

Mittheilungen.

204. J. M. Crafts: Katalyse in concentrirten Lösungen.

(Eingeg. am 16. März 1901; mitgeth. in der Sitzung am 25. März von Hrn. W. Marckwald.

Das Studium der von Säuren in verdünnten Lösungen ausgeübten katalytischen Wirkung hat zur Entdeckung einer Anzahl einfacher Beziehungen zwischen Ionendissociation, chemischer Affinität und elektrischer Leitfähigkeit geführt, und der Schluss ist allgemein angenommen, dass das wirksame Agens das Wasserstoffion ist. Der Quotient der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Concentration des Katalysators ist in verdünnten Lösungen starker Säuren nahezu »constant«, während im Falle schwacher Säuren Steigerung der Concentration über gewisse Grenzen hinaus, oder Gegenwart von Substanzen, welche die Ionendissociation zurückdrängen, die Reaktionsgeschwindigkeit verringern; eine geringe Beschleunigung wurde allerdings auf Zusatz gewisser Salze beobachtet. Die meisten der der Untersuchung bis jetzt unterworfenen Reactionen gestatten nicht die Benutzung sehr concentrirter Säurelösungen, weil dann die katalytisch wirksame Substanz selbst in die Reaction unter Bildung von Nebenproducten eingeht.

Es schien von Interesse, die Hydrolyse der Sulfosäuren durch Salzsäure und andere starke Säuren einer Untersuchung zu unterziehen, weil einerseits die Reaction eine katalytische ist in dem Sinne, dass sie durch die bloße Gegenwart einer starken Säure veranlasst wird, welche in die Zusammensetzung der Endproducte nicht eingeht und auch keine Zwischenproducte in derselben handgreiflichen Weise bildet wie etwa Schwefelsäure bei der Esterification oder die nitrosen Dämpfe bei der Oxydation der schwefligen Säure, und weil andererseits die Concentration des Katalysators auf die Natur der Producte, welche stets Schwefelsäure und der betreffende Kohlenwasserstoff sind, von keinem Einflusse ist.

Die im Nachfolgenden mitgetheilten Versuchsergebnisse zeigen, dass die Geschwindigkeit der Reaction, weit davon entfernt, der Concentration des Katalysators proportional zu sein, auf das 35-Fache ihres Werthes ansteigt, wenn eine 38-procentige Salzsäure statt einer 19-procentigen angewendet wird; ein anderes bemerkenswerthes Resultat besteht darin, dass, wenn zu einer 38-procentigen Salzsäurelösung die Hälfte ihres Gewichtes an Chlorzink zugesetzt wird, die Reaktionsgeschwindigkeit fast vervierfacht wird.

Es ergibt sich also, dass gesteigerte Concentration und andere Einflüsse, welche der Tendenz zur Ionendissociation entgegenwirken,

die Geschwindigkeit der hydrolytischen Wirkung in hohem Maasse befördern; diese Thatsache legt den Schluss nahe, dass die Hydrolyse durch die Moleküle $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ und nicht durch die Wasserstoffionen verursacht wird; es sei denn, dass den wasserentziehenden Agentien, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Zinkchlorid, irgend eine andere, vorherrschende und vorbereitende Wirkung zuzuschreiben ist.

Die Prüfung dieser letzteren Hypothese ist in Angriff genommen worden; es scheint aber, dass eine ausgedehnte Versuchsreihe zur Entscheidung erforderlich ist; dagegen genügen die in dieser vorläufigen Mittheilung beschriebenen Versuche, um einen wesentlichen Unterschied zwischen Katalyse in concentrirten und verdünnten Lösungen festzustellen.

Es ist möglich, dass die beobachteten Erscheinungen mit Katalyse nichts zu thun haben und eine andere Benennung erfordern; die Bezeichnung als Katalyse hat aber dazu gedient, so viele mysteriöse Vorgänge zu umfassen, dass sie auch denselben Zweck in unserem Falle erfüllen mag, bis, auf Grund einer grösseren Anzahl von Versuchen, eine neue Theorie der Reaction aufgestellt werden kann.

Ich theile hier die Resultate von ungefähr 150 Bestimmungen mit, die in zugeschmolzenen Röhren bei 100° ausgeführt wurden, und sehe ab von der Mittheilung einer grösseren Anzahl von Versuchen, bei denen in die Auflösungen der Sulfosäuren in Schwefelsäure Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen eingeleitet wurde.

Die Arbeit muss für einige Monate unterbrochen werden, und ich möchte hiermit mir dies Gebiet reserviren, bis die im Folgenden niedergelegten Projecte für weitere Versuche durchgeführt werden können und genügende Daten zur Erklärung oder wenigstens correcten Formulirung dieser interessanten Reaction gesammelt sind.

Experimenteller Theil.

Erhitzt man Metaxylolsulfosäure (1 : 3 : 4) in zugeschmolzenen Röhren auf 100° mit Salzsäurelösungen, deren Gehalt an reinem Chlorwasserstoff zwischen 43 und 13 pCt. beträgt, so erleidet sie eine Zersetzung, die mit leicht messbarer Geschwindigkeit vor sich geht; je nach der Stärke der angewandten Salzsäurelösung schwankt die Zeit, welche nöthig ist, um 10 pCt. der Sulfosäure zu zerlegen, zwischen 30 Minuten und mehr als 100 Stunden. Benzol- und Paratoluol-Sulfosäure werden bei dieser Temperatur nicht, Paraxylol-Sulfosäure nur sehr langsam zerlegt; die Sulfosäuren der höheren Homologen des Benzols reagieren bei 100° zu schnell und sind dazu in starken Salzsäurelösungen sogar bei 100° nur theilweise löslich. Aus diesen Gründen wurde die erste Reihe von Messungen mit Metaxylol-Sulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, durchgeführt. Die Kry-

stalle der Säure können der Luft eine unbeschränkte Zeit lang ausgesetzt bleiben, ohne andere Veränderungen als geringe hygroskopische Gewichtsänderungen zu erleiden.

Ein Darstellungsverfahren, welches viel vortheilhafter ist als der gewöhnlich eingeschlagene Weg über das Baryumsalz, besteht in der directen Benutzung der Lösung, welche durch zweistündiges Erhitzen von zwei Theilen gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure und einem Theil des Kohlenwasserstoffes auf 100° erhalten wird. Das Reactionsproduct wird vorsichtig, behufs Vermeidung von Erwärmung, in auf 0° (oder unterhalb) abgekühlte concentrirte Salzsäure (von ungefähr 38 pCt. HCl eingegossen. Paratoluolsulfosäure, die gewöhnlichen Formen der Metaxylol- und Pseudocumol-Sulfosäuren, sowie die Sulfosäuren des Paraxylols und Mesitylens sind fast vollständig unlöslich in kalter, concentrirter Salzsäure, sodass der erhaltene, feine, krystallinische Niederschlag ohne bedeutenden Verlust mit kalter reiner Salzsäure ausgewaschen werden kann, bis jede Reaction auf Schwefelsäure verschwunden ist.

Setzt man das Product auf einer Glasplatte der Luft für ein Paar Tage aus, so entweicht die Salzsäure vollständig, und die reinen Sulfosäuren hinterbleiben in krystallisirtem Zustande mit ihrem normalen Gehalt an Krystallwasser. Das so erhaltene krystallinische Pulver ändert beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser sein Gewicht nicht. Paratoluolsulfosäure krystallisirt mit einem, die übrigen genannten Säuren mit zwei Molekülen Wasser. Die auf diese Weise bearbeiteten Säuren schmelzen: Paratoluolsulfosäure bei 102°, Metaxylolsulfosäure (1 : 3 : 4) bei 59.8°, Paraxylolsulfosäure bei 86°, Pseudocumolsulfosäure (1 : 3 : 4 : 5) bei 111°.

Zur Ausführung der Hydrolyse: $C_8H_{10}SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + C_8H_{10}$, wurden in jedem Versuche eine gewogene Menge der Sulfosäure und eine ebenfalls gewogene Menge der Salzsäurelösung oder der anderen, katalytisch wirkenden Substanzen in eine Glasröhre von etwa 1 cm Durchmesser eingeschlossen, welche vorher mit gewogenen Mengen des betreffenden Kohlenwasserstoffes kalibriert wurde. Zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Reaction wurden die Röhren während ganz bestimmter Zeitintervalle erhitzt und die Höhe der Schicht des in Freiheit gesetzten Kohlenwasserstoffes gemessen. Die Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes in der sauren Lösung in der Hitze ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur musste berücksichtigt und die Zeit, welche beim Erkalten zur vollständigen Ausscheidung des Kohlenwasserstoffes erforderlich war, bestimmt werden. Einige Controllbestimmungen der gebildeten Schwefelsäure wurden ebenfalls gemacht; in dieser vorläufigen Notiz ist es aber überflüssig, auf die Beschreibung der Einzelheiten der Operationen einzugehen, da sogar bedeutende Messungsfehler und Verunreinigungen

in den Sulfosäuren die Natur der Reaction, die festzustellen, die einzige Absicht dieser Mittheilung ist, zu verdecken nicht im Stande wären.

Eine ganz bestimmte und constante Temperatur wurde durch siedende reine Substanzen, Wasser und Benzol hergestellt. In dieser ersten Versuchsreihe wurden nur die Siedepunkte der beiden zuletzt genannten Substanzen unter gewöhnlichem Druck gebraucht. Die Röhren wurden stets in Berührung mit dem flüssigen Bade erhitzt, und von der Erhitzungsdauer wurde die Zeit, welche erforderlich war, damit ein in eine ähnliche Röhre eingeschlossenes Thermometer die Temperatur von 79° resp. 99° annimmt (ungefähr 3 Minuten), abgezogen. Taucht man die mit Flüssigkeit gefüllte und das Thermometer enthaltende Röhre in ein Metallrohr, welches Luft enthält und von aussen durch siedendes Wasser auf eine constante Temperatur erhitzt wird, so ist die Fortpflanzung der Wärme durch die Luftschicht zur Glasröhre so langsam, dass fast eine ganze Stunde verstreicht, bevor das Thermometer die Temperatur von 100° anzeigt.

A. Versuche mit Metaxylolsulfosäure und Salzsäure.

Die nachfolgenden Versuche No. I—XIII wurden bei der Temperatur von 99.7 — 100° ausgeführt. Angegeben sind die Anzahl der Stunden vom Beginn des Erhitzens an und die entsprechende eingetretene Zersetzung in Procenten. Die Letztere wurde bestimmt durch Messung der abgeschiedenen Kohlenwasserstoffschicht in einer Röhre, welche an derselben Stelle mit bekannten Mengen desselben Kohlenwasserstoffes kalibriert wurde. Es war im Allgemeinen nöthig, einige Stunden abzuwarten, bevor der in der Hitze in der sauren Flüssigkeit gelöste Kohlenwasserstoff sich vollständig abschied, was in der Kälte der Fall zu sein schien und daran zu erkennen war, dass die in Intervallen von einer Stunde vorgenommenen Ablesungen constant blieben.

I. 10 g Metaxylolsulfosäure, $C_6H_5CH_3(1)CH_3(3)SO_3H(4) + 2H_2O$, + 75 g Salzsäure (10 pCt. HCl).

16 Stdn. — kein Xylol; 32 Stdn. 2.2 pCt; 64 Stdn. 4.3 pCt.; 104 Stdn. 5.6 pCt.; 120 Stdn. 6.5 pCt.; 136 Stdn. 8.7 pCt.; 156 Stdn. 8.7 pCt.; 172 Stdn. 9.4 pCt.; 212 Stdn. 10.0 pCt.

Das scheinbare Ausbleiben der Reaction während der ersten 16 Stunden ist wahrscheinlich verursacht durch die Löslichkeit der zuerst gebildeten Xylolantheile in der Säuremischung, ungefähr 0.04 g. Wenn diese Erklärung richtig ist, so muss zu allen Messungen ungefähr 1 pCt. hinzugefügt werden.

Die Thatsache, dass die Reaction mit messbarer Geschwindigkeit verläuft, bis etwa 10 pCt. der Säure zerlegt worden sind, während nachher während 40 Stunden nur weitere 0.6 pCt. hinzukommen, scheint auf

die Anwesenheit einer Verunreinigung hinzudeuten, die möglicherweise aus $C_6H_5CH_3(1)SO_3H(2)CH_3(3)$ besteht und viel leichter zerlegt wird, wogegen die reine Säure $C_6H_5CH_3(1)CH_3(3)SO_3H(4)$, welche zurückbleibt, als durch 10-procentige Salzsäure unzerlegbar zu betrachten wäre.

II. 10 g Metaxylolsulfosäure + 75 g Salzsäure (13.1 pCt. HCl).

0.43 g Xylol wurden von vornherein hinzugegeben, um die Mischung mit Xylol zu sättigen, tüchtig umgeschüttelt, die Höhe der Xylolschicht abgelesen und von allen gemachten Ablesungen abgezogen.

16 Stdn. 1.9 pCt. Xylol; 32 Stdn. 2.4 pCt.; 48 Stdn. 4.2 pCt.; 64 Stdn. 5.4 pCt.; 88 Stdn. 7.9 pCt.; 104 Stdn. 9.0 pCt.; 120 Stdn. 10.2 pCt.; 136 Stdn. 10.2 pCt.; 152 Stdn. 12 pCt.; 172 Stdn. 13.8 pCt.; 188 Stdn. 15.7 pCt.; 204 Stdn. 17.4 pCt.; 220 Stdn. 18.7 pCt. Die Versuchsreihe wurde durch Verunglücken der Röhre unterbrochen.

III. 10 g Metaxylolsulfosäure + 70 g Salzsäure (10 pCt. HCl).

In diesem, wie in allen nachfolgenden Versuchen wurde keine Correction wegen der Löslichkeit des Xylols angebracht.

4 Stdn. 1 pCt. Xylol; 20 Stdn. 6.4 pCt.; 24 Stdn. 9 pCt.; 40 Stdn. 14.7 pCt.; 56 Stdn. 20 pCt.; 72 Stdn. 21.7 pCt.; 88 Stdn. 25.7 pCt.; 104 Stdn. 30.7 pCt.; 128 Stdn. 36.4 pCt.; 144 Stdn. 40.5 pCt.; 160 Stdn. 44.6 pCt.; 176 Stdn. 47.8 pCt.; 192 Stdn. 51.1 pCt.; 208 Stdn. 54.8 pCt.; 224 Stdn. 58.1 pCt.; 240 Stdn. 61.0 pCt.; 256 Stdn. 63.8 pCt.; 272 Stdn. 66.3 pCt.

IV. 10 g Metaxylolsulfosäure + 30 g Salzsäure (10.3 pCt. HCl) + 8.75 g H_2SO_4 .

4 Stdn. 1 pCt. Xylol; 8 Stdn. 2.5 pCt.; 12 Stdn. 4 pCt.; 16 Stdn. 7 pCt.; 32 Stdn. 12.6 pCt.; 48 Stdn. 17.6 pCt.; 64 Stdn. 23.1 pCt.; 80 Stdn. 27.7 pCt.; 96 Stdn. 31.8 pCt.; 112 Stdn. 36.2 pCt.; 133 Stdn. 40.8 pCt.; 155 Stdn. 46.3 pCt.; 175 Stdn. 51.9 pCt.; 191 Stdn. 55.4 pCt.; 231 Stdn. 63.9 pCt.; 279 Stdn. 70.4 pCt.; 327 Stdn. 77 pCt.

V. 10 g Metaxylolsulfosäure + 93 g Salzsäure (19 pCt. HCl) + 37.5 g $ZnCl_2$.

4 Stdn. 3 pCt. Xylol; 8 Stdn. 13.4 pCt.; 12 Stdn. 16 pCt.; 16 Stdn. 22 pCt.; 20 Stdn. 26 pCt.; 24 Stdn. 30.9 pCt.; 28 Stdn. 31.1 pCt.; 32 Stdn. 34.8 pCt.; 36 Stdn. 38.8 pCt.; 40 Stdn. 42.3 pCt.

VI. 20 g Metaxylolsulfosäure + 90 g Salzsäure (25 pCt. HCl).

4 Stdn. 3.6 pCt. Xylol; 8 Stdn. 10 pCt.; 12 Stdn. 16 pCt.; 16 Stdn. 20.3 pCt.; 20 Stdn. 27.1 pCt.; 24 Stdn. 32 pCt.; 28 Stdn. 35.6 pCt.; 32 Stdn. 39.2 pCt.; 36 Stdn. 44.9 pCt.; 40 Stdn. 46.3 pCt.; 44 Stdn. 48.1 pCt.; 48 Stdn. 52 pCt.; 52 Stdn. 53.2 pCt.; 56 Stdn. 58 pCt.; 60 Stdn. 60.9 pCt.; 64 Stdn. 64.8 pCt.; 68 Stdn. 67.7 pCt.; 72 Stdn. 69.8 pCt.; 88 Stdn. 77.7 pCt.; 104 Stdn. 84.1 pCt.; 120 Stdn. 86.9 pCt.; 136 Stdn. 90.1 pCt.; 152 Stdn. 91.5 pCt.

VII. 10 g Metaxylolsulfosäure + 515 g Salzsäure (25 pCt. HCl).

4 Stdn. 2 pCt. Xylol; 16 Stdn. 22 pCt.; 20 Stdn. 29 pCt. Zu diesem Versuch wurde eine Glasbirne mit engem Hals aus sehr dickem Glas verwendet. Die Kalibrierung des etwas konisch zulaufenden Halses war weniger genau und die Ablesungen waren unsicherer als im Falle der Röhren.

VIII. 20 g Metaxylolsulfosäure + 70 g Salzsäure (31.4 pCt. HCl).
4 Stdn. 14.2 pCt. Xylol; 8 Stdn. 29.7 pCt.; 12 Stdn. 47.6 pCt.; 16 Stdn.
57.9 pCt.; 20 Stdn. 68.3 pCt.; 24 Stdn. 76.9 pCt.; 28 Stdn. 83.1 pCt.; 44 Stdn.
92 pCt.; 60 Stdn. 96.1 pCt.; 76 Stdn. 95.6 pCt.; 92 Stdn. 95.9 pCt.

IX. 10 g Metaxylolsulfosäure + 550 g Salzsäure (31.4 pCt. HCl).
1 Std. 6.3 pCt. Xylol; 2 Stdn. 9.4 pCt.; 6 Stdn. 20.9 pCt.; 10 Stdn.
35.2 pCt.; 14 Stdn. 44.8 pCt.; 18 Stdn. 60 pCt.

X. 20 g Metaxylolsulfosäure + 70 g Salzsäure (38.4 pCt. HCl).
4 Stdn. 34.9 pCt. Xylol; 8 Stdn. 67.7 pCt.; 12 Stdn. 83.7 pCt.; 16 Stdn.
88.7 pCt.; 48 Stdn. 91.8 pCt.; 64 Stdn. 93 pCt.; 80 Stdn. 94.5 pCt.

XI. 10 g Metaxylolsulfosäure + 38 g Salzsäure (38.4 pCt. HCl).
15 Min. — kein Xylol; 30 Min. 3 pCt.; 45 Min. 5.7 pCt.; 1 Std. 8.4 pCt.;
1½ Stdn. 14 pCt.; 2 Stdn. 18.6 pCt.; 2½ Stdn. 23.5 pCt.; 3 Stdn. 28.5 pCt.;
4 Stdn. 37.2 pCt.; 4½ Stdn. 41 pCt.; 5½ Stdn. 48.9 pCt.; 6½ Stdn. 56.5 pCt.;
7½ Stdn. 60.8 pCt.; 8½ Stdn. 66.6 pCt.; 9½ Stdn. 70.6 pCt.; 10½ Stdn.
72.1 pCt.; 11½ Stdn. 74.7 pCt.; 13½ Stdn. 79.7 pCt.; 15½ Stdn. 81 pCt.;
17½ Stdn. 82 pCt.

XII. 10 g Metaxylolsulfosäure + 39 g Salzsäure (43 pCt. HCl).
2 Stdn. 38.2 pCt. Xylol; 4 Stdn. 68.6 pCt.; 5 Stdn. 77.2 pCt.; 6 Stdn.
86.0 pCt.; 7 Stdn. 89.5 pCt.; 8 Stdn. 90.4 pCt.; 9 Stdn. 90.7 pCt.; 10 Stdn.
91 pCt.; 14 Stdn. 92.8 pCt.; 18 Stdn. 94.2 pCt.; 22 Stdn. 97.3 pCt.; 38 Stdn.
97.7 pCt.

XIII. 10 g Metaxylolsulfosäure + 38 g Salzsäure (38.4 pCt. HCl)
+ 17 g ZnCl₂.

1 Std. 28.1 pCt. Xylol; 2 Stdn. 55 pCt.; 3 Stdn. 75.9 pCt.; 4 Stdn.
86.1 pCt.; 5 Stdn. 90.3 pCt.; 6 Stdn. 92.2 pCt.; 10 Stdn. 96.4 pCt.; 14 Stdn.
97.5 pCt.; 18 Stdn. 99.8 pCt.; 34 Stdn. 99.4 pCt.

XIV. Temperatur 80.2°. 10 g Metaxylolsulfosäure + 36 g
Salzsäure (38.4 pCt. HCl) + 18 g ZnCl₂.

4 Stdn. 6 pCt. Xylol; 8 Stdn. 15.6 pCt.; 12 Stdn. 27.9 pCt.; 16 Stdn.
38.2 pCt.; 20 Stdn. 49.6 pCt.; 24 Stdn. 57.5 pCt.; 28 Stdn. 65.3 pCt.; 32 Stdn.
72.2 pCt.

B. Versuche mit Metaxylolsulfosäure und Schwefelsäure bei 100°.

XV. 10 g Metaxylolsulfosäure + 35 g verdünnte Schwefelsäure
(25 pCt. H₂SO₄) wurden während 20 Stdn. auf 100° erhitzt. Es war
keine Xylolabscheidung zu beobachten.

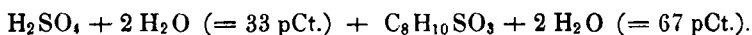
XVI. 10 g Metaxylolsulfosäure + 112 g verdünnte Schwefelsäure
(50 pCt. H₂SO₄).

4 Stdn. 4.24 pCt. Xylol; 8 Stdn. 13.9 pCt.; 12 Stdn. 21.2 pCt.; 16 Stdn.
27.8 pCt.; 20 Stdn. 34.5 pCt.; 24 Stdn. 40.6 pCt.; 28 Stdn. 44.2 pCt.; 32 Stdn.
47.8 pCt.; 36 Stdn. 52.7 pCt.; 40 Stdn. 56.3 pCt.; 44 Stdn. 59.3 pCt.; 48 Stdn.
64.2 pCt.; 52 Stdn. 66.6 pCt.; 56 Stdn. 69.6 pCt.; 60 Stdn. 71.4 pCt.; 64 Stdn.
74.4 pCt.; 68 Stdn. 76.3 pCt.; 72 Stdn. 78.1 pCt.; 76 Stdn. 79.3 pCt.; 80 Stdn.

81.7 pCt.; 96 Stdn. 85.4 pCt.; 112 Stdn. 86 pCt.; 128 Stdn. 87.2 pCt.; 144 Stdn. 88.4 pCt.; 160 Stdn. 88.4 pCt.; 176 Stdn. 88.4 pCt.

XVII. 10 g Metaxylolsulfosäure + verdünnte Schwefelsäure (75 pCt. H_2SO_4).

Schon kurze Zeit nach Beginn des Erhitzens trat die bekannte Erscheinung zwischen der Schwefelsäure und der Sulfosäure auf: eine specifisch leichtere Schicht einer zähen Flüssigkeit sammelte sich an der Oberfläche und über dieser eine kleinere Schicht von Xylol. Die zähe Flüssigkeit enthielt 5.5 pCt. Xylol aufgelöst, und der Rest hatte die angenäherte Zusammensetzung



Es ist immerhin wahrscheinlicher, dass der grösste Theil des Wassers an Schwefelsäure gebunden und die Metaxylolsulfosäure hauptsächlich in wasserfreiem Zustande vorhanden ist, was auch aus ihrer Fähigkeit, Xylol aufzulösen, folgt. Diese Ansicht wird auch dadurch bestätigt, dass die krystallisirte, wasserhaltige Sulfosäure sich bei gelindem Erwärmen in 75-procentiger Schwefelsäure auflöst, und darauf bei weiterem Erhitzen sich eine zähe Flüssigkeit ausscheidet.

Diese Versuche legen den Gedanken nahe, dass alle wasserentziehenden Mittel im Stande sind, die krystallisirten wasserhaltigen Säuren in den wasserfreien Zustand überzuführen, dass die wasserfreien Säuren als solche in Lösung vorhanden sein können und, möglicher Weise, zur Hydrolyse mehr Neigung haben als die wasserhaltigen Säuren. Diese Hypothese wird jetzt einer Prüfung unterzogen.

C. Metaxylolsulfosäure, erhitzt mit Salpetersäure auf 100° .

XVIII. 10 g Metaxylolsulfosäure + gewöhnliche Salpetersäure, verdünnt mit dem gleichen Gewicht Wasser, wurden 3 Stdn. lang in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt. Es schied sich kein Xylol aus, und nur eine geringe Menge unlöslicher Nitroproducte wurde gebildet. Der Druck der durch die Oxydationswirkung entstandenen Gase war nicht sehr bedeutend. — Salpetersäure hat also eine unvergleichlich geringere Wirkung als Salzsäure oder Schwefelsäure in derselben molekularen Concentration.

Die Beziehung zwischen der Concentration der Säurelösungen und der Geschwindigkeit der Hydrolyse.

Der beobachtete zeitliche Verlauf der Reaction wurde in allen Fällen durch Curven dargestellt, und die nachfolgende Tabelle giebt die diesen Curven entnommenen Zeiten an, welche erforderlich sind, um 5, 10, 15 u. s. w. pCt. der Sulfosäuren zu zersetzen.

Concentration der Salzsäure pCt.	Gewicht der Flüssigkeit g	Zusatz g	5 pCt.	10 pCt.	15 pCt.	20 pCt.	25 pCt.	30 pCt.	35 pCt.	40 pCt.	45 pCt.	50 pCt.	55 pCt.	60 pCt.	65 pCt.	70 pCt.	75 pCt.	80 pCt.	85 pCt.	90 pCt.	Geschwindig- keitsconstante (Zeiteinheit = 100 Stunden)
---	---------------------------------	-------------	-----------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	--

Procentische Zersetzung der Metaxyloisulfosäure durch Salzsäure bei 100°.

II, 13.0	75	—	55.0	118.0	182.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.089
III, 19.0	70	—	17.0	29.0	44.00	61.0	80.0	100.0	120.00	140.5	162.0	170.0	210.0	234.0	264.0	—	—	—	—	—	0.39
IV, 10.0	30	$\left\{ \begin{array}{l} 8.75 \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$	13.0	25.0	40.00	55.0	70.5	92.0	113.00	132.0	151.5	170.0	189.0	207.0	233.0	—	—	—	—	—	0.40
V, 19.0	93	$\left\{ \begin{array}{l} 37.5 \\ \text{ZnCl}_2 \end{array} \right.$	4.5	6.5	10.00	14.0	18.5	24.0	30.00	37.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.43
VI, 25.0	45	—	5.0	8.0	11.00	14.5	18.5	23.0	28.00	33.5	39.0	45.5	52.0	58.5	65.5	73.5	84.0	92.0	—	—	1.59
VIII, 31.4	35	—	—	—	4.20	5.2	6.4	7.6	9.00	10.3	11.6	13.0	14.6	16.4	18.5	20.8	23.3	25.8	29.1	35.0	5.75
IX, 31.4	550	—	0.8	2.2	3.60	5.0	6.6	8.3	10.00	11.9	13.9	15.4	16.8	18.0	—	—	—	—	—	—	5.10
X, 38.4	35	—	—	—	—	—	—	—	4.00	4.5	5.0	5.5	6.1	6.8	7.5	8.5	9.5	10.8	—	—	12.9
XI, 38.4	38	—	0.5	1.2	1.60	2.1	2.6	3.1	3.80	4.3	5.0	5.6	6.4	7.1	8.1	9.4	11.2	14.3	—	—	31.0
XII, 43.0	39	—	—	—	—	—	—	1.8	1.95	2.1	2.3	2.6	2.8	3.2	3.7	4.0	4.7	5.2	—	—	47.8
XIII, 38.4	38	$\left\{ \begin{array}{l} 19.0 \\ \text{ZnCl}_2 \end{array} \right.$	—	—	—	0.8	0.9	1.0	1.20	1.4	1.5	1.7	2.0	2.2	2.4	2.6	2.9	3.4	—	—	3.2

Procentische Zersetzung der Metaxyloisulfosäure durch Erhitzen mit Salzsäure von 38.4 pCt. und 50 pCt. Zinkchlorid auf 80.2°.

XIV, 38.4	36	$\left\{ \begin{array}{l} 18.0 \\ \text{ZnCl}_2 \end{array} \right.$	4.0	6.0	7.6	9.4	11.0	12.8	14.6	16.4	18.3	20.5	22.6	25.0	27.4	30.6	33.6	—	—	—	—
-----------	----	--	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	---	---	---	---

Procentische Zersetzung der Metaxyloisulfosäure durch 50-procentige Schwefelsäure bei 100°.

XVI, —	35	—	4.0	6.0	8.25	11.0	14.0	17.0	20.50	24.0	29.0	33.5	38.5	44.0	50.0	57.5	65.5	76.5	94.0	—	—
--------	----	---	-----	-----	------	------	------	------	-------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	---	---

Die erste Verticalcolonne der Tabelle giebt die Gewichtsprocente der angewandten Salzsäure an reinem Chlorwasserstoff an; die zweite Colonne das Gewicht der verwendeten Säurelösung, zu dem in jedem Falle 10 g der krystallisirten Sulfosäure hinzugegeben wurden; die dritte giebt für den Versuch IV das hinzugefügte Gewicht an H_2SO_4 und für die Versuche V, XIII und XVI die hinzugefügten Mengen von wasserfreiem Zinkchlorid. Die darauf folgenden 18 Columnen geben die Zeit an in Stunden und Bruchtheilen einer Stunde, welche zur Zersetzung von 5, 10, 15 pCt. der Sulfosäure erforderlich ist.

Die letzte Colonne führt die Geschwindigkeitsconstanten auf, die den Mittelwerth der aus den Versuchsdaten (nicht aus den Zahlen der Tabelle) abgeleiteten Constanten darstellen; dabei wurden die weniger genauen Messungen, welche sich auf Zersetzungen unterhalb 10 pCt. und oberhalb 80 pCt. der Sulfosäure beziehen, nicht in Rücksicht gezogen.

Zwischen den Geschwindigkeitsconstanten und der Concentration der (katalytisch?) wirkenden Salzsäure besteht nun die folgende merkwürdige Beziehung: Wenn der Procentgehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff sich zwischen den Grenzen von 13 pCt. und 31 pCt. bewegt, entspricht einem jeden Zusatz von 6 pCt. HCl eine Vervielfachung der Geschwindigkeitsconstante. Bei weiter steigender Concentration scheint das Anwachsen der Geschwindigkeitsconstante nicht mit dem nach dieser Regel berechneten Schritt zu halten. Dies mag aber an der Ungenauigkeit der Messungen liegen. Später zu veröffentlichende Versuche bestätigen dieses Gesetz im Falle anderer Sulfosäuren und erweitern es auf Salzsäurelösungen, die weniger als 13 pCt. HCl enthalten. Mathematisch lässt sich die gefundene Beziehung folgendermaassen formuliren: Der Logarithmus der Geschwindigkeitsconstante ist eine lineare Function des Procentgehaltes an Chlorwasserstoff.

Da die Sulfosäuren selbst eine fast ebenso grosse chemische Affinität besitzen wie Salzsäure, so üben sie wahrscheinlich selbst eine katalytische Wirkung aus, deren Zusammenhang mit der Concentration wohl ähnlich dem im Falle der Salzsäure constatirten ist. In dieser Richtung wurden bis jetzt nur zwei Versuche angestellt, die aber den soeben ausgesprochenen Gedanken bestätigen.

I. 5 g Metaxylolsulfosäure wurden in 2.5 g Wasser gelöst und auf 100° während 40 Stdn. erhitzt. Die frei gewordene Schwefelsäure betrug 1.9 pCt. Es war keine Xylolabscheidung in der Röhre zu bemerken; dagegen schied sich das Xylol beim Verdünnen mit Wasser aus.

II. 5 g Metaxylolsulfosäure wurden in 100 g Wasser gelöst und auf 100° während 40 Stdn. erhitzt. Die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure betrug nur 0.1 pCt. In diesen Versuchen verursacht also steigende Concentration ein rasches Anwachsen der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Im Falle der Metaxylolsulfosäure ist eine Aenderung der Lage der SO_3H -Gruppe denkbar, wenn eine solche durch katalytische Wirkung zu Stande gebracht werden kann; dies würde die Reaction compliciren, da die Neigung zur Hydrolyse grösser ist, wenn die SO_3H -Gruppe zwischen zwei Substituenten placirt ist.

Die Versuche werden auf andere Temperaturen ausgedehnt werden, und an Stelle der Messung des Volumens des gebildeten Kohlenwasserstoffs wird die mehr Zeit in Anspruch nehmende, aber darum auch genauere Methode der gravimetrischen Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure treten.

Um die Unterschiede und Aehnlichkeiten in der katalytischen Wirkungsweise von starken Säuren in concentrirten und in verdünnten Lösungen festzustellen, wird man zweckmässig Ostwald's Definitionen der Katalyse zu Grunde zu legen.

Erstens. Reactionen, welche durch katalytische Wirkung beschleunigt (oder verlangsamt) werden, verlaufen auch freiwillig, ohne Gegenwart des Katalysators. Es ist natürlich ausgeschlossen, mit Substanzen zu experimentiren, bei denen zu einer Umwandlung im Betrage eines Procentes mehrere Jahre erforderlich sind, und Schlüsse können daher im allgemeinen nur aus der Form der Reactionscurven bei messbaren Geschwindigkeiten gezogen werden. Die Regelmässigkeit, mit der die Zersetzung der Sulfosäuren ohne Erzeugung irgend welcher Nebenproducte verläuft, wird es wahrscheinlich erlauben, auch in den Fällen Beobachtungen anzustellen, wo der Process mit äusserst geringer, an die Grenze der messbaren reichenden Geschwindigkeit vor sich geht.

Zweitens. Entgegengesetzte Reactionen, die zu einem Gleichgewichte führen, müssen von der katalytisch wirkenden Substanz in gleichem Maasse beeinflusst werden. Die Hydrolyse der Sulfosäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und Wasser würde unter diese Regel gehören, wenn die Reaction umkehrbar wäre; während aber die Zersetzung von der Schwefelsäure nur katalytisch beeinflusst wird, nimmt die Schwefelsäure bei der Synthese der Sulfosäure selbst Theil. Einige Versuche wurden angestellt, um die Grenzen jeder der Reactionen festzustellen. Während 50-procentige Schwefelsäure, wie die Tabelle zeigt, zu einer fast vollständigen Zersetzung, 88 pCt., führt, wirkt Schwefelsäure von derselben Concentration auf Xylol bei 100° so gut wie gar nicht ein. Die Hydrolyse der Sulfosäuren durch Salzsäure führt zur vollständigen Zersetzung, während der Nachweis irgend einer umgekehrten Reaction nicht gelingt.

Drittens. Die katalytische Wirkung ist in erster Annäherung der Concentration des Katalysators proportional. Der Hauptzweck dieser Abhandlung ist, den Nachweis zu erbringen,

dass diese Regel im Falle concentrirter Säuren keine Anwendung findet, und dass hier die Thatsachen der Annahme, dass die Hydrolyse durch die Wasserstoffionen verursacht wird, direct entgegengesetzt sind. In den dargelegten Versuchen wächst die Wirkung der Säure mit ihrer Concentration ähnlich wie die Spannung eines an Wasser theilweise gebundenen Gases; und der hohe Wirkungsgrad der stark concentrirten Salzsäurelösung für sich allein und besonders auf Zusatz von Chlorzink erinnert an die Activität der auf Platin oder Palladium condensirten Gase.

Ostwald discutirt die Wirkung dieser letztgenannten Metalle unter derselben Rubrik wie die den Wasserstoff-, Eisen-, Mangan-, etc. und Hydroxyl-Ionen zugeschriebene katalytische Wirkung, und stellt ihnen die Fermente und Enzyme an die Seite in der Meinung, dass die Gesetze, welche die Wirkung dieser Substanzen regeln, nicht wesentlich von denen, welche für die anorganischen Katalysatoren gelten, differiren können.

Fasst man diese Definitionen zusammen, so sieht man, dass nur Weniges in ihnen auf den Fall der Hydrolyse durch concentrirte Säuren Anwendung findet.

Die Frage der Ionendissociation bietet hier eine neue Seite. Gewöhnlich sind die der Katalyse unterworfenen Substanzen, wie Zucker oder Ester, keiner merklichen Dissociation in wässriger Lösung fähig. Die Sulfosäuren sind dagegen in verdünnten Lösungen zu fast demselben Grade dissociirt wie die stärksten Säuren.

Ueber die Dissociation von starken Säuren in concentrirter Lösung ist wenig bekannt, und, unter der Annahme, dass zur Hydrolyse nur die undissociirten Moleküle befähigt sind, könnte man das Ansteigen der Geschwindigkeit bei den concentrirten Säuren und auf Zusatz von Chlorzink auf den Rückgang in der Dissociation des der Katalyse unterworfenen Körpers zurückführen, während die Dissociation des Katalysators bis zu einem gewissen Grade fortbesteht.

Versuche bei verschiedenen Temperaturen und mit empfindlicheren Substanzen, z. B. mit Mesitylensulfosäure, welche schon bei niedrigeren Temperaturen und durch verdünnte Säuren zerlegt wird, werden uns vielleicht zur Aufklärung dieser Frage verhelfen.

Der Nutzen eines genauen Studiums des Verhaltens der verschiedenen Sulfosäuren liegt auf der Hand, denn dadurch darf man hoffen, auf Methoden zur Trennung der Kohlenwasserstoffe und der Sulfosäuren zu kommen. Verschiedene Verfasser haben solche Methoden zur Trennung von Meta- und Para-Xylol beschrieben, und ich habe im Verlaufe dieser Versuche gefunden, dass Mesitylensulfosäure durch 38-procentige Salzsäure schon innerhalb 15 Minuten bei 80° fast vollständig zerlegt wird, während Pseudocumolsulfosäure unter denselben Umständen während 5 Stdn. keine Spur von Pseudocumol

liefert. Armstrong hat diesen Unterschied zur Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen ihrer Sulfosäuren mit Salzsäure auf 100° benutzt; die ihm in Beilstein II, 29 zugeschriebene Behauptung, dass Pseudocumolsulfosäure durch concentrirte Salzsäure bei 100° innerhalb einer Stunde keine Zersetzung erleidet, ist allerdings unrichtig. Es ist schwierig, die Reaktionsgeschwindigkeit für die erste Stunde genau zu bestimmen, da Pseudocumolsulfosäure sich nur langsam bei 100° in starker Salzsäure auflöst; für die nachfolgenden Stunden sind folgende Zahlen erhalten worden:

10 g Pseudocumolsulfosäure wurden mit 35 g Salzsäure (38.4 pCt. HCl) auf 100° erhitzt.

Nach 1½ Stdn. 24.7 pCt. Pseudocumol; 2½ Stdn. 42.3 pCt.; 3½ Stdn. 61.8 pCt.; 4½ Stdn. 76.6 pCt.; 5½ Stdn. 90.5 pCt.; 6½ Stdn. 95.9 pCt.; 7½ Stdn. 101.6 pCt.; 8½ Stdn. 103.8 pCt.; 9½ Stdn. 100.3 pCt.; 10½ Stdn. 100.3 pCt.

Das unmögliche Resultat 103.8 pCt. etc. kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass eine kleine Menge der wasserfreien Sulfosäure sich in der Kohlenwasserstoffschicht auflöst und darauf nur langsam zerlegt wird. Sämmtliche Zahlen sind daher etwas zu hoch, und ein ähnlicher Fehler, wenn auch ein sehr geringer, haftet den Versuchen mit Xylol an. Die Thatsache, dass Pseudocumolsulfosäure beim Aufbewahren einen Theil ihres Krystallwassers verliert, mag vielleicht auch zur Erklärung der erhaltenen, zu hohen Resultaten herangezogen werden. Armstrong's Beobachtungen waren zweifelsohne genau; nur werden sie falsch im Beilstein citirt. Seine Beobachtung bestand darin (diese Berichte 11, 1697), dass eine ölige Schicht sich auf Zusatz von Wasser zum Product der Reaction zwischen Schwefelsäure und Pseudocumol bildet, und dass dieses Oel durch Erhitzen mit einem gleichen Volumen gewöhnlicher Salzsäure, während einer Stunde auf 100°, nicht zerlegt wird. Die Stärke der Säuren ist nicht angegeben; die beschriebene ölige Schicht bestand aus einer Auflösung von wasserfreier Pseudocumolsulfosäure in wässriger Schwefelsäure, und das vorhanden gewesene Wasser genügte wahrscheinlich, um die Säuren so weit zu verdünnen, dass während einer Stunde bei 100° keine merkliche Zersetzung stattfand.

Der Name Katalyse wurde nur nach vielem Zögern gewählt und soll nur aussagen, dass der Verlauf der Reaction nicht durch die gewöhnlichen chemischen Kräfte der reagirenden Substanzen bestimmt zu sein scheint, oder besser, dass diese Kräfte durch ein von aussen wirkendes Agens auf eine besondere Art in Thätigkeit versetzt sind.

Massachusetts Institute of Technology, Boston. 26. Febr. 1901.