

2199

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE 4: SCIENCES MATHÉMATIQUES
OCTOBRE—NOVEMBRE—DÉCEMBRE 1915

STUDIEN ZUR CHEMISCHEN DYNAMIK
AUTOKATALYTISCHER PROZESSE:
II. GESCHWINDIGKEIT DER ISOMERISATION
DES PHOSPHORIGSÄURETRIÄTHYLESTERS

VON

J. ZAWIDZKI UND W. STARONKA



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1916

2199

Z księgozbioru

Inż. Zygmunta Lepperta

Dział V

Grupa A № 48

№ ogól. kat. 497

NOVIE A ÉTÉ FONDÉE EN 1878 PAR
FRANÇOIS JOSEPH I.

L'ACADÉMIE:

ut.

ECTEUR:

ut.

TE STANISLAS TARNOWSKI.

SECRETARE GENERAL. M. BOLESLAS ULANOWSKI.

EXTRAIT DES STATUTS DE L'ACADÉMIE :

(§ 2). L'Académie est placée sous l'auguste patronage de Sa Majesté Impériale Royale Apostolique. Le Protecteur et le Vice-Protecteur sont nommés par S. M. l'Empereur.

(§ 4). L'Académie est divisée en trois classes:

- a) Classe de Philologie,
- b) Classe d'Histoire et de Philosophie,
- c) Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

(§ 12). La langue officielle de l'Académie est la langue polonaise.

Depuis 1885, l'Académie publie le «Bulletin International» qui paraît tous les mois, sauf en août et septembre. Le Bulletin publié par les Classes de Philologie, d'Histoire et de Philosophie réunies, est consacré aux travaux de ces Classes. Le Bulletin publié par la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles paraît en deux séries. La première est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série contient les travaux qui se rapportent aux Sciences Biologiques.

Publié par l'Académie
sous la direction de M. Ladislas Kulczyński,
Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Kraków, 1916. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządkiem Józefa Filipowskiego.

EXTRAIT DU BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES. SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES
OCTOBRE—NOVEMBRE—DÉCEMBRE 1915

STUDIEN ZUR CHEMISCHEN DYNAMIK
AUTOKATALYTISCHER PROZESSE:
II. GESCHWINDIGKEIT DER ISOMERISATION
DES PHOSPHORIGSÄURETRIÄTHYLESTERS

VON

J. ZAWIDZKI UND W. STARONKA



CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITE
1916



2199

Studia nad dynamiką chemiczną procesów autokatalitycznych: II. Szybkość izomeryzacji fosforynu trójetylowego. — Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse: II. Geschwindigkeit der Isomerisation des Phosphorigsäuretriäthylesters.

Mémoire

de MM. **JAN ZAWIDZKI** et **WILHELM STARONKA**,

présenté, dans la séance du 15 Novembre 1915, par M. M. Smoluchowski m. c.

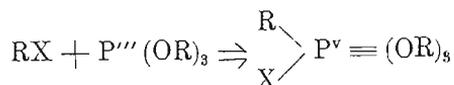
Inhalt 1. Die Reaktion. — 2. Darstellung des Äthylphosphits. — 3. Versuchsanordnung: a) Dilatometer; b) Thermostat; c) Bestimmung der Volumenkontraktion. — 4. Die Reaktionsgleichung: a) Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichung: b) Bestimmung des Verhältnisses $n' = \frac{k_2'}{k_1}$. — 5. Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen: a) Versuche bei 95°; b) Diskussion der Ergebnisse; c) Versuche mit einem Überschuß des Reaktionsproduktes; d) Versuche bei 85°; e) Versuche in Lösungen. — 6. Zusammenfassung.

1. Die Reaktion.

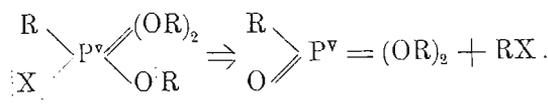
Im Jahre 1906 veröffentlichte Arbusow ¹⁾ eine erschöpfende Untersuchung über die Struktur der phosphorigen Säure und ihrer organischen Derivate, in welcher er die Darstellung, die Eigenschaften und das chemische Verhalten einer Reihe von Estern dieser Säure eingehend beschrieb. Unter anderem stellte er fest, daß sich Alkylphosphite unter dem katalytischen Einflusse von Halogenalkylen zu Monophosphinsäureestern des Typus $\text{RP}^{\text{v}}\text{O}(\text{OR})_2$ isomerisieren.

¹⁾ A. Arbusow, Journ. russ. phys.-chem. Gesell., (1) 38, 161—228, 293—319, 687—718 (1906); vergl. hierzu das Referat von Zawidzki im Chem. Ztbl. 1906 II. 748, 750, 1639.

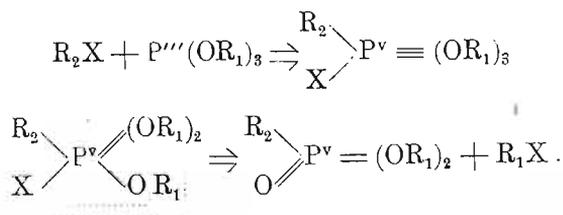
Dieser Isomerisationsprozeß soll nach Arbusow in folgenden zwei Phasen verlaufen. Zunächst wird das Halogenalkyl an den Phosphorigsäureester addiert:



und dann wieder abgespalten, wobei aber ein indirekt mit Phosphor verbundenes Alkylradikal weggeht:

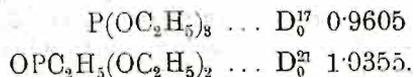


Das hierbei freigewordene Halogenalkyl reagiert seinerseits mit neuen Mengen des unveränderten Phosphorigsäureesters, bis die Gesamtmasse desselben isomerisiert wird. Bei Anwendung von Halogenalkylen, deren Alkylreste verschieden von denjenigen des Phosphorigsäureesters sind, resultieren gemischte Phosphorigsäureester, entsprechend dem Schema:



Es ist Arbusow gelungen, auf diesem Wege sowohl die gemischten Phosphinsäureester zu erhalten wie auch, im Falle des Triphenylphosphits $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, das Additionsprodukt desselben mit Methyljodid $\text{CH}_3\text{PJ}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ zu isolieren, wodurch der von ihm vermutete Reaktionsmechanismus dieses Prozesses begründet wurde.

Obiger Isomerisationsprozeß der Alkylphosphite zu Phosphinsäureestern wird von einer bedeutenden Volumkontraktion begleitet, wie aus folgendem Vergleich der Dichten der beiden Athylderivate zu ersehen ist:



Dieser Umstand bot die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf jener Reaktion auf dilatometrischem Wege zu verfolgen, und zwar umso mehr, als nach Arbusow's Angaben ¹⁾ die Isomerisation selbst von keiner sekundären Gasentwicklung begleitet wird und bereits bei der Zimmertemperatur in verhältnismäßig kurzer Zeit quantitativ verlaufen sollte ²⁾. Da außerdem vorauszusehen war, daß obiger Isomerisationsprozeß der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung folgen wird, so beabsichtigte einer von uns (Z), diesen Vorgang dazu zu verwenden, den Einfluß der Natur der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu studieren.

Die ersten von uns in dieser Richtung angestellten Vorversuche ergaben aber bald, daß einerseits der Isomerisationsprozeß des Äthylphosphits mit bequemer zu messender Geschwindigkeit erst bei Temperaturen von 80° bis 100° verläuft, — andererseits aber, daß er autokatalytisch von dem sich bildenden Äthylphosphinester beschleunigt wird.

Auf diese ganz zufällige Weise gelangten wir in das Gebiet der autokatalytischen Reaktionen, das wir in der Folge systematisch zu bearbeiten versuchten.

2. Darstellung des Äthylphosphits.

Die ersten Portionen des für unsere kinetischen Untersuchungen erforderlichen Äthylphosphits stellten wir nach der zweiten von Arbusow ausgearbeiteten Methode dar. Dieselbe bestand in der Einwirkung des Phosphortrichlorids auf sorgfältig zerkleinertes und vom Kristallalkohol gänzlich befreites Natriumäthylat, das in absolutem Äther suspendiert wurde. Theoretisch müßte diese Reaktion glatt nach der Gleichung:



¹⁾ Arbusow, a. a. O., S. 687--690.

²⁾ In einem Vortrage, den Arbusow im Dezember 1907 auf dem ersten Mendelejew'schen Kongreß in Petrograd hielt und über dessen Inhalt erst im Jahre 1909 kurz referiert wurde [Journ. russ. phys.-chem. Gesell. (1) 41, 294. (1909)], berichtete er über Untersuchungen des zeitlichen Verlaufes des Isomerisationsprozesses von Äthylphosphit bei Temp. von 80°, 90°, 100°, 110° und 120° und von Propylphosphit bei Temp. von 110°, 120° und 130°. Näheres wurde hierüber bis jetzt nicht veröffentlicht, und auch auf jenes kurze Referat wurden wir erst nach Beginn unserer eigenen Untersuchungen aufmerksam gemacht.

verlaufen. In Wirklichkeit gestaltet sich ihr Verlauf viel verwickelter, was schon daraus zu ersehen ist, daß die von Arbusow erhaltenen Ausbeuten an Äthylphosphit kaum 29% der theoretischen betragen. Es verlaufen also in dem Reaktionsgemisch außer obiger Hauptreaktion auch andere Neben- und Folgereaktionen, durch welche die theoretische Ausbeute stark erniedrigt wird und in dem Reaktionsprodukt neben $P(OC_2H_5)_3$ größere Mengen von $P(OC_2H_5)_2OH$ und $OP(OC_2H_5)_3$ auftreten. Die Ursache hiervon liegt vor allem in der labilen Natur des Esters $P(OC_2H_5)_3$, der sich bei höheren Temperaturen und insbesondere in Gegenwart von Halogenalkylen und Halogenwasserstoff sehr leicht zu $OPC_2H_5(OC_2H_5)_2$ isomerisiert.

Da nun unsere Versuche größere Mengen reinen Esters erforderten, so versuchten wir vor allem, die Ausbeuten des Arbusow'schen Darstellungsverfahrens durch Beseitigung der örtlichen Temperaturerhöhungen wie auch durch Anwendung eines mehr indifferenten — nicht ionisierenden — Lösungsmittels einigermassen zu erhöhen.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände gestaltete sich die Darstellung des Äthylphosphits folgendermaßen: Das nach Arbusow's Angaben dargestellte Natriumäthylat, das durch längeres Erhitzen im Paraffinbade auf 195° unter gleichzeitigem Evakuieren (auf 20 mm Hg-Druck) vom Kristallalkohol gänzlich befreit wurde, stellte eine schwammige, silberweiße Masse vor, die sich leicht pulverisieren ließ. Von diesem Natriumäthylat wurden jedesmal 473 g (erhalten aus 160 g Na) in eine geräumige Pulverflasche *A* von 2.5 Liter Inhalt getan und in einem Liter leichten Benzins (Kp. 35° — 40°) suspendiert.

Die Pulverflasche *A* (siehe Fig. 1) befand sich ihrerseits in einem größeren tönernen Topfe *B*, der mit einer Kältemischung aus Eis und Salz gefüllt war. Der Hals der Pulverflasche war durch einen gewöhnlichen Kork verschlossen, in dem sich drei Öffnungen befanden. Durch eine dieser Öffnungen ging ein Propellerrührer *c* hindurch, wobei der Zutritt der äußeren Luft in das Innere der Pulverflasche durch den Quecksilberschluß *d* verhindert wurde. Durch die zweite Öffnung ging die Abflußröhre eines Tropftrichters *e* hindurch, der 200 cm Benzin enthielt und dessen obere Öffnung mittels einer angebrachten Chlorkalziumröhre mit der äußeren Luft kommunizierte. Endlich in der dritten Korköffnung befand sich eine Chlorkalziumröhre *f*, die die Verbindung des Reaktionsgefäßes mit der äußeren Luft vermittelte.

Nachdem das Reaktionsgefäß *A* mit Natriumäthylat und Benzin gefüllt und der Hals der Pulverflasche geschlossen worden war, setzte man den Rührer in schnelle Rotationsbewegung und wartete eine gewisse Zeit ab, bis sich die flüssige Masse genügend abkühlte. Darauf wurde der Hahn des Tropftrichters teilweise geöffnet, so daß die Phosphortrichloridlösung in einem dünnen Strahle zuströmte. Waren etwa $\frac{2}{3}$ der berechneten Phosphortrichloridmenge dem Reaktionsgemisch zugegeben, so färbte sich dasselbe schokoladenbraun,

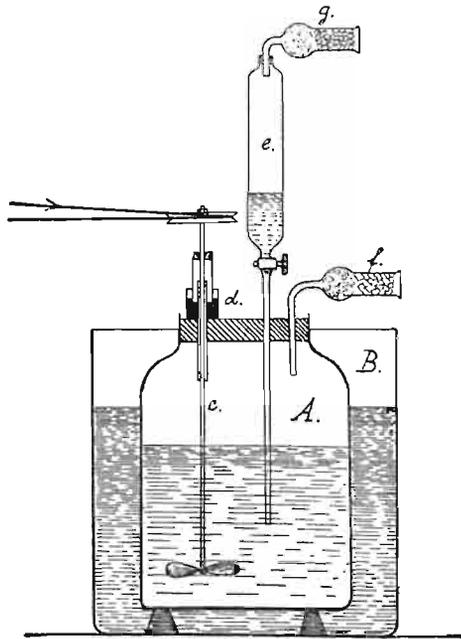


Fig. 1.

und nach Zusatz der ganzen berechneten Menge von PCl_3 nebst einem Überschuß von 3% nahm das Reaktionsgemenge eine schmutzig grüne Farbe an.

Nach beendigter Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Natriumäthylat wurde das Reaktionsgemisch schnell in einen genügend großen Rundkolben aus Jenaer Glas herübergeworfen, der sich in einem Paraffinbade befand und mit einem Liebig'schen Rückflußkühler, einer Destilliervorlage, einem Windkessel, Druckregulator und der Wasserstrahl-Luftpumpe verbunden war. Daraufhin erwärmte man

den Kolbeninhalt auf 30° bis 80° und destillierte beim Atmosphärendruck die Hauptmenge des in der Reaktionsmasse vorhandenen Benzins nebst verschiedenen flüchtigeren Phosphinverbindungen ab. Dann wurde der Destillierkolben mit dem Windkessel und der Wasserstrahlluftpumpe verbunden, der innere Druck in demselben auf 20 mm Hg erniedrigt und alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches, die in dem Temperaturintervall von 80° bis 120° übergangen, in der Vorlage aufgefangen.

Sie bildeten das eigentliche Rohprodukt, das aus einem Gemisch von verschiedenen Estern bestand. Aus demselben wurde dann der Phosphorigsäureäthylester durch wiederholte fraktionierte Destillation unter einem Druck von 70 mm Hg abgeschieden, wobei man das Fraktionieren so lange fortsetzte, bis die Hauptfraktion zwischen 86·5° bis 87·5° überging.

Diese Fraktion, die die Hauptmenge des gesuchten Esters enthielt, wurde dann weiter beim Atmosphärendruck fraktioniert, bis man schließlich zu einem Produkte gelangte, das bei 738 mm zwischen 154·1° und 155·1° siedete. Es war dies der reine Phosphorigsäureäthylester, der etwa 60% der vorherigen Hauptfraktion betrug. Seine Dichte war $D_0^{21.4}$ 0·9583, sein Siedepunkt Kp_{738} 154·1°—155·1°.

Arbusow fand für denselben Ester: D_0 0·9777, D_0^{17} 0·9605, woraus durch Extrapolation $D_0^{21.4}$ 0·9578 folgt, und Kp_{731} 155·5°—156·5°. Diese Zahlen stimmen mit den unsrigen ziemlich gut überein. Die bestehenden kleinen Dichte- und Siedepunktunterschiede bewegten sich aber in entgegengesetzter Richtung, und zwar zeigte unser Ester eine etwas größere Dichte, weshalb ihm auch ein höherer Siedepunkt zukommen sollte, was aber nicht der Fall war.

Der durch Isomerisation von $P(OC_2H_5)_3$ erhaltene Phosphinsäureester $OPC_2H_5(OC_2H_5)_2$ siedete unter 85 mm zwischen 129° und 131° und zeigte die Dichte D_0^{21} 1·027, wogegen nach Arbusow seine Dichte D_0^{21} 1·0355 betragen sollte.

Arbusow erhielt bei seiner Arbeitsweise auf 160 g angewandtes metallisches Natrium höchstens 110 g reinen Phosphorigsäureäthylester, wir dagegen 150 g. Es entspricht dies im ersten Falle einer Ausbeute von 29%, im zweiten einer solchen von 40%. Der Unterschied ist zwar nicht groß, aber schon diese kleine Steigerung der Ausbeute war für unsere Zwecke von Bedeutung. Außerdem erhielten wir nach unserer Arbeitsweise ein bedeutend reineres Rohprodukt,

aus dem sich der reine Ester durch fraktionierte Destillation viel leichter abscheiden ließ.

Da sich der Ester beim Aufbewahren in gewöhnlichen Stöpselflaschen ziemlich schnell isomerisierte und zersetzte, so wurde sein Hauptvorrat in zugeschmolzenen Glaskolben im Dunkeln aufbewahrt. Von dieser Hauptmenge entnahm man für die kinetischen Versuche größere Mengen des Esters, die zeitweise in Glaskolben mit Quecksilberverschluß aufbewahrt wurden.

Das für die kinetischen Versuche gebrauchte Äthyljodid wurde von C. A. F. Kahlbaum bezogen, mittels Silberoxyd entfärbt und unter Atmosphärendruck fraktioniert destilliert. Nur die Hauptfraktion dieses Präparates mit $K_{p_{700}} 72.5-73.0^{\circ}$ wurde für die Messungen verwendet.

3. Versuchsanordnung.

a) Dilatometer.

Wie bereits früher erwähnt wurde, hat man den zeitlichen Verlauf des Isomerisationsprozesses auf dilatometrischem Wege verfolgt. Zu diesem Zwecke wurden zwei Arten von Dilatometern verwendet, solche mit Glashähnen nach Koelichen¹⁾ und gewöhnliche Einschmelzdilatometer.

Die Hahndilatometer sind außerordentlich bequem im Gebrauch. Ihre Füllung, Einstellung und die ganze Handhabung erfolgt rasch und präzise, aber sie haben den großen Nachteil, daß beim längeren Verbleiben bei höheren Temperaturen (bereits bei 80° bis 100°) ihre Glashähne sich so fest einklemmen, daß man sie nicht mehr öffnen kann. Außerdem bleiben beim Füllen dieser Dilatometer stets mikroskopische Luftbläschen zwischen der Rohrwand und der Quecksilbersäule zurück, die bis zur unteren Dilatometermarke (a) eingeführt wird. Bei länger dauernden Versuchen funktionieren diese Luftbläschen als Auslösungskeime für die durch Einwirkung des Äthyljodids auf Quecksilber sich sekundär bildenden Kohlenwasserstoffe. Es entwickeln sich an ihnen größere Gasbläschen, die dann in der Dilatometerkapillare unregelmäßig aufsteigen und die Ablesung des Flüssigkeitsmeniskus erschweren oder ganz unmöglich machen.

Aus diesem Grunde waren wir genötigt, bei der Mehrzahl unserer Versuche zu den gewöhnlichen Einschmelzdilatometern Zuflucht

¹⁾ K. Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chem., 33. 129 (1900).

zu nehmen, obwohl deren Handhabung viel umständlicher und sehr zeitraubend war.

Hahndilatometer. Die von uns benutzten Hahndilatometer hatten dieselbe Gestalt wie diejenigen von Koelichen. Sie wur-

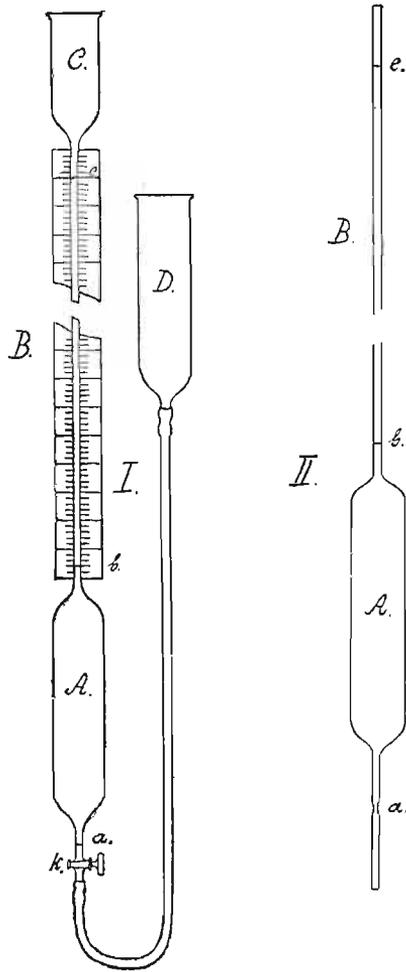


Fig. 2.

den nach unseren Skizzen von der bekannten Leipziger Glasinstrumentenfabrik Robert Goetze in ausgezeichnetener Ausführung geliefert. Jedes von ihnen bestand aus einem zylindrischen Gefäß *A* (siehe Fig. 2) von 5, resp. 10 ccm Inhalt, an dessen unteres Ende

eine kurze Kapillare mit einer Marke bei *a* und einem gut abgeschliffenen Glashahn angeschmolzen war; der obere Teil dieser Gefäße lief in eine 54 bis 56 cm lange Kapillare *B* aus, die mit einer unteren und einer oberen Marke bei *b* und *c* versehen war, und an die ein zweites zylindrisches Gefäß angeschmolzen war, welches zur Füllung der Dilatometer mit der Reaktionsflüssigkeit diente. An die lange Glaskapillare wurde eine in Millimeter geteilte Milchglasskala derart befestigt, daß ihr Anfangspunkt mit der oberen Marke *c* der Kapillare übereinstimmte.

Die Füllung der Dilatometer geschah auf solche Weise, daß man das untere Ende der Kapillare mittels eines dickwandigen Gummischlauches mit dem Quecksilbergefaß *D* verband, worauf durch Öffnen des Glashahnes und Heben des Quecksilberbehälters das Dilatometergefäß bis zum unteren Teil des Trichtergefäßes *C* mit Quecksilber gefüllt wurde. Darauf wurde der Hahn geschlossen, die Versuchsflüssigkeit in das Trichtergefäß eingegossen und nach abermaligem Öffnen des Hahnes durch Senken des Quecksilberbehälters das ganze Dilatometergefäß mit der Versuchsflüssigkeit gefüllt. Durch entsprechendes Hantieren mit dem Quecksilbergefaß wurde dann das Niveau des Quecksilbers in der unteren Kapillare auf die Marke *a* eingestellt, der Hahn geschlossen und das Niveau der Versuchsflüssigkeit in der oberen Kapillare mittelst dünner Glaskapillaren auf die gewünschte Höhe gebracht. Nach erfolgter Füllung wurden die Dilatometer in einen Thermostat gebracht und der Dampfraum in der Kapillare über dem Flüssigkeitsniveau durch einen Quecksilbertropfen abgeschlossen.

Einschmelzdilatometer (Fig. 2. II). Dieselben unterschieden sich von den vorbergehenden dadurch, daß an Stelle des Glashahnes nur eine Verengung in der Kapillare an *a* angebracht war, an der das Dilatometer nach erfolgter Füllung zugeschmolzen wurde. Man füllte diese Dilatometer mit der Versuchsflüssigkeit einfach durch Ansaugen derselben, und zwar auf folgende Weise. Das obere Ende der Kapillare wurde in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht und ihr unteres Ende mittelst eines dickwandigen Gummischlauches, in dem sich eine Glaskugel befand, mit der Wasserstrahl-Luftpumpe verbunden. Nachdem die Wasserstrahl-Luftpumpe in Tätigkeit gesetzt worden war, faltete man den Gummischlauch an derjenigen Stelle, an der sich die Glaskugel befand, wodurch sich eine freie Verbindung zwischen Dilatometer und Luftpumpe bildete, und saugte

die Versuchsflüssigkeit bis an die verengte Stelle in *a* an. Darauf wurde die Kapillare an dieser verengten Stelle mittels einer Stiefelflamme zugeschmolzen, das Dilatometer aufrechtgestellt und die kleine Luftblase, die in seinem unteren Ende zurückgeblieben war, durch vorsichtiges Klopfen und Einführen von dünnen Glasfäden entfernt.

Sowohl die Hahn- wie die Einschmelz-Dilatometer wurden vor ihrem Gebrauch sorgfältig gereinigt und getrocknet und das Volumen des eigentlichen Dilatometergefäßes (von *a* bis *b*) wie auch dasjenige der Kapillare (von *b* bis *c*) durch mehrmaliges Auswägen mit Quecksilber genau bestimmt. Die Kapillaren der Dilatometer wurden ihrerseits nach der üblichen Methode von Oettingen ¹⁾ mittels eines 4 bis 5 cm langen Quecksilberfadens genau kalibriert und für jede von ihnen eine graphische Korrekturtabelle aufgezeichnet.

b) Thermostat.

Als Thermostat benutzten wir den von Zawidzki ²⁾ bereits 1897 konstruierten und seitdem mehrmals abgeänderten s. g. „ökonomischen Thermostat“. Dieser bestand aus einem 50 cm langen und 20 cm weiten kupfernen Zylinder *A*, der von einem zweiten kupfernen Zylinder *B* ohne Boden als Schutzmantel umgeben war. Der Mantelzylinder überragte den Boden des Flüssigkeitsbehälters *A* um etwa 9 cm und war von einer dicken Filzschicht umgeben. Durch diese besondere Konstruktion wurden die Wärmeverluste der Thermostatenflüssigkeit dermaßen reduziert, daß ein kleiner Ostwald'scher Gasofen mit Sternbreuner (*c*) vollkommen genügte, um 10 bis 15 Liter Wasser oder Paraffinöl monatelang auf einer konstanten Temperatur von 70° bis 120° dauernd zu erhalten. Dabei war der Gasverbrauch nicht viel größer als in den bei 25° arbeitenden Ostwald'schen Thermostaten.

Der Thermostat wurde mit destilliertem Wasser beschickt, und darüber kam eine dünne Paraffinschicht, um allzu rasche Verdampfung des Wassers zu verhindern. Er enthielt außerdem noch einen Ostwald'schen Toluol- resp. Xylol-Thermoregulator, einen in Zehntel-

¹⁾ Siehe: Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 3. Aufl. Leipzig 1910, S. 204.

²⁾ J. Zawidzki, Ökonomischer Thermostat für Dauerbetrieb bei höheren Temperaturen, Österr. Chem. Zeitg., 17, 197 (1914).

grade geteilten Thermostatenthermometer und einen Propellerrührer, der von einem Heinrich-Heißluftmotor betrieben wurde. Wurde der Propellerrührer in rasche Rotationsbewegung versetzt, so konnte man im Innern der Thermostatenflüssigkeit, auf verschiedenen Höhen der-

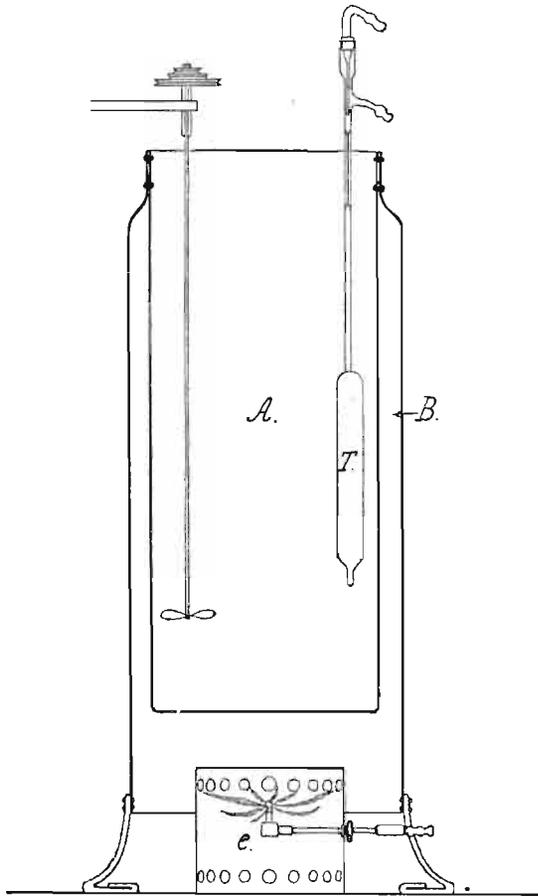


Fig. 3.

selben von 10 bis 40 cm, keine merklichen Temperaturunterschiede konstatieren. Die Schwankungen der Thermostatentemperatur betragen während längerer Zeitperioden nicht mehr als $\pm 0.02^\circ$.

c) *Bestimmung der Volumenkontraktion.*

Die beschriebenen Dilatometer wurden vor ihrem Gebrauch mit Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch behandelt, mehrmals mit destil-

liertem Wasser gewaschen und mittels heißen Luftstromes getrocknet. Nach dem Gebrauch wurden sie jedesmal mit 96%igem Alkohol gewaschen und durch Durchsaugen von Heißluft getrocknet.

Die zu untersuchenden Flüssigkeitsgemische wurden unmittelbar vor den Messungen gravimetrisch zusammengestellt. Man füllte damit die Dilatometer, die gleich darauf in den Thermostat eingestellt wurden. Hierauf regulierte man die Stellung des oberen Meniskus in der Dilatometerkapillare, führte in dieselbe einen Quecksilbertropfen ein und begann mit der Ablesung des Flüssigkeitsstandes in der Kapillare.

Alle diese vorbereitenden Operationen beanspruchten gegen 5 Minuten Zeit, so daß die erste Ablesung des Flüssigkeitsstandes in der Kapillare etwa 5 bis 6 Minuten nach dem Hineinbringen des Dilatometers in den Thermostat erfolgte. Diese Ablesung gab weder das wirkliche Anfangsvolumen der Versuchsflüssigkeit noch den Zeitpunkt des Reaktionsbeginns an. Beide Größen mußten erst auf dem Wege der graphischen Extrapolation besonders ermittelt werden, wobei man auf folgende Weise verfuhr.

Die erste abgelesene Steighöhe der Flüssigkeit in der Kapillare war das Ergebnis zweier entgegengesetzter Prozesse, nämlich der anfänglichen thermischen Ausdehnung der Versuchsflüssigkeit und der ihr entgegenwirkenden Kontraktion, hervorgerufen durch die beginnende Reaktion. Da nun aber diese Reaktion anfänglich mit einer sehr geringen Geschwindigkeit einsetzt, so überwiegt in den ersten Minuten der Einfluß der Ausdehnung, bis die Versuchsflüssigkeit die Badtemperatur erreicht hat. Durch besonders für diesen Zweck mit dem Reaktionsprodukt angestellte Versuche wurde für die verschiedenen Dilatometer der zeitliche Verlauf der Erwärmung ihres Inhaltes von der Zimmertemperatur bis auf die jeweilige Thermostatentemperatur bestimmt und es wurden die Ergebnisse dieser Messungen in Form von Ausdehnungskurven dargestellt. Mit Hilfe dieser Kurven ermittelte man dann das Anfangsvolumen der Reaktionsflüssigkeit wie auch den vermutlichen Zeitpunkt des Beginn dieser Reaktion.

Dieser Zeitpunkt entsprach nicht ganz genau dem wirklichen Beginn der Reaktion. Die Berechnung war noch mit einem geringen Fehler behaftet, der besonders die anfänglichen Werte der Geschwindigkeitskonstante sehr stark beeinflusste. Um ihn zu eliminieren, benutzten wir das Ostwald'sche¹⁾ Verfahren, das im folgen-

¹⁾ W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem., (2) 28, 453 (1883).

den bestand. Nachdem für eine gegebene Versuchsreihe der Zahlenwert ihrer Geschwindigkeitskonstante k_1 ermittelt wurde, fügte man den anfänglichen Zeitangaben kleine Korrekturen $\pm \Delta$ hinzu und sah nach, bei welchen Beträgen von Δ die Zahlenwerte von k_1 für die ersten Ablesungen den Anforderungen der Konstanz am meisten entsprachen. Dieser Korrektionswert $\pm \Delta$ wurde dann den sämtlichen Zeitangaben hinzugefügt und die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_1 von neuem durchgeführt.

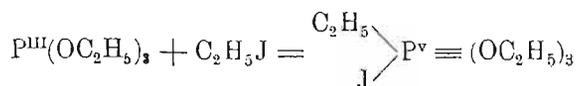
Zur Ermittlung des Endwertes der Volumkontraktion wurden die Dilatometer zwei bis drei Tage in dem Thermostat belassen.

Nur ein Teil der von uns aufgestellten Versuche konnte bis zu ihrem Ablauf verfolgt werden und lieferte dasjenige Zahlenmaterial, das wir später zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten verwendeten. In der Mehrzahl der Versuche, besonders derjenigen, die in Hahndilatometern angestellt wurden, bildeten sich im Verlaufe derselben Gasblasen in der Reaktionsflüssigkeit, die nur teilweise in die Kapillare aufstiegen und die Ablesung der Volumenkontraktionen wie auch des Endvolumens der Versuchsflüssigkeit verhinderten.

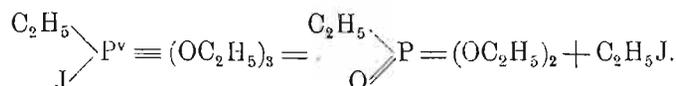
4. Die Reaktionsgleichung.

a) Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichung.

Wie bereits am Anfange erwähnt wurde, soll nach Arbusow der Isomerisationsprozeß des Phosphorigsäureäthylesters in Gegenwart von Äthyljodid in zwei Stadien verlaufen. Zuerst findet eine Addition des Äthyljodids an den Ester statt:



und daraufhin eine Abspaltung des Äthyljodids:



Das Äthyljodid spielt also die Rolle eines Vermittlers und zugleich eines Beschleunigers — eines Katalysators, denn je größer seine Menge ist, um so schneller verläuft auch obiger Isomerisationsprozeß.

Nun haben aber unsere Vorversuche ergeben, daß auch das Reaktionsprodukt — der Phosphinester — ebenfalls den Verlauf dieses Prozesses beschleunigt. Man hat also mit einer zusammengesetzten Autokatalyse des zweiten Typus zu tun, und da die grundlegende Reaktion von der ersten Ordnung ist, so muß sich ihre Geschwindigkeit durch die Differentialgleichung:

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2x)(a - x)$$

ausdrücken lassen, deren Integral lautet:

$$(2) \quad \frac{1}{k_1 + k_2a} \ln \frac{k_2x + k_1}{k_2(a - x)} = t + \text{Const.}$$

Für $x = 0$, $t = 0$ hat man dann:

$$(3) \quad (k_1 + k_2a) = \frac{1}{t} \ln \frac{a(k_2x + k_1)}{k_1(a - x)}.$$

Aus der Differentialgleichung (1) folgt nun unmittelbar, daß in derartigen Fällen autokatalytischer Beschleunigungen die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen zunächst ansteigen muß, früher oder später ein Maximum erreicht und schließlich wieder bis auf Null abnimmt.

Die Lage des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus Gleichung (1), wenn man ihre rechte Seite nach x differenziert und gleich Null setzt. Für den Wert der zugehörigen Ordinate x_m bekommt man den Ausdruck:

$$(4) \quad x_m = \frac{k_2a - k_1}{2k_2}.$$

Derselbe besagt, daß das Geschwindigkeitsmaximum nur dann auftreten kann, wenn $k_2a > k_1$ ist, und für $a = 1$, falls $k_2 > k_1$ ist, d. h. wenn die Geschwindigkeitskonstante der Autokatalyse größer ist als diejenige der Katalyse.

Ist nun diese Bedingung erfüllt, so läßt sich aus der beobachteten Lage des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit der Zahlen-

wert von x_m , und hieraus laut Gleichung (4) das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 berechnen, und zwar ist:

$$(5) \quad \frac{k_1}{k_2} = a - 2x_m = \frac{1}{n}.$$

Mit Hilfe dieser letzten Beziehung wird k_2 aus der Integralgleichung (3) eliminiert, wobei gleichzeitig auch k_1 unter dem Logarithmus verschwindet und nur als Faktor vor demselben stehen bleibt, so daß es sich leicht berechnen läßt. Setzt man nämlich:

$$k_2 = nk_1,$$

so nimmt Gleichung (3) die Gestalt:

$$(6) \quad k_1 = \frac{1}{(1 + na)t} \ln \frac{a(nx + 1)}{(a - x)}$$

an, und für $a = 1$ die sehr bequeme Form:

$$(7) \quad k_1 = \frac{1}{(1 + n)t} \ln \frac{(nx + 1)}{(1 - x)}.$$

In unseren Versuchen war a im allgemeinen von 1 verschieden, so daß man auf dieselben die so handliche Integralgleichung (7) direkt nicht anwenden konnte. Man gelangte aber hierzu auf Grund folgender Umformung der ursprünglichen Differentialgleichung (1); wird nämlich in derselben $x = ax'$ gesetzt, so folgt:

$$(8) \quad \frac{dx'}{dt} = (k_1 + k_2 ax')(1 - x'),$$

und für $k_2' = ak_2$ resultiert die Gleichung:

$$(9) \quad \frac{dx'}{dt} = (k_1 + k_2' x')(1 - x'),$$

die formell mit Gleichung (7), entsprechend:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x)(1 - x)$$

identisch ist, nur kommt den Werten x' und k_2' eine andere Bedeutung als x und k_2 zu.

Differenziert man die rechte Seite der Gleichung (9) nach x' und setzt sie gleich Null, so folgt:

$$(10) \quad k_2' = \frac{k_1}{(1 - 2x_m)'}$$

oder abgekürzt

$$(11) \quad k_2' = n'k_1.$$

Das Integral der Gleichung (9) lautet dann:

$$(12) \quad k_1 = \frac{1}{(1 + n')t} \ln \frac{(1 + n'x')}{(1 - x')},$$

wobei der Geschwindigkeitskonstante der Autokatalyse k_2 der Wert:

$$(13) \quad k_2 = \frac{k_2'}{a} = \frac{n'k_1}{a}.$$

zukommt.

Rechnet man, statt mit natürlichen, mit dekadischen Logarithmen, so lautet Gleichung (12):

$$(14) \quad k_1 = \frac{1}{0.4343 t(1 + n')} \log \frac{(1 + n'x')}{(1 - x')}.$$

Im folgenden haben wir die Geschwindigkeitskonstante der Katalyse k_1 stets nach Gleichung (14) und aus deren Werten die Geschwindigkeitskonstante der Autokatalyse k_2 nach Gleichung (13) berechnet.

$$b) \text{ Bestimmung des Verhältnisses } n' = \frac{k_2'}{k_1}.$$

Um die Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung (14) an Experimentaldaten prüfen zu können, war es erforderlich und notwendig, das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten $n' = \frac{k_2'}{k_1}$

im voraus zu kennen. Wie bereits erwähnt wurde, läßt sich dieses Verhältnis aus dem Zahlenwerte der Ordinate x'_m des Geschwindigkeitsmaximums mittelst der Gleichung

$$(15) \quad n' = \frac{k'_2}{k_1} = \frac{1}{(1 - 2x'_m)}$$

berechnen. Es muß aber x'_m gegeben sein. Der genaue Zahlenwert dieser Ordinate läßt sich aber nicht so einfach ermitteln.

Betrachtet man nämlich die im folgenden abgebildeten Fig. 6 u. 7, in welchen der zeitliche Verlauf der Isomerisation des Phosphorigsäureäthylesters bei 95° und unter dem katalytischen Einflusse verschiedener Mengen von Äthyljodid graphisch dargestellt wurde, so ersieht man, daß die betreffenden Reaktionskurven in ihrem mittleren Teile fast geradlinig sind. Werden diese Kurven im großen Maßstabe aufgezeichnet, und konstruiert man an verschiedene Punkte derselben Tangenten, so liefern uns dieselben die betreffenden Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese Reaktionsgeschwindigkeiten erwiesen sich aber für den mittleren Teil der genannten Reaktionskurven so wenig voneinander verschieden, daß, wenn diese in ihrer funktionellen Abhängigkeit von x' aufgezeichnet wurden, derart abgeflachte Geschwindigkeitskurven resultierten, das es unmöglich war, die Lage ihres Maximums (x'_m) genauer festzustellen.

Um nun diese mühsamen, zeitraubenden und dennoch wenig genauen, graphischen Berechnungen zu umgehen, versuchten wir die angenäherte Lage des Geschwindigkeitsmaximums (x'_m) auf folgende einfachere Weise zu ermitteln. Es wurde die Länge des fast geradlinig verlaufenden Teiles der Reaktionskurven ausgemessen, der Mittelpunkt dieses Teiles festgestellt und die demselben entsprechende Ordinate x'_m approximativ bestimmt.

Nachdem auf solche Weise für sämtliche Versuchsreihen die betreffenden x'_m -Werte ermittelt worden waren, versuchten wir, dieselben mit den entsprechenden Molenvhältnissen $\left(\alpha = \frac{b}{a}\right)$ des Katalysators b (des C_2H_5J) und des Esters a (des $P(OC_2H_5)_3$) zu vergleichen, in der Überzeugung, daß zwischen α und n' , also auch zwischen α und x'_m irgend ein funktioneller Zusammenhang bestehen muß.

Wir bekamen folgende zwei Zahlenreihen:

	Versuchsreihe							
	1	2	3	4	5	6	7	8
α	0.1173	0.2412	0.2422	0.3959	0.5798	0.6893	0.8021	0.8067
x'_m	—	0.41	0.42	0.357	0.33	0.34	0.315	0.315

deren gegenseitige Beziehung uns Fig. 4 veranschaulicht.

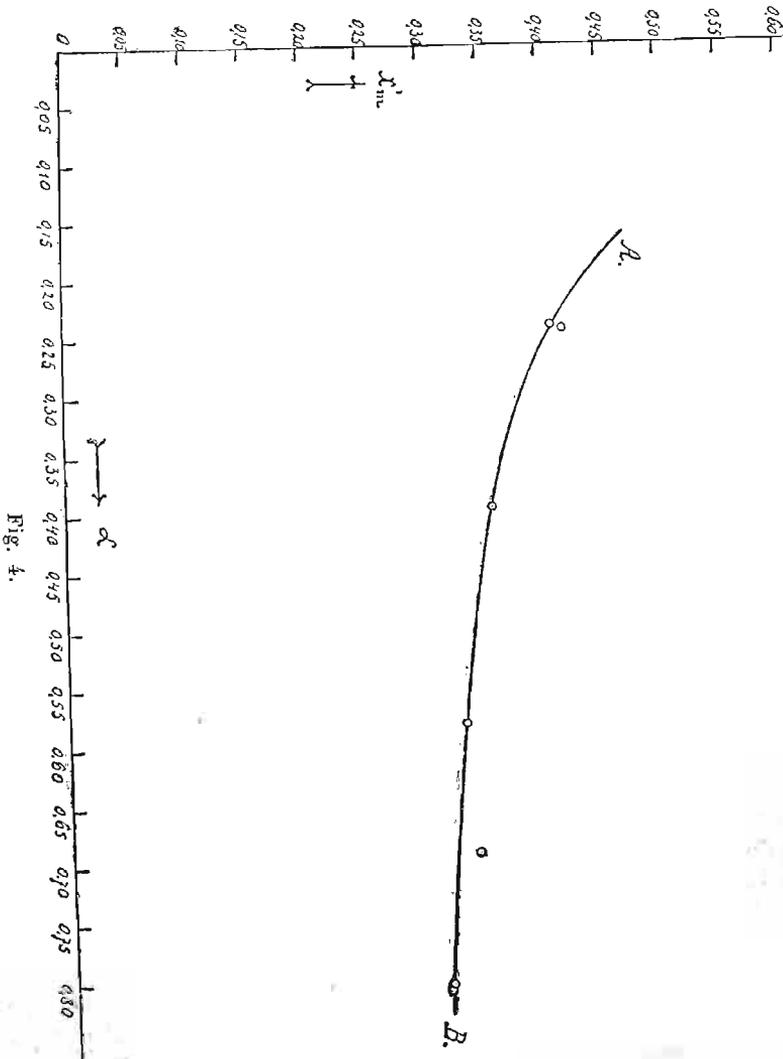


Fig. 4.

Entsprechend der Kurve AB glichen wir die einzelnen x'_m -Werte ab und berechneten die sich aus ihnen ableitenden n' -Werte. Mit-

telst dieser letzteren wurden dann nach Gleichung (14) die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die ersten acht Versuchsreihen berechnet.

Wir erhielten aber auf diese Weise für die Geschwindigkeitskonstanten keine besonders konstanten Zahlenwerte. Meistenteils zeigten die k_1 -Werte einen ausgesprochenen Gang. In den einen Versuchsreihen stiegen sie an, in den anderen dagegen nahmen sie fortwährend ab, wobei die maximalen Abweichungen ihrer Einzelwerte von deren arithmetischem Mittelwert bis zu 20% betragen.

Da es aussichtslos erschien, auf diesem Wege zu richtigen x'_m - und demnach auch zu den n' -Werten zu gelangen, so schlugen wir den Weg des stufenweisen Probierens ein. Wir setzten nämlich für n' einen beliebigen Zahlenwert von der Größenordnung desjenigen, der sich aus der vorherigen graphischen Berechnung ergab, berechneten mit seiner Hilfe nach Gleichung (14) die Werte der Geschwindigkeitskonstante k_1 für eine gegebene Versuchsreihe und sahen nach, ob diese Konstanten mit dem Fortschreiten des Isomerisationsprozesses ab- oder zunahmen. Falls sie anstiegen, so vergrößerten wir n' dermaßen, daß die sich ergebenden k_1 -Werte einen abnehmenden Gang aufwiesen. Zwischen diesen beiden extremen n' -Werten (n'_a und n'_b) mußte der richtige Zahlenwert dieser Größe liegen, und es wurde versucht, denselben durch stufenweise Verkleinerung des Unterschiedes ($n'_a - n'_b$) zu ermitteln.

Da aber die betreffenden Rechnungen sehr zeitraubend waren, so begnügten wir uns gewöhnlich mit vier verschiedenen n' -Werten, von denen zwei steigende k_1 -Werte und die anderen zwei fallende k_1 -Werte lieferten. Der richtige n' -Wert ergab sich dann auf graphischem Wege, wenn man die maximalen prozentuellen Abweichungen der k_1 -Werte von ihrem arithmetischen Mittelwert als Funktion von den betreffenden n' -Werten aufzeichnete. Die auf solche Weise erhaltenen Punkte lagen auf zwei Geraden, deren Schnittpunkt dem gesuchten n' -Werte entsprach.

Zur Veranschaulichung dieses Rechnungsverfahrens führen wir in Tabelle 1 die betreffenden Zahlendaten für die Versuchsreihe Nr. 4 an. In derselben bedeuten: t die Zeitdauer der Reaktion in Minuten, Δv die beobachteten Volumkontraktionen, x' die sich aus denselben ergebenden Umwandlungsbeträge des Esters und $k_1 \cdot 10^5$ die mit verschiedenen n' -Werten berechneten Geschwindigkeitskonstanten.

TABELLE I.

t	Δv	x'	$1-x'$	$k_1 \cdot 10^5$				
				$n' = 4.63$	$n' = 4.10$	$n' = 3.70$	$n' = 3.57$	$n' = 3.12$
0	0	0	1.0	—	—	—	—	—
4.7	5.9	0.0113	0.9887	235	235	236	236	237
10.7	13.6	0.0261	0.9739	233	234	236	236	238
17.8	23.3	0.0448	0.9553	233	236	238	239	241
27.7	37.8	0.0726	0.9274	234	237	241	241	245
38.5	53.5	0.1028	0.8972	229	234	238	239	244
49.0	69.2	0.1329	0.8671	225	231	236	237	242
58.8	84.9	0.1631	0.8369	224	230	235	237	243
68.8	100.7	0.1934	0.8066	221	228	233	235	242
78.5	116.5	0.2239	0.7761	218	226	232	234	242
88.8	134.3	0.2580	0.7420	217	225	232	234	243
98.5	152.0	0.2920	0.7080	216	225	233	235	245
108.5	168.7	0.3241	0.6759	214	223	231	234	244
118.5	186.4	0.3581	0.6419	213	223	231	234	244
128.8	204.9	0.3937	0.6063	212	222	231	234	245
138.8	222.4	0.4274	0.5726	211	222	231	234	246
148.7	240.2	0.4615	0.5385	210	222	231	234	246
210.0	342.3	0.6577	0.3423	209	222	234	237	253
219.3	355.4	0.6828	0.3172	208	222	234	238	253
234.8	375.8	0.7219	0.2781	208	222	234	238	254
249.2	393.2	0.7554	0.2446	207	222	234	238	255
264.8	410.7	0.7891	0.2109	207	222	235	239	256
293.7	437.2	0.8401	0.1599	207	222	236	240	258
312.5	446.6	0.8580	0.1420	202	217	230	235	253
335.5	468.9	0.9007	0.0993	209	225	239	244	264
359.7	480.2	0.9226	0.0774	208	225	239	244	264
448.5	503.7	0.9679	0.0321	203	220	235	241	261
∞	520.5	1.0	0	216	226	234.5	237	248
			$\delta_m =$	$\pm 7.64\%$	$\pm 4.42\%$	$\pm 2.13\%$	$\pm 2.11\%$	$\pm 5.44\%$

Aus dieser Tabelle ergeben sich für die fünf n' -Werte folgende maximale prozentische Abweichungen (δ) der einzelnen k_1 -Werte von ihren arithmetischen Mitteln:

$$\begin{array}{rcccccc}
 n' = & 4.63 & 4.10 & 3.70 & 3.57 & 3.12 \\
 \delta_m = & \pm 7.64\% & \pm 4.42\% & \pm 2.13\% & \pm 2.11\% & \pm 5.44\%
 \end{array}$$

Zeichnet man die δ -Werte als Funktion von den betreffenden n' -Werten auf, so folgt, wie aus Fig. 5 zu entnehmen ist, daß die ersten drei δ -Werte auf einer Geraden CD , dagegen die zwei übrigen auf einer anderen Geraden AB liegen. Der Schnittpunkt dieser beiden Linien liefert uns den wahrscheinlichsten Zahlenwert von $n' = 3.63$.

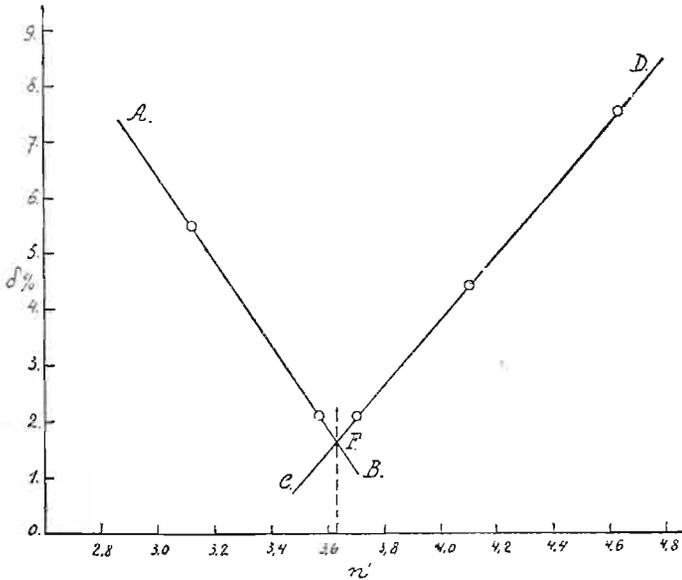


Fig. 5.

Nachdem auf diesem etwas umständlichen Wege die n -Werte für drei verschiedene Reaktionsgemische (nämlich für die Molekularverhältnisse des Jodids zum Ester: $\alpha = 0.1173$, 0.3959 und 0.8021) festgestellt worden waren, ermittelte man die übrigen n' -Werte bereits auf graphischem Wege. Und zwar ergab sich der funktionelle Zusammenhang zwischen den α -Werten und den ihnen entsprechenden n' -Werten in Gestalt einer regelmäßigen Kurve AB , wie dies aus der weiter angeführten Fig. 8 zu ersehen ist.

In dieser Figur wurden auch die den betreffenden n' -Werten entsprechenden x_m -Werte aufgetragen. Sie liegen alle auf derselben Geraden CD , woraus zu schließen ist, daß die Lage des Wendepunktes

auf den Reaktionskurven (Ordinate x'_m) proportional dem steigenden Verhältnisse α nach der Richtung des Koordinatenanfangspunktes ($x'_m = 0$) verschoben wird, und zwar ist $x'_m = 0.4 - 0.0945\alpha$.

5. Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen.

a) Versuche bei 95°.

Nachdem auf die vorher geschilderte Art und Weise das Verhältnis n' der beiden Geschwindigkeitskonstanten für die ersten acht Versuchsreihen endgültig festgestellt worden war, berechnete man aus den dilatometrischen Messungen des Verlaufes der Volumkontraktion mittelst Gleichung (14) die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante der Katalyse k_1 .

Die Ergebnisse der betreffenden Messungen und Rechnungen sind in folgenden Zahlentabellen systematisch zusammengestellt. Dabei wurden jeder Versuchsreihe folgende Angaben vorausgeschickt, und zwar: 1) über die Art und die Dimensionen der angewandten Dilatometer, 2) über das Molarverhältnis α der Reaktionskomponenten, 3) über die absoluten Mengen, Volumina und Konzentrationen des Jodids und des Esters bei der Versuchstemperatur, 4) über den Betrag der Gesamtkontraktion und 5) über die Ordinate des Wendepunktes (x'_m) und das Verhältnis n' . Von diesen Angaben wurden diejenigen über Volumina und Konzentrationen der Reaktionskomponenten bei 95° wie auch die Angaben unter 4 und 5 auf Grund von graphischen Interpolationsrechnungen ermittelt.

Die Zahlenreihen der einzelnen Tabellen enthalten folgende Daten: unter t die Zeitdauer der Reaktion in Minuten; unter Δv die am Dilatometer abgelesene Volumkontraktion (beide Werte in der vorher angegebenen Weise korrigiert); unter x' die relative Menge des bereits isomerisierten Esters; unter $(1-x')$ die Menge des noch nicht isomerisierten Esters und unter $k_1 \cdot 10^3$ die aus obigen Daten berechnete Geschwindigkeitskonstante der Katalyse.

Der größeren Übersichtlichkeit wegen haben wir den Verlauf obiger Versuchsreihen noch graphisch in den Figuren 6 und 7 veranschaulicht. Wie man sieht, verschiebt sich die Lage des Wendepunktes umso mehr gegen den Koordinatenanfang, je steiler die Reaktionskurven verlaufen. Die Ordinate des Geschwindigkeitsmaximums x'_m hat also keinen konstanten Wert, sondern sie wird um so kleiner, je schneller das Tempo der Reaktion ist.

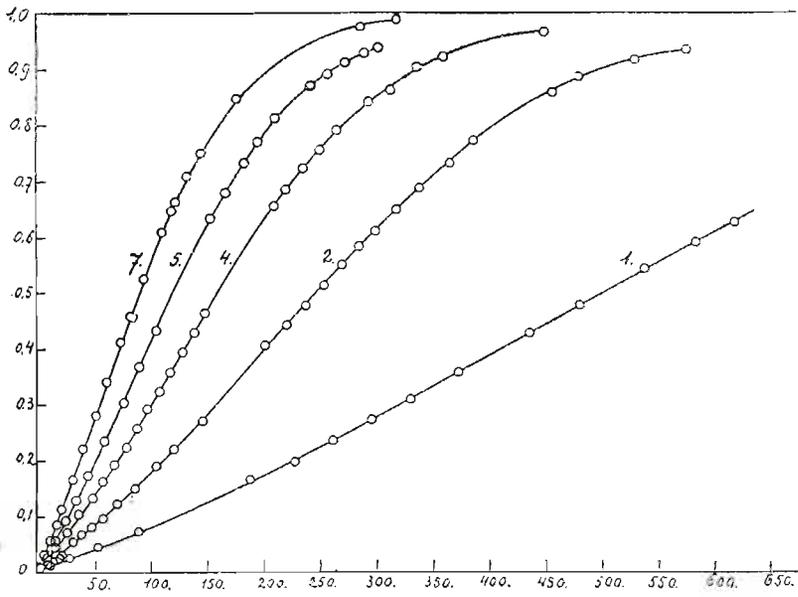


Fig. 6.

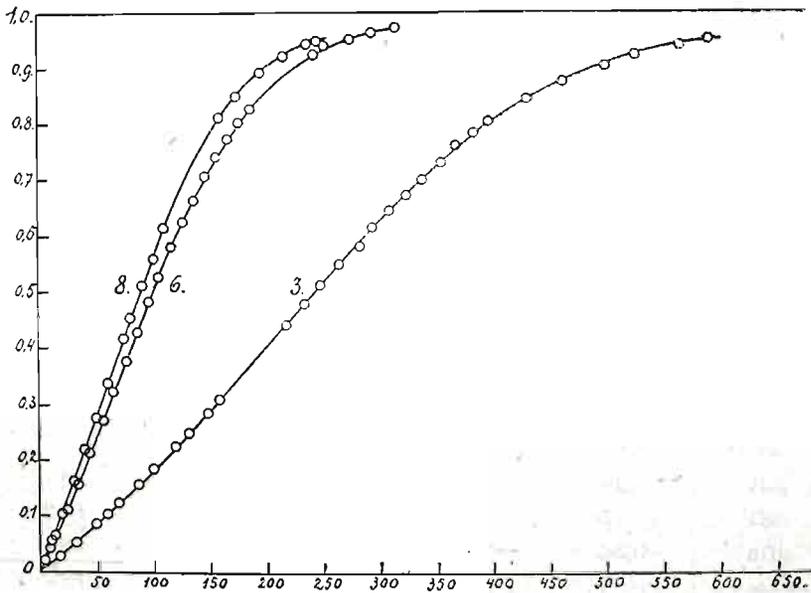


Fig. 7.

Diese Inkonzanz der Lage des Wendepunktes bildet aber das charakteristische Merkmal der zusammengesetzten Autokatalyse. Sie deutet einfach darauf hin, daß die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion nur durch eine Gleichung mit zwei Konstanten (zwei Geschwindigkeitskoeffizienten) ausdrückbar ist, — bestätigt also im allgemeinen die Richtigkeit der von uns aufgestellten Geschwindigkeitsgleichung (14).

Versuchreihe Nr. 1.

Hahndilatometer: Gefäß 8·702 ccm + Kapillare 2·343 ccm.

Molenverhältnis: Jodid: Ester = α = 0·1173.

Konzentration: 8·637 g Ester + 0·951 g Jodid nahmen bei 95° das Volumen von 10·301 ccm ein, was 5·047 Molen Ester (*a*) und 0·5921 Molen Jodid (*b*) pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 95° 10·301 ccm, Endvolumen 9·613 ccm, Gesamtkontraktion 0·688 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0·3890$; $n' = 4·50$; Temperatur: 95°.

TABELLE 2.

<i>t</i>	Δv	x'	$1 - x'$	$1 + 4·5 x'$	$k_1 \cdot 10^5$
14	1·6	0·0097	0·9903	1·0436	67·9
31	3·6	0·0218	0·9782	1·0981	67·9
55	6·6	0·0400	0·9600	1·1800	68·2
93	11·6	0·0703	0·9297	1·3177	68·2
190	26·6	0·1611	0·8389	1·7249	68·9
229	32·6	0·1974	0·8026	1·8884	68·0
263	38·6	0·2337	0·7663	2·052	68·1
297	44·7	0·2707	0·7293	2·218	68·1
331	50·7	0·3070	0·6930	2·381	67·8
374	58·7	0·3555	0·6445	2·600	67·8
437	70·7	0·4282	0·5718	2·927	67·9
481	78·6	0·4760	0·5240	3·142	67·7
539	89·6	0·5426	0·4574	3·442	68·1
584	97·5	0·5905	0·4095	3·658	68·2
618	103·5	0·6267	0·3733	3·820	68·4
∞	165·1	1·0	0	—	68·1

Versuchsreihe Nr. 2.

Hahndilatometer: Gefäß 9·738 ccm + Kapillare 1·323 ccm.

Molenverhältnis: Jodid: Ester = $\alpha = 0\cdot2412$.

Konzentration: 8·403 g Ester + 1·902 g Jodid nahmen bei 95° das Volumen von 10·423 ccm ein, was 4·853 Molen Ester (a) und 1·170 Molen Jodid (b) pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 95° 10·423 ccm, Endvolumen 9·759 ccm, Gesamtkontraktion 0·664 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0\cdot3781$; $n' = 4\cdot10$; Temperatur 95°.

TABELLE 3.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+4\cdot1 x'$	$k_1 \cdot 10^5$
11·3	5	0·0174	0·9826	1·0713	150
16·0	7	0·0244	0·9756	1·1000	147
18·2	8	0·0278	0·9722	1·1140	146
28·7	13	0·0452	0·9548	1·1853	148
33·2	15	0·0522	0·9478	1·2140	146
41·0	19	0·0661	0·9339	1·2710	147
49·0	23	0·0800	0·9200	1·3280	147
59·6	28	0·0974	0·9026	1·3994	144
72·8	35	0·1218	0·8782	1·4994	144
88·0	43	0·1496	0·8504	1·6135	143
107·7	54	0·1879	0·8121	1·7703	142
122·5	63	0·2193	0·7807	1·8991	142
147·5	77·5	0·2698	0·7302	2·106	141
207·3	116·4	0·4052	0·5948	2·662	142
222·5	126·4	0·4399	0·5601	2·804	142
238·5	136·5	0·4750	0·5250	2·947	142
254·0	146·7	0·5106	0·4894	3·093	142
269·5	157·8	0·5492	0·4508	3·252	144
286·0	167·0	0·5812	0·4188	3·383	143
300·0	175·2	0·6096	0·3904	3·500	143
319·0	186·4	0·6486	0·3514	3·660	144
339·0	197·7	0·6882	0·3118	3·821	145
366·0	211·0	0·7343	0·2657	4·011	145
387·0	222·4	0·7741	0·2258	4·174	148
456·0	247·0	0·8596	0·1404	4·525	149
480·0	255·0	0·8874	0·1126	4·639	152
529·0	263·2	0·9160	0·0840	4·756	149
575·0	268·9	0·9358	0·0642	4·837	147
∞	287·3	1·0	0	—	145·2

Versuchsreihe Nr. 3.

Hahndilatometer: Gefäß 9·738 ccm + Kapillare 1·323 ccm.

Molenverhältnis: Jodid: Ester = $\alpha = 0·2422$.

Konzentration: 8·552 g Ester + 1·944 g Jodid nahmen bei 95° das Volumen von 10·546 ccm ein, was 4·879 Molen Ester (a) und 1·182 Molen Jodid (b) pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 95° 10·546 ccm, Endvolumen 9·882 ccm, Gesamtkontraktion 0·664 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0·3781$; $n' = 4·10$; Temperatur 95°.

TABELLE 4.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+4·1x'$	$k_1 \cdot 10^5$
18·0	8	0·0283	0·9717	1·1161	151
33·0	15	0·0531	0·9469	1·2177	149
50·5	24	0·0849	0·9151	1·3481	150
60·2	29	0·1027	0·8973	1·4210	150
71·2	35	0·1239	0·8761	1·5079	149
87·7	44	0·1557	0·8443	1·6384	148
101·7	52	0·1841	0·8159	1·7548	148
120·7	63·1	0·2233	0·7767	1·9156	147
132·7	70·1	0·2486	0·7520	2·017	146
149·0	80·2	0·2839	0·7161	2·164	146
159·0	87·2	0·3086	0·6914	2·266	146
217·7	125·5	0·4441	0·5559	2·821	146
234·5	136·6	0·4834	0·5166	2·982	147
248·6	145·7	0·5157	0·4843	3·114	147
264·4	156·0	0·5521	0·4479	3·263	147
278·8	165·1	0·5843	0·4157	3·395	148
294·3	174·3	0·6167	0·3833	3·528	148
310·0	183·5	0·6495	0·3505	3·663	148
324·7	190·3	0·6736	0·3264	3·762	148
338·6	198·8	0·7041	0·2959	3·887	149
355·4	207·1	0·7330	0·2670	4·005	149
368·6	215·3	0·7637	0·2363	4·131	152
384·8	222·5	0·7875	0·2125	4·229	152
398·1	227·6	0·8056	0·1944	4·303	152
432·1	238·9	0·8457	0·1543	4·468	153
463·1	248·0	0·8778	0·1222	4·599	154
501·1	256·2	0·9065	0·0935	4·716	153
528·1	261·3	0·9247	0·0753	4·791	154
567·1	266·4	0·9430	0·0570	4·867	154
592·1	269·4	0·9537	0·0463	4·911	154
895·1	281·2	0·9951	0·0049	5·081	152
∞	282·6	1·0	0	—	149·6

Versuchsreihe Nr. 4.

Hahndilatometer: Gefäß 4·911 ccm + Kapillare 0·331 ccm.

Molenverhältnis: Jodid: Ester = $\alpha = 0\cdot3959$.

Konzentration: 3·931 g Ester + 1·460 g Jodid nahmen bei 95° das Volumen von 5·238 ccm ein, was 4·515 Molen Ester (a) und 1·787 Molen Jodid (b) pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 92° 5·238 ccm, Endvolumen 4·931 ccm, Gesamtkontraktion 0·307 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0\cdot3623$; $n' = 3\cdot63$; Temperatur 95°.

TABELLE 5.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+3\cdot63x'$	$k_1 \cdot 10^5$
4·7	5·9	0·0113	0·9887	1·0410	236
10·7	13·6	0·0261	0·9739	1·0947	236
17·8	23·3	0·0448	0·9552	1·1627	239
27·7	37·8	0·0726	0·9274	1·2635	241
38·5	53·5	0·1028	0·8972	1·3731	237
49·0	69·2	0·1329	0·8671	1·4823	236
58·8	84·9	0·1631	0·8369	1·5921	236
68·8	100·7	0·1934	0·8066	1·7021	234
78·5	116·5	0·2239	0·7761	1·8127	233
88·8	134·3	0·2580	0·7420	1·9365	233
98·5	152·0	0·2920	0·7080	2·060	234
108·5	168·7	0·3241	0·6759	2·176	233
118·5	186·4	0·3581	0·6419	2·300	233
128·8	204·9	0·3937	0·6063	2·429	233
138·8	222·4	0·4274	0·5726	2·552	232
148·7	240·2	0·4616	0·5384	2·675	233
210·0	342·3	0·6577	0·3423	3·388	236
219·3	355·4	0·6828	0·3172	3·478	236
234·8	375·8	0·7219	0·2781	3·620	236
249·2	393·2	0·7554	0·2446	3·742	236
264·8	410·7	0·7891	0·2109	3·865	237
293·7	437·2	0·8401	0·1599	4·050	238
312·5	446·6	0·8580	0·1420	4·115	233
335·5	468·9	0·9007	0·0993	4·269	242
359·7	480·2	0·9226	0·0774	4·349	242
448·5	503·7	0·9679	0·0321	4·514	238
∞	520·5	1·0	0	—	235·9

Versuchsreihe Nr. 5¹⁾

Manndilatometer: Gefäß 9·738 ccm + Kapillare 1·323 ccm (?).

Molenverhältnis: Jodid: Ester = $\alpha = 0·5798$.

Konzentration: 6·616 g Ester + 3·600 g Jodid nahmen bei 95° das Volumen von 9·513 ccm ein, was 4·185 Molen Ester (a) und 2·427 Molen Jodid (b) pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 95° 9·513 ccm, Endvolumen 8·939 ccm, Gesamtkontraktion 0·574 ccm (?).

Wendepunkt bei $x'_m = 0·3452$; $n' = 3·23$; Temperatur 95°.

TABELLE 6.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+3·23x'$	$k_1 \cdot 10^5$
7·0	5·4	0·0226	0·9774	1·0730	(315)
16·5	13·2	0·0562	0·9438	1·1815	322
26·2	22·0	0·0922	0·9078	1·2978	323
35·7	30·7	0·1286	0·8714	1·4155	321
46·2	41·4	0·1735	0·8265	1·5603	325
60·7	56·0	0·2347	0·7653	1·7580	324
76·5	72·3	0·3030	0·6970	1·9786	323
91·0	87·6	0·3671	0·6329	2·186	322
105·7	102·9	0·4311	0·5689	2·393	321
153·2	150·7	0·6316	0·3684	3·040	326
166·0	161·5	0·6767	0·3233	3·186	326
182·7	174·5	0·7311	0·2689	3·361	327
195·7	183·5	0·7691	0·2309	3·484	328
210·2	193·5	0·8110	0·1890	3·619	332
242·7	207·5	0·8698	0·1302	3·809	329
257·2	212·5	0·8904	0·1096	3·876	328
273·2	217·5	0·9116	0·0884	3·911	328
289·7	221·5	0·9283	0·0717	3·997	328
301·2	223·5	0·9367	0·0633	4·026	326
∞	238·6	1·0	0	—	325

¹⁾ Die Angaben über die Dimensionen des Dilatometers und die Größe der Kontraktion sind nicht ganz richtig.

Versuchsreihe Nr. 6.

Hahndilatometer: Gefäß 5.11 ccm + Kapillare 0.42 ccm.

Molenverhältnis: Jodid: Ester = α = 0.6893.

Konzentration. 3.704 g Ester + 2.396 g Jodid nahmen bei 95° das Volumen von 5.522 ccm ein, was 4.038 Molen Ester (a) und 2.784 Molen Jodid (b) pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 95° 5.522 ccm, Endvolumen 5.24 ccm, Gesamtkontraktion 0.282 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0.3325$; $n' = 3.00$; Temperatur 95°.

TABELLE 7.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+3.0x'$	$k_1 \cdot 10^5$
5.2	8.2	0.0213	0.9787	1.0639	402
10.3	16.4	0.0425	0.9575	1.1275	396
15.7	25.6	0.0664	0.9336	1.1992	399
25.5	43.1	0.1118	0.8882	1.3353	400
35.2	61.0	0.1582	0.8418	1.4746	398
45.5	82.3	0.2134	0.7866	1.6343	402
56.7	104.8	0.2717	0.7283	1.8151	403
66.2	124.0	0.3216	0.6784	1.9647	401
76.8	145.8	0.3782	0.6218	2.134	403
86.5	165.6	0.4295	0.5705	2.288	401
96.8	186.6	0.4840	0.5160	2.452	402
106.2	204.1	0.5293	0.4707	2.588	401
116.3	224.1	0.5812	0.4188	2.744	404
127.0	241.4	0.6261	0.3739	2.878	402
136.7	257.0	0.6665	0.3335	2.999	401
146.4	272.1	0.7058	0.2942	3.117	403
156.7	285.8	0.7411	0.2589	3.223	402
166.9	298.5	0.7741	0.2259	3.322	403
176.5	309.4	0.8026	0.1974	3.407	403
186.4	318.3	0.8258	0.1742	3.477	401
244.2	356.0	0.9232	0.0768	3.770	398
252.5	360.6	0.9353	0.0647	3.805	393
275.4	366.2	0.9497	0.0503	3.849	394
295.0	370.9	0.9618	0.0382	3.885	392
316.2	374.6	0.9716	0.0284	3.915	389
∞	385.5	1.0	0	—	400

Versuchsreihe Nr. 7.

Einschmelzdilatometer: Gefäß 5.158 ccm + Kapillare 0.4327 ccm.

Molenverhältnis: Jodid: Ester = $\alpha = 0.8021$.

Konzentration: 3.489 g Ester + 2.626 g Jodid nahmen bei 95° das Volumen von 5.510 ccm ein, was 3.810 Molen Ester (a) und 3.056 Molen Jodid (b) pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 95° 5.510 ccm, Endvolumen 5.236 ccm, Gesamtkontraktion 0.274 ccm (?).

Wendepunkt bei $x'_m = 0.3227$; $n' = 2.82$; Temperatur 95°.

TABELLE 8.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+2.82 x'$	$k_1 \cdot 10^5$
6.7	11.1	0.0310	0.9690	1.0874	451
11.9	20.2	0.0565	0.9435	1.1593	453
17.6	30.4	0.0850	0.9150	1.2396	451
22.2	39.5	0.1104	0.8896	1.3113	457
31.8	58.9	0.1646	0.8354	1.4640	462
41.6	79.1	0.2211	0.7789	1.6234	462
51.9	100.3	0.2804	0.7196	1.7907	460
62.1	121.5	0.3395	0.6605	1.9572	458
73.9	146.7	0.4102	0.5898	2.157	459
82.2	163.7	0.4575	0.5425	2.290	458
94.3	187.8	0.5249	0.4751	2.480	459
110.5	217.7	0.6085	0.3915	2.716	459
118.4	231.7	0.6476	0.3524	2.826	460
121.6	236.7	0.6616	0.3384	2.865	460
132.4	253.5	0.7086	0.2914	2.998	461
144.2	268.4	0.7501	0.2499	3.114	458
175.8	303.0	0.8468	0.1532	3.388	461
285.3	348.9	0.9752	0.0248	3.750	460
317.3	352.8	0.9860	0.0140	3.781	462
∞	357.7	1.0	0	—	458.5

Versuchsreihe Nr. 8.

Einschmelzdilatometer: Gefäß 5·03 ccm + Kapillare 0·4327 ccm.

Molenverhältnis: Jodid: Ester = α = 0·8067.Konzentration: 3·493 g Ester + 2·644 g Jodid nahmen bei 95° das Volumen von 5·454 ccm ein, was 3·854 Molen Ester (α) und 3·109 Molen Jodid (b) pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 95° 5·454 ccm, Endvolumen 5·195 ccm, Gesamtkontraktion 0·259 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0·3215$; $n' = 2·80$; Temperatur 95°.

TABELLE 9.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+2·8x'$	$k_1 \cdot 10^5$
11·1	18·1	0·0542	0·9458	1·1518	467
20·5	34·6	0·1035	0·8965	1·2898	467
30·7	54·1	0·1618	0·8382	1·4530	472
40·9	73·5	0·2199	0·7801	1·6158	468
50·7	93·0	0·2783	0·7217	1·7793	468
61·0	113·7	0·3401	0·6599	1·9523	468
71·6	141·2	0·4224	0·5776	2·182	469
80·6	153·0	0·4577	0·5423	2·281	469
90·6	171·8	0·5140	0·4860	2·440	468
100·8	188·7	0·5645	0·4355	2·581	465
110·5	206·5	0·6179	0·3821	2·730	468
159·7	272·2	0·8143	0·1857	3·280	472
173·4	284·2	0·8502	0·1498	3·381	473
196·2	298·2	0·8921	0·1079	3·493	467
216·2	308·2	0·9221	0·0779	3·581	466
237·7	315·3	0·9430	0·0570	3·640	460
246·7	317·3	0·9493	0·0507	3·656	(456)
∞	334·3	1·0	0	—	468

b) Diskussion der Ergebnisse.

Von den acht angeführten Versuchsreihen wurden zuerst diejenigen unter Nr. 2 und Nr. 3 mit Reaktionsgemischen¹⁾, die fast

¹⁾ Zur Herstellung dieser Gemische verwendete man Phosphorigsäureäthylester verschiedener Darstellung.

dasselbe Molarverhältnis α des Katalysators und des Esters aufweisen, ausgeführt, und zwar zu dem Zwecke, um sich vor allem von der Reproduzierbarkeit der betreffenden Reaktion zu überzeugen. Die Mittelwerte der berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten waren in beiden Fällen 145·2 und 149·6, wiesen also einen Unterschied von etwa 3% auf, der aber dem geringen Unterschiede des Molarverhältnisses α von 0·2412 und 0·2422 vollkommen entsprach. Demnach ist die Reproduzierbarkeit der Reaktion eine vollkommene.

Weiterhin wurde in diesen Versuchsreihen eine größere Zahl (29 resp. 31) von Einzelablesungen gemacht, um zu sehen, ob die experimentell bestimmte Reaktionskurve in ihrem ganzen Verlaufe durch die Geschwindigkeitsgleichung (14) genau wiedergegeben wird. Ein flüchtiger Blick auf die Zahlendaten der letzten Kolonne der Tabellen 3 und 4 zeigt uns, daß dies tatsächlich der Fall ist, und daß die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten nur sehr wenig und ganz unregelmäßig von ihrem arithmetischen Mittel abweichen (die größten Abweichungen waren kleiner als 3·5%).

Dasselbe Bild zeigen auch die übrigen sechs Tabellen. Die größten Abweichungen der in ihnen angeführten Einzelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten von ihren arithmetischen Mittelwerten sind sogar noch kleiner und bewegen sich zwischen $\pm 0\cdot88\%$ und $\pm 2\cdot61\%$.

Hieraus folgt vor allem, daß die Geschwindigkeitsgleichung (14) den zeitlichen Verlauf des Isomerisationsprozesses des phosphorigsauren Äthylesters genau wiedergibt, ferner, da die nach jener Gleichung berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten in dem Intervall von 1% bis 99% des Umsatzes konstant bleiben, — daß die untersuchte Reaktion ganz glatt verläuft und von keinen Neben- und Folgewirkungen begleitet wird.

Auch geben unsere Messungen ein sehr günstiges Zeugnis für die Brauchbarkeit der dilatometrischen Methode ab, die leider so selten zwecks Verfolgung des zeitlichen Verlaufes chemischer Reaktionen angewandt wird.

In folgender Tabelle 10 geben wir eine schematische Zusammenstellung der Ergebnisse obiger acht Versuchsreihen und stellen zwecks größerer Übersichtlichkeit in Fig. 8 die berechneten x'_n , n' und k_1 -Werte als Funktionen der zugehörigen α -Werte graphisch dar.

TABELLE 10.

Nr.	α	x'_m	$\frac{0.4 - x'_m}{\alpha} \cdot 10^4$	n'	$k_1 \cdot 10^5$	$\frac{k_1 \cdot 10^5}{\alpha}$	Δ	$\Delta\%$
1	0.1173	0.3890	938	4.50	68.1	580.5	-5.6	-0.95
2	0.2412	0.3781	908	4.10	145.2	602.0	+15.9	+2.71
3	0.2422	0.3781	904	4.10	149.6	617.7	+31.6	+5.39
4	0.3959	0.3623	952	3.63	235.9	596.0	+9.9	+1.69
5	0.5798	0.3452	945	3.23	325.0	560.6	-25.5	-4.35
6	0.6893	0.3325	979	3.00	400.0	580.3	-5.8	-0.99
7	0.8021	0.3227	964	2.82	458.5	571.6	-14.5	-2.48
8	0.8067	0.3215	973	2.80	468.0	580.1	-6.0	-1.02
—	—	—	945	—	—	586.1	—	—

Aus dieser Tabelle wie auch aus der graphischen Darstellung folgt:

1) daß die Ordinate des Wendepunktes x'_m proportional dem Molenverhältnis α abnimmt, und zwar ist $x'_m = 0.4 - 0.0945 \alpha$;

2) daß die Geschwindigkeitskonstante der Katalyse k_1 direkt proportional dem Molenverhältnis α des Katalysators zu dem Ester ist. Es ist nämlich

$$(16) \quad k_1 = \alpha k = \alpha \cdot 0.00586,$$

oder

$$(17) \quad k_1 = \frac{b}{a} \cdot 0.00586$$

Laut Gleichung (13) ist die Geschwindigkeitskonstante der Autokatalyse

$$k_2 = n' \frac{k_1}{\alpha},$$

also, bezugnehmend auf Gleichung (17),

$$(18) \quad k_2 = n' \frac{b}{a^2} k = n' \frac{b}{a^2} \cdot 0.00586.$$

Zur Berechnung der k_2 -Werte nach Gleichung (18) war die genaue Kenntnis von b und a erforderlich. Leider hatten wir keine besonderen Bestimmungen der Volumina der betreffenden Reaktions-

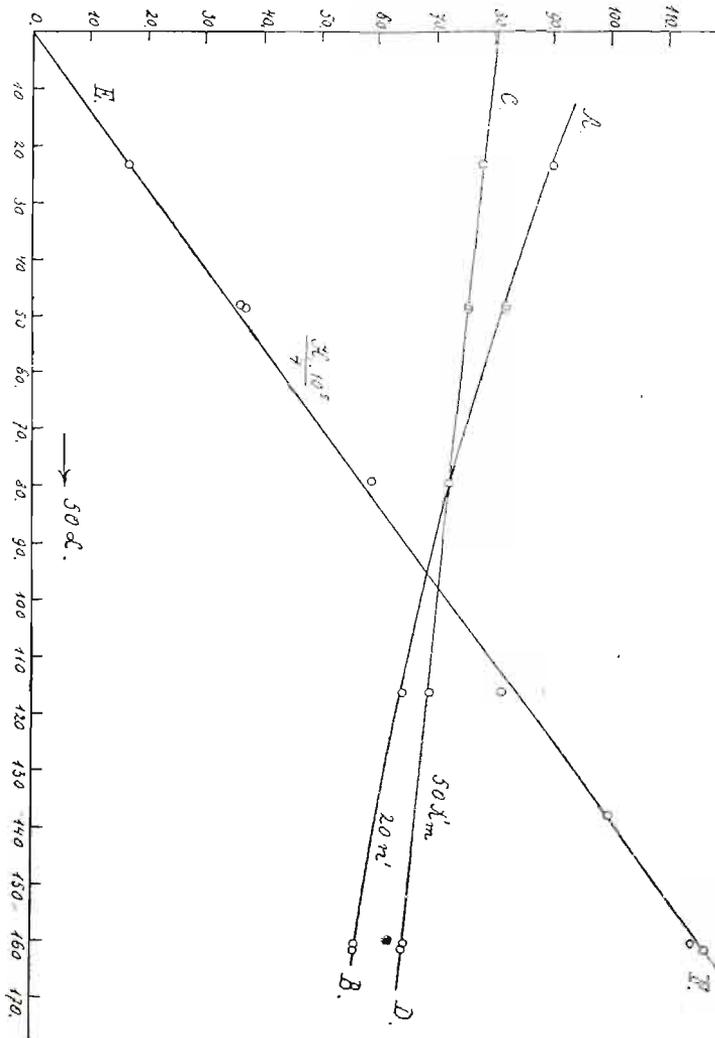


Fig. 8.

gemische bei der Versuchstemperatur von 95° ausgeführt und konnten deshalb dieselben erst nachträglich aus den vorhandenen Daten mittelst graphischer Extrapolationen ermitteln.

In folgender Tabelle 11 geben wir eine Zusammenstellung dieser Werte nebst einigen Beziehungen, die sich für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Autokatalyse von der Konzentration des Katalysators wie auch von derjenigen des Reaktionssubstrats ergaben.

TABELLE 11.

Nr.	a	b	a	$k_2 \cdot 10^5$	$\frac{k_2 \cdot 10^5}{b}$	$\frac{5.32-a}{b}$	$\frac{k_2 \cdot 10^5}{5.32-a}$
1	0.1173	0.5921	5.047	61.31	103.5	0.4612	224.6
2	0.2412	1.170	4.853	119.5	102.1	(0.3982)	256.4
3	0.2422	1.182	4.879	119.2	100.8	(0.3730)	(270.4)
4	0.3959	1.787	4.515	186.5	104.3	0.4506	231.7
5	0.5798	2.427	4.185	262.3	108.1	0.4677	231.1
6	0.6893	2.784	4.038	300.1	107.7	0.4606	234.1
7	0.8021	3.056	3.810	348.0	113.9	0.4941	230.4
8	0.8067	3.109	3.854	343.5	110.5	0.4717	234.3
					106.3	0.4678	234.6

Es stellte sich nämlich heraus, daß sowohl die Geschwindigkeitskonstante der Katalyse k_1 wie auch diejenige der Autokatalyse k_2 der Konzentration b des Katalysators direkt proportional sind, und zwar ist

$$(19 a) \quad k_2 = 0.001063 \cdot b.$$

Stellt man andererseits die Werte von k_2 als Funktion der Anfangskonzentration des Esters graphisch dar, wie dies Fig. 9 veranschaulicht, so erweist sich, daß k_2 mit steigender Konzentration des Esters regelmäßig abnimmt und für den reinen Ester (Konz. von 5.32 Molen pro Liter bei 95°) gleich Null wird. Dasselbe folgt auch aus den Zahlen der letzten Kolonne der Tabelle 11, die folgende Beziehung ergaben:

$$(19 b) \quad k_2 = 0.002346 (5.32 - a).$$

Beide Gleichungen 19 a und 19 b sagen eigentlich dasselbe aus und zwar, daß die Isomerisation des Phosphorigsäure-

athylesters nur in Gegenwart von Athyljodid oder anderen Alkyljodiden stattfinden kann und daß die

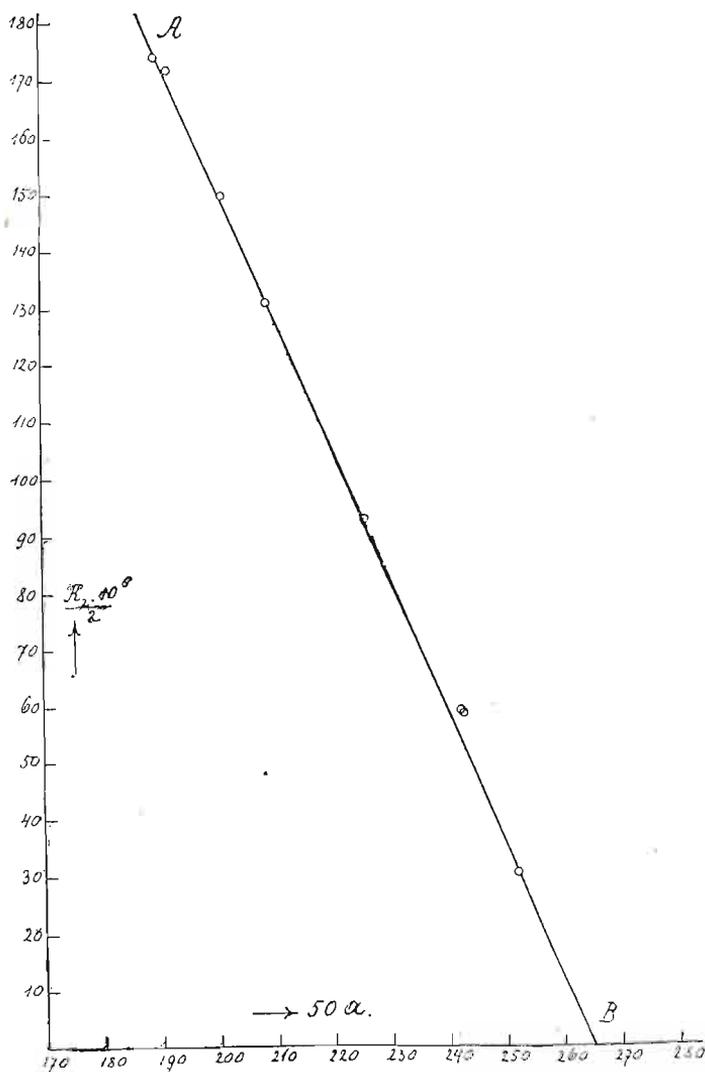


Fig 9.

Geschwindigkeit dieses Prozesses der Konzentration des Alkyljodids (Katalysators) direkt und derjenigen des Esters umgekehrt proportional ist.

Das autokatalysierende Reaktionsprodukt vermag also allein keine beschleunigende Wirkung auszuüben. Demnach sind beide beschleunigenden Wirkungen — die katalytische und die autokatalytische — miteinander gekoppelt.

Berücksichtigt man dieses Ergebnis und setzt in die ursprüngliche reduzierte Geschwindigkeitsgleichung (8)

$$(8) \quad \frac{dx'}{dt} = (k_1 + ak_2x')(1-x')$$

die gefundenen Ausdrücke $k_1 = \frac{b}{a} k$ und $k_2 = n' \frac{b}{a^2} k$ ein, so ergibt sich daraus die Gleichung

$$(8a) \quad \frac{dx'}{dt} = \frac{b}{a} k \left(1 + n' \frac{x'}{a} \right) (1-x')$$

als richtiger Ausdruck des Zeitgesetzes des betrachteten Isomerisationsprozesses.

Diese Gleichung enthält eine einzige Konstante k , deren Größe sowohl von der Anfangskonzentration a des Reaktionssubstrats wie auch von der Konzentration b des Katalysators unabhängig ist. Außerdem tritt in ihr noch ein Faktor n' auf, der im allgemeinen eine Funktion des Konzentrationsverhältnisses $\alpha = \frac{b}{a}$ darstellt, und zwar ist

$$(10b) \quad n' = \frac{1}{0.2 + 2\alpha\beta},$$

wobei β einen konstanten Zahlenwert bedeutet.

Dieses ganz unerwartete Ergebnis, daß die autokatalytische Beschleunigung durch das Reaktionsprodukt nur in Gegenwart des Katalysators zustande kommt, bedürfte selbstverständlich einer weiteren experimentellen Prüfung und Begründung. Zu diesem Zwecke wurden einerseits einige Versuche mit Zusätzen des Reaktionsprodukts ausgeführt, andererseits aber eine Wiederholung der vorigen Messungen bei einer niedrigeren Temperatur vorgenommen.

c) Versuche mit einem Überschuß des Reaktionsproduktes.

Wurde die Geschwindigkeitsgleichung (14) kinetisch richtig formuliert, dann müßte sie nach entsprechender Umformung auch für

solche Gemische gelten, denen von vornherein ein Überschuß des Reaktionsproduktes (des Autokatalysators) zugesetzt wurde. Man darf nämlich ein Gemisch von a Molen des Esters mit b Molen des Jodids, denen c Mole des Reaktionsproduktes (des Phosphinesters) zugesetzt wurden, als ein Reaktionsgemisch von $(a + c)$ Molen des Esters mit b Molen des Jodids betrachten, dessen Isomerisationsverlauf erst von dem Augenblicke ($t = 0$) an beobachtet wird, in welchem $x'_0 = \frac{c}{a + c}$ wird.

Das Integral der reduzierten Geschwindigkeitsgleichung (8) nimmt für diesen Fall die Gestalt:

$$(20) \quad k_1 = \frac{1}{0.4343 (1 + n') t} \log \frac{(1 + n' x') (1 - x'_0)}{(1 - x') (1 + n' x'_0)}$$

an, wobei $x'_0 = \frac{c}{a + c}$ ist.

Zur Prüfung dieser Gleichung (20) setzten wir dem Reaktionsprodukt aus Versuch Nr. 8, dessen Ester vollständig in den Phosphinester umgewandelt war, eine bestimmte Menge frischen Esters und verfolgten den Reaktionsverlauf dieses Gemisches auf dilatometrischem Wege.

Die Zahlenreihe der letzten Kolonne der Tabelle 12 zeigt nun, daß die nach Gleichung (20) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten genügend konstant sind. Was aber noch wichtiger ist, paßt ihr Mittelwert ausgezeichnet in die Reihe der früher erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten, wie dies aus Fig. 8 zu ersehen ist.

Die Diskussion der Ergebnisse der vorigen Versuchsreihen führte zu dem Schlusse, daß das Reaktionsprodukt allein keinen beschleunigenden Einfluß auf den Verlauf der Isomerisation des Phosphorsäureäthylesters auszuüben vermag. Um nun die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung direkt zu prüfen, schieden wir aus den Reaktionsprodukten der vorigen Versuchsreihen den Phosphinsäureäthylester durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke und reinigten ihn. Wir bekamen auf solche Weise gegen 32 g reinen Ester $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$, der unter 85 mm bei 129—131° siedete

Versuchsreihe Nr. 9.

Einschmelzdilatometer: Gefäß 4.982 ccm + Kapillare 0.4327 ccm.

Molenverhältnis: Jodid: Ester = $a = 0.2086$.

Konzentration: 3.285 g Ester + 1.146 g Phosphinester + 0.8676 g Jodid nahmen bei 95° das Volumen von 5.416 ccm ein, was 3.651 Molen Ester + 1.274 Molen Phosphinester + 1.027 Molen Jodid entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 95° 5.416 ccm, Endvolumen 5.166 ccm, Gesamtkontraktion 0.250 ccm.

Wendepunkt $x'_m = 0.3809$; $n' = 4.20$; Temperatur 95°.

TABELLE 12.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+4.2x'$	$k_1 \cdot 10^6$
0	0	0.2586	0.7414	—	—
19	16.5	0.2974	0.7026	2.252	132
35	29.1	0.3270	0.6730	2.373	124
49	42.7	0.3589	0.6411	2.508	129
64	54.4	0.3865	0.6135	2.624	126
79	68.0	0.4184	0.5816	2.757	127
99	84.5	0.4572	0.5428	2.920	128
118.5	101.2	0.4965	0.5035	3.084	126
137	117.0	0.5335	0.4665	3.241	127
186	156.3	0.6261	0.3739	3.629	128
222	183.0	0.6889	0.3111	3.894	129
245	198.8	0.7259	0.2741	4.048	130
260	208.7	0.7492	0.2508	4.147	131
282.5	220.6	0.7771	0.2229	4.263	130
301	230.5	0.8004	0.1996	4.361	131
362	258.5	0.8662	0.1338	4.638	133
411.5	274.4	0.9036	0.0964	4.795	134
∞	315.4	1.0	0	—	129

und D^{21} 1.027 zeigte. Arbusow fand die Dichte dieser Verbindung gleich D^{21} 1.0355, also etwas höher. Dieser Unterschied der Dichten war vielleicht dadurch bedingt, daß beide Präparate noch geringe Mengen von Äthyljodid enthielten. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß das Arbusow'sche Präparat auch durch Spuren der Verbindungen $\text{HPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ — D^0 1.0912 oder $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — D^0 1.0897 merklich verunreinigt war.

Mit diesem Phosphinsäureester stellten wir folgenden Versuch an. Ein Einschmelzdilatometer (Gefäß 5.134 ccm + Kapillare 0.4327 ccm) wurde mit dem Gemisch von 2.9207 g Phosphorigsäureäthylester mit 2.0643 g Phosphinsäureäthylester gefüllt und in den Thermostat von 95° eingestellt. Nach Ablauf von 41 Stunden beobachtete man eine Kontraktion von kaum 15 Teilstrichen, entsprechend 0.012 ccm oder 5.2% derjenigen, die stattfinden müßte, falls die gesamte Estermenge sich zu Phosphinsäureester isomerisiert hätte. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch diese geringe Kontraktion durch Spuren von Äthyljodid bedingt war.

Demnach wurde durch diesen Versuch die Schlußfolgerung von der katalytischen Unwirksamkeit des reinen Phosphinsäureesters vollkommen bestätigt.

Es war aber noch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß der Phosphinsäureester durch den Destillationsprozeß, infolge weiterer intermolekularer Umlagerung, seine ursprüngliche Fähigkeit, den Isomerisationsprozeß des Phosphorigsäureäthylesters autokatalytisch zu beschleunigen, nachträglich einbüßte.

Zur Prüfung dieser Eventualität wurde zu einer abgewogenen Menge desselben Gemisches von Phosphorigsäureäthylester mit Phosphinsäureäthylester eine Portion von Äthyljodid hinzugefügt und ein neuer Einschmelzdilatometer mit diesem ternären Gemisch gefüllt (S. 359).

Wie zu erwarten war, verlief auch diesmal der Isomerisationsprozeß ganz regelmäßig, und die nach Gleichung (20) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten der letzten Kolonne der Tabelle 13 erwiesen sich als genügend konstant. Ihr Mittelwert (340.6) ergab sich als etwas zu groß, wie aus der graphischen Darstellung in Fig. 8 zu ersehen ist, aber auch die Fehlerquellen waren in dieser Versuchsreihe bedeutend größer als in allen vorhergehenden. So mag nur darauf hingewiesen werden, daß die beim vorangehenden Versuch in dem betreffenden Reaktionsgemisch begonnene Isomerisa-

Versuchsreihe Nr. 10.

Einschmelzdilatometer: Gefäß 5.09 ccm + Kapillare 0.4327 ccm.

Molenverhältnis: Jodid: Ester = $\alpha = 0.499$.

Konzentration: 2.366 g Ester + 1.672 g Phosphinester + 1.891 g Jodid nahmen bei 95° das Volumen von 5.459 ccm ein, was 2.609 Molen Ester + 1.841 Molen Phosphinester + 2.221 Molen Jodid entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 95° 5.459 ccm, Endvolumen 5.298 ccm, Gesamtkontraktion 0.161 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0.3530$; $n' = 3.40$; Temperatur 95°.

TABELLE 13.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+3.4x'$	$k, \cdot 10^6$
0	0	0.4141	0.5859	—	—
4.3	7.2	0.4343	0.5657	2.477	337
15.0	24.6	0.4833	0.5167	2.644	333
29.2	41.8	0.5568	0.4432	2.808	337
35.0	57.1	0.5746	0.4254	2.954	341
44.9	70.3	0.6119	0.3881	3.081	333
57.5	88.5	0.6631	0.3369	3.255	338
67.7	101.7	0.7001	0.2999	3.381	339
76.3	111.8	0.7286	0.2714	3.477	339
88.3	124.9	0.7656	0.2344	3.603	340
98.3	135.0	0.7938	0.2062	3.699	341
108.0	144.1	0.8194	0.1806	3.786	343
117.7	152.1	0.8420	0.1580	3.863	344
128.3	160.2	0.8648	0.1352	3.941	347
139.9	167.2	0.8845	0.1155	4.007	346
153.4	174.2	0.9040	0.0960	4.074	346
167.3	180.2	0.9208	0.0792	4.131	345
194.3	189.2	0.9462	0.0538	4.218	344
231.3	196.3	0.9663	0.0337	4.286	337
240.4	198.3	0.9718	0.0282	4.305	342
∞	208.3	1.0	0	—	340.6

tion des Phosphorigsäureäthylesters gar nicht in Rechnung gezogen wurde.

Das Ergebnis der Versuchsreihe Nr. 10 beweist also, daß der Phosphinsäureäthylester auch durch mehrmalige Destillation seine Fähigkeit, den Isomerisationsprozeß des Phosphorigsäureäthylesters in Gegenwart von Athyljodid autokatalytisch zu beschleunigen, nicht im geringsten einbüßt.

Der größeren Übersichtlichkeit wegen haben wir den Reaktions-

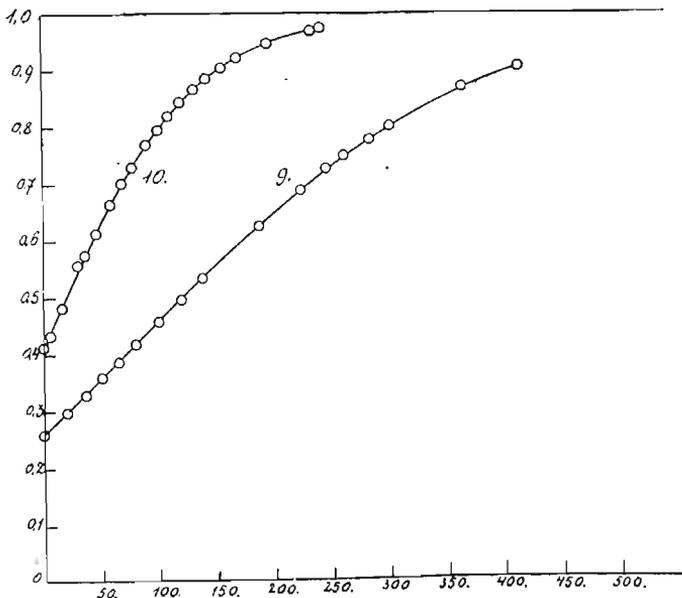


Fig. 10.

verlauf in den Versuchen 9 und 10 in Fig. 10 graphisch dargestellt, wobei für $t=0$ x_0' gleich der anfänglichen Phosphinestermenge gesetzt wurde.

d) Versuche bei 85°.

Nachdem durch die bereits besprochenen Versuchsreihen die Gültigkeit der Geschwindigkeitsgleichung (14) in ihrem vollen Umfange festgestellt und auch die Konsequenzen der von uns gefundenen Gesetzmäßigkeit als richtig befunden worden waren, führten wir noch eine zweite Serie von Versuchen bei der niederen Tempera-

Versuchsreihe Nr. 11.

Einschmelzdilatometer: Gefäß 4·870 ccm + Kapillare 0·567 ccm.

Molenverhältnis: $\alpha =$ Jodid: Ester = 0·5805.

Konzentration: 3·792 g Ester + 2·065 g Jodid nahmen bei 85° das Volumen von 5·417 ccm ein, was 4·211 Molen Ester + 2·444 Molen Jodid pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen bei 85° 5·417 ccm, Endvolumen 5·134 ccm, Gesamtkontraktion 0·283 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0·350$; $n' = 3·334$; Temperatur 85°.

TABELLE 14.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+3·334x'$	$k_1 \cdot 10^6$
15	6·3	0·0239	0·9761	1·0797	156
30	13·4	0·0509	0·9491	1·1696	161
50	23·0	0·0873	0·9127	1·2910	160
70	33·0	0·1252	0·8748	1·4174	160
92	45·0	0·1708	0·8292	1·5693	159
110	54·9	0·2084	0·7916	1·6947	160
130	65·3	0·2478	0·7522	1·8260	160
145	74·0	0·2808	0·7192	1·9361	157
161	83·2	0·3158	0·6842	2·053	158
175	91·7	0·3481	0·6519	2·161	157
241	129·5	0·4916	0·5084	2·639	158
256	137·8	0·5231	0·4769	2·744	158
281	151·2	0·5740	0·4260	2·914	158
301	161·4	0·6127	0·3873	3·043	158
321	171·0	0·6491	0·3509	3·164	158
341	180·2	0·6841	0·3159	3·281	158
361	188·8	0·7168	0·2832	3·390	159
386	198·5	0·7536	0·2464	3·512	159
422	210·5	0·7989	0·2011	3·663	159
454	219·8	0·8343	0·1657	3·782	159
481	226·6	0·8602	0·1398	3·867	159
554	239·6	0·9095	0·0905	4·032	158
588	243·9	0·9258	0·0742	4·086	157
620	247·6	0·9399	0·0601	4·133	157
656	250·7	0·9515	0·0485	4·172	157
∞	263·4	1·0	0	—	158·4

Versuchsreihe Nr. 12.

Einschmelzdilatometer: Gefäß 5·761 ccm + Kapillare 0·6327 ccm.

Molenverhältnis: $\alpha = \text{Jodid} : \text{Ester} = 0·6592$.

Konzentration: 4·340 g Ester + 2·685 g Jodid nahmen bei 85° das Volumen von 6·366 ccm ein, was 4·102 Molen Ester + 2·704 Molen Jodid pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion Anfangsvolumen 6·366 ccm, Endvolumen 6·054 ccm, Gesamtkontraktion 0·312 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0·340$; $n' = 3·125$; Temperatur 85°.

TABELLE 15.

t	Δv	x'	$1 - x'$	$1 + 3·125 x'$	$k_1 \cdot 10^6$
17·5	8·8	0·0325	0·9675	1·1016	180
37·5	19·7	0·0727	0·9273	1·2272	181
60·5	32·7	0·1206	0·8794	1·3769	180
73·5	40·6	0·1497	0·8503	1·4679	180
144·5	85·1	0·3138	0·6862	1·9806	178
178·5	107·4	0·3962	0·6038	2·238	178
193·5	116·8	0·4308	0·5692	2·346	177
225·5	137·7	0·5079	0·4921	2·588	178
248·5	151·4	0·5584	0·4416	2·745	178
278·5	168·3	0·6207	0·3793	2·940	178
308·5	183·9	0·6782	0·3218	3·119	178
343·5	199·9	0·7374	0·2626	3·304	179
369·5	210·4	0·7750	0·2250	3·422	179
438·5	232·3	0·8569	0·1431	3·679	179
462·5	238·4	0·8792	0·1208	3·748	180
492·5	244·3	0·9010	0·0990	3·816	180
520·5	248·8	0·9177	0·0823	3·868	179
551·5	252·9	0·9326	0·0674	3·915	178
586·5	256·3	0·9452	0·0548	3·954	177
∞	271·1	1·0	0	—	178·8

Versuchsreihe Nr. 13.

Einschmolzdilatometer: Gefäß 5·030 ccm + Kapillare 0·3235 ccm.

Molenverhältnis: Jodid: Ester = α = 0·7902.

Konzentration: 3·472 g Ester + 2·574 g Jodid nahmen bei 85° das Volumen von 5·3421 ccm ein, was 3·911 Molen Ester + 3·089 Molen Jodid pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen 5·342 ccm, Endvolumen 5·083 ccm, Gesamtkontraktion 0·259 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0\ 330$; $n' = 2\ 941$; Temperatur 85°.

TABELLE 16.

t	Δv	x'	$1 - x'$	$1 + 2\ 941 x'$	$k_1 \cdot 10^6$
20	19·0	0·0435	0·9565	1·1279	208
29	28·1	0·0644	0·9356	1·1893	210
39	38·7	0·0887	0·9113	1·2608	211
59	59·9	0·1373	0·8627	1·4037	209
74	76·6	0·1755	0·8245	1·5159	209
90	94·9	0·2175	0·7825	1·6396	208
104	111·5	0·2555	0·7445	1·7513	209
169	187·9	0·4305	0·5695	2·266	207
184	205·4	0·4707	0·5293	2·384	207
209	233·0	0·5339	0·4661	2·570	207
229	253·8	0·5816	0·4184	2·710	207
249	273·9	0·6276	0·3724	2·845	207
269	292·5	0·6701	0·3299	2·971	207
289	309·9	0·7103	0·2897	3·088	208
314	328·8	0·7536	0·2464	3·216	208
350	352·5	0·8076	0·1924	3·374	208
382	369·7	0·8470	0·1530	3·491	208
409	381·6	0·8744	0·1256	3·571	208
482	406·6	0·9315	0·0685	3·738	210
516	413·4	0·9473	0·0527	3·785	210
548	418·4	0·9588	0·0412	3·819	210
584	422·7	0·9685	0·0315	3·847	209
∞	436·4	1·0	0	—	208·4

Versuchsreihe Nr. 14.

Einschmelzdilatometer: Gefäß 4.993 ccm + Kapillare 0.4327 ccm.

Molenverhältnis: $\alpha = \text{Jodid} : \text{Ester} = 1.098$.

Konzentration: 3.184 g Ester + 3.282 g Jodid nahmen bei 85° das Volumen von 5.419 ccm ein, was 3.536 Molen Ester + 3.885 Molen Jodid pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen 5.419 ccm, Endvolumen 5.1848 ccm, Gesamtkontraktion 0.235 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0.300$; $n' = 2.50$; Temperatur 85°.

TABELLE 17.

t	Δv	x'	$1 - x'$	$1 + 2.5x'$	$k_1 \cdot 10^5$
7.4	6.2	0.0205	0.9795	1.0512	273
16.8	14.4	0.0476	0.9524	1.1190	274
27.0	23.6	0.0780	0.9220	1.1950	274
37.8	33.8	0.1118	0.8882	1.2794	276
47.1	43.1	0.1425	0.8575	1.3562	278
58.4	54.4	0.1799	0.8201	1.4498	279
67.6	63.6	0.2103	0.7897	1.5257	278
78.3	74.9	0.2477	0.7523	1.6191	280
87.3	84.2	0.2784	0.7216	1.6958	280
97.6	94.4	0.3121	0.6879	1.7802	278
107.6	104.6	0.3467	0.6533	1.8668	279
117.6	114.5	0.3785	0.6215	1.9462	277
192.3	184.5	0.6099	0.3901	2.524	277
198.0	188.6	0.6236	0.3764	2.559	276
208.5	196.7	0.6504	0.3496	2.626	276
227.8	210.8	0.6968	0.3032	2.742	276
248.1	223.9	0.7401	0.2599	2.850	276
270.4	237.0	0.7834	0.2166	2.958	276
290.6	247.0	0.8166	0.1834	3.041	276
302.3	251.0	0.8299	0.1701	3.075	273
331.3	262.0	0.8662	0.1338	3.165	273
351.8	269.0	0.8894	0.1106	3.223	274
371.3	274.0	0.9059	0.0941	3.264	273
417.8	283.0	0.9356	0.0644	3.339	270
∞	302.5	1.0	0	—	276

Versuchsreihe Nr. 15.

Einschmelzdilatometer: Gefäß 5.059 ccm + Kapillare 0.3235 ccm.

Molenverhältnis: $\alpha = \text{Jodid} : \text{Ester} = 1.283$.

Konzentration: 2.978 g Ester + 3.586 g Jodid nahmen bei 85° das Volumen von 5.3591 ccm ein, was 3.344 Molen Ester + 4.290 Molen Jodid pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen 5.3591 ccm, Endvolumen 5.1441 ccm, Gesamtkontraktion 0.215 ccm.

Wendepunkt bei $x'_m = 0.2825$; $n' = 2.299$; Temperatur 85°.

TABELLE 18.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+2.299x'$	$k_1 \cdot 10^6$
12.3	14.6	0.0404	0.9596	1.0929	321
27.6	34.4	0.0952	0.9048	1.2189	327
42.6	54.4	0.1498	0.8502	1.3444	326
58.6	76.1	0.2105	0.7895	1.4839	326
74.6	97.9	0.2708	0.7292	1.6226	325
88.6	118.4	0.3275	0.6725	1.7528	328
105.6	139.7	0.3866	0.6134	1.8888	323
117.6	156.9	0.4340	0.5660	1.9977	325
143.6	188.0	0.5201	0.4799	2.196	321
172.6	221.5	0.6128	0.3872	2.409	321
203.6	251.8	0.6966	0.3034	2.602	320
224.6	269.6	0.7459	0.2541	2.717	319
282.6	307.2	0.8498	0.1502	2.954	320
306.6	318.4	0.8808	0.1192	3.025	320
327.6	326.4	0.9028	0.0972	3.075	320
348.6	332.8	0.9204	0.0796	3.115	319
370.6	338.6	0.9367	0.0633	3.153	320
394.6	343.2	0.9495	0.0505	3.183	318
∞	361.5	1.0	0	—	322.2

Versuchsreihe Nr. 16.

Einschmelzdilatometer: Gefäß 5.118 ccm + Kapillare 0.3235 ccm.
Molenverhältnis: $\alpha = \text{Jodid} : \text{Summe der Ester} = 0.4448$.

Konzentration: 2.666 g Ester + 1.415 g Phosphinester + 1.704 g Jodid
nahmen bei 85° das Volumen von 5.428 ccm ein, was 2.956 Molen Ester + 1.569
Molen Phosphinester + 2.013 Molen Jodid pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen 5.428 ccm, Endvolumen 5.236 ccm,
Gesamtkontraktion 0.192 ccm.

Wendepunkt bei ($x'_m = 0.360$): $n' = 3.572$; Temperatur 85°.

TABELLE 19.

t	Δv	x'	$1-x'$	$1+3.572x'$	$k_1 \cdot 10^5$
0	0	0.3466	0.6534	—	—
11.5	10.5	0.3676	0.6324	2.313	125
21.5	19.5	0.3856	0.6144	2.377	124
31.5	28.6	0.4039	0.5961	2.443	125
42.5	38.2	0.4233	0.5767	2.512	124
52.5	47.1	0.4412	0.5588	2.576	124
70.5	63.4	0.4741	0.5259	2.693	125
93.5	83.4	0.5142	0.4858	2.837	125
98.5	87.7	0.5230	0.4770	2.868	122
110.5	96.2	0.5400	0.4500	2.929	127
172.5	147.0	0.6422	0.3578	3.294	125
194.5	163.2	0.6748	0.3252	3.411	126
225.5	184.7	0.7181	0.2819	3.565	127
240.5	194.4	0.7377	0.2623	3.635	127
260.5	207.0	0.7630	0.2370	3.726	128
296.5	216.9	0.7829	0.2171	3.797	120
∞	324.7	1.0	0	—	125

tur von 85°¹⁾). Diese Versuche bezweckten einerseits eine weitere Prüfung der genannten Geschwindigkeitsgleichung, andererseits aber

1) Die Ausdehnung dieser Versuche auf Temperaturen oberhalb 95° scheiterte aus dem Grunde, da durch reichliche Gasblasenbildung die Verfolgung der Volumkontraktion vollkommen verhindert wurde.

Versuchsreihe Nr. 17.

Einschmelzdilatometer: Gefäß 5.046 ccm + Kapillare 0.3235 ccm.

Moleuverhältnis: $\alpha = \text{Jodid} : \text{Summe der Ester} = 0.481$.

Konzentration: 1.7436 g Ester + 2.2654 g Phosphinester + 1.810 g Jodid nahmen bei 85° das Volumen von 5.352 ccm ein, was 4.507 Molen Gesamt-ester + 2.168 Molen Jodid pro Liter entspricht.

Gesamtkontraktion: Anfangsvolumen 5.352 ccm, Endvolumen 5.229 ccm., Gesamtkontraktion 0.123 ccm.

Wendepunkt bei ($x'_m = 0.3565$); $n' = 3.484$; Temperatur 85°.

TABELLE 20.

t	Δv	x'	$1 - x'$	$1 + 3.484x'$	$k_1 \cdot 10^5$
0	0	0.5650	0.4350	—	—
10.5	9.5	0.5848	0.4152	3.037	148
25.5	22.0	0.6106	0.3894	3.127	143
40.5	33.9	0.6354	0.3646	3.214	141
55.5	45.9	0.6604	0.3396	3.301	142
70.5	57.1	0.6836	0.3164	3.382	142
85.5	67.9	0.7060	0.2940	3.460	142
100.5	78.4	0.7280	0.2720	3.536	143
115.5	88.4	0.7487	0.2513	3.608	144
130.5	97.5	0.7676	0.2324	3.674	144
140.5	103.9	0.7807	0.2193	3.720	144
201.5	135.1	0.8457	0.1543	3.947	146
225.5	145.3	0.8668	0.1332	4.020	147
252.5	155.0	0.8869	0.1131	4.089	147
290.5	166.8	0.9116	0.0884	4.177	149
320.5	174.4	0.9272	0.0728	4.230	149
∞	209.5	1.0	0		144.7

die Feststellung des Temperaturkoeffizienten des Geschwindigkeitskoeffizienten. Ihre Ergebnisse sind in den Tabellen Nr. 14 bis 20 (S. 361—367) zusammengestellt worden, die keiner weiteren Erläuterung

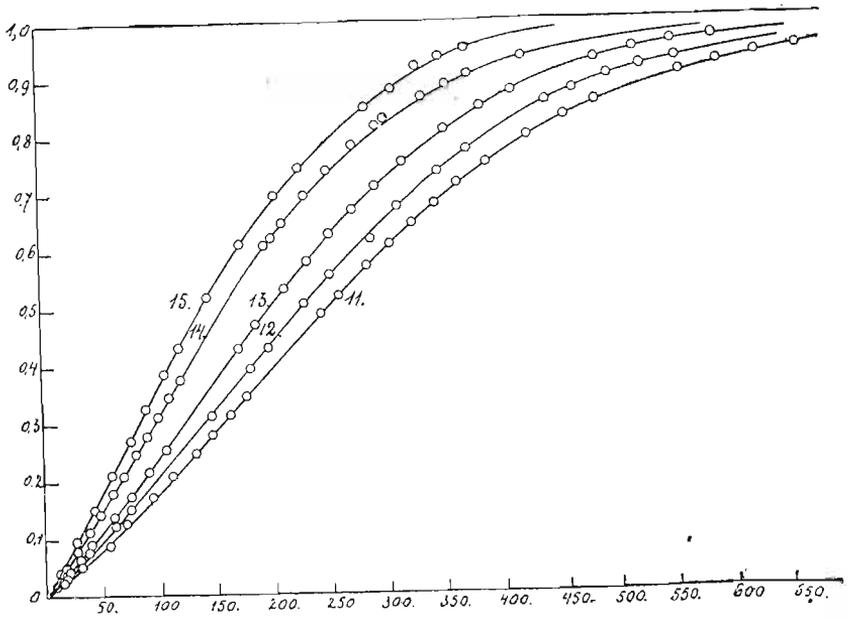


Fig. 11.

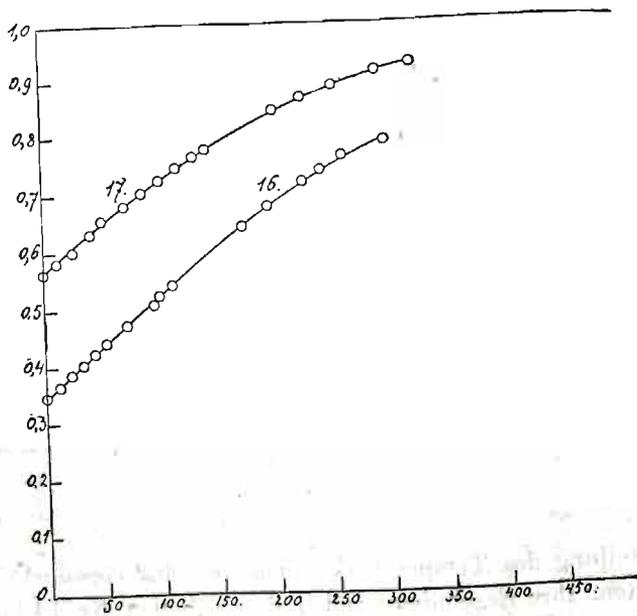


Fig. 12.

bedürfen, da sowohl die Arbeitsweise wie auch die angewandten Bezeichnungen dieselben geblieben sind.

Ferner illustriert Fig. 11 den Reaktionsverlauf der Versuchsreihen Nr. 11 bis Nr. 15 und Fig. 12 denjenigen der Versuchsreihen Nr. 16 und Nr. 17.

Wie man sieht, verlaufen diese Kurven ganz analog denjenigen, die den Reaktionsverlauf bei 95° darstellten. Dasselbe gilt ebenfalls von den Ergebnissen der Rechnungen. Und zwar geben die Geschwindigkeitsgleichungen (14) und (20) die Messungen bei 85° mit derselben Genauigkeit wie diejenigen bei 95° wieder.

TABELLE 21.

Nr.	α	x'_m	n'	$\frac{0.4 - x'_m}{\alpha}$	$k_1 \cdot 10^5$	$\frac{k_1 \cdot 10^5}{\alpha}$	Δ	$\Delta\%$
11	0.5805	0.3500	3.334	0.0861	158.4	273	+ 2.7	+ 0.99
12	0.6592	0.3400	3.125	910	178.8	271	+ 0.7	+ 0.26
13	0.7902	0.3300	2.941	886	208.4	264	- 6.3	- 2.39
14	1.0980	0.3000	2.500	910	276.0	251	-19.3	- 7.69
15	1.2830	0.2825	2.299	916	322.2	251	-19.3	- 7.69
16	0.4448	0.3600	3.572	899	125.0	281	+10.7	+ 3.81
17	0.4811	0.3665	3.484	902	144.7	301	+30.7	+10.20
				0.0898		270.3		

TABELLE 22.

Nr.	α	b	a	$\frac{b}{a}$	$\frac{5.37 - a}{b}$	$k_2 \cdot 10^5$	$\frac{k_2 \cdot 10^5}{5.37 - a}$
11	0.5805	2.444	4.211	0.5803	0.4742	125.4	108.1
12	0.6592	2.704	4.102	0.6592	0.4690	142.7	112.5
13	0.7902	3.089	3.911	0.7900	0.4723	156.7	107.4
14	1.0980	3.885	3.536	1.0980	0.4721	195.1	106.4
15	1.2830	4.290	3.344	1.2830	0.4723	221.6	109.3
16	0.4448	2.013	4.525	0.4448	(0.4199)	98.7	116.8
17	0.4811	2.168	4.507	0.4810	(0.3980)	111.9	(129.4)
					0.4720		110.1

Die Zusammenstellungen der allgemeinen, in den Tabellen 21 und 22 gegebenen Ergebnisse dieser Messungen liefern einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der vorher gezogenen Schlusfolgerungen.

Es folgt nämlich aus der siebenten Kolonne der Tabelle 21 die Beziehung:

$$k_1 = a \cdot 0.002703$$

und hieraus

$$k_2 = n' \frac{a}{a} 0.002703,$$

d. h. daß die Geschwindigkeitskonstante dem Verhältnis der Konzentration des Katalysators zur Konzentration des sich umwandelnden Esters direkt proportional ist.

Aus der letzten Kolonne der Tabelle 22 erhält man andererseits

$$k_2 = 0.001101 (5.37 - a),$$

d. h. daß die beschleunigende Wirkung des Autokatalysators, ebenso wie diejenige des Katalysators der Konzentration des Katalysators direkt proportional ist, der Autokatalysator also nur in Gegenwart des Katalysators das Tempo des Isomerisationsprozesses zu beschleunigen vermag.

Aus dem Verhältnis der Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante k der Gleichung (8 a), die für die Versuchstemperaturen 85° und 95° erhalten wurden, ergibt sich der Temperaturkoeffizient dieser Größe zu

$$\frac{k_{95^\circ}}{k_{85^\circ}} = \frac{0.005861}{0.002703} = 2.168.$$

Es kommt ihm also ein ganz normaler Wert zu.

Nun erübrigte es noch zu erfahren, ob der veränderliche Faktor n' der Geschwindigkeitsgleichung (8 a) dieselbe funktionelle Abhängigkeit von dem Molenvhältnis α bei der Temperatur von 95° wie auch von 85° aufweist, oder eine verschiedene.

Dieser Faktor wurde definiert durch die Gleichung

$$n' = \frac{1}{1 - 2x'_m}$$

Für x'_m und α wurde die empirische Beziehung

$$\frac{0.4 - x'_m}{\alpha} = \beta$$

gefunden.

Demnach wäre

$$(10^b) \quad n' = \frac{1}{0.2 + 2\alpha\beta}$$

Für den konstanten Zahlenfaktor β ergaben sich für die Temperaturen von 95° und 85° folgende Mittelwerte

$$\beta_{95^\circ} = 0.0945; \quad \beta_{85^\circ} = 0.0898.$$

Diese Mittelwerte sind zwar voneinander ziemlich verschieden, aber wenn man ihre Einzelwerte für die gesamten 17 Versuchsreihen vergleicht, wie sie in Tabelle 23 zusammengestellt wurden, so kommt man unwillkürlich zu der Überzeugung, daß sie alle unregelmäßig um denselben Mittelwert $\beta \cdot 10^4 = 924 \pm 5.4$ herum schwanken.

Setzt man den Fall voraus, daß tatsächlich 0.0924 den wahrscheinlichsten Mittelwert aller β -Werte darstellt, berechnet mit demselben die entsprechenden n' -Werte und setzt diese letzteren in die Geschwindigkeitsgleichungen (14) und (20) ein, so müssen uns dieselben neue k_1 -Werte liefern, die weniger von ihren arithmetischen Mittelwerten abweichen sollten als die früher mittels empirisch gewonnener n' -Werte berechneten. Zur Entscheidung dieser Frage beabsichtigten wir die angedeuteten Rechnungen für n' -Werte, entsprechend β gleich 0.088, 0.0924 und 0.0945, systematisch durchzuführen und den Genauigkeitsgrad der erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 miteinander zu vergleichen. Mittelst der Methode der kleinsten Quadrate hofften wir dann zu einem sicheren Schlusse zu gelangen.

Nachdem ein Teil jener Rechenarbeit bereits ausgeführt, nämlich die k_1 -Werte für alle 17 Versuchsreihen und für $\beta = 0.088$ berech-

TABELLE 23.

Nr.	α	n'	x'_m	$0.4 - x'_m$	$\beta = \frac{0.4 - x'_m}{\alpha} \cdot 10^4$	Δ	Δ^2
1	0.1173	4.50	0.3890	0.0110	938	+14	196
2	0.2412	4.10	0.3781	0.0219	908	-16	256
3	0.2422	4.10	0.3781	0.0219	904	-20	400
4	0.3959	3.63	0.3623	0.0377	952	+28	784
5	0.5798	3.23	0.3452	0.0548	945	+21	441
6	0.6893	3.00	0.3325	0.0675	979	+55	3025
7.	0.8021	2.82	0.3227	0.0773	964	+40	1600
8	0.8067	2.80	0.3215	0.0785	973	+50	2601
9	0.2086	4.20	0.3809	0.0191	915	-9	81
10	0.4990	3.40	0.3530	0.0470	942	+18	324
11	0.5805	3.334	0.3500	0.0500	861	-63	3969
12	0.6592	3.125	0.3400	0.0600	910	-14	196
13	0.7902	2.941	0.3300	0.0700	886	-38	1444
14	1.0980	2.500	0.3000	0.1000	910	-14	196
15	1.2830	2.299	0.2825	0.1175	916	-8	64
16	0.4448	3.572	0.3600	0.0400	899	-25	625
17	0.4811	3.484	0.3565	0.0435	902	-22	484
	--	--	$P = \pm 5.38$	--	924	--	17286

net worden waren, stellte es sich heraus, daß die Größe der Abweichungen der Einzelwerte von k_1 von ihrem arithmetischen Mittel so wenig von dem jeweiligen β -Wert abhängig ist, daß auch die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu keinem eindeutigen Schlusse führt. Wir haben deshalb von weiteren Rechnungen Abstand genommen und führen hier nur die allgemeinen Ergebnisse des ersten Teiles derselben in Tabelle 24 an. Die einzelnen Kolonnen dieser Tabelle geben folgende Zahlenwerte an: 1) die laufende Nummer der Versuchsreihe; 2) die Zahl m der Einzelbestimmungen in jeder Versuchsreihe; 3) die arithmetischen Mittelwerte der früher berechneten k_1 -Werte; 4) die Summe der Quadrate ($\Sigma \Delta^2$) ihrer Abweichungen vom arithmetischen Mittelwert; 5) den wahrscheinlichsten prozentischen Fehler P dieses Mittelwertes von k_1 ; 6) die

arithmetischen Mittelwerte der Neuberechneten k_1 -Werte (für $\beta=0.088$); 7) die Summe der Quadrate der Abweichungen einzelner k_1 -Werte von ihrem arithmetischen Mittelwert und 8) den wahrscheinlichsten prozentischen Fehler dieses Mittelwertes von k_1 .

TABELLE 24.

Nr.	m	$k_1 \cdot 10^3$	$\Sigma \Delta^2$	$P\%$	$\beta = 0.088$		
					$k_1 \cdot 10^3$	$\Sigma \Delta^2$	$P\%$
1	15	68.11	1.21	0.0752	67.97	1.75	0.0907
2	28	145.1	227.48	0.2549	144.7	253.3	0.2698
3	31	149.6	221.56	0.2201	149.2	238.8	0.2291
4	26	235.9	202.66	0.1597	234.1	220.7	0.1679
5	18	325.5	162.50	0.2023	321.7	135.7	0.1321
6	25	400.0	381.00	0.0776	396.3	105.0	0.1019
7	19	458.5	204.75	0.1139	452.7	122.0	0.0890
8	16	468.0	139.0	0.0793	461.7	176.9	0.1341
9	16	129.0	113.0	0.3588	128.7	125.4	0.3786
10	19	340.6	316.44	0.1905	336.2	131.2	0.1243
11	25	158.4	36.00	0.1043	158.6	28.0	0.0919
12	19	178.8	23.16	0.0981	178.0	32.0	0.1159
13	22	208.4	31.32	0.0843	208.1	34.13	0.0844
14	24	276.0	148.0	0.1266	274.4	173.6	0.1378
15	18	322.2	198.52	0.1686	320.0	286.0	0.2038
16	15	125.0	59.00	0.2861	124.2	48.4	0.2607
17	15	144.7	102.9	0.3263	143.8	102.4	0.3276
			2568.5	$\pm 0.1722\%$		2215.2	$\pm 0.1730\%$

Dieser Tabelle entnimmt man, daß der durchschnittliche wahrscheinlichste Fehler der früher berechneten k_1 -Werte $\pm 0.1722\%$, dagegen derjenige der Neuberechneten $\pm 0.1730\%$ beträgt. Beide Zahlen unterscheiden sich so wenig voneinander, daß man hieraus schließen darf, daß β von der Temperatur, wenigstens innerhalb enger Intervalle, ganz unabhängig zu sein scheint.

Auch dieser Befund spricht zugunsten der früheren Schlußfolgerung, daß beide beschleunigende Wirkungen, die katalytische und die autokatalytische, miteinander gekoppelt sind.

e) Versuche in Lösungen.

Durch die Ergebnisse der bereits besprochenen Messungen wurde zwar der kinetische Mechanismus des zeitlichen Verlaufes der Isomerisation des Phosphorigsäureäthylesters eindeutig festgestellt, aber unaufgeklärt blieb noch die Art der Koppelung der autokatalytischen Beschleunigung mit der katalytischen. Um uns auch über diesen Punkt Klarheit zu verschaffen, gingen wir zum Studium des zeitlichen Verlaufes der genannten Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln über. Dabei hofften wir, durch Änderungen der Konzentration des Systems beim konstanten Verhältnis des Katalysators zum Reaktionssubstrat und zum Autokatalysator, durch systematische Änderungen dieser beiden Verhältnisse innerhalb weiter Grenzen, schließlich durch Anwendung anderer Katalysatoren und verschiedener Lösungsmedien, ein Tatsachenmaterial zu gewinnen, das über den Koppelungsmechanismus der genannten Beschleunigungswirkungen neues Licht verbreiten würde.

Kaum wurden aber die ersten orientierenden Versuche in dieser Richtung ausgeführt, als man sie aus anderweitigen Gründen auf längere Zeit einstellen mußte. Seitdem bot sich keine Gelegenheit mehr, dieselben wieder aufzunehmen und abzuschließen. Deshalb sind die von uns gesammelten Tatsachen sehr dürftig und fragmentarisch geblieben und bringen zur Lösung des gestellten Problems wenig Neues.

Trotzdem entbehren sie nicht eines gewissen theoretischen Interesses, insbesondere für die Frage nach der Mannigfaltigkeit des Verlaufes einer und derselben chemischen Reaktion, und deshalb wollen wir über ihre Resultate kurz berichten.

In Toluollösungen verlief die Isomerisation des Phosphorigsäureäthylesters unter dem katalytischen Einflusse des Äthyljodids auch bei 95° so langsam, daß man sie kaum verfolgen konnte.

Dagegen in Äthylenbromidlösungen verlief sie bereits bei 85° ziemlich schnell, wie aus folgenden Daten (Tab. 25) zu entnehmen ist.

Leider ließ sich der Reaktionsverlauf nur während kurzer Zeitdauer verfolgen, da bald Gasblasen auftraten, die ein weiteres Beobachten verhinderten. Während dieses Anfangsstadiums scheint die

Versuchsreihe Nr. 18.

Reaktionsgemisch: 1·916 g $P(OC_2H_5)_3$ + 1·926 g C_2H_5J + 15·36 g $C_2H_4Br_2$; Einschmelzdilatometer: Gefäß 9·85 cm, Kapillare 0·28 cm; Temperatur 85°.

TABELLE 25.

t	4	14	24	36	44	54	65	∞
$x = \Delta v$	4·5	15·8	27·0	39·5	47·5	56	63	318
$(a-x) = \Delta v_{\infty} - \Delta v_t$	313·5	302·2	291	278·5	270·5	262	255	0
$k_1 \cdot 10^5$	357	363	369	368	367	359	(340)	364

Isomerisation des Phosphorigsäureäthylesters nach der Geschwindigkeitsgleichung monomolekularer Reaktionen erster Ordnung zu verlaufen, wie aus der Konstanz der betreffenden k_1 -Werte der letzten Zeile obiger Tabelle zu folgern wäre.

Demselben Zeitgesetze folgt die Isomerisation des Phosphorigsäureäthylesters in Propylalkohol- und in Nitrobenzol-Lösungen, wie aus folgenden Daten (Tab. 26—29) zu ersehen ist.

Obwohl die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser fünf Versuchsreihen miteinander nicht vergleichbar sind, da in den verschiedenen Lösungsmitteln die Konzentrationen des Katalysators (b) und des Substrats (a) wie auch die Temperaturen (t) verschieden waren, so läßt sich dennoch ein Steigen der Geschwindigkeitskonstanten mit wachsender Dielektrizitätskonstante (DE) des Lösungsmittels nicht verkennen. Man hat nämlich:

Lösungsmittel	DE	t	b	a	$k_1 \cdot 10^5$	$\frac{k_1 \cdot 10^5}{b}$
Tolnol	2·3	95°	—	—	s. klein	—
Äthylbromid	6·3	85°	(1·219)	(1·113)	364	229
Propylalkohol	22·2	85°	(0·535)	(1·797)	225	421
Nitrobenzol	37·8	95°	1·279	1·786	1500	1173
"	"	95°	1·059	0·987	1460	1379
"	"	95°	0·389	1·115	611	1571

Versuchsreihe Nr. 19

(In Propylalkohollösung).

Reaktionsgemisch: 1.916 g $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ + 0.536 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ + 4 ccm Propylalkohol; Einschmelzdilatometer: Gefäß 5.76 ccm, Kapillare 0.657 ccm; Temperatur 85°.

TABELLE 26.

t	15	36	51	66	81	101	121	151	191	∞
$x = \Delta v$	2.0	4.8	7.5	8.8	10.0	11.5	13.5	16.0	20	60
$(a-x) = \Delta v_{\infty} - \Delta v_t$	58.0	55.2	52.5	51.2	50.0	48.5	46.5	44.0	40.0	0
$k_1 \cdot 10^5$	227	232	262	285	225	211	210	206	212	225

Versuchsreihe Nr. 20

(In Nitrobenzollösung).

Reaktionsgemisch: 2.558 g $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ + 1.721 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ + 5.427 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; Volumen bei 95° 8.62 ccm; Konzentration: 1.279 Mole Jodid (b) und 1.786 Mole Ester (a) pro Liter; $a = b : a = 0.7163$; Einschmelzdilatometer: Gefäß 8.337 ccm, Kapillare 0.288 ccm; Temperatur 95°.

TABELLE 27.

t	$x = \Delta v$	$a - x = \Delta v_{\infty} - \Delta v_t$	$k_1 \cdot 10^4$	t	$x = \Delta v$	$a - x = \Delta v_{\infty} - \Delta v_t$	$k_1 \cdot 10^4$
4	20	318	152	64	208.5	129.5	150
6.5	32	306	153	69	218	120	150
9.5	44.5	293.5	149	74	226.5	111.5	150
14	64	274	150	79	234.5	103.5	150
19	83.5	254.5	149	84	241.5	96.5	149
24	101	237	148	160	307.5	30.5	150
29	118	220	148	190	312.2	25.8	(135)
34	133.5	204.5	148	205	316.3	21.7	(134)
39	148.5	189.5	148	236	322	16.0	(129)
44	163	175	150	278	325	13.0	(117)
49	175.5	162.5	149	297	326.2	11.5	(114)
54	187.5	150.5	150	424	332	6.0	(95)
59	198.8	139.2	150	∞	338	0	150

Versuchsreihe Nr. 21 (In Nitrobenzollösung).

Reaktionsgemisch: 1.657 g $P(OC_2H_5)_3$ + 1.67 g C_2H_5J + 8.284 g $C_6H_5NO_2$; Volumen bei 95° 10.106 ccm; Konzentration: 1.059 Mole Jodid (b) und 0.9872 Mole Ester (a) pro Liter; $\alpha = 1.074$; Einschmelzdilatometer: Gefäß 9.838 ccm, Kapillare 0.2804 ccm; Temperatur 95°.

TABELLE 28.

t	$x = \Delta v$	$\frac{a-x}{\Delta v_{\infty} - \Delta v_t}$	$k_1 \cdot 10^4$	t	$x = \Delta v$	$\frac{a-x}{\Delta v_{\infty} - \Delta v_t}$	$k_1 \cdot 10^4$
9.5	22.7	157.3	142	114	145.4	34.6	146
14.5	34.6	145.4	147	199	165.7	14.3	(128)
20	45.7	134.3	146	219	167.7	12.3	(123)
25	55.0	125	146	239	169.2	10.8	(118)
39	77.9	102.1	145	261	170.4	9.6	(112)
49	92	88	146	279	171.0	9.0	(107)
59	105	75	148	300	172.4	7.6	(105)
69	114.8	65.2	147	374	174.7	5.3	(94)
79	124	56	148	404	175.5	4.5	(91)
90	131.5	48.5	146	464	176.4	3.6	(83)
99	137.3	42.7	145	514	177.2	2.8	(81)
109	143	37	147	∞	180.0	0	146

Versuchsreihe Nr. 22 (In Nitrobenzollösung).

Reaktionsgemisch. 1.653 g $P(OC_2H_5)_3$ + 0.541 g C_2H_5J + 8.376 g $C_6H_5NO_2$; Volumen bei 95° 8.920 ccm; Konzentration: 0.3888 Mole Jodid (b) und 1.115 Mole Ester (a) pro Liter; $\alpha = 0.3485$; Einschmelzdilatometer: Gefäß 8.645 ccm, Kapillare 0.285 ccm; Temperatur 95°.

TABELLE 29.

t	$x = \Delta v$	$\frac{a-x}{\Delta v_{\infty} - \Delta v_t}$	$k_1 \cdot 10^5$	t	$x = \Delta v$	$\frac{a-x}{\Delta v_{\infty} - \Delta v_t}$	$k_1 \cdot 10^5$
7	8.6	203.4	592	132	118	94	617
17	22	190	643	142	123	89	611
27	33.2	178.8	630	147	126	86	614
37	43.8	168.2	625	202	149.5	62.5	604
47	54	158	625	217	154	58	597
58	64.4	147.6	624	227	157	55	595
67	72.5	139.5	624	237	160	52	593
82	84.5	127.5	620	247	163	49	593
92	92	120	618	267	168	44	589
102	99	113	617	287	172	40	581
117	109	103	617	∞	212	0	611
127	115	97	630				

Aus dieser Zusammenstellung (S. 375) folgt, daß das Verhältnis $\frac{k_1}{b}$ mit wachsender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels regelmäßig steigt. Zwar ist dieses Verhältnis für verschiedene Konzentrationen des Katalysators in Nitrobenzollösungen selbst nicht konstant, aber für dieses Lösungsmittel gilt auch die Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung nur angenähert. Wie aus den Tabellen 27—29 zu ersehen war, nahmen die Geschwindigkeitskoeffizienten gegen Ende der Reaktion sehr stark ab. Zugleich beobachtete man, daß das gelblich gefärbte Reaktionsgemisch sich mit dem Fortschreiten der Reaktion dunkelrot färbte. All diese Umstände deuteten auf das Zustandekommen einer Nebenreaktion entweder zwischen Äthyljodid und Nitrobenzol oder zwischen Phosphorigsäureäthylester und Nitrobenzol hin. Durch besonders angestellte Versuche überzeugten wir uns, daß Lösungen des Äthyljodids in Nitrobenzol bei 95° auch nach längerer Zeit keine Änderung der Farbe und des Volumens erfahren. Der Phosphorigsäureäthylester reagiert dagegen ziemlich schnell mit Nitrobenzol, wobei seine Lösungen dunkelbraun werden und eine starke Volumverminderung erfahren. Wie aus den Zahlenwerten der letzten Kolonne folgender Tabelle 30 zu ersehen ist, verläuft diese Wechselwirkung etwas schneller, als es der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung entsprechen würde. Dabei ist der Mittelwert der berechneten Geschwindigkeitskonstante etwa zehnmal

Versuchsreihe Nr. 23 (In Nitrobenzollösung).

Reaktionsgemisch: 2 ccm $P(OC_2H_5)_3$ + 8 ccm $C_6H_5NO_2$; Temp. 95°.

TABELLE 30.

t	$x = \Delta v$	$\frac{a-x}{\Delta v_\infty - \Delta v_t}$	$k_t \cdot 10^5$	t	$x = \Delta v$	$\frac{a-x}{\Delta v_\infty - \Delta v_t}$	$k_t \cdot 10^5$
16	4.5	273.5	101	361	106	172	133
31	9.5	268.5	112	406	118	160	136
46	14.5	263.5	116	481	134	144	137
61	19.7	258.3	120	517	140.8	137.2	137
76	24.7	253.3	122	1350	236	42	137
91	30	248	125	1530	247	31	143
211	66	212	128	1650	252	26	143
241	75	203	130	1820	259	19	147
271	83	195	131	1890	261	17	148
301	91.5	186.5	132	∞	(278)	0	(130)

kleiner als derjenige, der für die Reaktion in Gegenwart des Katalysators (C_2H_5J) gefunden wurde.

Man hat also in den Nitrobenzollösungen, in Gegenwart von Athyljodid, mit zwei gleichzeitig nebeneinander verlaufenden Reaktionen zu tun, die voneinander verschieden sind, da nur die Wechselwirkung zwischen Phosphorigsäureäthylester und Nitrobenzol von einer Farbenveränderung begleitet wird.

Dies ist nicht der einzige von uns beobachtete Fall, daß Phosphorigsäureäthylester mit dem Lösungsmittel unter bedeutender Volumenkontraktion direkt reagierte. Außer mit aromatischen Nitroverbindungen wirkte er noch energischer und dazu bei niedrigeren Temperaturen mit den Dialkylestern der Schwefelsäure, die eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen. (Die Dielektrizitätskonstante des $(CH_3)_2SO_4$ beträgt 58·3).

So beobachtete man in Lösungen von Diäthylsulfat bereits bei 70° eine schnell verlaufende Volumenkontraktion, wie aus den Zahldaten der folgenden Tabellen 31 und 32 zu ersehen ist:

Versuchsreihe Nr. 24 (In Diäthylsulfatlösung).

Reaktionsgemisch: 0·966 g $P(OC_2H_5)_3$ + 11·751 g $(C_2H_5)_2SO_4$; Hahndilatometer: Gefäß 10·45 cm, Kapillare 0·398 cm; Temp. 70° .

TABELLE 31.

t	Δv	α'	$1-\alpha'$	$k_1 \cdot 10^5$	$ak_2 \cdot 10^5$	$k_3 \cdot \sqrt{a} \cdot 10^5$
5	3·2	0·0364	0·9636	741	757	745
10	7·0	0·0795	0·9205	829	864	846
15	10·6	0·1204	0·8796	856	913	884
20	13·7	0·1557	0·8443	846	922	882
30	18·5	0·2102	0·7898	787	887	923
40	22·9	0·2602	0·7398	753	879	817
51	27·1	0·3080	0·6920	729	873	793
60	30·8	0·3500	0·6500	718	897	802
70	33·7	0·3829	0·6171	690	886	780
85	38·0	0·4318	0·5682	665	894	770
100	41·8	0·4750	0·5250	645	905	759
115	45·0	0·5113	0·4887	623	910	749
167	54·5	0·6193	0·3807	578	974	743
215	61·0	0·6931	0·3069	549	1051	749
258	65·0	0·7386	0·2614	520	1095	740
277	67·2	0·7637	0·2363	521	1166	763
∞	88·0	1·0	0	—	—	796

Versuchsreihe Nr. 25

(In Diäthylsulfatlösung).

Reaktionsgemisch: 1.926 g $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 11.69$ g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$; Hahndilatometer: 10.45 ccm, Kapillare 0.398 ccm; Temp. 70°.

TABELLE 32.

t	Δv	x'	$1-x'$	$k_1 \cdot 10^6$	$ak_2 \cdot 10^6$	$k_3 \cdot \sqrt{a} \cdot 10^5$
5	4.2	0.0428	0.9572	875	895	887
10	7.2	0.0735	0.9265	762	794	794
15	10.2	0.1041	0.8959	732	775	755
20	12.5	0.1276	0.8724	682	731	707
30	17.0	0.1735	0.8265	635	699	667
40	21.0	0.2143	0.7857	603	682	641
55	26.0	0.2654	0.7346	561	657	606
71	30.7	0.3132	0.6868	529	642	582
85	34.3	0.3500	0.6500	507	634	566
100	38.0	0.3878	0.6122	491	633	556
115	41.5	0.4235	0.5765	479	639	551
225	60.5	0.6175	0.3825	427	717	548
275	66.0	0.6735	0.3265	407	750	546
341	71.3	0.7276	0.2724	381	782	537
395	77.0	0.7857	0.2143	390	928	587
462	82.3	0.8399	0.1601	396	1136	649
515	85.3	0.8704	0.1296	397	1304	690
562	87.5	0.8930	0.1070	397	1485	732
∞	98.0	1.0	0	—	—	(644)

Der zeitliche Verlauf dieser Volumenkontraktion folgt weder der Geschwindigkeitsgleichung der ersten Ordnung noch derjenigen der zweiten Ordnung. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 der ersten Ordnung nehmen mit dem Fortschreiten der Reaktion stetig ab, dagegen diejenigen der zweiten Ordnung — k_2 — stetig zu. In Anbetracht dessen versuchten wir, auf diesen Vorgang noch die Geschwindigkeitsgleichung der anderthalbfachen Ordnung anzuwenden, die folgendermaßen lautet:

$$(21) \quad \frac{dx'}{dt} = k_3 \sqrt{a} (1-x')^{\frac{3}{2}}$$

und deren Integral ist:

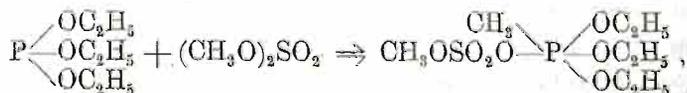
$$(22) \quad k_3 \sqrt{a} = \frac{1}{t} \cdot \frac{2(1 - \sqrt{1-x'})}{\sqrt{1-x'}}$$

In der Tat erhielten wir in der ersten Versuchsreihe (24) für $k_3 \sqrt{a}$ ziemlich konstante Zahlenwerte, aber bereits in der zweiten Versuchsreihe (25), in der die Konzentration des Phosphorigsäureäthylesters ungefähr doppelt so groß war, zeigten auch diese Konstanten einen ausgeprägten Gang und entsprachen außerdem nicht der Forderung der Gleichung (22), wonach ihr Mittelwert proportional der Quadratwurzel aus der Anfangskonzentration des Reaktionssubstrats steigen müßte. Wahrscheinlich hat man also auch in diesem Falle nicht mit einer einzigen, sondern mit zwei verschiedenen Reaktionen zu tun, einer Hauptreaktion erster Ordnung und einer Neben- oder Folgereaktion ebenfalls erster Ordnung, die beide von merklichen Volumänderungen begleitet werden.

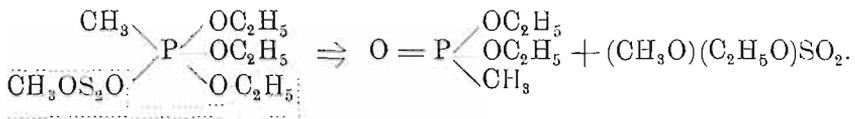
Noch merkwürdiger stellte sich der zeitliche Verlauf der Isomerisation des Phosphorigsäureäthylesters in Lösungen von Dimethylsulfat dar.

Erstens verlief diese Reaktion sehr schnell bereits bei der niedrigen Temperatur von 30°, und zweitens bestand sie unzweifelhaft aus einer primären Hauptreaktion, begleitet von einer starken Volumenverminderung, und einer sekundären Folgereaktion, begleitet von einer schwächeren Volumenvergrößerung. Da die primäre Volumenkontraktion die ihr nachfolgende Volumendilatation stark übertraf, so wies der zeitliche Verlauf der schließlich resultierenden Volumenkontraktion ein stark ausgeprägtes Maximum auf, wie dies aus der weiter folgenden Fig. 13 zu ersehen ist.

Wir vermuten, daß die von der Volumenkontraktion begleitete Hauptreaktion in einer Addition des Dimethylsulfats an den Phosphorigsäureäthylester:



dagegen die von der Volumendilatation begleitete Folgereaktion in der nachträglichen Abspaltung des Methyl-Äthyl-Sulfats von dem primär gebildeten Additionsprodukt besteht:



Diese Vermutung wurde unter anderem von der Tatsache gestützt, daß die resultierende Endkontraktion der Menge des vorhandenen Phosphorigsäureäthylesters direkt proportional war und pro

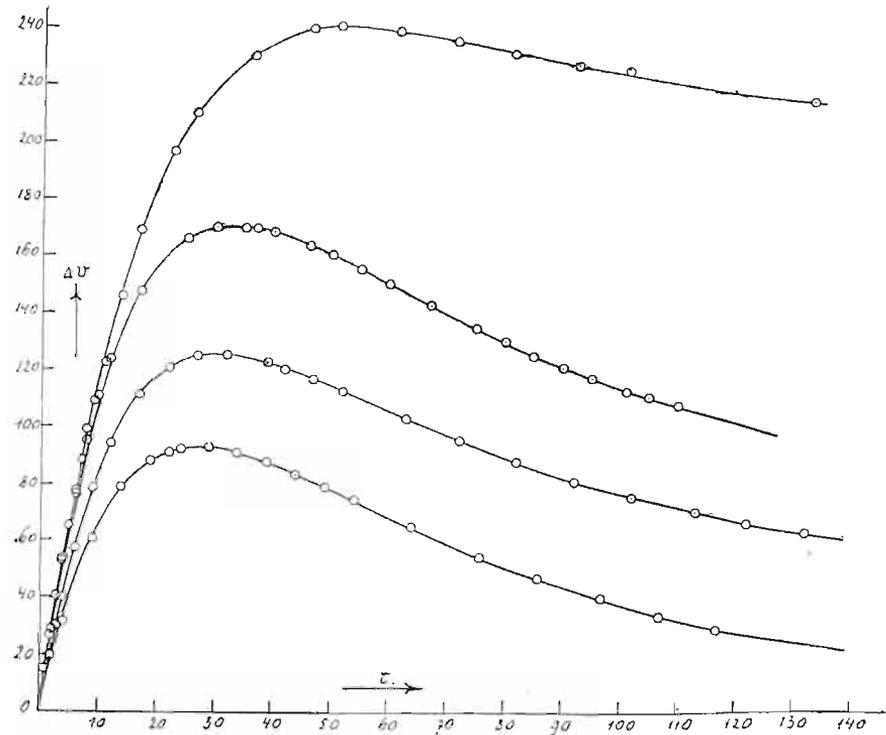


Fig. 13.

Gramm desselben im Mittel 0.072 ccm betrug, welcher Wert sehr gut mit demjenigen übereinstimmt, den wir aus den Dichten der Anfangs- und Endprodukte obiger Reaktion näherungsweise gleich 0.073 ccm berechnet haben.

Zur Illustration des zeitlichen Verlaufes obiger Folgereaktion führen wir in Tabelle 33 und Fig. 13 das Ergebnis von vier verschiedenen Versuchsreihen an, die alle bei 30° und in Dilatometern von ungefähr derselben Größe ausgeführt wurden.

Versuchsreihe Nr. 26 bis 29.

Reaktionsgemisch: a) 0·887 g $P(OC_2H_5)_3$ + 12·193 g $(CH_3)_2SO_4$; Anfangsvolumen 10·214 ccm, Endvolumen 10·150 ccm.

b) 1·70 g $P(OC_2H_5)_3$ + 11·70 g $(CH_3)_2SO_4$; Anfangsvolumen 10·69 ccm, Endvolumen 10·57 ccm.

c) 2·802 g $P(OC_2H_5)_3$ + 10·258 g $(CH_3)_2SO_4$; Anfangsvolumen 10·76 ccm, Endvolumen 10·558 ccm.

d) 4·73 g $P(OC_2H_5)_3$ + 7·84 g $(CH_3)_2SO_4$; Anfangsvolumen 10·947 ccm, Endvolumen 10·617 ccm.

TABELLE 33.

a		b		c		d	
t	Δv						
4	31	2	20	1	15	2	27
9	60·5	3	30·5	2	29	3	40·5
14	78·5	4	40	4	54	4	53·5
19	87·8	6	57·5	6	76·5	5	65·5
22	90·7	9	78·5	8	95	6	77·5
24	92	12	94	10	110·5	7	88·5
29	92·3	17	111·2	12	123·5	8	99
34	90·5	22	121	17	147	9	109
39	87·5	27	125	25	165·5	11	126·5
44	83·5	32	125·5	30	169·3	14	149·5
49	79	39	122·5	35	169·8	17	168·5
54	74·2	42	120·5	37	169·3	23	196
64	65	47	116·7	40	168	27	209·5
76	54·5	52	112·5	46	163·8	37	229
86	47	63	102·5	50	160·2	47	238
97	39·8	72	95	55	155·2	52	239·5
107	34	82	87·5	60	150·2	62	239·3
117	29·5	92	80·5	67	143	72	237
189	9·5	102	75	75	135	82	233·8
234	3·5	113	70	80	130·5	93	229·5
284	0	122	66·3	85	125·5	102	226
329	-2·3	132	63	90	121·5	134	214
389	-4·0	147	59	95	117·5	179	204
449	-6·0	∞	41	101	113·5	212	199·5
596	-7·0			105	111·5	246	195·5
∞	-7·5			110	108	396	190
				∞	70·5	∞	189

Wurde dem Reaktionsgemisch von Phosphorigsäureäthylester und Dimethylsulfat Äthyljodid als Katalysator zugesetzt, so war durch ihn der zeitliche Verlauf der primären Volumenkontraktion stark beschleunigt, sonst aber blieb das Gesamtbild des Verlaufes der Volumänderung dasselbe.

In Toluollösungen schien dagegen die Reaktion zwischen $P(OC_2H_5)_3$ und $(CH_3)_2SO_4$ einen einheitlichen Charakter aufzuweisen, denn der beobachtete zeitliche Verlauf der Volumenkontraktion ließ sich angenähert durch die Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung wiedergeben.

Außer mit Äthyljodid führten wir noch gelegentlich einige Versuche mit Äthylbromid und Äthylalkohol aus, um uns von ihrer katalytischen Wirksamkeit auf den Isomerisationsprozeß des Phosphorigsäureäthylesters zu überzeugen. Bei der Versuchstemperatur von 95° erwiesen sich aber beide Verbindungen als vollkommen unwirksam.

Die besprochenen Versuche beweisen, daß der zeitliche Verlauf der Isomerisation des Phosphorigsäureäthylesters je nach den äußeren Bedingungen einen ganz verschiedenen Charakter aufweisen kann. In Abwesenheit von Lösungsmitteln verläuft die Isomerisation des Phosphorigsäureäthylesters unter dem katalytischen Einflusse von Äthyljodid autokatalytisch, wobei als Autokatalysator sein Isomerisationsprodukt $PO \cdot C_2H_5(OC_2H_5)_2$ fungiert, das aber zu seiner Betätigung der Mitwirkung des Katalysators C_2H_5J bedarf.

In indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. in Propylalkohol, Äthylbromid und zum Teil auch in Nitrobenzol verläuft die genannte Isomerisation gemäß der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung, welche Tatsache einen neuen Beweis für die kinetische Richtigkeit unserer Geschwindigkeitsgleichung (14) liefert. Diese Lösungsmittel scheinen die zwischen dem Katalysator und Autokatalysator bestehende Koppelung aufzulösen, wodurch der letztere inaktiviert wird.

Lösungsmittel mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante, wie z. B. Dimethylsulfat und Diäthylsulfat scheinen selber als Katalysatoren zu wirken, indem sie den zeitlichen Verlauf der Isomerisation des Phosphorigsäureäthylesters stark beschleunigen.

Der eigenartige Verlauf der Reaktion zwischen $P(OC_2H_5)_3$ und

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Arbuzow'schen Auffassung, daß die Isomerisation der Phosphorigsäurealkylester eigentlich in zwei Stufen verläuft, daß nämlich primär eine Addition des katalytisch wirkenden Äthyljodids an das Molekül des Phosphorigsäureäthylesters stattfindet, der später eine Abspaltung des Alkyljodids von dem gebildeten Komplex nachfolgt. Im Falle von Äthyljodid als Katalysator verläuft die Addition desselben an den Phosphorigsäureäthylester wahrscheinlich so schnell, daß sie sich der Beobachtung vollständig entzieht. Man verfolgt also dilatometrisch nur den sekundären Prozeß der Abspaltung des Äthyljodids von der gebildeten Additionsverbindung, und dieser letztere Prozeß scheint durch das Isomerisationsprodukt (Äthylphosphinsäurediäthylester) auf solche Weise autokatalytisch beschleunigt zu werden, daß der Äthylphosphinsäurediäthylester dem Additionsprodukt das Äthyljodid entzieht.

Wird dagegen Dimethylsulfat als Katalysator angewandt, so findet seine Addition an Phosphorigsäuretriäthylester zwar mit großer, aber noch bequem meßbarer Geschwindigkeit statt. Ihr folgt dann die Abspaltung des Methyl-Äthylsulfats von dem primär gebildeten Komplex mit einer bedeutend geringeren, aber ebenfalls meßbaren Geschwindigkeit nach. Da nun beide Prozesse von entgegengesetzten Volumänderungen begleitet werden, so läßt sich ihre Aufeinanderfolge und ihr zeitlicher Verlauf auf dilatometrischem Wege genau verfolgen.

Unsere bisherigen Messungen in dieser Richtung hatten einen vorläufigen, orientierenden Charakter und gestatten deshalb, ihrer Einseitigkeit und Unvollständigkeit wegen, keine mathematisch-kinetische Formulierung und Prüfung des Zeitgesetzes der genannten Reaktion. Wir gedenken aber in der Zukunft auf diese Frage nochmals zurückzukommen.

6. Zusammenfassung.

Die allgemeinen Ergebnisse unserer kinetischen Untersuchungen des zeitlichen Verlaufes der Isomerisation des Phosphorigsäuretriäthylesters lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1) Die Isomerisation des Phosphorigsäuretriäthylesters unter dem katalytischen Einflusse des Äthyljodids wird durch das sich bildende Reaktionsprodukt autokatalytisch beschleunigt.

2) Das Zeitgesetz dieses Prozesses wird durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{b}{a} k \left(1 + \frac{n'x'}{a} \right) (1 - x'),$$

genau ausgedrückt. In dieser Gleichung bedeuten: a die Anfangskonzentration des Esters, b die Konzentration des Katalysators und n' einen Zahlenfaktor, der eine Funktion des Verhältnisses $\alpha = b : a$ darstellt.

3) Diese Geschwindigkeitsgleichung besagt, daß die autokatalytische Beschleunigung mit der katalytischen derart gekoppelt ist, daß der Autokatalysator nur in Gegenwart des katalysators zur Wirkung gelangt.

4) Der betrachtete Isomerisationsprozeß bildet demnach das erste Beispiel einer zusammengesetzten gekoppelten Autokatalyse.

5) Die Art der Koppelung wird durch das Auftreten in der Geschwindigkeitsgleichung des Faktors „ $\frac{n'x'}{a}$ “ und des Koeffizienten n' zum Ausdruck gebracht, für den folgende Beziehung empirisch festgestellt wurde:

$$n' = \frac{a}{0.2a + 0.185b}$$

6) Für den Temperaturkoeffizienten obiger Reaktion wurde der normale Zahlenwert 2.168 gefunden.

7) Orientierende Versuche mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln haben ergeben, daß je nach dem chemischen Charakter jener Medien der kinetische Mechanismus der betrachteten Reaktion sich verschiedenartig gestalten kann. In gewissen indifferenten Lösungsmitteln wie z. B. in Toluol, Äthylbromid, Propylalkohol und Nitrobenzol verlief jener Prozeß entsprechend der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung. Dagegen in aktiven Lösungsmedien, wie z. B. in Diäthylsulfat und Dimethylsulfat fand zugleich eine Wechselwirkung zwischen dem Phosphorigsäuretriäthylester und dem Lösungsmittel statt. Autokatalytische Beschleunigung wurde in keinem der untersuchten Lösungsmittel beobachtet.

Dublany, Landwirtschaftliche Hochschule, im Februar 1915.



BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES.

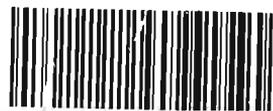
DERNIERS MÉMOIRES PARUS.

(Les titres des Mémoires sont donnés en abrégé).

W. Sierpiński. Sur les ensembles de points dans le plan	Févr. 1914
J. Stock. Zur Kenntnis der elektrischen Endosmose	Févr. 1914
K. Żorawski. Differentialinvarianten der Deformationen und Bewe- gungen von Medien	Févr. 1914
W. Sierpiński. Sur la théorie des fonctions non dérivables	Mars 1914
A. Hoborski. Eine Resolvente der Kugelwellengleichung	Mars 1914
W. Sierpiński. Un théorème sur les fonctions dérivées	Avril 1914
J. Leśkiewicz, L. Marchlewski. Bestandteile v. Datisca Cannabina	Avril 1914
K. Żorawski. Bewegungen kontinuierlicher Medien	Avril 1914
M. Wagner. Absorption des Lichtes in Pflanzenblättern	Mai 1914
K. Dziewoński, Z. Leyko. Umwandlung des Acenaphthylens	Mai 1914
St. Dąbrowski. Sur le dosage de la thiourochrome	Juin 1914
Z. Klemensiewicz. Sur une théorie cinétique des réactions chimiques	Juin 1914
H. Piwnikiewicz. Lumineszenz u. Ionisation des Quecksilberdampfes	Juin 1914
L. Natauson. Theory of Reflection of Light	Juin 1914
A. Joscht. Löslichkeit des Antrachinon	Juill. 1914
W. St. Leśniański. Phenonaphthacridonehinon u. Chinacridonchinoa	Juill. 1914
L. Godeaux. Surfaces algébriques de diviseur supérieur à l'unité	Juill. 1914
J. Dunin-Borkowski. Methode z. Bestimmung d. Polarisaton	Oct.—Déc. 1914
J. Dunin-Borkowski. Leitfähigkeit von Elektrolyten	Oct.—Déc. 1914
K. Dziewoński, C. Paschalski. Z. Kenntnis der Heptaeyklene	Oct.—Déc. 1914
J. Doliński, K. Dziewoński. Über Biacenaphthyliden	Oct.—Déc. 1914
K. Kling. Löslichkeit von Chlormethyl	Janv.—Mars 1915
K. Dziewoński, J. Podgórska. Abbau d. Dekacyklens, II	Janv.—Mars 1915
Wl. Pawlica. Godrit in der Tatra	Janv.—Mars 1915
W. Jacek. Studien über die Löslichkeit einiger festen Körper	Janv.—Mars 1915
J. Doliński, K. Dziewoński. Über Biacenaphthyliden, II	Avril—Mai 1915
W. Pawlica. Nördliche kristallinische Insel in der Tatra	Avril—Mai 1915
K. Żorawski. Differentialinvarianten der Flächenisometrie	Avril—Mai 1915
Wl. Dziewulski. Bestimmung der Sonnenbewegung. II	Juin—Juill. 1915
K. Żorawski. Deformationen von Medien	Juin—Juill. 1915
M. Smolnehowski. Mängel in d. Begründung d. Entropiesatzes	Juin—Juill. 1915
Wl. Dziewulski. „Motus peculiares“ der Sterne	Juin—Juill. 1915
Wl. Dziewulski. Bewegung einiger Sterngruppen	Juin—Juill. 1915
K. Żorawski. Eigenschaften der Wirbel	Juin—Juill. 1915

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Warszawskiej

NP.2971



400000000151266

Avis.

Le «*Bulletin International*» de l'Académie des Sciences de Cracovie (Classe des Sciences Mathématiques et Natnrellés) paraît en deux séries: la première (A) est consacrée aux travaux sur les Mathématiques, l'Astronomie, la Physique, la Chimie, la Minéralogie, la Géologie etc. La seconde série (B) contient les travaux qui se rapportent aux Sciences Biologiques. Les abonnements sont annuels et partent de janvier. Prix pour un an (dix numéros): Série A ... 8 K; Série B ... 10 K.

Les livraisons du «*Bulletin International*» se vendent aussi séparément.

Adresser les demandes à la Librairie «Spółka Wydawnicza Polska»
Rynek Gł., Cracovie (Autriche).
