<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k₁</i>
30	8,67	0,00207
74,6	7,1	0,00199
167	4,6	0,00202
318,6	2,7	0,00179

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

Christiania, April 1909.

(Eingegangen: 6. April.)

KINETIK DER UMSETZUNG VON ALKYL-SULFATEN MIT ANORGANISCHEN SALZEN.

Von P. Walden und M. Centnerszwer.

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

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

Rhodianmetalle sowie die gebildeten Halogen- und Rhodanalkyle.

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

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

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

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

3) Walden, l. c. 3217.

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

schoß bald des Dimethylsulfats, bald des Salzes verwandt.

Die Reinheit der Reaktionsprodukte sowie der Lösungsmittel wurde sorgfältig gewahrt. Die Salze wurden (meist aus wasserfreiem Methylalkohol) umkristallisiert, im elektrisch geheizten Vakuumexsikkator getrocknet und durch Titration analysiert; das Dimethylsulfat (Kahlbaum) wurde im Vakuum fraktioniert destilliert, und der Methylalkohol — scharf über Aetzkalk getrocknet — innerhalb 1° herausdestilliert.

1. Die Reaktionsordnung.

Bezeichnen wir mit *Me* die Metalle *K*, *Na*

(bezw. NH_4), $\frac{Cd}{2}$, $\frac{Co}{2}$ und $\frac{Sn}{4}$, so haben wir:

bezw.

Diese beiden Reaktionsgleichungen der studierten Umsetzungen, welche zunächst ohne Rücksicht auf die elektrolytische Dissoziation der Komponenten und unter der Annahme der Bildung des Methylrhodanids geschrieben werden, lassen erwarten, daß wir es hier mit einer bimolekularen Reaktion zu tun haben. Dann ist — im Fall äquimolekularer Lösungen beider Bestandteile — die Geschwindigkeitskonstante ¹⁾:

$$K = \frac{a_0 - a_n}{(a_n - a_\infty) a_0 t} \cdot \frac{v}{n} \quad (1)$$

In der Formel für K , wie auch in den weiteren Tabellen und Formeln haben die Buchstaben folgende Bedeutung:

a_0 Anfangstiter,

a_n Titer zur Zeit *t* in Minuten,

a_∞ Endtiter,

v das zum Titrieren herausgenommene Volum des Reaktionsgemisches (in Kubikzentimetern),

n die Normalität der zum Titrieren benutzten Silbernitratlösung (in Molen pro Liter).

Ueber die Anwendbarkeit der Formel (1) auf die studierten Reaktionen geben die folgenden Tabellen Aufschluß; in allen diesen Tabellen ist unter „Anfangskonzentration“ die molare Konzentration der Lösungen vor dem Vermischen angegeben.

Die tabellierten Werte für *a* sind Mittelwerte aus mehreren Versuchsreihen. Der Endwert $a = 1,3$ für $t = \infty$ zeigt nun, daß die Reaktion wohl über 90% Umsatz gibt, jedoch nicht vollständig zu Ende geht. Die Konstanz der

Tabelle 1.

Lösungsmittel: Methylalkohol. Temperatur: 0°.
 $n = \frac{1}{20}$, $v = 2$ ccm.

$\frac{1}{2} n. (CH_3)_2SO_4 + \frac{1}{2} n. NaJ$			$\frac{1}{8} n. (CH_3)_2SO_4 + \frac{1}{8} n. NaJ$		
<i>t</i>	<i>a</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>a</i>	<i>K</i>
0	20,0 ccm	—	0	6,34 ccm	—
10	17,5 „	0,0308	10	6,22 „	0,0362
20	15,8 „	0,0290	20	6,08 „	0,0404
50	12,2 „	0,0286	50	5,77 „	0,0377
100	8,8 „	0,0298	100	5,30 „	0,0381
150	6,8 „	0,0320	150	4,92 „	0,0381
200	6,0 „	0,0298	200	4,53 „	0,0405
250	5,4 „	0,0285	400	3,60 „	0,0416
∞	1,3 „	—	∞	1,00 „	—
$K_{\text{mittel}} = 0,0298$			$K_{\text{mittel}} = 0,0389$		

Tabelle 2.

Lösungsmittel: Methylalkohol. Temperatur: 25°.
 $n = \frac{1}{20}$, $v = 2$ ccm.

$\frac{1}{2} n. (CH_3)_2SO_4 + \frac{1}{2} n. NaCNS$			$\frac{1}{8} n. (CH_3)_2SO_4 + \frac{1}{8} n. NaCNS$		
<i>t</i>	<i>a</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>a</i>	<i>K</i>
0'	10,00 ccm	—	0	6,05 ccm	—
5'	8,50 „	0,178	5	5,80 „	0,217
10'	7,38 „	0,188	10	5,55 „	0,233
15'	6,56 „	0,192	20	5,20 „	0,219
20'	5,96 „	0,194	30	4,90 „	0,218
30'	5,08 „	0,198	60	4,25 „	0,220
60'	3,70 „	0,228	∞	2,00 „	—
∞	1,78 „	—	$K_{\text{mittel}} = 0,222$		
$K_{\text{mittel}} = 0,196$					

K-Werte kann als befriedigend angesehen werden, sie beweist, daß die Reaktion zwischen Dimethylsulfat und Natriumjodid tatsächlich nach dem obigen Schema:

d. h. bimolekular verläuft. Dasselbe läßt sich auch in bezug auf die andere Reaktion feststellen.

Die Reaktion zwischen Dimethylsulfat und Metallrhodanid ist also ebenfalls als eine Reaktion zweiter Ordnung anzusprechen. Zu bemerken ist noch, daß auch hier die Umsetzung nicht bis zu Ende geht, und zwar ist der nicht-umgesetzte Anteil beim Rhodanid noch größer, als beim Natriumjodid.

2. Wechselnde Anfangskonzentration.

Daß die vorliegenden Umsetzungen zu den bimolekularen Reaktionen gehören, wird unzweideutig erst dann festgestellt, wenn der Wert der Geschwindigkeitskonstante *K* bei gleichbleibender Temperatur, trotz wechselnder Anfangskonzentration des Gemisches praktisch unveränderlich bleibt¹⁾. Daß diese

¹⁾ Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie 2 [2], 212, Leipzig 1897; Nernst, Theoret. Chemie, S. 552, Stuttgart 1907.

¹⁾ Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 118 (1895).

Forderung auch hinsichtlich der Reaktionen des Dimethylsulfats befriedigend erfüllt wird, sollen die folgenden Zusammenstellungen dartun.

Tabelle 3.

Lösungsmittel: Methylalkohol. Temperatur: 0° C.

Anfangskonzentration von		$K = \frac{a_0 - a_n}{(a_n - a_\infty) a_0 t} \cdot \frac{v}{n}$
$(CH_3)_2SO_4$	NaJ	
$\frac{1}{1}$ n.	$\frac{1}{1}$ n.	0,0298
$\frac{1}{2}$ n.	$\frac{1}{2}$ n.	0,0295
$\frac{1}{4}$ n.	$\frac{1}{4}$ n.	0,0320
$\frac{1}{8}$ n.	$\frac{1}{8}$ n.	0,0389

Tabelle 4.

Lösungsmittel: CH_3OH . Temperatur: 25° C.

Anfangskonzentration von		K
$(CH_3)_2SO_4$	$NaCNS$	
$\frac{1}{1}$ n.	$\frac{1}{1}$ n.	0,191
$\frac{1}{2}$ n.	$\frac{1}{2}$ n.	0,196
$\frac{1}{4}$ n.	$\frac{1}{4}$ n.	0,223
$\frac{1}{8}$ n.	$\frac{1}{8}$ n.	0,222

Tabelle 5.

Lösungsmittel: CH_3OH . Temperatur: 25° C.

Anfangskonzentration von		K	
$(CH_3)_2SO_4$	$KCNS$		
$\frac{1}{2}$ n.	$\frac{1}{2}$ n.	0,224	Die Schwerlöslichkeit des Kaliumrhodanids in Methylalkohol verhinderte die Untersuchung normaler Lösungen. Beim Umsatz tritt allmählich eine Ausscheidung des gebildeten KCH_3SO_4 ein, jedoch äußerte sich dieser Umstand nicht auf den Wert der Konstante K .
$\frac{1}{4}$ n.	$\frac{1}{4}$ n.	0,236	
$\frac{1}{8}$ n.	$\frac{1}{8}$ n.	0,299	
$\frac{1}{16}$ n.	$\frac{1}{16}$ n.	0,226	

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Kaliumrhodanids praktisch mit der des Natriumrhodanids zusammenfällt. Wie beim Natriumrhodanid (Tabelle 2), so bleibt auch beim Kaliumrhodanid nach Schluß der Reaktion ein meßbarer Anteil der einwirkenden Stoffe unzersetzt. Die Reaktion der Rhodansalze auf Dimethylsulfat ist eine unvollständige und umkehrbare. Der unveränderte Anteil des Rhodansalzes ist in allen Versuchen nahezu konstant und von der Anfangskonzentration unabhängig, wie das vom Massenwirkungsgesetz gefordert wird. Dieser Anteil beträgt:

beim Natriumrhodanid etwa 25 %
und beim Kaliumrhodanid „ 20 %
der angewandten Menge des Esters.

3. Ueberschuß des einen Bestandteiles.

Eine grundlegende Frage, welche sich an das Studium der Umsetzungen des Dimethyl-

sulfats knüpft, lautet: Bleibt die Reaktion bei dem Ersatz einer Methylgruppe durch das Metall stehen oder ist auch die andere Methylgruppe des Dimethylsulfats reaktionsfähig? Der Versuch entschied diese Frage im ersten Sinne: Die Reaktion geht nur bis zur Bildung des methylschwefelsauren Salzes.

Das geht deutlich aus Versuchen hervor, welche mit einem Ueberschuß des Salzes angestellt wurden. Es wurden 2 Mole des Salzes mit 1 Mol des Esters vermischt; in allen Fällen blieb mehr als 1 Mol des Salzes unverändert zurück, wie die nachstehenden Zahlen beweisen:

Anfangskonzentration		Anfangstitier ccm	Endtitier ccm
$\frac{1}{1}$ n. NaJ	$\frac{1}{2}$ n. $(CH_3)_2SO_4$	20	11,5
$\frac{1}{1}$ n. $NaCNS$	$\frac{1}{2}$ n. „	20	12,5
$\frac{1}{2}$ n. $KCNS$	$\frac{1}{4}$ n. „	10	5,5

Ein Ueberschuß des Rhodanids verschiebt also das Gleichgewicht nach der Seite der Reaktionsprodukte, ganz im Sinne der Gleichgewichtslehre; im übrigen aber tritt immer nur ein Mol des Salzes auf ein Mol des Esters in Reaktion.

Bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten muß man in diesem Fall in Betracht ziehen, daß die Formel der Konstante wesentlich anders lautet, als bei äquivalenten Lösungen. Bezeichnen a und b die Anfangskonzentrationen des Salzes und des Esters (in Molen pro Liter) und x die umgesetzte Menge beider in demselben Maß, dann ist:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(b - x).$$

Nach der Integration¹⁾ erhält man den Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante:

$$K = \frac{1}{(a - b)t} \ln \frac{(a - x)b}{(b - x)a} \quad (2)$$

Ist a_0 der Anfangstitel der Lösung in bezug auf das Salz, so ist $a = a_0$; ist weiter a_n der Titer zur Zeit t , dann ist $x = a_0 - a_n$, und ist schließlich a_∞ der Schlußtitel, so können wir $b = a_0 - a_\infty$ setzen. Dann erhalten wir die Gleichung:

Tabelle 6.

Lösungsmittel: Methylalkohol.

Temperatur Grad	Anfangskonzentrationen		K (nach Gleichung 3)
0	$\frac{1}{1}$ n. NaJ	$\frac{1}{2}$ n. $(CH_3)_2SO_4$	0,0309 (0,0295)
0	$\frac{2}{3}$ n. „	$\frac{1}{3}$ n. „	0,0315 (0,0295)
0	$\frac{1}{2}$ n. „	$\frac{1}{4}$ n. „	0,0299 (0,0320)
25	$\frac{1}{1}$ n. $NaCNS$	$\frac{1}{2}$ n. „	0,173 (0,196)
25	$\frac{1}{2}$ n. $KCNS$	$\frac{1}{4}$ n. „	0,222 (0,236)

1) Nernst und Schönflies, Einführung in die mathematische Behandlung, 144 (1898).

Tabelle 7.
Lösungsmittel: Methylalkohol. Temperatur: 25°.

Zeit in Minuten	Anfangskonzentrationen							
	$\frac{1}{16}$ n. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{4}$ n. $\text{KCNS}^{1)}$		$\frac{1}{8}$ n. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{4}$ n. $\text{KCNS}^{1)}$		$\frac{1}{4}$ n. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{8}$ n. $\text{KCNS}^{2)}$		$\frac{1}{16}$ n. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{2}$ n. $\text{NaCNS}^{1)}$	
	a	K	a	K	a	K	a	K
0	4,60 ccm	—	4,70 ccm	—	6,08 ccm	—	9,20 ccm	—
5	3,72 „	0,095	4,10 „	0,120	6,00 „	0,021	7,80 „	0,064
10	3,10 „	0,090	3,40 „	0,149	5,88 „	0,028	6,65 „	0,070
15	2,70 „	0,082	3,07 „	0,134	5,80 „	0,026	5,80 „	0,068
30	2,20 „	0,058	2,20 „	0,128	5,52 „	0,027	4,50 „	0,056
60	1,70 „	0,040	1,50 „	0,103	5,00 „	0,028	3,60 „	0,038
120	—	—	1,10 „	0,069	—	—	2,80 „	0,025
180	—	—	0,95 „	0,052	—	—	—	—
210	1,10 „	0,017	—	—	—	—	—	—
∞	0,60 „	—	0,40 „	—	2,90 „	—	1,20 „	—

1) $n = \frac{1}{30}$ n., $v = 2$ ccm. 2) $n = \frac{1}{30}$ n., $v = 5$ ccm.

$$K = \frac{1}{0,4343 a_{\infty} t} \log \frac{(a_0 - a_{\infty}) a_n \cdot v}{a_0 (a_n - a_{\infty}) \cdot n}, \quad (3)$$

in welcher der Faktor $\frac{v}{n}$ zur Ueberführung der Konstante auf dieselben Einheiten wie zuvor (Mole pro Liter) dient. Nach dieser Gleichung sind die folgenden Konstanten berechnet worden.

Die K -Werte halten sich innerhalb jeder Versuchsreihe sehr schön konstant; die in der Tabelle 6 angegebenen Mittelwerte stimmen gut mit den Konstanten überein, welche für äquivalente Lösungen von gleicher Konzentration gefunden wurden (Tabelle 3, 4 und 5). Letztere sind zum bequemeren Vergleich nochmals in der Tabelle 6 in Klammern beigelegt worden.

Ein ganz anderes Bild liefern diejenigen Versuche, in welchen ein Ueberschuß des Dimethylsulfats zur Anwendung kam. Die „Geschwindigkeitskonstante“ ist innerhalb jeder Versuchsreihe nicht mehr konstant, sondern nimmt stetig ab (besonders gegen Ende der Reaktion); ihr Wert ist überhaupt bedeutend geringer, als in den entsprechenden Gemischen, in welchen beide Stoffe in äquivalentem Verhältnis vorhanden waren, oder in welchen das Salz im Ueberschuß angewandt war. Das Ergebnis lautet also kurz dahin, daß ein Ueberschuß des Dimethylsulfats die Reaktion verzögert. Einige Beispiele mögen zur Veranschaulichung dieser Tatsache dienen.

Kommen auf 1 Mol des Salzes α Mole des Esters zur Einwirkung, dann ist:

$$a = \alpha b.$$

Ersetzt man weiter, wie früher:

$$b = a_0 \cdot \frac{n}{v} \text{ und } x = (a_0 - a_n) \frac{n}{v},$$

so liefert die Formel (2) für die Berechnung der Größe K den Ausdruck:

$$K = \frac{1}{0,4343 (\alpha - 1) a_0 t \cdot \frac{n}{v}} \log \frac{(\alpha - 1) a_0 + a_n}{\alpha a_n} \quad (4)$$

Nach dieser Formel sind die Konstanten der Tabelle 7 berechnet worden. Ein Blick

auf diese Tabelle lehrt uns aber, daß die „Konstanten“ nur am Anfang einer jeden Versuchsreihe wirklich konstant sind; später nehmen sie rasch ab. Aber auch die höchsten K -Werte sind immerhin noch bedeutend niedriger, als bei äquivalenten Lösungen. In der ersten Spalte sinkt die Konstante sogleich auf $\frac{1}{8}$, in der zweiten auf $\frac{1}{2}$ und in der dritten bis auf ungefähr $\frac{1}{10}$ ihres Normalwertes!

4. Der Temperaturkoeffizient

der Geschwindigkeitskonstante ist in einigen Fällen experimentell bestimmt worden. Für den Einfluß der Temperatur hat van't Hoff¹⁾ eine empirische Beziehung gefunden, welche sich der Erfahrung ganz gut anschließt:

$$\log K = a + bt.$$

Für ein Intervall von 10^0 erhält er dann den Quotienten der Konstanten:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = 10^{10b} = k \quad \dots \quad (5)$$

In den meisten Fällen ist dieser Quotient, k , zwischen 2 und 3 eingeschlossen.

Tabelle 8.

Lösungsmittel: Methylalkohol.

Temperatur Grad	Anfangskonzentrationen	K_t	$k = \frac{K_{t+10}}{K_t}$
0 25	$\frac{1}{16}$ n. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{16}$ n. NaJ	0,0208 1,04	4,14
0 12,6	$\frac{1}{8}$ n. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{2}$ n. NaJ	0,0295 0,142	3,48
0 12,6	$\frac{1}{4}$ n. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{4}$ n. NaJ	0,0320 0,140	3,23
25 40	$\frac{1}{4}$ n. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{4}$ n. KCNS	0,236 1,01	2,64
25 40	$\frac{1}{2}$ n. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ $\frac{1}{2}$ n. NaCNS	0,196 0,804	2,56

1) van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie I, 224. Braunschweig 1898.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, werden auch in unserem Falle ähnliche Zahlen erhalten.

5. Versuche in Aceton

sind nur in spärlicher Zahl ausgeführt worden. Ein Hindernis lag in dem geringeren Lösungsvermögen des Acetons gegenüber den Salzen, und insbesondere den Rhodaniden. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert das methylschwefelsaure Salz heraus, und dieser Umstand erschwert die Herausnahme der Proben.

Tabelle 9.
Lösungsmittel: Aceton.

Temperatur Grad	Anfangskonzentrationen	K' (in Aceton)	K (in CH_3OH)
0	$\left. \begin{array}{l} 1/10 \text{ n. } (CH_3)_2SO_4 \quad 1/8 \text{ n. } NaJ \\ 1/10 \text{ n. } (CH_3)_2SO_4 \quad 1/16 \text{ n. } NaJ \end{array} \right\}$	3,36	(0,0389)
12,6		17,9	(0,170)
0		4,75	(0,0377)

Die Konstante in Aceton übertrifft die Konstante in Methylalkohol (welche in Klammern beigefügt ist) fast um das Hundertfache! Dieses ist um so mehr befremdend, als die Dielektrizitätskonstante, auf deren Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit von mehreren Forschern¹⁾ hingewiesen wurde, beim Aceton viel kleiner als beim Methylalkohol ist:

$$\begin{array}{ll} \text{Aceton} & \epsilon_{20} = 20,7, \\ \text{Methylalkohol} & \epsilon_{20} = 32,5. \end{array}$$

Dementsprechend ist auch die dissoziierende Kraft des Methylalkohols größer, als diejenige des Acetons, was aus Leitfähigkeitsmessungen am $(C_2H_5)_4J$ hervorgeht²⁾. Wir haben hier also mit einer bemerkenswerten Ausnahme von dem Parallelismus zwischen Dielektrizitätskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit zu tun. Im Zusammenhang damit sei noch erwähnt, daß auch das Gleichgewicht in Aceton ein ganz anderes ist: die Reaktion geht in Aceton fast bis zu Ende, was allerdings auch durch die Schwerlöslichkeit des Reaktionsproduktes begünstigt wird.

Der Temperaturquotient für 10^0 ist nicht wesentlich verschieden: er wird berechnet zu: 3,78 (im Methylalkohol: 3,35 im Durchschnitt).

6. Andere Salze.

Außer Natriumjodid und den Rhodaniden des Kaliums und des Natriums sind noch einige andere Salze in den Kreis der Untersuchung mit hereingezogen worden, teils um den Einfluß des Anions, hauptsächlich aber um den

1) Vergl. die Zusammenstellung und Kritik von A. Michael, Berl. Ber. 41, 1080 (1908).

2) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 129 (1953).

Einfluß des positiven Ions auf die Reaktionsgeschwindigkeit kennen zu lernen.

Von den Anionen kam nur das Br -Ion zur Anwendung, und zwar in Gestalt des Kaliumbromids. Dieses Salz löst sich jedoch in Methylalkohol ziemlich schwer auf, so daß nur ganz verdünnte Lösungen untersucht werden konnten.

Tabelle 10.

$(CH_3)_2SO_4 + KBr = CH_3Br + K \cdot CH_3SO_4$.
Lösungsmittel: Methylalkohol.
Anfangskonzentrationen: $1/10 \text{ n. } KBr + 1/10 \text{ n. } (CH_3)_2SO_4$.
Temperatur: 25^0 . $n = 1/30$. $v = 10 \text{ ccm.}$

t	a	K (nach Gleichung 1)
0'	10,31 ccm	—
30'	8,88 "	(0,182)
45'	8,57 "	0,157
80'	7,85 "	0,147
115'	7,27 "	0,148
170'	6,60 "	0,151
∞	3,80 "	—

$$K_{\text{mittel}} = 0,157$$

Nimmt man an, daß die Geschwindigkeit der Einwirkung des Jodkaliums von derjenigen des Jodnatriums nicht wesentlich verschieden ist (was nach Analogie mit den Rhodaniden als durchaus wahrscheinlich erscheinen muß), und extrapoliert man letzteren Wert auf 25^0 mit Hilfe des mittleren Temperaturquotienten: 3,35, so erhält man folgende Reihenfolge für die Reaktionsfähigkeit der drei untersuchten Anionen bei 25^0 und in etwa $1/16 \text{ n.}$ Lösung:

$$J' : 0,853 \rightarrow CNS' : 0,299 \rightarrow Br' : 0,157.$$

Von den untersuchten Anionen ist also das Jodion das reaktionsfähigste. Parallel damit geht auch der Prozentsatz der Umsetzung: während beim Natriumjodid die umgesetzte Menge mehr als 90% beträgt, geht die Reaktion bei den Rhodaniden nur bis 75 bis 80% und macht bei der Einwirkung des Kaliumbromids schon bei 63% halt.

Noch deutlicher tritt der Einfluß des Kations auf die Reaktionsgeschwindigkeit zutage.

Tabelle 11.

$4(CH_3)_2SO_4 + SnJ_4 = 4CH_3J + Sn(CH_3SO_4)_4$.
Lösungsmittel: Methylalkohol. Temperatur: 25^0 .
 $v = 5 \text{ ccm.}$ $n = 1/20$.

$\frac{1}{4} (CH_3)_2SO_4$			$\frac{1}{4} \frac{SnJ_4}{4}$		
t	a	K	t	a	K
0'	12,47 ccm	—	0'	6,13 ccm	—
60'	9,95 "	0,0702	30'	5,50 "	0,115
120'	8,50 "	0,0792	60'	5,20 "	0,0947
180'	8,13 "	0,0649	90'	4,87 "	0,0976
240'	7,60 "	0,0664	120'	4,73 "	0,0865
300'	7,25 "	0,0665	330'	3,63 "	0,112
∞	5,15 "	—	∞	2,53 "	—

$$K_{\text{mittel}} = 0,0694$$

$$K_{\text{mittel}} = 0,101$$

Zinnjodid reagiert mit Methylsulfat langsamer als Natriumjodid. Die Umsetzung geht etwas mehr als zur Hälfte. Die Konstanten sind nach der Gleichung (1) berechnet worden. Ihre Uebereinstimmung in jeder Versuchsreihe deutet darauf hin, daß auch hier die Reaktion sich bimolekular abspielt, während die Reaktionsformel eine quinquimolekulare Reaktion erwarten läßt. Es ist jedoch bekannt, daß derartige „Vereinfachungen“ des Reaktionsverlaufes keineswegs zu den Seltenheiten gehören¹⁾. Im übrigen scheint jedoch die Konstante mit der Konzentrationszunahme der Lösung noch stärker abzunehmen als beim Natriumjodid (Tabelle 3).

• Noch langsamer reagiert Kadmiumjodid:

Tabelle 12.

$2(CH_3)_2SO_4 + CdJ_2 = 2CH_3J + Cd(CH_3 \cdot SO_4)_2$.
Lösungsmittel: Methylalkohol. $v = 5$ ccm. $n = \frac{1}{20}$.

Temperatur 25°	Anfangskonzentration $\frac{1}{18}(CH_3)_2SO_4 + \frac{1}{18}CdJ_2$		Temperatur 40°	Anfangskonzentration $\frac{1}{14}(CH_3)_2SO_4 + \frac{1}{14}CdJ_2$	
	α	K		α	K
t			t		
0'	6,20 ccm	—	0'	12,38 ccm	—
30'	6,15 „	0,041	30'	11,90 „	0,152
90'	6,05 „	0,049	150'	11,35 „	0,185
150'	5,98 „	0,049	210'	11,23 „	0,245
1260'	5,60 „	0,076	300'	11,05 „	—
∞	5,50 „	—	∞	11,05 „	—
$K_{\text{mittel}} = 0,054$			$K_{\text{mittel}} = 0,194$		

Beim Kadmiumjodid ist die Reaktion sehr unvollständig, in Anbetracht dessen haben die Geschwindigkeitskonstanten, welche nach der Gleichung (1) berechnet wurden, nur einen annähernden Wert. Sie sollen lediglich zum Vergleich mit anderen Salzen dienen. Der Vergleich ergibt für die Reihenfolge der Geschwindigkeit der Umsetzung der Jodide in $\frac{1}{18}$ n. Lösung bei 25° folgende Reihe:

Tabelle 13.

$(CH_3)_2SO_4 + NH_4CNS = CH_3CNS + CH_3 \cdot NH_4SO_4$.
Lösungsmittel: Methylalkohol. Temperatur: 25°. $n = \frac{1}{20}$. $v = 2$ ccm.

$\frac{1}{12}n. (CH_3)_2SO_4 + \frac{1}{12}n. NH_4CNS$			$\frac{1}{14}n. (CH_3)_2SO_4 + \frac{1}{14}n. NH_4CNS$		
t	α	K	t	α	K
0'	9,45 ccm	—	0'	4,80 ccm	—
5'	8,45 „	0,156	5'	4,45 „	0,177
10'	7,80 „	0,142	10'	4,15 „	0,180
15'	7,15 „	0,153	15'	3,90 „	0,182
30'	6,00 „	0,157	30'	3,35 „	0,183
60'	4,90 „	0,160	60'	2,60 „	0,211
120'	4,00 „	0,175	∞	1,15 „	—
∞	2,90 „	—	$K_{\text{mittel}} = 0,186$		
$K_{\text{mittel}} = 0,157$					

1) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 104 (1896).

Hingegen ist der Temperaturquotient (für 10°) der Reaktionskonstante des Kadmiumjodids von derjenigen des Natriumjodids nur wenig verschieden: er berechnet sich zu 2,35 (für NaJ : 3,66).

Von den Rhodaniden sind außer dem Kalium- und Natriumsalz noch Ammoniumrhodanid und Kobaltrhodanid untersucht worden.

Tabelle 14.

$2(CH_3)_2SO_4 + Co(CNS)_2 = 2CH_3 \cdot CNS + Co(CH_3 \cdot SO_4)_2$.
Lösungsmittel: Methylalkohol. Temperatur: 25°. $v = 2$ ccm. $n = \frac{1}{20}$.
Anfangskonzentration: $\frac{1}{12}n. (CH_3)_2SO_4 + \frac{1}{14}n. Co(CNS)_2$.

t	α	K
0'	9,50 ccm	—
5'	9,10 „	0,0592
10'	8,75 „	0,0592
15'	8,45 „	0,0584
30'	7,70 „	0,0588
60'	6,75 „	0,0576
120'	5,70 „	0,0580
∞	3,40 „	—

$$K_{\text{mittel}} = 0,0585$$

Vergleichen wir alle Rhodanide untereinander, so erhalten wir folgende Reihenfolge für $\frac{1}{12}$ n. Lösungen und 25°:

Auch hier tritt ein deutlicher Parallelismus der Reaktionskonstanten mit der Verschiebung des Gleichgewichtes zutage: je vollständiger die Reaktion verläuft, um so größer ist ihre Geschwindigkeit; das zeigt sich deutlich beim Vergleich der Endtiter $\frac{1}{12}$ n. Lösungen, und zwar:

Ueber den Zusammenhang des Gleichgewichtes und der Reaktionskonstanten mit dem Dissoziationsgrade der reagierenden Stoffe sollen weitere Untersuchungen Aufschluß bringen.

7. Zusammenfassung.

1. Die Reaktion zwischen Alkylsulfaten und Salzen in methylalkoholischer (bzw. Aceton-) Lösung führt zu einem Gleichgewichtszustand.

2. Der Verlauf der untersuchten Reaktionen ist bimolekular.

3. Ein Ueberschuß des Dimethylsulfats verlangsamt die Reaktion.

4. Der Temperaturquotient der Reaktionskonstanten für 10° liegt zwischen 2,6 und 3,7.

5. In Aceton geht die Reaktion hundertmal schneller als in Methylalkohol.

6. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Natur beider Ionen des angewandten Salzes ab.

7. Je vollständiger die Reaktion verläuft, um so größer ist ihre Geschwindigkeit.

8. Nur eine Methylgruppe ist im Dimethylsulfat gegen Metalle ersetzbar.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, 18./31. März 1909.

(Eingegangen: 6. April.)

ÜBER DIE KATHODISCHE ZERSTÄUBUNG VON METALLEN IN VERDÜNNTEN GASEN. V. MITTEILUNG.

Die Zerstäubungsreihe der Metalle und der Einfluß des Gases
auf die Zerstäubbarkeit.

Von V. Kohlschütter.

I. Einleitung.

Bei den letzten Erörterungen über die kathodische Zerstäubung, die in der Z. f. Elektroch. stattgefunden haben und sich an frühere Mitteilungen von mir und meinen Mitarbeitern anschlossen¹⁾, handelte es sich einestheils um eine Deutung des ganzen Vorganges, anderenteils um den Einfluß verschiedener Gase auf die Zerstäubbarkeit des gleichen Metalles.

Ueber den ersteren, rein theoretischen Punkt haben F. Fischer und J. Stark Ansichten geäußert, mit denen beide Forscher zwar tatsächlich weit auseinandergehen, sich aber unter dem Stichwort „physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen“ darin begegnen, daß sie die von mir früher entwickelten chemischen Vorstellungen ablehnen. Dieser Punkt soll für die folgende Mitteilung außer Betracht bleiben, da ich ihn demnächst an anderer Stelle zu besprechen gedenke.

Die zweite Frage ist eine experimentelle und als solche von mir und meinen Mitarbeitern auf der einen, von Fischer und Hähnel auf der anderen Seite in entgegengesetztem Sinne beantwortet worden. Während wir eine starke Zunahme der Zerstäubung mit dem Atomgewicht des Gases beobachteten, erklärten Fischer und Hähnel auf Grund ihrer Versuche diesen Befund zunächst als durch mangelhafte Versuchsanordnung veranlaßt, und sahen auch später, nachdem ich die früheren Beobachtungen durch neue, auch in ihrem Sinne einwandfreie, Versuche bestätigt hatte, die gleiche Zerstäubbarkeit in den verschiedenen Gasen als das Primäre, die Verschiedenheit als durch besondere Versuchsbedingungen, insbesondere hohe Belastung der Röhren, herausgearbeitet, an.

1) V. Kohlschütter und R. Müller, Z. f. Elektroch. 12, 365 (1906); V. Kohlschütter, ebenda 12, 869 (1906); V. Kohlschütter und Th. Goldschmidt, ebenda 14, 221 (1908); F. Fischer und O. Hähnel, ebenda 14, 366, 433, 677 (1908); V. Kohlschütter, ebenda 14, 417 [4. Mitteilung], 437, 681 (1908); B. Walter, ebenda 14, 695 (1908); J. Stark, ebenda 14, 752 (1908).

Die Diskussion könnte damals zu keinem sachlichen Abschluß gebracht werden, da beide Teile auf die Verwendung von Induktorien als Stromquelle angewiesen waren und die elektrischen Bedingungen daher nicht hinreichend vergleichbar definiert werden konnten. Eine erneute Prüfung der Frage unter Anwendung konstanter Ströme war daher erforderlich; sie bildet den einen Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

Neben der Abhängigkeit von der Natur der Gase ist für die Beurteilung der ganzen Erscheinung die Reihenfolge der Metalle nach ihrer Zerstäubbarkeit von entscheidender Bedeutung. Die wichtigste Untersuchung über diese Frage, mit der sich schon Crookes¹⁾ und Granquist²⁾ beschäftigt haben, rührt von Holborn und Austin³⁾ her. Diese fanden, daß die Mengen verschiedener Metalle, die unter gleichen Bedingungen zerstäuben, in einfachen Beziehungen zu ihren Atomgewichten stehen, und zeigten, daß auch das Material von Granquist sich dieser Gesetzmäßigkeit unterordnen läßt.

Wegen der fundamentalen Wichtigkeit des Resultates schien es mir geboten, diese Versuche wenigstens so weit zu wiederholen, daß von mir aus ein sicherer Anschluß an sie hergestellt würde, nachdem ich schon mit Goldschmidt einen solchen vorläufig zu erreichen versucht hatte. In gewissem Sinne war auch eine Nachprüfung wünschenswert. Die Versuche von Granquist und Holborn und Austin sind in Luft ausgeführt; es kam also nicht nur kein einheitliches Gas zur Verwendung, sondern das Gemenge änderte auch noch während des Versuches seine Zusammensetzung, da Sauerstoff durch das zerstäubte Metall absorbiert und der Druck durch Nachfüllen von Luft konstant gehalten wurde. Da zudem die in Luft beob-

1) Crookes, Proc. Roy. Soc. 50, 88 (1891).

2) Granquist, Öfvers. af Svensk. Vetensk. Akad. Förhandl. 1898, S. 709.

3) Holborn und Austin, Wissenschaftl. Abhandl. der Physik.-Techn. Reichsanstalt 4, 101.