

Über die chemische Kinetik und Konstitution wässerig-alkoholischer Natriumalkylatlösungen

Von

Rud. Wegscheider

w. M. k. Akad.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1918)

Lobry de Bruyn und Steger¹ haben aus ihren Versuchen über die Einwirkung von Natriummethylat und -äthylat auf *o*-Dinitrobenzol den Schluß gezogen,² daß selbst in stark (bis 50%) wasserhaltigen Lösungen von Natrium in Alkohol-Wassergemischen das Natrium größtenteils in Form des Alkylats (nicht des Hydroxyds) vorhanden sei. Sie glaubten, daß das Verhältnis zwischen den gebildeten Mengen von Nitrophenol-äther und Nitrophenol wenigstens ungefähr auch das Verhältnis zwischen Natriumalkylat und Natriumhydroxyd im alkoholischen Natron angebe. Hiernach würde die Konzentration des Natriumäthylats in 90prozentigem³ Alkohol 51mal und selbst in 50prozentigem Alkohol noch 21mal so groß sein als die des Natriumhydroxyds. Diese Annahme glaubten sie machen zu müssen,⁴ weil man bei dieser Reaktion gute bimolekulare

¹ Rec. trav. chim. 18. 41 (1899); vgl. auch Senter und Wood, Chem. Zentr. 1915, II, 942.

² A. a. O., p. 44.

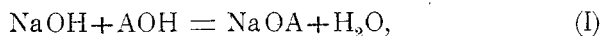
³ Die Prozentangaben sind Gewichtsprocente (a. a. O., p. 49).

⁴ A. a. O., p. 62.

Konstanten erhält und das Verhältnis zwischen Nitrophenoläther und Nitrophenol sich während der Reaktion nicht ändert. Diese beiden Erscheinungen könnten nach ihrer Ansicht nicht auftreten, wenn die Gehalte an Natriumhydroxyd größer wären; denn dann müßte sich behufs Aufrechthaltung des Gleichgewichtes in der Lösung fortwährend Natriumhydroxyd in Natriumäthylat umwandeln und für diesen Fall erwarteten sie ein Ansteigen der bimolekularen Konstanten, sowie eine Änderung des Verhältnisses zwischen Nitrophenol und Nitrophenoläther während der Reaktion. Eine rechnerische Begründung dieser Schlüsse geben sie aber nicht.

Führt man die Rechnung durch, so zeigt sich, daß die Schlüsse von Lobry de Bruyn und Steger unbegründet sind. Es zeigt sich hier wie in manchen anderen Fällen, daß halbquantitative Betrachtungen leicht irreführen können und daß man nie die Mühe der rechnerischen Durchführung der gemachten Ansätze scheuen sollte. Im folgenden soll daher die Theorie der Reaktionen mit wässrig-alkoholischen Natronlösungen entwickelt werden. Dabei sollen die Annahmen zugrundegelegt werden, welche ich¹ gelegentlich der Untersuchung der Verseifung der Phtalsäureäthylester durch weingeistiges Natron gemacht habe und welche sich dort bewährt haben.

Diese Annahmen sind die näherungsweise Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf die in Betracht kommenden Elektrolyte, eine sehr rasche Gleichgewichtseinstellung entsprechend der Umsetzung



wo A ein Alkyl bedeutet, die elektrolytische Dissoziation von NaOH und NaOA unter Bildung der Ionen Na', OH' und OA', endlich die, daß das Verhältnis zwischen Alkohol und Wasser in der Lösung als konstant betrachtet werden darf.² In der erwähnten Abhandlung habe ich gezeigt, daß beim Zutreffen

¹ Mon. f. Ch. 36, 558 (1915). Auf die in dieser Abhandlung gegebenen Gleichungen wird im folgenden öfters unter Angabe ihrer Nummern hingewiesen.

² Eine weitere Voraussetzung wird später eingeführt.

dieser Bedingungen die Kenntnis des Verhältnisses zwischen Natriumhydroxyd und -alkylat in der Lösung für die Aufstellung der kinetischen Gleichungen der mit der weingeistigen Natronlösung¹ stattfindenden Reaktionen nicht erforderlich ist. Vielmehr läßt sich der Gesamtablauf der Reaktion mit der Base mit Hilfe der Gesamtkonzentrationen ihres dissoziierten und undissoziierten Anteiles und von zwei auf diese beiden Anteile bezüglichen Geschwindigkeitskonstanten darstellen. Unter Einführung folgender Bezeichnungen:

Wirkende Molekelart	NaHO	NaOA	OH'	OA'
Konzentration	c_1	c_2	c_3	c_4
Geschwindigkeitskonstante ..	k_1	k_2	k_3	k_4

läßt sich [Gleichungen (2), (3) der erwähnten Abhandlung] $k_1 c_1 + k_2 c_2$ ersetzen durch

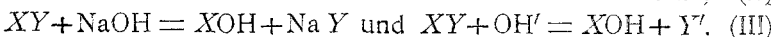
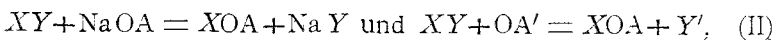
$$\frac{(k_1 + k_2 K_3)}{1 + K_3} (c_1 + c_2) = k_m (c_1 + c_2),$$

wo k_m die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der durch den gesamten undissoziierten (als Alkylat oder Hydroxyd vorhandenen) Teil der Base bewirkten Reaktion bedeutet und eine wirkliche Konstante sein muß. Ebenso läßt sich $k_3 c_3 + k_4 c_4$ ersetzen durch

$$\frac{k_3 K_4 + k_4 K_3}{K_3 + K_4} (c_3 + c_4) = k_i (c_3 + c_4),$$

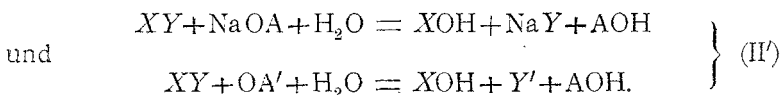
wo k_i die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit dem dissoziierten Anteil ist. $K_3 = c_2/c_1$ ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (I), $K_4 = K_1/K_2$ das Verhältnis der Dissoziationskonstanten des Hydroxyds und Alkylats ($K_1 = c_3 c_5/c_1$, $K_2 = c_4 c_5/c_2$, wo c_5 die Konzentration der Natrionen).

Gewöhnlich wird die Einwirkung von NaOH und NaOA auf denselben Stoff verschiedene Produkte geben, entsprechend den schematischen Gleichungen



¹ Das gilt auch für andere einwertige Basen.

In manchen Fällen kann es aber vorkommen, daß beide Reaktionen dieselben Produkte liefern, indem sich an der Reaktion (II) auch Wasser (z. B. bei der Verseifung der Ester) oder an der Reaktion (III) auch Alkohol beteiligt. Für die Verseifung der Ester wäre z. B. Gleichung (II) zu ersetzen durch¹



Wenn die Reaktionsgleichungen (II) und (III) gelten, so wird eine Veränderung des Mengenverhältnisses von Alkohol und Wasser nur durch Reaktion (I) bewirkt, und zwar durch die Gleichgewichtsverschiebungen, die infolge des nicht dem Gleichgewichtsverhältnisse entsprechenden Verbrauches von Hydroxyd und Alkylat durch die Reaktionen (II) und (III) auftreten müssen. Gilt dagegen die Gleichung (II'), so nimmt auch diese an der Änderung des Mengenverhältnisses zwischen Alkohol und Wasser teil.

Die Annahme, daß das Verhältnis zwischen Alkohol und Wasser in der Lösung als konstant betrachtet werden darf, wird in beiden Fällen genügend erfüllt, wenn die Konzentration der Base klein ist gegen die des in kleinerer Menge vorhandenen Bestandteiles des Alkohol-Wassergemisches. Dementsprechend haben Wegscheider und v. Amann² die Verseifung der Phtalsäureester unter Annahme des konstanten Verhältnisses zwischen Alkohol und Wasser genügend genau darstellen können, wenn die Konzentration des Wassers 1·5 Mole, die Gesamtkonzentration des Natrons 0·2 Mole im Liter betrug.

Wenn NaY ein Elektrolyt ist, was wohl so gut wie immer der Fall sein wird, und wenn man nunmehr die weitere Voraussetzung einführt, daß seine Dissoziationskonstante (und ebenso die etwaiger anderer noch vorhandener Natriumsalze) gleich der scheinbaren Dissoziationskonstante K (Gleichung 4, a. a. O.) der Base in der weingeistigen Lösung ist, so gelten

¹ Wegscheider, Mon. f. Ch., 36, 575 (1915).

² Ebendort, p. 565 ff.

die in der erwähnten Abhandlung gegebenen Gleichungen (14), in denen B die jeweilige Gesamtkonzentration der Base, C die Summe der jeweiligen Konzentrationen des binären Elektrolyten NaY und der sonstigen etwa vorhandenen, als binär vorausgesetzten Natriumsalze ist. Um die Bezeichnungen B und C für die Anfangskonzentrationen frei zu bekommen, sollen nunmehr die jeweiligen, in Gleichung (14) auftretenden Konzentrationen mit $[B]$ und $[C]$ bezeichnet werden. Ist ferner die Anfangskonzentration des Stoffes XY A , die in der Volumeneinheit nach (II) oder (II') umgesetzte Menge x , die nach (III) umgesetzte Menge y , so erhält man unter der Annahme, daß alle vier Molekelarten NaOH , NaOA , OH' , OA' reagieren, im homogenen System folgende Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = (k_2 c_2 + k_4 c_4) (A - x - y), \quad \frac{dy}{dt} = (k_1 c_1 + k_3 c_3) (A - x - y).$$

In diese Gleichungen sind die Gleichungen (14) einzuführen. Es soll gesetzt werden

$$2 \frac{K}{([B] + [C])} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4([B] + [C])}{K}} \right) = \alpha;$$

α ist der gesamte Dissoziationsgrad der Base.¹ So erhält man für die Reaktionen (II) oder (II')

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{K_3}{1 + K_3} \left[k_2 (1 - \alpha) + k_4 \frac{K_2}{K} \alpha \right] (A - x - y) [B] = \\ &= k_A (A - x - y) [B], \quad (2) \end{aligned}$$

für die Reaktionen (III)

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= \frac{1}{1 + K_3} \left[k_1 (1 - \alpha) + k_3 \frac{K_1}{K} \alpha \right] (A - x - y) [B] = \\ &= k_H (A - x - y) [B]. \quad (3) \end{aligned}$$

¹ Vgl. Wegscheider. Zur Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten im homogenen System. Mon. f. Ch., 39, 22 (1918). Gl. (3a). Aus den Gleichungen der Abhandlung von Wegscheider und v. Amann ergibt sich das, indem man die Werte von c_3 und c_4 in die Gleichung für α (p. 560) unter Berücksichtigung der Gleichungen (4) und (1a) einsetzt.

Es ist unmittelbar ersichtlich, daß die mit $1-\alpha$ multiplizierten Glieder sich auf die Reaktionen mit den undissoziierten Molekeln, die mit α multiplizierten auf die Reaktionen mit den Ionen beziehen. k_A und k_H sind die unter Einsetzung der Gesamtkonzentration des Alkalis berechneten (scheinbaren) Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen mit dem Alkylat, beziehungsweise Hydroxyd; sie sind im allgemeinen nicht konstant, sondern nur bei bestimmten, im folgenden anzugebenden Beziehungen zwischen den in Betracht kommenden Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten.

Aus diesen Geschwindigkeitsgleichungen ergeben sich die Gesetze für den Ablauf der Reaktion hinsichtlich des gesamten Umsatzes und bezüglich des Verhältnisses der Reaktionsprodukte, falls entsprechend den Reaktionsgleichungen (II) und (III) deren zwei entstehen.

Der gesamte Umsatz.

Setzt man den gesamten Umsatz in der Raumeinheit $x+y=z$, so erhält man durch Addition der beiden Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= \left[\frac{k_1+k_2K_3}{1+K_3} (1-\alpha) + \frac{k_3K_1+k_4K_2K_3}{K_1+K_2K_3} \alpha \right] (A-z)[B] = \\ &= [k_m(1-\alpha)+k_i\alpha] (A-z)[B]; \quad (\gamma) \end{aligned}$$

k_m und k_i sind bei gegebener Temperatur konstant. Es zeigt sich also das schon erwähnte Ergebnis, daß, obwohl die vier Molekelarten NaOH, NaOA, OH', OA' reagieren, die Geschwindigkeitsgleichung dieselbe Form hat, als wenn nur eine Base teils in dissoziiertem, teils in undissoziiertem Zustand reagieren würde.

Die Bedingungen, unter denen eine solche Reaktion sich allgemein oder wenigstens innerhalb eines Reaktionsablaufes wie eine bimolekulare verhält, habe ich vor kurzem entwickelt.¹ Das erstere, also bimolekularer Reaktionsablauf mit einer von den Anfangskonzentrationen unabhängigen Geschwindigkeits-

¹ In der Abhandlung »Zur Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten im homogenen System.«

konstante, tritt ein, wenn $k_m = k_i$ ist, daher im vorliegenden Fall bei

$$\frac{k_1 + k_2 K_3}{1 + K_3} = \frac{k_3 K_1 + k_4 K_2 K_3}{K_1 + K_2 K_3}. \quad (\delta)$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn $k_1 = k_2 = k_3 = k_4$, d. h. wenn alle vier in Betracht kommenden Molekelarten der alkoholischen Natronlösung gleich rasch reagieren. Außerdem kann sie für besondere Werte der Gleichgewichtskonstanten auch noch in anderer Weise erfüllt werden. Können z. B. die Dissoziationskonstanten von NaOH und NaOA als gleich angenommen werden ($K_1 = K_2$), was wahrscheinlich näherungsweise zutrifft, so genügt $k_1 + k_2 K_3 = k_3 + k_4 K_3$. Ein Sonderfall dieser letzteren Bedingung ist $k_1 = k_3$, $k_2 = k_4$, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit von NaOH und NaOA kann verschieden sein, aber bei jedem dieser beiden Stoffe reagieren die undissoziierten Molekeln und die Ionen gleich rasch. Derartige Verhältnisse werden wohl bei der Einwirkung von Natriumalkylaten auf *o*-Dinitrobenzol vorliegen. Es ist ersichtlich, daß der streng bimolekulare Reaktionsablauf nicht, wie Lobry de Bruyn und Steger meinten, an die Bedingung geknüpft ist, daß Hydroxyd und Alkylat in dem Verhältnis aufgebraucht werden, wie sie in der Lösung vorhanden sind. Auch wenn z. B. NaOH gar nicht an der Reaktion teilnimmt ($k_1 = k_3 = 0$), kann bimolekularer Reaktionsablauf eintreten.

Für den bimolekularen Verlauf innerhalb eines Reaktionsgemisches, aber ohne Unabhängigkeit der Konstante von den Anfangskonzentrationen genügt die Konstanz des Dissoziationsgrades innerhalb des Reaktionsablaufes. Hierfür ist nach den an der erwähnten Stelle gegebenen Darlegungen erforderlich, daß die auftretenden Elektrolyte vertretbar sind und ihre Gesamtkonzentration durch die Reaktion nicht geändert wird. Da in der Gleichung nur der gesamte Dissoziationsgrad des alkoholischen Natrons vorkommt, können für diese Betrachtung NaOH und NaOA als ein Elektrolyt von der Dissoziationskonstante K angesehen werden. Die Bedingung der Vertretbarkeit der Elektrolyte ist also erfüllt, wenn die Dissoziationskonstanten der übrigen in der Lösung enthaltenen binären

Elektrolyte (NaY und andere) gleich der scheinbaren Dissoziationskonstante des alkoholischen Natrons sind. Das wird in der Regel mit genügender Annäherung der Fall sein, da NaOH und die binären Natronsalze unter gleichen Bedingungen ungefähr gleich stark dissoziiert sein werden. Die zweite Bedingung für den bimolekularen Verlauf innerhalb eines bestimmten Reaktionsgemisches, daß die Gesamtkonzentration der Elektrolyte durch die Reaktion nicht verändert wird, ist fast immer erfüllt, wenn alle Elektrolyte in Lösung bleiben. Innerhalb eines Reaktionsgemisches werden daher Reaktionen mit wasserhaltigen alkoholischen Natriumlösungen fast immer bimolekularen Ablauf zeigen, wenn keine Salze auskristallisieren; nur die Unabhängigkeit der bimolekularen Konstante von den Anfangskonzentrationen ist an die früher angegebene besondere Bedingung geknüpft.

Verhältnis der gebildeten Reaktionsprodukte.

Durch Division der beiden Geschwindigkeitsgleichungen (α) und (β) erhält man $dx/dy = k_A/k_H$ und für die Anfangsbedingungen $x = y = 0$ auch

$$\frac{x}{y} = \frac{k_A}{k_H} = \frac{K_3[k_2K(1-\alpha) + k_4K_2\alpha]}{k_1K(1-\alpha) + k_3K_1\alpha}. \quad (\varepsilon)$$

Dieses Verhältnis bleibt innerhalb eines Reaktionsablaufes konstant, wenn der Dissoziationsgrad sich nicht ändert,¹ also unter denselben Bedingungen, die für den bimolekularen Reaktionsablauf innerhalb eines bestimmten reagierenden Gemisches gelten, praktisch genommen also fast immer, wenn kein Salz auskristallisiert. Von den Anfangskonzentrationen wird aber das Verhältnis der gebildeten Produkte im allgemeinen abhängen.

Unabhängigkeit dieses Verhältnisses von den Anfangskonzentrationen kann nur stattfinden, wenn der Dissoziationsgrad aus der Formel herausfällt. Dies kann auf drei verschiedene Arten eintreten:

¹ Dann sind auch k_A und k_H innerhalb eines Reaktionsablaufes konstant.

1. $k_2/k_4 = K_2/K$, $k_1/k_3 = K_1/K$, d. h. die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit den undissoziierten Molekeln von NaOA oder NaOH müssen sich zu den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit den zugehörigen Ionen verhalten wie die Dissoziationskonstante der betreffenden Verbindung zur scheinbaren Dissoziationskonstante des alkoholischen Natrons. Dann wird

$$x/y = k_2 K_3 / k_1. \quad (\zeta)$$

Diese Bedingungen sind zugleich die Bedingungen für die Unabhängigkeit der Koeffizienten k_A und k_H von den Anfangskonzentrationen. Wenn näherungsweise $K_1 = K_2 = K$ gilt, so bedeutet diese Bedingung, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der undissoziierten Molekeln und der dazugehörigen Ionen gleich sind, oder mit anderen Worten, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten von NaOA und NaOH verschieden sein können, aber von ihrer Dissoziation nicht abhängen.

2. $k_3 = k_4 = 0$, d. h. nur die undissoziierten Molekeln reagieren. x/y hat dann denselben Wert wie im vorigen Fall.

3. $k_1 = k_2 = 0$, d. h. nur die Ionen reagieren. Dann ist

$$x/y = k_4 K_2 K_3 / k_3 K. \quad (\eta)$$

Dieser Wert von x/y ist dem vorigen völlig analog. Während K_3 die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (I) ist, ist $K_2 K_3 / K_1 = c_4 / c_3$ die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{OH}' + \text{AOH} = \text{OA}' + \text{H}_2\text{O}$. k_A und k_H sind bei Erfüllung der Bedingung 2 oder 3 von den Anfangskonzentrationen abhängig.

Das Verhältnis der gebildeten Reaktionsprodukte hängt in allen Fällen sowohl von den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit NaOH und NaOA, als auch von der Konstante des Gleichgewichtes zwischen diesen beiden Verbindungen ab.

Die Unabhängigkeit des Verhältnisses der Produkte von den Anfangskonzentrationen kann, aber muß nicht mit der Unabhängigkeit der bimolekularen Konstante von den Anfangskonzentrationen zusammen eintreten. Jede dieser beiden Erscheinungen kann ohne die andere vorkommen. Tritt die Unabhängigkeit des Verhältnisses der Reaktionsprodukte von den

Anfangskonzentrationen gemäß Bedingung 2 oder 3 ein, so hängt die bimolekulare Konstante von den Anfangskonzentrationen ab. Dagegen tritt Unabhängigkeit der bimolekularen Konstante von den Anfangskonzentrationen immer auf, wenn die Unabhängigkeit des Verhältnisses der Produkte gemäß Bedingung 1 eintritt. Man überzeugt sich leicht, daß die Einführung dieser Bedingung Gleichung (8) befriedigt. Es kann aber auch die bimolekulare Konstante von den Anfangskonzentrationen unabhängig sein, ohne daß das gleiche für das Verhältnis der Produkte zutrifft. Dies erhellt z. B. daraus, daß ersteres im Fall $K_1 = K_2$ $k_1 + k_2 K_3 = k_3 + k_4 K_3$ erfordert, welche Gleichung auch mit vier ungleichen k -Werten befriedigt werden kann, während letzteres die viel engere Bedingung $k_2 = k_4$, $k_1 = k_3$ gibt.

Die Form der Geschwindigkeitsgleichungen.

In den bisherigen Erörterungen ist die Frage nicht berührt worden, in welcher Weise die jeweilige Konzentration des alkoholischen Natrons $[B]$ und der Salze $[C]$ in die Differentialgleichungen einzuführen ist. Dies hängt davon ab, ob die Verbindungen XY , XOA , XOH selbst saure Eigenschaften haben oder nicht, ferner davon, ob sich während der Reaktion eine Verbindung ausscheidet oder nicht. Die einfacheren hierher gehörigen Fälle sollen kurz besprochen werden.

Da alkoholisches Natron sich kinetisch wie die Lösung eines einzigen Elektrolyten verhält, gilt das folgende für beliebige (auch wässrige) Lösungen einsäuriger Basen, wofern das Massenwirkungsgesetz und die Vertretbarkeit für die anwesenden Elektrolyte vorausgesetzt werden dürfen.

1. XY , XOH , XOA haben keine sauren oder basischen Eigenschaften. Dies trifft bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf alkoholisches Natron oder bei der Verseifung der Alkylester einbasischer Säuren zu.

α . Die gebildeten Salze NaY bleiben in Lösung. Dann ist $[B] = B - z$, $[C] = C + z$, $[B] + [C] = B + C$ und daher bei vertretbaren Elektrolyten der Dissoziationsgrad während der ganzen Reaktionsdauer konstant. Dann gilt innerhalb eines Reaktions-

ablaufes die gewöhnliche bimolekulare Gleichung, wobei die gewöhnliche bimolekulare Konstante $k_2 = k_m(1-\alpha) + k_i\alpha$ ist. Bezüglich des Einflusses der Anfangskonzentrationen sei auf die schon erwähnte Abhandlung über die Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten verwiesen.

β. Das gebildete Salz NaY fällt heraus. Dann bleibt $[B] = B - z$, aber $[C]$ wird gleich der konstanten Sättigungskonzentration L . Hierdurch wird $[B] + [C] = B - z + L$. Dann ist der Dissoziationsgrad während des Reaktionsablaufes veränderlich und daher auch die bimolekulare Konstante. Die Differentialgleichung ist

$$dz/dt = [k_m(1-\alpha) + k_i\alpha](A-z)(B-z),$$

worin

$$\alpha = \frac{K}{2(B+L-z)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+L-z)}{K}} \right).$$

Diese Differentialgleichung gilt auch, wenn an Stelle der Base ein beliebiger binärer Elektrolyt reagiert und durch die Reaktion ein gleichioniger, vertretbarer, sich teilweise ausscheidender Elektrolyt gebildet wird.

Das Integral ist

$$\begin{aligned} t-t_0 = \zeta l \frac{\frac{K}{4}u_0^2 + \frac{K}{2}u_0 + A-B-L}{\frac{K}{4}u^2 + \frac{K}{2}u + A-B-L} + (\beta-\zeta)(X_0-X) + \\ + \gamma l \frac{\frac{K}{4}u_0^2 + \frac{K}{2}u_0 - L}{\frac{K}{4}u^2 + \frac{K}{2}u - L} + \frac{(\delta-\gamma)}{\sqrt{1 + \frac{4L}{K}}}. \\ + l \frac{\left[u_0 + 1 - \sqrt{1 + \frac{4L}{K}} \right] \left[u + 1 + \sqrt{1 + \frac{4L}{K}} \right]}{\left[u_0 + 1 + \sqrt{1 + \frac{4L}{K}} \right] \left[u + 1 - \sqrt{1 + \frac{4L}{K}} \right]} + \\ + K\epsilon l \frac{k_m u_0 + 2k_i}{k_m u + 2k_i}. \quad (9) \end{aligned}$$

Hierin bedeuten

$$u = -1 + \sqrt{1 + \frac{4(B+L-z)}{K}},$$

$$\varepsilon = \frac{k_m(k_m - k_i)(2k_i - k_m)}{[k_m^2(A-B-L) - Kk_i(k_m - k_i)][k_m^2L + Kk_i(k_m - k_i)]},$$

$$\delta = \frac{1}{k_i(A-B)} \left[1 + \frac{L(k_m - k_i)(2k_i - k_m)}{k_m^2L + Kk_i(k_m - k_i)} \right],$$

$$\gamma = \frac{1}{2k_i(A-B)} \left[1 + \frac{Lk_m(2k_i - k_m)}{k_m^2L + Kk_i(k_m - k_i)} \right],$$

$$\zeta = -\gamma - K\varepsilon/2, \quad \beta = -\delta - K\varepsilon(k_m - k_i)/k_m.$$

X hat folgende Werte:

Für $\frac{4(A-B-L)}{K} > 1$:

$$X = \frac{2}{\sqrt{\frac{4(A-B-L)}{K} - 1}} \arctan \frac{u+1}{\sqrt{\frac{4(A-B-L)}{K} - 1}}.$$

Für $\frac{4(A-B-L)}{K} = 1$:

$$X = -\frac{2}{u+1}.$$

Für $\frac{4(A-B-L)}{K} < 1$:

$$X = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{4(A-B-L)}{K}}} l \frac{\pm \left[\sqrt{1 - \frac{4(A-B-L)}{K}} - u - 1 \right]}{\sqrt{1 - \frac{4(A-B-L)}{K}} + u + 1}.$$

t_0, u_0, X_0 sind die zusammengehörenden Werte von t, u, X für den Anfangspunkt der Rechnung.

Diese Form des Integrals wird für $A = B$, ferner für $k_i = 0$ und entweder $L = 0$ oder $A - B - L = 0$ unbrauchbar. Für den besonderen Fall $k_i = 0, L = 0$ und die Anfangsbedingungen $t = 0, z = 0$ habe ich das Integral bei anderer Gelegenheit angegeben.¹

¹ Gleichung (27), Mon. f. Ch., 36, 571; siehe auch p. 578 (1915).

2. *XY* und *XOA* haben keine sauren Eigenschaften, wohl aber *XOH*. Hierher gehört z. B. die Einwirkung von Natriumäthylat auf *o*-Dinitrobenzol, wo das eine Reaktionsprodukt (Nitrophenol) sauer ist. In diesem Fall folgt der Bildung von *XOH* sofort die Bildung des Salzes *XONa*. Für den Fall, daß dieses Salz keine hydrolytische (alkoholytische) Spaltung erleidet, gilt folgendes.

α . Alle Salze bleiben in Lösung. Dann ist $[B]$ nicht mehr gleich $B-z$, sondern

$$B-x-2y = B-z-y \text{ und } [C] = C+z+y,$$

wo die C Gesamtkonzentrationen der entstehenden Natriumsalze bedeuten. $[B] + [C]$ und daher α sind innerhalb eines Reaktionsablaufes konstant. Ferner ist

$$x/y = k_A/k_H = (z-y)/y,$$

daher

$$z+y = \frac{(k_A+2k_H)z}{k_A+k_H} = Fz,$$

wo F innerhalb eines Reaktionsablaufes konstant ist. Hierdurch erhält die Differentialgleichung die Form

$$dz/dt = k(A-z)(B-Fz), \quad (1)$$

deren Integral ist

$$k(t-t_0) = \frac{1}{B-AF} \ln \frac{(A-z_0)(B-Fz)}{(B-Fz_0)(A-z)}. \quad (2)$$

In dem Sonderfall $B = AF$ ist das Integral

$$kF(t-t_0) = \frac{1}{A-z} - \frac{1}{A-z_0}. \quad (3)$$

Für den besonderen Wert $F = 2$, d. h. ausschließliches Eintreten des Reaktionspaares (III), habe ich das Integral schon früher angegeben.¹

¹ Mon. f. Ch., 36, 579 (1915).

Nach Formel (z), beziehungsweise (λ) hätten wohl die Versuche von Lobry de Bruyn und Steger über die Einwirkung von Natriumäthylat auf *o*-Dinitrobenzol gerechnet werden sollen, da das *o*-Nitrophenol wahrscheinlich ziemlich vollständig in das Salz übergeht. Die genannten Forscher haben nach der gewöhnlichen bimolekularen Formel gerechnet. Hierdurch entsteht aber in diesem Fall kein erheblicher Fehler, da k_A/k_H sehr groß und daher F von Eins wenig verschieden ist.

β. NaY fällt heraus. Es bleibt $[B] = B - z - y$. Die Konzentration von NaY ist gleich seiner Sättigungskonzentration L , die des Salzes XONa ist $C' + y$, wo C' seine Anfangskonzentration. Daher ist

$$[B] + [C] = B - z - y + L + C' + y = B - z + L + C'.$$

Das Integral hat dieselbe Form wie Gleichung (θ); nur ist L durch $L + C'$ zu ersetzen.

γ. XONa fällt heraus. Dann ist $[B] = B - z - y$, die Konzentration von XONa seine Sättigungskonzentration L , die von NaY $C' + z$, wo C' die Anfangskonzentration. Daher ist

$$[B] + [C] = B + L + C' - y.$$

Die Differentialgleichung unterscheidet sich von der der Fälle 1β und 2β dadurch, daß in $[B] + [C]$ nicht z , sondern y vorkommt. Dadurch wird das Integral ein anderes.

δ. NaY und XONa fallen heraus. Ist die Summe der beiden Sättigungskonzentrationen L , so ist

$$[B] + [C] = B - z - y + L,$$

daher abermals eine andere Form der Differentialgleichung.

3. *XY hat saure Eigenschaften.* Ein Beispiel ist die Verseifung einer Estersäure. Es bildet sich zunächst das Natriumsalz dieses Stoffes, welches dann mit dem alkoholischen Natron reagiert. Mit Rücksicht darauf, daß das alkoholische Natron sich so verhält, als wäre es die Lösung eines einzigen Elektrolyten, kann man solche Fälle als Reaktionen zwischen zwei Elektrolyten auffassen. Diese Reaktionen habe ich in der schon mehrfach erwähnten Abhandlung »Zur Kinetik der Reaktionen mit Elektrolyten...« als vierten Fall behandelt.

Konstitution der Natriumalkylatlösungen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Meinung von Lobry de Bruyn und Steger, es könne aus dem Verhältnis der nach den Gleichungen (II) und (III) entstehenden Reaktionsprodukte wenigstens ungefähr auf das Verhältnis zwischen Natriumhydroxyd und Natriumalkylat in den alkoholischen Natronlösungen geschlossen werden, wenn die Reaktion streng bimolekular verläuft und das Verhältnis der Reaktionsprodukte konstant ist, nicht zutrifft.

Das Verhältnis von NaOA und NaOH in der Lösung ist¹

$$\frac{c_2 + c_4}{c_1 + c_3} = \frac{K_3 [K(1-\alpha) + K_2 \alpha]}{K(1-\alpha) + K_1 \alpha}. \quad (\mu)$$

Dieses Verhältnis soll nach Lobry de Bruyn und Steger mindestens dann gleich x/y sein, wenn die Reaktion streng bimolekular und das Verhältnis der Produkte von den Anfangskonzentrationen unabhängig ist. Hierfür gelten, wie früher gezeigt, die Bedingungen $k_2/k_4 = K_2/K$, $k_1/k_3 = K_1/K$. In diesem Falle ist x/y durch die Gleichung (ζ) gegeben. Dieser Wert ist aber mit dem Verhältnis von NaOA und NaOH [Gleichung (μ)] nur identisch, wenn $k_1 = k_2$ und $K_1 = K_2$ ist, woraus auch $k_3 = k_4$ folgt. Von diesen Bedingungen für die Richtigkeit der Lobry de Bruyn-Steger'schen Auffassung wird die zweite wahrscheinlich ungefähr erfüllt sein. Die auf die k bezüglichen Bedingungen verlangen aber, daß NaOA und NaOH gleich rasch reagieren und das wird sicherlich nicht allgemein der Fall sein.

Die Sache steht vielmehr so, daß die Gleichheit von x/y' mit dem Verhältnis $[\text{NaOA}] : [\text{NaOH}]$ einerseits und der streng bimolekulare Reaktionsablauf samt Konstanz des Verhältnisses der Reaktionsprodukte (unabhängig von den Anfangskonzentrationen) andererseits nicht miteinander verknüpft sind.

Ersteres tritt ein, wenn das [allgemein durch Gleichung (ϵ) bestimmte] x/y mit dem durch Gleichung (μ) bestimmten Verhältnis $[\text{NaOA}] : [\text{NaOH}]$ identisch wird. Hierfür ist erforderlich

¹ Dies ergibt sich unter Benutzung der Gleichung (14), Mon. f. Ch., 36, 563 (1915).

$$k_1 = k_2 = k_3 = k_4$$

oder

$$k_1 = k_2 = 0, k_3 = k_4$$

oder

$$k_1 = k_2, k_3 = k_4 = 0,$$

d. h. NaOA und NaOH müssen gleich rasch reagieren und, falls sie sowohl im undissoziierten als im dissoziierten Zustand reagieren, müssen auch die Reaktionsgeschwindigkeiten der undissoziierten Molekeln und der Ionen gleich groß sein. Bei Erfüllung der ersten Bedingung wird allerdings die bimolekulare Konstante unabhängig von den Anfangskonzentrationen und die Konstanz des Verhältnisses der Reaktionsprodukte erfordert nur eine weitere, und zwar wahrscheinliche Voraussetzung, nämlich $K_1 = K_2$. Ist dagegen eines der beiden anderen Bedingungs-paare erfüllt, so ist zwar das Verhältnis der Reaktionsprodukte konstant, aber die bimolekulare Konstante von den Anfangskonzentrationen abhängig.

Umgekehrt kann die bimolekulare Konstante und das Verhältnis der Reaktionsprodukte konstant und von den Anfangskonzentrationen unabhängig sein und dabei das Verhältnis der Reaktionsprodukte von dem des NaOA und NaOH in der Lösung weit abweichen. Am einfachsten sieht man das für den Fall $K_1 = K_2 = K$. Dann liefert Gleichung (μ) für das Verhältnis von NaOA und NaOH in der Lösung den Wert K_3 ; dagegen ist gemäß Gleichung (ζ) $x/y = k_2 K_3 / k_1$, worin k_2/k_1 jeden beliebigen Wert zwischen Null und ∞ haben kann.

Noch weniger genügt es natürlich für die Identität der Verhältnisse x/y und $[\text{NaOA}]:[\text{NaOH}]$, wenn die bimolekulare Konstante und das Verhältnis der Reaktionsprodukte nur innerhalb eines Reaktionsablaufes konstant sind. Das letztere ist, wie schon erwähnt, fast immer der Fall, wenn nichts auskrystallisiert, während ersteres die im vorletzten Absatz angegebenen Bedingungen erfordert.

Somit ist der Schluß von Lobry de Bruyn und Steger, daß selbst in 50prozentigem Weingeist das Natrium ganz überwiegend als Natriumäthylat und nur zu einem kleinen Teil als Natriumhydroxyd enthalten sei, hinfällig. Viel wahr-

scheinlicher als diese Annahme, die zugleich die weitere einer gleichen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Natriumhydroxyd auf *o*-Dinitrobenzol erfordert, ist die andere, daß in dieser Lösung das Natrium überwiegend als Hydroxyd enthalten ist und das Überwiegen des Nitrophenoläthers gegenüber dem Nitrophenol unter den Reaktionsprodukten auf der wesentlich größeren Reaktionsgeschwindigkeit des Natriumäthylats beruht. Umgekehrt liegt bei der Verseifung des Essigsäureäthylesters durch weingeistiges Natron ein Fall vor, wo man guten Grund hat, anzunehmen, daß das Natriumhydroxyd viel rascher reagiert als das Natriumäthylat.¹

Somit wird bezüglich der Konstitution der Lösungen von Natrium in wasserhaltigen Alkoholen wohl das »chemische Gefühl« gegenüber nicht genügend durchgearbeiteten theoretischen Vorstellungen Recht behalten.

Zusammenfassung.

1. Es werden unter Einführung von Näherungsannahmen (insbesondere der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch für die Dissoziation der beteiligten Elektrolyte) und für den Fall, daß das Mengenverhältnis zwischen Alkohol und Wasser als konstant betrachtet werden darf, die Bedingungen entwickelt, unter denen die im Verhältnis 1 Mol : 1 Mol stattfindende Einwirkung des in wasserhaltigem Alkohol gelösten Natriums auf einen anderen Stoff allgemein oder wenigstens innerhalb eines reagierenden Gemisches dem Gesetz der bimolekularen Reaktion entspricht. Das erstere erfordert bestimmte Beziehungen zwischen den in Betracht kommenden Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten. Ein Sonderfall dieser Beziehungen ist der, daß die Dissoziationskonstanten von Natriumhydroxyd und Natriumalkylat gleich sind und Ionen und undissoziierte Molekeln desselben Stoffes gleich rasch reagieren, während die Reaktionsgeschwindigkeiten von Natriumäthylat und -hydroxyd verschieden sein können. Bi-

¹ Vgl. die nächstens an dieser Stelle zur Veröffentlichung gelangende Abhandlung von Wegscheider und L. Ripper.

molekularer Reaktionsablauf innerhalb eines Reaktionsgemisches mit Abhängigkeit der Konstante von den Anfangskonzentrationen ist dagegen in der Regel zu erwarten, wenn kein Salz auskristallisiert; dabei können die Geschwindigkeitskonstanten beliebige Werte haben.

2. Unter den gleichen Voraussetzungen werden für den Fall, daß Natriumalkylat und Natriumhydroxyd verschiedene Produkte liefern, die Bedingungen entwickelt, unter denen das Mengenverhältnis dieser Reaktionsprodukte konstant und von den Anfangskonzentrationen unabhängig ist. Das tritt ein, wenn nur die undissoziierten Verbindungen oder nur die Ionen reagieren, aber auch, wenn sich die Geschwindigkeitskonstanten der undissoziierten Molekeln zu denen der Ionen verhalten wie die Dissoziationskonstanten der betreffenden Verbindungen (Hydroxyd oder Alkylat) zur scheinbaren Dissoziationskonstante des alkoholischen Natrons. Im letzteren Fall (aber nicht in den beiden anderen) gilt zugleich das Gesetz der bimolekularen Reaktion mit einer von den Anfangskonzentrationen unabhängigen Konstante. Dieser Satz läßt sich nicht umkehren.

3. Es wird der Einfluß des Auskristallisierens von Salzen während der Reaktion sowie etwaiger Säureeigenschaften der Reaktionsprodukte und Ausgangsstoffe auf die Form der kinetischen Differentialgleichungen und ihrer Integrale besprochen.

4. Die Annahme von Lobry de Bruyn und Steger, daß sich das Verhältnis von Natriumhydroxyd und Natriumalkylat in der wasserhaltigen alkoholischen Lösung unter Umständen direkt aus dem Verhältnis der durch diese beiden Stoffe erzeugten Reaktionsprodukte erschließen lasse, ist irrig. Damit fällt auch der Schluß, daß selbst in stark wasserhaltigem Alkohol das Natrium überwiegend als Alkylat enthalten sei.
