

Auch hier ist die Zusammensetzung wieder die eines bromsulfo-  
benzolsauren Kaliums.

Das Chlorür bildet sich aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid  
und ist nach dem Waschen mit Wasser eine in der Kälte harte, in  
der Wärme zähe, weisse Masse. Es löst sich in Aether und giebt  
beim freiwilligen Verdunsten der Lösung kleine, weisse, harte Kry-  
stalle, deren Schmelzpunkt bei 185 und 187° beobachtet wurde.

Das Amid entsteht aus dem Chlorür bei Digestion mit concen-  
trirtem Ammoniak. Nach Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks  
auf dem Wasserbade schieden sich beim Erkalten der Lösung weisse,  
zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, die bei 225—230° unter gleich-  
zeitiger Zersetzung schmolzen.

Eine Gleichung für die Bildung dieser Säure aus der Diazover-  
bindung lässt sich leicht aufstellen:

$$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{HBr} = 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{SO}_3\text{H}) + 4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O},$$

der auf der rechten Seite stehende Sauerstoff konnte die Bildung des  
braunen harzigen Produktes oder auch Zersetzung der concentrirten  
Bromwasserstoffsäure bewirkt haben. Ob aber diese Gleichung dem  
wirklichen Vorgange entspricht und ob die Säure wirklich eine Brom-  
sulfofobenzolsäure ist, das scheint mir noch sehr zweifelhaft.

Greifswald, den 13. Juni.

## 257. R. B. Warder: Geschwindigkeit der Verseifung von Essigäther.

(Eingegangen am 10. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Geschwindigkeit und Grenze von Esterbildung ist schon  
Gegenstand mehrerer Untersuchungen<sup>1)</sup> gewesen; woraus hervorgeht,  
dass die Wirkung eine gegenseitige ist und dass sie auch einen durch  
das Wasser veranlassten Verseifungsprocess in sich schliesst. Die  
Verseifung eines Esters durch Aetznatron dagegen ist sehr einfach,  
und die Reaktion

$$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{NaOH} = \text{NaOC}_2\text{H}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

scheint für das Studium der zeitlichen Verhältnisse sehr geeignet zu sein.

### 1. Untersuchungsmethode.

Man mischt schnell bekannte Volumina verdünnter Lösungen der  
Ester und des Aetznatrons. Am Ende einer bestimmten Zeit versetzt  
man rasch die Mischung mit überschüssiger Oxalsäure aus einer  
Bürette und vollendet die Bestimmung, wenn es nöthig ist, mittelst

<sup>1)</sup> Hell und Urech geben eine Literaturanweisung zu Schriften über Ester-  
bildung und Reaktionsgeschwindigkeit in diesen Berichten XIII, 531.

ein wenig titrirten Aetznatrons. Der Unterschied zwischen der so gefundenen und der vorhandenen Natronlauge entspricht auch der Menge der Ester, die durch Verseifung verschwunden ist. Es ist auch zweckmässig, um eine Reihe Bestimmungen in verschiedenen Zeitintervallen zu machen, einen gewissen Bruchtheil von einer Mischung von Zeit zu Zeit herauszunehmen.

Durch einige vorläufige Versuche habe ich festgestellt, dass die Verseifung durch kohlen saures Natron und durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig sehr langsam geht. Doch ist die grösste Vorsicht nöthig, um das Aetznatron vor der Kohlensäure der Luft zu schützen. In den bei dieser Untersuchungsmethode angewandten sehr verdünnten Lösungen ist es auch nöthig, die in gewöhnlichem destillirten Wasser gelöste Kohlensäure zu berücksichtigen, weil sie einen Theil des Aetznatrons in seiner Verseifungswirkung verhindert. Man muss also nicht bloss die Vorrathsflasche und die Bürette, sondern auch die Verseifungsflasche mit Natronkalk-Ventil versehen, um die einzelnen Portionen herauspipettiren zu können, ohne den Rest der äusseren Luft auszusetzen.

Natronlauge ganz frei von Kohlensäure zu bereiten und zu erhalten, kann auf die gewöhnliche Weise mit Kalkhydrat nicht geschehen, weil die Verseifungsgeschwindigkeit mit etwa gelöstem Kalk eine ganz andere als die mit der Natronlauge sein kann; deshalb ist es praktischer mit Spuren von kohlen saurem Natron zu arbeiten. Um das Aetznatron unter solchen Umständen schnell und sicher bestimmen zu können, habe ich mich einer Methode mit Phenolphthaleïn bedient, welche im Princip zuerst von Lux <sup>1)</sup> in Betreff seines „Flavescin“ genannten Indicators angewendet worden ist, aber bald nachher von mir <sup>2)</sup> unabhängig erfunden und mit Phtaleïn für diese Untersuchung geprüft worden ist. Es stelle nämlich  $A_1$  die Masse der Säure, die nöthig ist, eine kalte, mässig verdünnte, mit Phtaleïn geröthete Natronlauge zu bleichen vor, und  $A_2$  die hinzuzusetzende Masse, um die gut gekochte Flüssigkeit noch bleibend farblos zu erhalten, so entspricht  $A_1 - A_2$  dem Aetznatron.

## 2. Mathematische Hilfsmittel zur Berechnung der Geschwindigkeitsconstante.

Nach der herrschenden Theorie der Masseneinwirkung soll für eine einfache metathetische Reaktion <sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Zeitschr. Anal. Chemie 19, 457.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journal 8, 55.

<sup>3)</sup> Berthelot hat dieses Gesetz in Betreff der Esterbildung schon im Jahre 1862 (Ann. chim. phys. [3] 66, 112) in folgenden Worten ausgesprochen: „La quantité d'éther produite à chaque instant est proportionnelle au produit des masses actives qui sont en présence.“

$$\text{Geschwindigkeit} = \frac{-du}{dt} = auv \quad (1)$$

sein; worin  $u$  und  $v$  die stets abnehmenden Massen der zwei aktiven Körper, und  $a$  eine Constante ist.

Wenn  $u = v$ ,

$$\frac{-du}{dt} = au^2 \quad (2)$$

Der Bestimmtheit halber sei 1 ccm die Raumeinheit, und für jeden Körper ein Aequivalent in Milligrammen ausgedrückt die Masseneinheit. Die Einheit der Concentration einer Lösung ist also für jeden Körper die einer Normallösung desselben. Wenn man voraussetzt, dass  $u$  und  $v$  die Concentration einer Flüssigkeit für die zwei Körper in Milligramm-Aequivalenten pro 1 ccm bedeuten, so muss  $a$  die Geschwindigkeit ausdrücken, welche nach der Theorie für eine Normallösung beider Körper gelten würde. In Betreff der Geschwindigkeit des Stoffwechsels in einer Raumeinheit sind natürlich dieselben Masseneinheiten und irgend eine beliebige Zeiteinheit zu verstehen.

Es sei  $u_0, v_0$  = der Concentration am Anfange,

$u_t, v_t$  = der Concentration am Ende

eines Zeitraums der Wirkung. Weil äquivalente Mengen der Körper gleichzeitig ausser Wirkung treten,

$$u_0 - u_t = v_0 - v_t$$

$$\text{oder } v_0 - u_0 = v_t - u_t;$$

das heisst man kann für jeden Augenblick

$v - u = s$  = einem constanten Ueberschusse setzen, und

$$\frac{-du}{dt} = au(u + s) \quad (3)$$

Hood <sup>1)</sup> hat Gleichungen daraus abgeleitet, welche sich folgenderweise ausdrücken lassen:

$$a = \frac{\log \left( \frac{u_t + s}{u_t} \cdot \frac{u_0}{u_0 + s} \right)}{4343 s_t} \quad (4)$$

und (falls  $s = 0$ )

$$a = \frac{u_0 - u_t}{u_0 u_t t} \quad (5)$$

Wenn  $s$  sehr klein gegen  $u_0$  und  $u_t$  aber nicht ganz zu vernachlässigen ist, ist auch folgende Gleichung anwendbar:

$$a = \frac{u_0 - u_t}{u_0 u_t t} \cdot \frac{u_0 + u_t}{u_0 + u_t + 2s} \quad (6)$$

### 3. Experimentelle Prüfung der Formel.

Durch das werthvolle Kennzeichen, dass in einer Reihe von Versuchen nach einer einfachen Reaction unter gleichbleibenden Bedin-

<sup>1)</sup> Philos. Mag. [5] 6, 371; 8, 121.

gungen  $a$  immer constant ausfallen muss, habe ich nach und nach mehrere Fehlerquellen entfernen können. Endlich ist es mir gelungen folgende Reihen zu erhalten, die mit der Theorie ziemlich gut übereinstimmen. Für jede Reihe habe ich 600 ccm  $\frac{1}{4}$  normal Natronlauge mit 25 ccm  $\frac{1}{2}$  normal Essigäther<sup>1)</sup> versetzt, um 625 ccm  $\frac{1}{50}$  normal Mischung zu bereiten; also  $u_0 = 0.02$  und  $s = 0$ . Für jede Bestimmung habe ich 100 ccm herausgenommen und mit  $\frac{1}{8}$  normal Säure titrirt. Die Zahlen der dritten Spalte sind aus dem Mittel der in der fünften Spalte enthaltenen Zahlen berechnet. Für jede Bestimmung ist  $A_2 = 0.35$ , also ein Mittelwerth gesetzt.

Reihe I., bei 20.5—26.6° C. ausgeführt.

Zeit in Minuten	$A_1 - A_2$ , gebrauchte ccm	Dasselbe, berechnet	Fehler in ccm.	$a = \frac{u_0 - u_t}{u_0 u_t t}$
5	10.24	10.36	— 0.12	5.625
15	6.13	6.07	+ 0.06	5.37
25	4.32	4.29	0.03	5.405
35	3.41	3.32	0.09	5.27
55	2.31	2.29	0.02	5.385
120	1.10	1.13	— 0.03	5.645

Im Mittel . . 5.45

Reihe II., bei 21.0—21.3° C. ausgeführt.

5	10.15	10.26	— 0.11	5.765
15	6.06	5.97	+ 0.09	5.465
25	4.23	4.21	0.02	5.57
35	3.29	3.25	0.04	5.52
45	2.61	2.65	— 0.04	5.70

Im Mittel . . 5.60

#### 4. Einfluss der Temperatur.

Um die Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeitscoefficient festzustellen, bereitete ich 2 L  $\frac{1}{2}$  normal Esterlösung,

<sup>1)</sup> Der Ester, von Kahlbaum bezogen, wurde vorher nach Wanklyn's Methode titrirt. Journ. Chem. Soc. [2] 5, 170.

wovon ich für je eine Bestimmung 100 ccm nach Abkühlung oder Erwärmung mit fast der äquivalenten Masse Aetznatron gemischt habe. Das Gesamtvolum betrug 125 ccm, also  $v. = 0.025$ . Für jede Aetznatronbestimmung ist der Mittelwerth  $A_2 = 0.5$  ccm gesetzt. Um  $s$  zu berücksichtigen, habe ich Gleichung 6 angewendet. Die Temperaturen waren nicht vollständig constant;  $t$  bedeutet also die Mitteltemperaturen. Die so erhaltene Temperatur-Geschwindigkeits-curve stimmt sehr genau mit der gleichschenkligen Hyperbel

$$(7.5 + a)(62.5 - t) = 521.4$$

überein, wie aus folgender Tabelle hervorgeht. Doch kann die Ziffer mit einer unmerklichen constanten Fehlerquelle behaftet sein.

t	a	(7.5 + a) (62.5 - t)	t	a	(7.5 + a) (62.5 - t)
3.6°	1.42	525	20.4°	4.78	517
5.5°	1.68	523	20.9°	4.99	519
6.0°	1.78	524	23.6°	6.01	525
6.6°	1.73	516	27.0°	7.24	523
7.2°	1.92	521	28.4°	8.03	529
11.0°	2.56	518	30.4°	8.88	526
12.4°	2.79	515	32.9°	9.87	514
12.7°	2.87	516	34.0°	10.92	525
19.3°	4.57	521	35.0°	11.69	529
20.0°	4.73	521	37.7°	13.41	517

Vorliegende Bestimmungen wurden im Laboratorium der „University of Cincinnati“ ausgeführt.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand behalte ich mir vor.

North Bend, Ohio, V. St. A., 25. Mai 1881.