wieder immer mehr einander zu nähern, die Curven also allmählich alle auf ein und denselben Punkt, der dem reinen Wasser entsprechen würde, zulaufen müssen; die Unlöslichkeit des Menthons in stark verdünnten Alkoholen setzte diesen Versuchen jedoch bald eine Grenze, in Methylalkohol bei wenig mehr als 30 pC., in den drei anderen Alkoholen bei etwas über 40 pC. Wassergehalt.

Der Versuch, diese Ergebnisse in Alkohol-Wassergemischen mit den Dissociationsverhältnissen der verschiedenen Lösungen, wie sie durch andere Methoden, namentlich Leitfähigkeitsbestimmungen, angezeigt werden, in Beziehung zu setzen, misslingt, wie er bei den reinen Alkoholen und Gemischen mit indifferenten Lösungsmitteln misslungen ist.

Gelegentlich meiner früheren Untersuchungen über die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons habe ich einige Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt, welche zeigten, dass die Leitfähigkeit des Natriumäthylats in 0,02-Normallösung mit wachsendem Wassergehalt der Lösungen zunimmt. Genauere und ausführlichere Messungen haben sich mittlerweile erübrigt durch die Untersuchungen Tijmstra's, welcher Leitfähigkeits-

bestimmungen ausführte an Lösungen von Natrium in Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol, die bezüglichlichen Alkohol-Wassergemische und Gemische je zweier dieser Alkohole²⁸⁾. Diese zeigen, dass die molekulare Leitfähigkeit in Aethylalkohol-Wassergemischen (für Verdünnungen bis $v = 512$) mit dem Wassergehalt zunimmt; in wasserhaltigem Methylalkohol dagegen findet eine solche Zunahme nur bei höheren Concentrationen statt, in verdünnteren Lösungen, etwa von $v = 8$ an, wird die molekulare Leitfähigkeit durch Wasserzusatz zunächst erniedrigt. Es zeigt sich hier also ein ähnlicher Unterschied im Verhalten der Methyl- und Aethylalkohol-Wassergemische wie bei der Menthoninvertirung; eine directe Beziehung zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Leitfähigkeit ist indessen nicht anzunehmen; die Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit in Methylatlösungen bleibt, wie die folgenden Versuche zeigen, unverändert auch bei höheren Concentrationen (0,2-normal) bestehen, bei denen Wasserzusatz keine Erniedrigung, sondern von vornherein eine Erhöhung der Leitfähigkeit herbeiführt²⁹⁾:

<i>Methylalkohol, abs.</i>			<i>Methylalkohol, 75-proc.</i>		
0,2-normal			0,2-normal		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
5	57	0,0335	5	72	0,0365
10	94	326	10	119	363
15	122	335	15	151	368
20	140	335	20	173	377
25	152	334	25	186	377
∞	178	—	∞	210	—
$k + k' = 0,0333$			$k + k' = 0,0370$		

²⁸⁾ Tijmstra's Messungen sind bei 18°, meine Invertirungsversuche bei 20° ausgeführt; die Temperaturdifferenz ist so klein, dass die beiden Versuchsreihen unbedenklich mit einander verglichen werden dürfen.

²⁹⁾ Messungen von Jones, Lindsay und Carrol (Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 129 [1906]) zeigen, dass solche Leitfähigkeitsminima auch bei Salzen auftreten, und nicht nur in Methylalkohol-Wasser-

Aus den von Tjijmstra ermittelten Leitfähigkeitsdaten lässt sich der Dissoziationsgrad der Alkoholate nicht berechnen, da μ_{∞} weder experimentell noch — in Folge Ungültigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes — rechnerisch bestimmt werden konnte. Noch viel weniger kann von Leitfähigkeitsbestimmungen ein Aufschluss über die Dissoziationsverhältnisse bei Lösungen von Natrium in Alkohol-Wassergemischen erwartet werden, da über die Natur derartiger Lösungen noch wenig Sicheres bekannt ist. Es wird zwar gewöhnlich angenommen, dass in solchen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen Alkoholat und Hydroxyd besteht, über die Mengenverhältnisse beider Stoffe in einer bestimmten Mischung herrscht jedoch völlige Ungewissheit. Der bisher vorherrschenden Auffassung gegenüber, dass Wasser den Alkoholaten den grössten Teil des Natriums entzieht, geben Lobry de Bruyn und Steger³⁰⁾ auf Grund ihrer Erfahrungen bei der Aetherbildung aus Jodalkylen und Alkoholaten und bei der Substitution einer Nitrogruppe in o-Dinitrobenzol durch Oxyalkyle in Alkohol-Wassergemischen der entgegengesetzten Vorstellung den Vorzug, dass in solchen Gemischen der bei weitem grösste Teil des Natriums als Alkoholat vorhanden ist. Man könnte wohl auch daran denken, dass die Hauptmenge des Natriums gewöhnlich weder als Alkoholat noch als Hydroxyd, sondern vielmehr als Verbindung jener Alkohol-Wassercomplexe auftreten wird, deren Bildung sich durch die Contraction und Wärmeentwicklung beim Vermischen beider Flüssigkeiten zu erkennen giebt, und über deren Zahl und Zusammensetzung unter anderem die innere Reibung³¹⁾ dieser Flüssigkeitsgemische Anhaltspunkte gewähren kann. Mit einer solchen Annahme würden dann vielleicht auch die auffallenden Be-

gemischen, sondern viel allgemeiner; sie sind ausgesprochener bei niedrigerer Temperatur, bei höheren Temperaturen können sie ganz verschwinden.

³⁰⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 327, 336 (1904).

³¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 590 (1904).

obachtungen von Lobry de Bruyn und Steger in Einklang gebracht werden können, nach welchen z. B. aus Aethyljodid und einer Lösung von Natrium in 50-procentigem Aethylalkohol Aether in einer Ausbeute von etwa 75 pC. erhalten wurde.

Angesichts dieser ungewissen Verhältnisse ist an einen Versuch, die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons zu dem Dissociationsgrade der gelösten Alkoholate bzw. des Hydroxydes in Beziehung zu setzen, zunächst überhaupt nicht zu denken.

Endlich sei hier noch auf die Thatsache hingewiesen, dass sich bei Lobry de Bruyn's und Steger's Versuchen in Alkohol-Wassergemischen über die Substitution einer Nitrogruppe in o-Dinitrobenzol durch Oxyalkyle, einer Reaction, die von der elektrolytischen Dissociation unabhängig zu sein scheint³²⁾, und über die Aetherbildung aus Alkoholaten und Jodalkylen, die durch ihr Verhalten bei der Verdünnung und Neutralsalzen gegenüber als Reaction zwischen Ionen gekennzeichnet wird, beides Reactionen, bei denen eine doppelte Umsetzung stattfindet, genau die nämlichen Erscheinungen auftreten wie bei der Menthoninvertirung, einer rein katalytischen Reaction.

B. Invertirung durch Säuren.

Bei den Versuchen mit Natriumalkoholaten wird die Aufklärung der Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit des Menthons von der Natur des Lösungsmittels besonders dadurch erschwert, dass mit letzterem zugleich gewöhnlich auch das Invertierungsmittel wechselt. Diese Complication wird vermieden, wenn man an Stelle der Alkoholate Säuren als Katalysatoren verwendet. Diese bieten zugleich den Vortheil, dass ihre Anwendbarkeit nicht auf alkoholische Lösungen beschränkt ist. Sie sind in gleicher Weise brauchbar für Lösungen in indiffe-

³²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 332 (1904).

Annalen der Chemie **354**. Bd.

renten Mitteln sowie in Gemischen derselben mit Alkoholen in jedem beliebigen Verhältnis. Man wird die Versuche also auch auf solche Lösungen ausdehnen können, die nur noch Spuren von Alkoholen enthalten³³⁾.

Starke Säuren (Chlorwasserstoff) bewirken eine erheblich schnellere Invertirung als die Alkoholate, während schwache Säuren (Essigsäure, Blausäure etc.)³⁴⁾ analog den schwachen Basen (Aminen) so gut wie wirkungslos sind. Die Zahl der zur Messung der Inversionsgeschwindigkeit geeigneten Säuren ist demnach ähnlich wie die der Basen eine ziemlich beschränkte. Im folgenden sind Versuche mit Chlorwasserstoff, Sulfosalicylsäure und Pikrinsäure angeführt.

Antikatalytische Wirkung kleiner Wassermengen.

Während bei der Invertirung durch Alkoholate mit den über gebranntem Kalk getrockneten Alkoholen für gleiche Lösungen stets dieselben Geschwindigkeitsconstanten erhalten wurden, ergaben sich bei Anwendung von Chlorwasserstoff als Katalysator in sämtlichen Alkoholen, namentlich denen mit höherem Molekulargewicht, erhebliche Differenzen, deren Ursache nur in der Beschaffenheit der jeweils verwandten Alkoholpräparate gesucht werden konnte. Es zeigte sich denn auch, dass Zusatz geringer Spuren von Wasser die Inversion sehr stark verlangsamte, dass also der in den nach der angegebenen Methode behandelten Alkoholen stets noch vorhandene geringe Wassergehalt für die beobachteten Differenzen verantwortlich zu machen war. Man hat es hier mit einer ähnlichen katalytischen Verzögerung durch kleine Wassermengen zu thun, wie unlängst von Goldschmidt³⁵⁾, Wegscheider³⁶⁾ und Kailan³⁷⁾ bei der Esterificirung mittelst alkoholischer Salz-

³³⁾ Vergl. Seite 278.

³⁴⁾ Tubandt, Liebig's Annalen **339**, 90.

³⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 711 (1906).

³⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1054 (1906).

³⁷⁾ Liebig's Annalen **351**, 186.

säure, von Bredig und Fraenkel³⁸⁾ bei der Umsetzung von Diazoessigester mit absolutem Alkohol unter dem katalytischen Einfluss von Pikrinsäure beobachtet wurde. Mit der letztgenannten Reaction teilt die Inversion des Menthons den Vorzug, dass sie ermöglicht, eine Katalyse in wasserfreien Alkoholen sowie den verzögernden Einfluss kleiner Wassermengen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Vorgange zu studiren, in dessen Verlauf Wasser weder gebildet noch verbraucht wird.

Die Verlangsamung der Inversionsgeschwindigkeit ist sehr beträchtlich: in Aethylalkohol z. B. erniedrigte ein Zusatz von nur 0,05 pC. Wasser die Geschwindigkeitsconstanten einer 0,01-normalen Chlorwasserstofflösung von 0,0150 auf 0,0063. In der Messung der Verzögerung der Inversion des Menthons ist also ein neues, sehr empfindliches Mittel gegeben zur Erkennung und quantitativen Bestimmung äussert kleiner Wassermengen in den verschiedenen Alkoholen. Einige Versuche mit verschiedenen Wassergehalten in Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol sind Seite 296 ff. angeführt³⁹⁾.

Um die Alkohole vollständig von Wasser zu befreien, wurden sie nach der von L. W. Winkler⁴⁰⁾ angegebenen Methode mit metallischem Calcium behandelt. In den so dargestellten wirklich absoluten Alkoholen zeigten die Geschwindigkeitsconstanten mit Säuren als Katalysatoren sehr gute Uebereinstimmung⁴¹⁾.

³⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1756 (1906).

³⁹⁾ Eingehendere Versuche über den Einfluss kleiner Wassermengen in den verschiedenen Alkoholen und ihre quantitative Bestimmung werden später mitgeteilt werden.

⁴⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 3612 (1905).

⁴¹⁾ Bredig führt an (loc. cit. Seite 1758), dass Methylalkohol, der zwei Monate lang über gebranntem Kalk gestanden hatte, bei der Zersetzung des Diazoessigesters dieselbe Constante ergab wie mit metallischem Calcium getrockneter Alkohol; ich habe bei der Menthoninvertirung mit einem Alkoholpräparate, das mehrere Monate lang mit gebranntem Kalk in Berührung gewesen war, dieselbe Erfahrung gemacht.

Chlorwasserstoff als Katalysator.**I. Einfluss des Lösungsmittels.**

Zu den folgenden Versuchen wurde als Katalysator 0,01-normale Chlorwasserstoffsäure verwendet. Die Inversion verläuft ohne Störung; die einzige nicht ausschaltbare Fehlerquelle, die Bildung von Chloralkylen, ist so unerheblich, dass sie gänzlich vernachlässigt werden kann⁴²⁾. Im übrigen sind die Versuchsbedingungen genau dieselben wie bei den Alkoholen.

Versuche mit absoluten Alkoholen.

<i>Methylalkohol</i>			<i>Aethylalkohol</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	50	0,00676	10	54	0,0149
30	88	661	20	94	153
45	121	677	30	120	150
60	144	663	40	138	147
80	172	685	50	154	153
∞	240	—	∞	186	—
<hr/> k + k' = 0,0067			<hr/> k + k' = 0,0150		
<i>Propylalkohol</i>			<i>Isobutylalkohol</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
5	38	0,0215	5	48	0,0263
10	68	217	10	84	265
15	91	216	15	110	264
20	110	219	20	130	266
25	122	212	25	144	265
30	132	208	30	155	267
40	150	219	∞	184	—
∞	173	—	<hr/> k + k' = 0,0265		
<hr/> k + k' = 0,0215					

⁴²⁾ Vergl. Kailan, Liebig's Annalen **351**, 188 (1907).

<i>Isoamylalkohol.</i>			<i>N-Octylalkohol ⁴³⁾</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
5	48	0,0282	5	50	0,0484
10	82	280	7,5	68	504
15	106	275	10	80	500
20	124	274	15	96	497
25	137	273	20	104	477
30	148	280	∞	117	—
∞	173	—	<hr/> k + k' = 0,0492 <hr/>		
<hr/> k + k' = 0,0277 <hr/>					
<i>Allylalkohol ⁴⁴⁾</i>			<i>Benzylalkohol ⁴¹⁾</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
10	43	0,0104	2,5	20	0,0335
20	77	104	5	36	330
30	103	103	7,5	51	343
45	134	105	10	61	333
60	154	104	15	77	332
∞	202	—	20	88	321
<hr/> k + k' = 0,0104 <hr/>			25	96	321
			∞	114	—
			<hr/> k + k' = 0,0335 <hr/>		

Zusammenstellung:

	k + k'
Methylalkohol	0,0067
Aethylalkohol	0,0150
Propylalkohol	215
Isobutylalkohol	265
Isoamylalkohol	277
N-Octylalkohol	492
Allylalkohol	104
Benzylalkohol	335

Bei der Inversion durch Chlorwasserstoff macht sich der Einfluss der als Lösungsmittel dienenden Alkohole in Bezug auf ihr Molekulargewicht in derselben Richtung geltend wie bei den Alkoholaten. Die Geschwindigkeitsconstanten nehmen mit wachsender Kohlenstoffatomzahl der Alkohole erheblich zu.

⁴³⁾ Im Vacuum destilliert.

⁴⁴⁾ Nur mit gebranntem Kalk getrocknet.

Dagegen scheinen die beiden anderen Factoren, welche bei den Alkoholaten eine ähnlich starke Beeinflussung der Inversionsgeschwindigkeit erkennen liessen wie das Molekulargewicht, Structur und Sättigungszustand der Alkohole, bei der Katalyse durch Chlorwasserstoff von untergeordneterer Bedeutung zu sein. Benzylalkohol, der dort die bei weitem kleinste Constante ergab, erweist sich hier, seinem Molekulargewicht entsprechend, als ein sehr actives Medium; ebenso führt Allylalkohol, trotzdem er zu dem angeführten Versuche nur über gebranntem Kalk destillirt worden war, sehr wahrscheinlich also noch etwas Wasser enthielt, zu einem relativ viel höheren Werthe als dem mit der Natriumverbindung erhaltenen.

Auch bei der Säurekatalyse begegnet man demnach der Thatsache, dass die bei weitem schlechter dissociirenden höheren Alkohole auf die Inversion einen viel grösseren beschleunigenden Einfluss ausüben als der gut dissociirende Methyl- oder Aethylalkohol; auch hier kann von einer einfachen Wasserstoffionen-Katalyse ebenso wenig die Rede sein, als die Invertirung durch Basen als eine Wirkung der Alkoholationen erklärt werden konnte. Das werden auch die folgenden Versuche immer wieder hervortreten lassen.

Zur Charakterisirung des erwähnten stark verzögernden Einflusses kleiner Wassermengen auf die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons mögen hier die folgenden Versuche angeführt sein.

Versuche mit wasserhaltigen Alkoholen.

Methylalkohol

$$k + k' = 0,0067.$$

Wassergehalt: 0,05 pC.

t	x	k + k'
15	33	0,00414
30	61	409
45	85	405
60	106	404
75	124	402
∞	248	—

$$k + k' = 0,0041$$

Wassergehalt: 0,1 pC.

t	x	k + k'
15	21	0,00249
30	40	247
50	63	246
70	86	255
90	106	259
110	121	254
∞	255	—

$$k + k' = 0,0035$$

Wassergehalt: 10 pC.

t	x	k + k'
24 Std.	24	0,000026
312 „	205	28
∞	293	—
		<hr/> k + k' = 0,000027

Aethylalkohol

k + k' = 0,0150

Wassergehalt: 0,05 pC.

t	x	k + k'
10	32	0,00653
20	58	634
30	80	622
45	110	632
60	135	645
∞	229	—
		<hr/> k + k' = 0,0064

Wassergehalt: 0,1 pC.

t	x	k + k'
15	30	0,00389
30	57	397
45	82	406
60	102	403
75	119	399
90	136	406
∞	239	—
		<hr/> k + k' = 0,0040

Wassergehalt: 0,2 pC.

t	x	k + k'
15	17	0,00211
30	32	205
45	47	208
60	60	206
75	74	211
90	86	212
∞	242	—
		<hr/> k + k' = 0,0021

Wassergehalt: 10 pC.

k + k' = 0,000015

Wassergehalt: 30 pC.

k + k' = 0,0000088

Wassergehalt: 20 pC.

k + k' = 0,000010

Wassergehalt: 40 pC.

k + k' = 0,0000068

<i>Propylalkohol</i>		
$k + k' = 0,0215$		
· Wassergehalt: 0,1 pC.		
t	x	$k + k'$
15	45	0,00601
30	82	605
50	120	602
60	136	605
90	171	602
120	195	606
∞	240	—
		$k + k' = 0,0060$

Wasserzusatz übt einen um so stärkeren verzögernden Einfluss aus, je grösser das Molekulargewicht der Alkohole wird. Das führt dazu, dass bei höherem Wassergehalt die Inversionsgeschwindigkeit in Methylalkohol, dem in völlig wasserfreiem Zustande die kleinste Constante entspricht, grösser wird als in den kohlenstoffreicheren Alkoholen. Bei einem Wassergehalte von 10 pC. z. B., bei welchem sich die Invertirung in Methylalkohol etwa 200 Mal, in Aethylalkohol ungefähr 1000 Mal langsamer vollzieht, als in den absoluten Alkoholen, ist die Geschwindigkeitsconstante für ersteren doppelt so gross als für letzteren, während in den wasserfreien Alkoholen das umgekehrte Verhältniss besteht. Bei den Alkoholaten äusserte sich der Einfluss grösserer Wassermengen in ähnlicher Weise⁴⁵⁾. Vermehrt man den Wassergehalt über 10 pC. hinaus, so lässt sich, obwohl die Inversion in solchen Mischungen so langsam verläuft, dass sie erst nach mehreren Tagen messbar wird, doch noch deutlich erkennen, dass mit zunehmender Wassermenge die Reactionsgeschwindigkeit regelmässig weiter abnimmt⁴⁶⁾.

⁴⁵⁾ Vergl. Seite 288.

⁴⁶⁾ Der Umstand, dass wässrige Säurelösungen auf Menthon bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam einwirken, ist insofern von Wichtigkeit, als dadurch erst die Darstellung des reinen Links-Menthons aus dem Menthol, sowie seine Ueberführung in Rechts-Menthon möglich wird (vergl. Beckmann, Liebig's Annalen **250**, 322).

Was die Ursache des enormen verzögernden Einflusses kleiner Wassermengen auf die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons ist, darüber lässt sich vorläufig etwas Bestimmtes nicht sagen. Es liegt nahe, ähnlich wie Goldschmidt zur Erklärung der analogen Erscheinung bei der Esterbildung es thut, an die Bildung additioneller Verbindungen des Chlorwasserstoffes mit dem Lösungsmittel zu denken und diesen die invertirende Wirkung zuzuschreiben; die Rolle des Wassers würde dann darin bestehen, dass es diese katalytisch wirksamen Complexe zersetzt und sich selbst mit den Säuren zu additionellen Verbindungen vereinigt, die keine oder nur noch eine sehr schwache katalytische Wirkung besitzen.

Invertirung durch Chlorwasserstoff in Gemischen von Alkoholen mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Die zu diesen Versuchen verwandten Präparate von Methyl- und Aethylalkohol sind nur zwei Tage lang über gebranntem Kalk erhitzt und dann mit Natrium destillirt worden und waren nicht vollkommen wasserfrei; der Methylalkohol enthielt noch etwa 0,1 pC., der Aethylalkohol 0,01—0,02 pC. Wasser. Die gefundenen Constanten sind demnach gegenüber den mit völlig wasserfreiem Alkohol zu erwartenden, absolut genommen, etwas zu niedrig, namentlich in den Gemischen mit geringerem Benzolgehalt; von der relativen Grösse der Inversionsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen, auf die es hier zunächst allein ankommt, geben sie jedoch ein genügend genaues Bild. Die Versuche mit Isobutylalkohol, der in völlig wasserfreiem Zustande angewandt wurde, lassen denselben Gang der Constanten erkennen.

Die Benzolgemische mit Methyl- bzw. Aethylalkohol waren in Bezug auf Chlorwasserstoff 0,01-normal, diejenigen mit Isobutylalkohol nur 0,005-normal.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefasst. In Fig. 3 sind sie graphisch dargestellt.

Alkohol-Benzolgemische.

Methylalkohol c = 0,01		Aethylalkohol c = 0,01		Isobutylalkohol c = 0,005	
pC. Benzol	k + k' . 10 ⁴	pC. Benzol	k + k' . 10 ⁴	pC. Benzol	k + k' . 10 ⁴
0	16	0	115	0	117
33,3	34	10	118	25	127
50	60	20	136	50	150
75	162	33,3	173	75	181
95	528	50	190	97	283
97	625	66,6	233	99	92
99	484	80	261	100	10
100	23	91	409	—	—
—	—	95	486	—	—
—	—	97	587	—	—
—	—	98	560	—	—
—	—	99	393	—	—
—	—	99,5	198	—	—
—	—	100	23	—	—

Aethylalkohol-Tetrachlorkohlenstoffgemische.

c = 0,01	
pC. CCl ₄	k + k' . 10 ⁴
0	115
80	304
97	700
100	55

Die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons wird durch Zusatz wachsender Mengen Benzol zu den alkoholischen Chlorwasserstofflösungen durchweg erhöht, erst langsam, dann immer stärker; bei hohen Benzolgehalten ist die Zunahme der Geschwindigkeitsconstanten eine ganz enorme, namentlich für die Alkohole mit den kleinsten Molekulargewichten; Lösungen, die neben Benzol nur noch 3 pC. Alkohol enthalten, ergeben für Isobutylalkohol etwa das 2¹/₂-fache, für Aethylalkohol das vierfache, für Methylalkohol sogar das zehnfache der für die absoluten Alkohole ermittelten Werthe der Geschwindigkeitsconstanten.

Ein Minimum, wie es bei den Alkoholaten beobachtet wurde, wird bei der Invertirung durch Chlorwasserstoff nicht bemerkbar. Statt dessen tritt hier ein Maximum der Inver-

Fig. 3.

sionsgeschwindigkeit auf und zwar bei Mischungen, die etwa noch 3 pC. Alkohol enthalten; von da ab fallen die Constanten dann mit weiter wachsendem Benzolgehalt wieder rasch zu dem für reines Benzol ermittelten Werthe ab. Umgekehrt ausgedrückt: Zusatz kleiner Mengen Alkohol zu der benzolischen Chlorwasserstofflösung führt zu einer ganz enormen Steigerung der Inversionsgeschwindigkeit. Ein Gehalt von 3 pC. Alkohol

erhöht in den angeführten Beispielen die Constante um nicht weniger als das 25- bis 30-fache ihres Werthes in Benzol.

Versuche mit Benzolgemischen, die 1 pC. der verschiedenen Alkohole enthalten, führten zu folgendem Resultat:

				$k + k' \cdot 10^{447})$
99	Theile Benzol	+ 1 Theil	Methylalkohol:	232
99	"	+ 1	" Aethylalkohol:	186
99	"	+ 1	" Propylalkohol:	142
99	"	+ 1	" Isobutylalkohol:	92
99	"	+ 1	" Amylalkohol:	83
99	"	+ 1	" n-Octylalkohol:	52
100	"	:		10

Diese Versuche sind von besonderem Interesse, weil sie zeigen, dass die beschleunigende Wirkung kleiner Alkoholmengen bei den Alkoholen mit niedriger Kohlenstoffzahl erheblich grösser ist, als bei den kohlenstoffreicheren. Der Einfluss des Molekulargewichtes äussert sich hier also gerade im umgekehrten Sinne wie bei Anwendung der reinen Alkohole als Lösungsmittel. Dieser Befund ist wichtig, weil er darauf hindeuten scheint, dass, wenn Additionsproducte des Chlorwasserstoffes mit den Alkoholen bei der Menthoninvertirung die katalytisch wirksamen Agentien darstellen, die Verbindungen der niedrigeren Alkohole energischer wirken als die der höheren, dass also auch diese Vorstellung, ebensowenig wie die einer einfachen Wasserstoffionenkatalyse nicht ausreicht, die Thatsache zu erklären, dass die Inversion mit Chlorwasserstoff in den niederen Alkoholen weit langsamer fortschreitet als in den höheren.

Bei Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff mit Aethylalkohol treten dieselben Erscheinungen auf, nur sind die Geschwindigkeitsconstanten, entsprechend den für die alkoholfreien Lösungsmittel gefundenen Werthen, noch grösser als in den Alkohol-Benzolgemischen gleicher procentischer Zusammensetzung.

⁴⁷⁾ c = 0,005-normal.

Indifferente Lösungsmittel.

Benzol, Xylol und Aether sind durch anhaltendes Kochen über metallischem Natrium bzw. Calcium, die Halogensubstitutionsproducte durch längeres Stehen über Calciumchlorid sorgfältig getrocknet worden. Sämmtliche Lösungsmittel waren vollkommen alkohol- und säurefrei. Zu den Invertirungsversuchen wurden 0,01-normale Chlorwasserstofflösungen verwendet.

<i>Benzol.</i>		
t	x	k + k'
15	13	0,00220
30	26	229
60	48	228
90	66	224
120	83	227
150	97	228
∞	178	—
<hr/>		
k + k' = 0,0023		

<i>Xylol.</i>		
t	x	k + k'
25	18	0,00201
50	34	200
75	48	199
105	63	200
300	122	195
∞	165	—
<hr/>		
k + k' = 0,0020		

<i>Chlorbenzol.</i>		
t	x	k + k'
15	43	0,00697
30	76	688
45	103	693
60	122	676
75	139	681
105	163	689
∞	201	—
<hr/>		
k + k' = 0,0069		

<i>Aether.</i>		
t	x	k + k'
60	12	0,0004
120	25	4
180	37	4
1080	140	4
∞	215	—
<hr/>		
k + k' = 0,0004		

<i>Aethylbromid</i>		
t	x	k + k'
15	26	0,00345
30	47	329
50	76	347
70	97	338
90	115	332
110	132	335
∞	231	—
<hr/>		
k + k' = 0,0034		

<i>Aethylenbromid</i>		
t	x	k + k'
10	55	0,0106
20	99	107
30	133	107
40	161	109
50	179	106
60	198	109
75	216	110
∞	254	—
<hr/>		
k + k' = 0,0108		

<i>Tetrachlorkohlenstoff</i>			<i>Chloroform</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	31	0,00528	5	84	0,0473
30	57	530	10	132	469
45	78	525	15	160	466
60	97	533	20	177	470
75	112	534	25	187	475
90	125	538	∞	200	—
∞	186	—	<hr/> k + k' = 0,0471 <hr/>		
<hr/> k + k' = 0,0053 <hr/>					

Lösungen von Chlorwasserstoff in Kohlenwasserstoffen oder deren Halogensubstitutionsproducten zeigen eine so geringe elektrische Leitfähigkeit, dass Ionen nur in ganz minimaler Menge darin enthalten sein können. Dementsprechend reagiert Chlorwasserstoff in Lösung solcher neutraler Medien mit vielen Stoffen, auf welche er in wässriger Lösung sehr energisch einwirkt, nur äusserst träge. Im Gegensatz dazu besitzen, wie obige Versuche zeigen, diese Lösungen gegenüber dem Menthon ein sehr beträchtliches Invertirungsvermögen⁴⁸⁾, das bei der Mehrzahl der untersuchten Medien sogar erheblich grösser ist, als bei dem gut dissociirenden Methylalkohol als Lösungsmittel. Namentlich die Chloroformlösung zeichnet sich durch eine ausserordentlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit aus, sie ist darin der methylalkoholischen Lösung um das Siebenfache überlegen. Man kommt also hier wieder zu dem Schlusse, dass die Inversion des Menthons mit der elektrolytischen Dissociation des Invertirungsmittels nichts zu thun hat.

Einfluss der Verdünnung.

Bei der Invertirung durch Alkoholate ist die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen proportional der Concentration des Katalysators, nur bei sehr verdünnten Lösungen (unterhalb

⁴⁸⁾ Dass in ätherischer Lösung eine kleine Geschwindigkeitsconstante erhalten wird, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Chlorwasserstoff mit Aether ein relativ stabiles Additionsproduct zu bilden vermag, welches katalytisch unwirksam ist.

0,005-normal) nehmen die Geschwindigkeitsconstanten schneller ab als die Concentration. Das gilt nicht nur für die absolut-alkoholischen Lösungen, sondern ebenso sehr für Alkohol-Wassergemische. In den Chlorwasserstofflösungen dagegen besteht in der Mehrzahl der Fälle keine solche Proportionalität, die Constanten steigen vielmehr gewöhnlich weit schneller als die Concentration des Katalysators.

1. Alkoholische Lösungen.

Methylalkohol, absolut.

c = 0,01-n.			c = 0,02-n.		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	50	0,00646	5	40	0,0170
30	89	637	10	74	173
45	121	638	15	103	177
60	148	649	20	123	172
90	184	643	30	157	173
∞	250	—	40	179	172
<hr/>			<hr/>		
k + k' = 0,0064			k + k' = 0,0173		

Methylalkohol, wasserhaltig (circa 0,1 pC. H₂O).

c = 0,01-n.			c = 0,04-n.		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
25	25	0,00162	10	57	0,0118
55	50	154	20	98	115
90	80	161	30	135	120
120	102	162	45	170	120
150	121	162	60	195	120
∞	282	—	∞	239	—
<hr/>			<hr/>		
k + k' = 0,0016			k + k' = 0,0120		

Aethylalkohol, absolut.

c = 0,0025-n.			c = 0,005-n.		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	14	0,00187	15	37	0,0055
30	27	186	30	67	54
45	40	190	45	92	54
60	52	190	60	112	54
75	63	191	75	130	54
∞	224	—	∞	214	—
<hr/>			<hr/>		
k + k' = 0,0019			k + k' = 0,0054		

$c = 0,01\text{-n.}$			$c = 0,015\text{-n.}$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	54	0,0149	5	46	0,0247
20	94	153	10	81	248
30	120	150	15	108	252
40	138	147	20	128	253
50	154	153	25	140	243
∞	186	—	∞	186	—
$k + k' = 0,0150$			$k + k' = 0,0249$		

Aethylalkohol, wasserhaltig (circa 0,02 pC. H_2O).

$c = 0,005\text{-n.}$			$c = 0,01\text{-n.}$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
15	36	0,0043	10	57	0,0118
30	68	44	20	101	119
45	93	43	30	133	117
60	116	43	45	169	117
75	136	43	60	191	115
∞	259	—	∞	240	—
$k + k' = 0,0043$			$k + k' = 0,0117$		

$c = 0,02\text{-n.}$		
t	x	$k + k'$
5	59	0,0307
10	101	310
15	129	305
20	151	312
30	175	312
∞	198	—
$k + k' = 0,0310$		

Propylalkohol, absolut.

$c = 0,005\text{-n.}$			$c = 0,01\text{-n.}$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	43	0,00907	5	38	0,0215
20	78	909	10	68	217
30	105	893	20	110	219
42	132	894	30	132	218
50	146	888	40	150	219
∞	228	—	∞	173	—
$k + k' = 0,0090$			$k + k' = 0,0218$		

Isobutylalkohol, absolut.

$c = 0,005\text{-n.}$			$c = 0,01\text{-n.}$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	53	0,0120	5	48	0,0263
20	91	116	10	84	265
30	121	116	15	110	264
40	143	114	20	130	266
50	164	119	25	144	265
∞	220	—	∞	184	—
$k + k' = 0,0117$			$k + k' = 0,0265$		

Amylalkohol, absolut.

$c = 0,005\text{-n.}$			$c = 0,01\text{-n.}$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	63	0,0144	5	48	0,0282
20	107	142	10	82	280
30	138	140	15	106	275
40	160	137	20	124	274
50	176	139	25	137	278
∞	223	—	∞	173	—
$k + k' = 0,0140$			$k + k' = 0,0277$		

2. Indifferente Lösungsmittel.

Benzol.

$c = 0,005\text{-n.}$			$c = 0,01\text{-n.}$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
30	13	0,00106	15	13	0,00220
60	24	104	30	25	219
90	34	98	60	48	216
120	44	98	90	66	224
150	54	100	120	83	227
∞	185	—	∞	178	—
$k + k' = 0,0010$			$k + k' = 0,0022$		
$c = 0,03\text{-n.}$			$c = 0,04\text{-n.}$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	45	0,0134	10	67	0,0236
20	79	136	25	118	232
30	103	135	35	136	235
45	130	138	40	143	243
60	144	136	∞	160	—
∞	170	—	$k + k' = 0,0236$		
$k + k' = 0,0136$					

Chlorbenzol.

$c = 0,01 \cdot n$			$c = 0,02 \cdot n$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
15	43	0,00697	10	67	0,0219
30	76	688	20	107	218
45	103	693	30	130	212
60	122	676	40	145	212
75	139	681	50	156	223
105	163	689	60	162	—
∞	201	—	∞	169	—
<hr/> $k + k' = 0,0069$			<hr/> $k + k' = 0,0217$		

Aethylenbromid.

$c = 0,01 \cdot n$			$c = 0,015 \cdot n$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	55	0,0106	10	66	0,0165
20	99	107	20	111	164
30	133	107	30	143	167
40	161	109	40	163	164
50	179	106	50	180	171
60	198	109	65	194	—
∞	254	—	∞	209	—
<hr/> $k + k' = 0,0108$			<hr/> $k + k' = 0,0166$		

Chloroform.

$c = 0,0025 \cdot n$			$c = 0,005 \cdot n$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	51	0,0105	5	44	0,0221
20	93	108	10	77	217
30	119	104	15	104	219
40	149	107	20	124	218
60	181	103	25	141	221
∞	238	—	30	155	227
<hr/> $k + k' = 0,0106$			∞	196	—
			<hr/> $k + k' = 0,0221$		

$c = 0,0033 \cdot n$			$c = 0,01 \cdot n$		
t	x	$k + k'$	t	x	$k + k'$
10	81	0,0155	5	50	0,0479
20	136	152	10	79	481
30	177	154	15	96	486
40	203	151	20	105	479
60	235	146	∞	118	—
∞	270	—	<hr/> $k + k' = 0,0480$		
<hr/> $k + k' = 0,0152$					

In den folgenden Tabellen sind für die verschiedenen Concentrationen c die entsprechenden Werthe für $\frac{k+k'}{c}$, bezogen auf die Concentration $0,01-n = 1$, zusammengestellt.

Absolute Alkohole.

$c =$	0,0025	0,005	0,01	0,015	0,02
Methylalkohol	—	—	0,0064	—	0,0087
Aethyl- "	0,0076	0,0108	0,0150	0,0167	—
Propyl- "	—	0,0180	0,0218	—	—
Isobutyl- "	—	0,0234	0,0265	—	—
Amyl- "	—	0,0280	0,0277	—	—

Wasserhaltige Alkohole.

$c =$	0,005	0,01	0,02	0,04
Methylalkohol	—	0,0016	—	0,0030
Aethyl- "	0,0086	0,0117	0,0155	—

Indifferente Medien.

$c =$	0,0025	0,0033	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04
Benzol	—	—	0,0020	0,0024	0,0036	0,0045	0,0059
Chlorbenzol	—	—	—	0,0069	0,0109	—	—
Chloroform	0,0424	0,0455	0,0442	0,0467	—	—	—
Aethylenbromid	—	—	—	0,0108	0,0101	—	—

Der Einfluss der Concentration des Chlorwasserstoffs auf die Inversionsgeschwindigkeit ist je nach der Natur des Lösungsmittels verschieden: in den niederen Alkoholen, absoluten und wasserhaltigen, wächst die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich schneller als die Concentration des Katalysators; mit wachsendem Molekulargewicht der Alkohole werden die $\frac{k+k'}{c}$ jedoch immer mehr constant, beim Amylalkohol bereits tritt Proportionalität zwischen $k+k'$ und c auf. Ebenso verschieden verhalten sich die neutralen Medien; in Benzol und Chlorbenzol steigt die Constante wie bei den niederen Alkoholen weit

schneller als die Concentration des Chlorwasserstoffs, während in Chloroform und Aethylenbromid zwischen $k + k'$ und c deutlich Proportionalität besteht. In keinem Falle wird jedoch Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Anzahl der Wasserstoffionen bemerkbar. Chlorwasserstoff zeigt bei der Menthonininvertirung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln also ein ganz ähnliches Verhalten, wie bei der Esterbildung in wasserhaltigem Alkohol⁴⁹⁾, bei der Katalyse der Ester⁵⁰⁾ und bei der Zuckerinversion in wässriger Lösung beobachtet wurde. Bei all' diesen Reactionen steigt die Geschwindigkeit in mehr oder weniger stark ausgeprägter Weise schneller als der Säureconcentration, also erst recht als der Wasserstoffionenconcentration proportional, eine Erscheinung, für welche eine ausreichende Erklärung bisher noch aussteht.

III. Einfluss von Neutralsalzen.

Ein ähnlicher Unterschied, wie er bei der Invertirung durch Alkoholate bzw. Chlorwasserstoff hinsichtlich des Einflusses der Verdünnung beobachtet wird, tritt bei der Anwesenheit von Neutralsalzen hervor. Bei Anwendung von Alkoholaten als Katalysatoren wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gegenwart von Neutralsalzen⁵¹⁾ nicht merklich beeinflusst⁵²⁾. Anders bei der Invertirung durch Chlorwasserstoff. Die folgenden Tabellen stellen die Ergebnisse von Versuchen dar, die mit 0,01-normalen äthylalkoholischen Chlorwasserstofflösungen unter Zusatz der äquivalenten Menge der angegebenen Salze ausgeführt wurden.

⁴⁹⁾ Wegscheider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1055 (1906); Kailan, Liebig's Annalen **351**, 186 (1907); vergl. auch Goldschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 711 (1906).

⁵⁰⁾ Ostwald, Journ. f. pract. Chem. [II], **28**, 449 (1883); Frey, ebenda **34**, 353 (1886).

⁵¹⁾ Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 277; Tubandt, Liebig's Annalen **339**, 56.

⁵²⁾ Dies gilt nach Versuchen von K. Mohs auch für Alkohol-Wassergemische.

Triäthylaminhydrochlorid.

t	x	k + k'
5	32	0,0170
10	58	169
15	80	170
20	99	173
30	125	172
40	143	172
∞	181	—
<hr/>		
k + k' = 0,0171		

Anilinhydrochlorid.

t	x	k + k'
5	29	0,0191
10	52	190
15	70	187
20	87	194
30	106	185
40	121	188
∞	147	—
<hr/>		
k + k' = 0,0190		

Lithiumchlorid.

t	x	k + k'
10	61	0,0190
20	98	183
30	125	188
40	143	193
50	154	196
∞	172	—
<hr/>		
k + k' = 0,0190		

Die katalytische Wirkung des Chlorwasserstoffs wird durch die Gegenwart von Neutralsalzen ziemlich beträchtlich erhöht. Diese Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit ist, wie auch durch besondere Versuche festgestellt wurde, nicht etwa auf alkoholytische Spaltung, an welche man bei Salzen mit so schwachen Basen wie Anilin und Triäthylamin vielleicht denken könnte, zurückzuführen. Man hat es hier vielmehr mit einem ähnlichen Falle von Neutralsalzwirkung zu tun, wie er in wässriger Lösung beispielsweise bei der Inversion des Rohrzuckers⁵³⁾ und bei der Katalyse des Methylacetats⁵⁴⁾ durch Salzsäure, sowie bei deren Einwirkung auf Calcium- und Zinkoxalat⁵⁵⁾ beobachtet wurde.

⁵³⁾ Spohr, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 194; Arrhenius, ebenda **4**, 226.

⁵⁴⁾ Frey, Journ. f. pract. Chem. **34**, 353.

⁵⁵⁾ Ostwald, Journ. f. pract. Chem. **23**, 209.

Pikrinsäure als Katalysator.

Pikrinsäure ist in wässriger Lösung eine sehr starke Säure, ihre katalytische Wirkung kommt der der starken Mineralsäuren gleich⁵⁶⁾. In absolutem Alkohol ist sie schwächer dissoziiert⁵⁷⁾ als diese, erweist sich aber dennoch sowohl bei der Esterbildung als auch bei der Zersetzung des Diazoessigesters, Reactionen, die sich nach Goldschmidt⁵⁸⁾ und Bredig⁵⁹⁾ als Wasserstoffionen-Katalysen charakterisiren, als ein ziemlich starker Katalysator. Demgegenüber ist die invertirende Wirkung der Pikrinsäure auf Menthon ausserordentlich schwach. In 0,1-normaler absolut-alkoholischer Lösung, also bei einer Concentration, bei welcher mit Chlorwasserstoff die Invertirung mit unmessbar grosser Geschwindigkeit verläuft, wurde folgende Constante erhalten:

0,1-n Pikrinsäure.

in Aethylalkohol

t	x	k + k'
60	36	0,00119
120	69	125
180	94	122
240	116	121
∞	237	—
<hr/>		
k + k' = 0,0012		

In 0,1-normaler Benzol- oder Chloroformlösung verläuft die Inversion so langsam, dass sie erst nach mehreren Tagen bemerkbar wird; es zeigte sich aber trotzdem auch hier, dass Chloroform ein günstigeres Medium ist als Benzol, und ebenso, dass Zusatz einiger Procente Alkohol zu der benzolischen Lösung die Inversionsgeschwindigkeit relativ stark erhöht, wenn auch längst nicht in dem Maasse wie bei Chlorwasserstoff.

⁵⁶⁾ Vergl. z. B. Bredig u. Fraenkel, Zeitschrift f. Electrochem. **11**, 526 (1905).

⁵⁷⁾ Vergl. Schall, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 701 (1894); Goldschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 719 (1906).

⁵⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2208 (1896); **39**, 711 (1906).

⁵⁹⁾ Bredig u. Fraenkel, Zeitschr. f. Electrochem. **11**, 525 (1905); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1756 (1906).

Sulfosalicylsäure als Katalysator.

Sulfosalicylsäure ist nach Goldschmidt auch in absolut-alkoholischer Lösung eine so starke Säure, dass ihre katalytische Wirkung bei der Esterbildung der des Chlorwasserstoffs sehr nahe kommt⁶⁰⁾. Bei der Meuthoninvertirung wirkt sie bedeutend schwächer und zeigt auch hinsichtlich des Einflusses der Verdünnung und der Natur des Lösungsmittels sowie der Gegenwart eines Neutralsalzes erhebliche Abweichungen von dem Verhalten des Chlorwasserstoffs. Einige vorläufige Versuche in äthylalkoholischer Lösung mögen hier mitgeteilt werden.

Während bei Anwendung von Chlorwasserstoff die Inversionsgeschwindigkeit in absolutem Aethylalkohol weit schneller wächst als der Concentration des Katalysators proportional, ist bei Sulfosalicylsäure das Umgekehrte der Fall.

Einfluss der Verdünnung.

<i>0,01-n-Säure</i>			<i>0,04-n-Säure</i>		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
40	27	0,00138	30	55	0,00414
60	40	141	60	95	407
90	59	146	90	126	407
120	75	146	120	150	411
150	85	137	150	167	408
210	109	136	210	190	406
∞	226	—	∞	221	—
<hr/> k + k' = 0,0014			<hr/> k + k' = 0,0041		

0,1-n-Säure.

t	x	k + k'
15	47	0,00708
30	84	709
45	112	701
60	135	705
75	153	707
90	167	708
∞	217	—
<hr/> k + k' = 0,0071		

⁶⁰⁾ Goldschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 723 (1906).

Einfluss eines Neutralsalzes der Säure.

0,04-n-Säure. 0,04-n-Anilinsalz.			0,04-n-Säure. 0,08-n-Anilinsalz.		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
20	18	0,00192	20	15	0,00149
40	36	202	40	29	148
60	53	207	60	40	140
90	74	206	90	56	137
120	90	199	120	70	133
210	131	197	210	112	141
∞	213	—	∞	227	—
<hr/> k + k' = 0,0020			<hr/> k + k' = 0,0014		

Versuch in Alkohol-Benzolgemisch

(1 Theil Alkohol, 9 Theile Benzol).

0,01-n-Säure.		
t	x	k + k'
50	17	0,00082
100	32	81
140	45	85
∞	188	—
<hr/> k + k' = 0,0008		

Die Geschwindigkeitsconstante steigt erheblich langsamer als die Concentration der Sulfosalicylsäure. Die Gegenwart ihres Neutralsalzes drückt die invertirende Wirkung der Sulfosalicylsäure bedeutend herab, während die des Chlorwasserstoffes eine nicht unbeträchtliche Steigerung erfährt. Dieses ungleiche Verhalten beider Säuren in alkoholischer Lösung in Bezug auf die Verdünnung und die Anwesenheit ihrer Neutralsalze erinnert an eine ähnliche Erscheinung bei der Zuckerinversion, bei welcher die starken Säuren sich dem Chlorwasserstoff, die schwächeren der Sulfosalicylsäure entsprechend verhalten. Endlich führt auch der Einfluss des Lösungsmittels zu Verschiedenheiten in der invertirenden Wirkung von Chlorwasserstoff und Sulfosalicylsäure, welch letzterer sich hierin auch die Pikrinsäure anzureihen scheint. In Alkohol-Benzolgemischen wirkt Chlorwasserstoff stärker als in reinem Alkohol, bei der Sulfosalicylsäure ist das Gegentheil der Fall: in einem Gemisch von

einem Theil Alkohol mit neun Theilen Benzol z. B. ist die Geschwindigkeitsconstante für Chlorwasserstoff als Katalysator drei Mal so gross als in absolutem Alkohol, während die der Sulfosalicylsäure entsprechende fast auf die Hälfte jenes Wertes herabgedrückt wird.

Dieses völlig andersartige Verhalten von Chlorwasserstoff und Sulfosalicylsäure erscheint sehr überraschend, da beide doch nach Goldschmidt bei der Esterbildung fast dieselben Constanten ergeben, also auch in alkoholischer Lösung nahezu gleich starke Säuren darstellen.

C. Alkoholische Constante in verschiedenen Alkoholen.

Wie Vorländer und Tubandt gezeigt haben⁶¹⁾ ist in der Inversion des Menthons eine Methode gegeben, die es ermöglicht, den Grad der alkoholischen Aufspaltung, welche die Salze des Natriums mit schwachen Säuren wie Acetessigester, Malonester, Phenolen, Oximen, Imiden, Mercaptanen u. a. erleiden, quantitativ zu bestimmen. Am Beispiel des Natriummalonsäureäthylesters⁶²⁾ wurde nachgewiesen, dass für die Alkohololyse dieser Salze dasselbe Massenwirkungsgesetz Gültigkeit hat, welches für die Hydrolyse in wässriger Lösung zutrifft, also

$$\frac{C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = \text{Const.},$$

wo $C_{\text{Säure}}$, C_{Salz} , C_{Base} die Concentrationen von Säure, Base resp. Salz bedeuten. Im Folgenden habe ich nun weiter untersucht, in welcher Weise die alkoholische Constante K für ein und dasselbe Salz mit wachsendem Molekulargewicht der

⁶¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 278 (1903); Liebig's Annalen **339**, 70 (1905).

⁶²⁾ Liebig's Annalen **339**, 80.

Alkohole sich ändert, und welchen Einfluss der theilweise Ersatz des Alkohols durch Benzol auf sie ausübt. Als Säuren wurden Aethylacetessigester, Methylmercaptan und Phenol verwendet, die durch Destillation, ersterer im Vacuum, sorgfältig gereinigt wurden.

Die Constante wurde folgendermassen berechnet:

Ist $(k + k')_0$ die Summe der Geschwindigkeitsconstanten der Inversion für die gegebene Alkoholatconcentration, $k + k'$ der entsprechende Werth für die Gegenwart von Alkoholat und Säure, so kann man setzen:

$\frac{k + k'}{(k + k')_0}$ gleich der Concentration des freien Alkoholates,
 $1 - \frac{k + k'}{(k + k')_0}$ gleich der Menge des unzersetzten Salzes, und
 $n - \left(1 - \frac{k + k'}{(k + k')_0}\right)$ gleich der Concentration der freien Säure,

wo n die Anzahl der Moleküle der Säure bedeutet, die in der Lösung auf ein Molekül Alkoholat kommt. Bezeichnet ferner V die Verdünnung in Liter/Gramm-Aequivalenten, so ist nach obiger Beziehung (Seite 315):

$$K = \frac{(k + k') \cdot [(k + k')_0 \cdot (n - 1) + (k + k')]}{V \{(k + k')_0 \cdot [(k + k')_0 - (k + k')]\}}$$

oder, wenn Alkoholat und Säure in der Lösung in äquivalenter Menge vorhanden sind:

$$K = \frac{(k + k')^2}{V \{(k + k')_0 \cdot [(k + k')_0 - (k + k')]\}}$$

Bei dieser Berechnung ist angenommen worden, dass die Inversionsgeschwindigkeit der Concentration des jeweils vorhandenen freien Alkoholates proportional ist, was bei den verwendeten Concentrationen sicher keinen erheblichen Fehler involvirt; für Aethylat, für welches ich früher die Beziehung zwischen $(k + k')$ und c auch bei niederen Concentrationen experimentell ermittelt habe, sind die bezüglichen Werthe der dafür construirten Curve (Liebig's Annalen 339, 54) entnommen.

*Natrium-Aethylacetessigester*⁶³⁾.*Methylalkohol.*

Alkoholat : 0,02-n. Säure: 0,02-n.			Alkoholat : 0,04-n. Säure: 0,04-n.		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
20	27	0,00284	15	44	0,00560
40	51	286	30	80	558
60	73	292	45	109	553
80	92	293	60	136	568
100	105	282	75	155	560
120	120	285	105	186	564
∞	220	—	∞	250	—
$k + k' = 0,0029$			$k + k' = 0,0056$		
$(k + k')_0 = 0,0031$			$(k + k')_0 = 0,0063$		
K = 0,27			K = 0,28		

Aethylalkohol.

Alkoholat : 0,02-n. Säure: 0,02-n.			Alkoholat : 0,04-n. Säure: 0,04-n.		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	33	0,00423	15	53	[0,00693]
30	60	410	30	88	679
45	85	415	45	118	671
60	106	415	60	143	679
75	122	404	75	162	677
90	140	414	90	176	667
∞	243	—	∞	235	—
$k + k' = 0,0041$			$k + k' = 0,0067$		
$(k + k')_0 = 0,0082$			$(k + k')_0 = 0,0164$		
K = 0,010			K = 0,011		

⁶³⁾ Die Versuche sind von K. Mohs ausgeführt worden.

Alkoholat : 0,02-n. Säure: 0,01-n.			Alkoholat : 0,02-n. Säure: 0,04-n.		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	46	0,00597	15	23	0,00257
30	79	558	30	44	257
45	113	590	45	63	255
60	136	579	60	80	254
75	156	578	75	96	253
90	172	575	90	111	254
105	187	585	∞	271	—
∞	247	—	<hr/>		
$k + k' = 0,0058$			$k + k' = 0,0025$		
$(k + k')_0 = 0,0082$			$(k + k')_0 = 0,0082$		
K = 0,010			K = 0,011		

Mittelwerth: **K = 0,0105.**

Propylalkohol.

Alkoholat : 0,02-n. Säure: 0,02-n.			Alkoholat : 0,04-n. Säure: 0,04-n.		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	33	0,00419	15	49	0,00667
30	62	422	30	89	678
45	88	430	45	120	677
60	110	432	60	143	665
75	127	423	75	163	669
90	142	418	90	175	641
∞	245	—	∞	238	—
<hr/>			<hr/>		
$k + k' = 0,0042$			$k + k' = 0,0067$		
$(k + k')_0 = 0,0110$			$(k + k')_0 = 0,0220$		
K = 0,0048			K = 0,0053		

Mittelwerth: **K = 0,0050.**

Isobutylalkohol.

Alkoholat : 0,02-n.

Säure : 0,02-n.

t	x	k + k'
15	29	0,00347
30	55	348
45	79	355
60	98	348
75	116	348
90	132	348
120	157	342
150	180	349
∞	257	—

$$k + k' = 0,0035$$

$$(k + k')_0 = 0,0148$$

$$K = 0,0015$$

Amylalkohol.

Alkoholat : 0,02-n.

Säure : 0,02-n.

t	x	k + k'
15	28	0,00337
30	52	330
45	74	331
60	96	342
75	112	335
90	127	333
105	141	333
120	153	332
∞	255	—

$$k + k' = 0,0033$$

$$(k + k')_0 = 0,0160$$

$$K = 0,0011$$

Aethylalkohol-Benzolgemische.

33,3 pC. Benzol.

Alkoholat : 0,02-n.

Säure : 0,02-n.

t	x	k + k'
15	16	0,00233
30	31	235
45	44	231
60	57	233
75	68	231
90	80	236
∞	207	—

$$k + k' = 0,0023$$

$$(k + k')_0 = 0,0058$$

$$K = 0,0083$$

66,7 pC. Benzol.

Alkoholat : 0,02-n.

Säure : 0,02-n.

t	x	k + k'
15	14	0,00199
30	27	198
45	38	192
60	50	196
75	61	198
90	70	195
105	82	204
300	156	195
∞	211	—

$$k + k' = 0,0020$$

$$(k + k')_0 = 0,0069$$

$$K = 0,0024$$

90,9 pC. Benzol.

Alkoholat : 0,02-n.

Säure: 0,02-n.

t	x	k + k'
15	18	0,0031
30	34	30
45	50	31
60	62	31
75	73	30
90	83	30
∞	180	—
$k + k' = 0,0030$		
$(k + k')_0 = 0,0172$		
K = 0,00074.		

*Natrium-Aethylsulfhydrat.**Methylalkohol.*

Alkoholat : 0,02-n.

Sulfhydrat: 0,02-n.

t	x	k + k'
15	12	0,00147
30	24	151
45	35	146
60	45	149
75	55	149
∞	242	—
$k + k' = 0,0015$		
$(k + k')_0 = 0,0031$		
K = 0,0091		

Isobutylalkohol.

Alkoholat : 0,02-n.

Sulfhydrat: 0,02-n.

t	x	k + k'
15	21	0,0026
30	40	26
60	78	27
90	103	26
120	127	26
150	147	26
∞	248	—
$k + k' = 0,0026$		
$(k + k')_0 = 0,0150$		
K = 0,00073		

Aethylalkohol.

Alkoholat : 0,02-n.

Sulfhydrat: 0,02-n.

t	x	k + k'
15	17	0,00219
30	33	221
60	61	224
90	86	222
120	106	219
∞	233	—
$k + k' = 0,0022$		
$(k + k')_0 = 0,0082$		
K = 0,0019		

Isoamylalkohol.

Alkoholat : 0,02-n.

Sulfhydrat: 0,02-n.

t	x	k + k'
15	20	0,00275
30	38	273
45	54	270
60	69	271
75	83	272
90	96	275
∞	221	—
$k + k' = 0,0027$		
$(k + k')_0 = 0,0160$		
K = 0,00068		

Natrium-Phenolat.

<i>Methylalkohol.</i>			<i>Aethylalkohol.</i>		
Alkoholat : 0,02-n.			Alkoholat : 0,02-n.		
Phenol: 0,02-n.			Phenol: 0,02-n.		
t	x	k + k'	t	x	k + k'
15	9	0,0011	15	7	0,00090
45	24	10	45	21	92
75	41	10	75	34	92
105	52	10	105	50	101
135	65	10	135	60	97
∞	249	—	∞	231	—
$k + k' = 0,0010$			$k + k' = 0,00095$		
$(k + k')_0 = 0,0031$			$(k + k')_0 = 0,0082$		
K = 0,0031			K = 0,00070		

In der folgenden Tabelle sind die alkoholytischen Constanten der drei Natriumsalze in den verschiedenen Alkoholen bzw. Alkohol-Benzolgemischen zusammengestellt.

	<i>Natriumäthylacetessigester</i>	<i>Natriumsulphydrat</i>	<i>Natriumphenolat</i>
Methylalkohol	0,27	0,0091	0,0031
Aethylalkohol	0,011	0,0019	0,00070
Propylalkohol	0,0050	—	—
Isobutylalkohol	0,0015	0,00073	—
Amylalkohol	0,0011	0,00068	—

*Aethylalkohol-Benzolgemische.**Natriumäthylacetessigester.*

pC. Benzol	K
0	0,011
33,3	0,0083
66,6	0,0024
91,0	0,00074

Die Versuche zeigen, dass das früher von uns nur für das Natriummalonestersalz in äthylalkoholischer Lösung nachgeprüfte Massenwirkungsgesetz allgemein gilt für Lösungen von Salzen aus starken Basen und schwachen Säuren nicht nur in Aethyl-

alkohol, sondern auch in anderen Alkoholen. Diese Thatsache erscheint besonders auch insofern interessant, als sie erkennen lässt, dass den Alkoholen in gleicher Weise wie dem Wasser eine genau definierte Dissociation eignet, da die alkoholytische Constante vom Standpunkt der elektrolytischen Dissociationstheorie sich als Quotient der Dissociationsconstanten des Alkohols und der schwachen Säure des alkoholysirten Salzes darstellt ⁶²⁾.

Vergleicht man die alkoholytischen Constanten, die sich in den verschiedenen Alkoholen für ein und dasselbe Salz ergeben, so findet man, dass die des Methylalkohols die bei weitem grösste ist, und dass die der anderen Alkohole mit wachsendem Molekulargewicht derselben rasch abnehmen. Während in Methylalkohol in 0,02-normaler Lösung das Natriumäthylacetessigestersalz z. B. fast vollständig zerlegt wird, ist in Aethylalkohol nur etwa die Hälfte, in Amylalkohol sogar nur noch ein Fünftel des Salzes in freie Base und freie Säure aufgespalten ⁶³⁾. Der Unterschied der Constanten ist am grössten bei den ersten Gliedern der Reihe, während die der höheren Alkohole sich immer mehr einander nähern; die Constanten von Isobutyl- und Isoamylalkohol unterscheiden sich nur noch sehr wenig von einander.

Wird der Alkohol allmählich durch Benzol ersetzt, so findet eine regelmässige Abnahme des Grades der Alkoholyse statt; für die ersten Procente ist die Abnahme relativ kleiner

⁶²⁾ van 't Hoff, Vorlesungen I. 128.

⁶³⁾ Hierzu muss bemerkt werden, dass der Aethylacetessigsäureäthylester beim Auflösen in den verschiedenen Alkoholatlösungen fast quantitativ in die Ester der bezüglichen Alkohole übergeht (Purdie, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1555; Conrad, Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 279), sodass man in jeder Lösung eigentlich eine andere Säure vor sich hat. Die Versuche können, streng genommen, also ohne weiteres nicht mit einander verglichen werden. Praktisch dürfte an dem Grössenverhältniss der Constanten durch diesen Umstand jedoch nur wenig geändert werden.

als bei weiterem Benzolzusatz. Bei Ersatz eines Drittels des Alkohols durch Benzol wird in 0,02-normaler Lösung die Menge des zerlegten Aethylacetessigestersalzes von 50 pC. auf ungefähr 40 pC., bei Zusatz eines weiteren Drittels Benzol auf 29 pC., bei einem Benzolgehalt von 90 pC. auf etwa 17 pC. reducirt.

Vergleicht man die alkoholytischen Constanten des untersuchten Estersalzes mit den Geschwindigkeitsconstanten, die in den bezüglichen Lösungsmitteln mit Chlorwasserstoff als Katalysator erhalten wurden, so erkennt man, wie folgende Zusammenstellung hervortreten lässt, dass beide Reihen zu einander in einer gewissen Beziehung stehen.

<i>Alkohole.</i>	K	$k + k'$
Methylalkohol	0,27	0,0067
Aethylalkohol	0,011	0,0150
Propylalkohol	0,0050	0,0215
Isobutylalkohol	0,0015	0,0265
Isoamylalkohol	0,0011	0,0277
<i>Aethylalkohol-Benzolgemische.</i>		
0 pC. Benzol	0,011	0,0150
33,3 „ „	0,0083	0,0173
66,7 „ „	0,0024	0,0233
91 „ „	0,00074	0,0409

In demselben Maasse, wie die alkoholytischen Constanten abnehmen, steigen die Geschwindigkeitsconstanten. Das gilt sowohl für die reinen Alkohole als auch für Alkohol-Benzolgemische. In dieser Beziehung zwischen Inversionsgeschwindigkeit und alkoholytischer Constante ist vielleicht eine Andeutung für die Erklärung der Rolle des Lösungsmittels bei der Menthoninvertirung gegeben. Man ist heute geneigt, zur Erklärung katalytischer Vorgänge Zwischenreactionen anzunehmen, die sich zwischen dem Katalysator und dem sich umsetzenden Körper abspielen. Bei der Inversion des Menthons wird man eine solche sich am einfachsten so vorzustellen haben, dass an dem Carbonyl des Menthons vorübergehend eine Anlagerung, sei es des

Katalysators allein, sei es von Verbindungen desselben mit dem Lösungsmittel, stattfindet. Eine solche Anlagerung wird offenbar um so leichter vor sich gehen und dementsprechend die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons um so grösser sein, je kleiner die „hydrolytische“ Wirkung des Lösungsmittels ist.