

Sulfinsäuren.

Methan-, Äthan- und Benzol-sulfinsäure wurden aus ihren Sulfochloriden mit Zinkstaub dargestellt. Ihre Salze entfärben Jodlösung in der Kälte nur langsam; erst beim Erwärmen auf 95° erfolgt der Verbrauch an Jod entsprechend der Oxydation zu den Sulfonsäuren. Auch die freie Benzol-sulfinsäure verhält sich nicht anders. Indigotin-Lösungen werden nicht entfärbt, auch nicht mit verschiedenen Zusätzen.

Anlagerung von Acetaldehyd an Benzol-sulfinsäure:

α -Oxyäthan-benzol-sulfon, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

14.2 g Benzol-sulfinsäure, gelöst in 200 ccm Äther, und 30 g Acetaldehyd werden (unter Stickstoff) $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und nach dem Abkühlen so lange mit Ligroin versetzt, bis Trübung eintritt. Nach 1-tägigem Stehen erhält man das Sulfon in sehr langen, feinen Nadeln vom Schmp. 52°. Mit Wasser tritt schon teilweiser Zerfall ein, auch mit Anilin spaltet sich der Acetaldehyd ab. Eine alkoholische Jodlösung wird nicht entfärbt.

I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

265. N. Schlesinger: Gleichgewichts-Verschiebungen durch Stoffe, die gleichzeitig (katalytisch) reaktionsbeschleunigend wirken (II. Mitteilung¹⁾; experimenteller Teil von R. Malkina-Okun mitbearbeitet).

[Aus d. Laborat. für Anorgan. u. physikal. Chemie d. Universität Saratow (Rußland).]
(Eingegangen am 25. April 1927.)

Vor kurzem habe ich eine Reihe von Gleichgewichtskonstanten für die Ester-Bildung in Gegenwart von gleichbleibenden Salzsäure-Mengen, aber wechselnden Mengen katalytisch wirkender Neutralsalze bestimmt. Hierbei stellte sich heraus, daß tatsächlich die vier untersuchten Neutralsalze nicht nur die Veresterung (und Verseifung) beschleunigen, sondern auch, und zwar sehr bedeutend, das Gleichgewicht zugunsten der Ester-Bildung verschieben. Wenngleich somit die Möglichkeit einer Gleichgewichts-Verschiebung durch katalytisch wirkende Stoffe bewiesen war, so blieb doch der Einwand offen, daß im gegebenen Fall als eigentlicher Katalysator nicht die zugesetzten Neutralsalze, sondern nur die gleichzeitig anwesenden Mengen Salzsäure zu betrachten seien, während erstere nur deren Wirksamkeit (Aktivität) verstärkten.

Es ergab sich mithin die Aufgabe, einen Fall ausfindig zu machen, in welchem die Gleichgewichts-Verschiebung ausschließlich durch einen als solchen allgemein anerkannten Katalysator hervorgebracht wird. Als passendes Beispiel erschien die Katalyse der Ester-Verseifung durch Salzsäure und andere Mineralsäuren, weil gerade diese Reaktion für gewöhnlich als Schulbeispiel einer homogenen Katalyse angeführt wird. Die Tabellen auf S. 1480/81 enthalten die Ergebnisse einer auf meine Veranlassung von Frau R. Malkin-Okun ausgeführten Untersuchung.

¹⁾ I. Mitteilung: B. 59, 1965 [1926].

Man findet in diesen Tabellen folgende Kolonnen: I: Laufende Nummer, II: Mineralsäure-Konzentration, ausgedrückt in Millimolen²⁾, auf 1 Mol. Wasser bezogen, wie sie im Gleichgewicht (nicht im Reaktionsgemisch!) vorhanden ist, und zwar IIa: für den Veresterungs-, IIb: für den Verseifungs-Versuch, IIc: Mittel aus beiden, IId: Differenz zwischen dem Mittelwert und den Einzelwerten der Konzentrationen in Prozenten des

Mittelwertes, IIIa: Gleichgewichtskonstante³⁾ $K = \frac{(\text{Essigsäure}) \times (\text{Alkohol})}{(\text{Ester}) \times (\text{Wasser})}$, mit 10^4

multipliziert, aus dem Veresterungs-Versuch berechnet, IIIb: dieselbe Größe aus dem Verseifungs-Versuch berechnet, IIIc: Mittel aus beiden, IIId: Differenz zwischen dem Mittelwert und den Einzelwerten der Konstante, in Prozenten des Mittelwertes ausgedrückt, also ein Maß für die Genauigkeit der Konstanten-Bestimmung, IV: aus der in der Überschrift jeder Versuchsreihe angeführten linearen Interpolationsformel berechneter Wert der Konstante, mit 10^4 multipliziert, V: Unterschied zwischen diesem Wert und dem experimentell gefundenen Mittelwert, in Prozenten des berechneten Wertes ausgedrückt.

Die angewandten Alkohol-, Essigsäure- (bzw. Essigester-) und Wasser-Mengen waren bei allen Versuchen annähernd dieselben.

Tabelle I.

Versuche mit Salzsäure (Temperatur 100°).

$10^4 K = 3236 - 16.830 c$ (c = Konzentration der Salzsäure, wie in der Tabelle ausgedrückt).

I ⁴⁾	IIa	IIb	IIc	IId	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	IV	V
25	5.45				3191					
26		5.54	5.49	0.82		3097	3144	1.45	3144	0
27	10.03				3077					
28		10.45	10.24	2.05		2957	3017	1.98	3064	-1.53
29	23.58				2904					
30		25.25	24.42	3.41		2810	2857	1.64	2825	+1.13
31	50.82				2278					
32		53.61	52.22	2.67		2252	2265	0.57	2357	-3.90

Tabelle II.

Versuche mit Bromwasserstoffsäure (Temperatur 100°).

$10^4 K = 3212 - 27.174 c$.

I	IIa	IIb	IIc	IId	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	IV	V
33	2.50				3198					
34		2.55	2.52	0.95		3098	3148	1.58	3143	+0.15
35	19.97				2676					
36		20.26	20.11	0.72		2612	2644	1.21	2665	-0.78
37	31.33				2372					
38		31.93	31.63	0.72		2428	2400	1.16	2351	+2.08

²⁾ für Schwefelsäure in Milliäquivalenten.

³⁾ In der ersten Mitteilung sind in der Tabelle ebenfalls die mit 10^4 multiplizierten Gleichgewichtskonstanten angeführt, wie l. c. S. 1966 angegeben ist.

⁴⁾ Die ersten 24 Versuche findet man in der früheren Mitteilung.

Tabelle III.
Versuche mit Schwefelsäure (Temperatur 100°).
10⁴ K = 3215—10.521 c.

I	IIa	IIb	IIc	II d	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	IV	V
39	5.65				3173					
40		5.88	5.76	2.08		3077	3125	1.66	3154	—0.91
41	15.71				3251					
42		16.13	15.92	1.24		2925	3088	5.28	3048	+1.31
43	25.06				2850					
44		25.94	25.50	1.73		2990	2920	2.4	2947	—0.91

Tabelle IV.
Versuche mit Bromwasserstoffsäure (Temperatur 13°).
10⁴ K = 2958—12.078 c.

I	IIa	IIb	IIc	II d	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	IV	V
45	2.50				2972					
46		2.41	2.46	1.63		2884	2928	1.50	2928	0
47	19.97				2770					
48		20.26	20.12	0.72		2729	2750	0.72	2715	+1.65
49	31.99				2518					
50		32.58	32.29	0.90		2507	2513	0.24	2568	—2.14

Tabelle V.
Versuche mit Salzsäure (Temperatur 13°).

I	IIa	IIb	IIc	II d	IIIa	IIIb	IIIc	IIId	IV	V
51	51.70				2272					
52		54.86	53.28	2.95		2257	2265	0.31	—	—

Aus den in den Tabellen mitgeteilten Versuchs-Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1. Die als Katalysator fungierenden Säuren drücken die Gleichgewichtskonstante herab. 2. Diese Wirkung ist der Konzentration der Mineralsäure proportional. 3. Am stärksten (bei 100°) ist die Wirkung der Bromwasserstoffsäure, am schwächsten die der Schwefelsäure. 4. Bei der Bromwasserstoffsäure (die allein auch bei 13° näher untersucht wurde) scheint die Wirkung mit der Temperatur abzunehmen. 5. Die drei Geraden, welche die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Mineralsäure-Konzentration angeben (für 100°), schneiden die Ordinatenachse sehr annähernd in einem Punkte (3221, größte Abweichung 0.46 %). Dies ist offenbar die Gleichgewichtskonstante der nicht katalysierten Reaktion (genauer: der Reaktion in Abwesenheit von Mineralsäuren). Der Umstand, daß man für diese Konstante aus allen drei Versuchsreihen mit großer Genauigkeit denselben Wert (3221) erhält, muß als willkommener Beweis der genügenden Genauigkeit unserer Versuche angesehen werden. 6. Die Zahlen der Tabellen machen es verständlich, warum man es in der organischen Praxis für vorteilhaft hält, bei der Esterifizierung große Mengen an katalysierender Säure zu verwenden (z. B. Methode von Emil Fischer).

Auf weitere Folgerungen aus dem mitgeteilten Beobachtungsmaterial soll in einer demnächst an anderem Orte erscheinenden Mitteilung in anderem Zusammenhange eingegangen werden.

Beschreibung der Versuche.

Die bei vorliegender Untersuchung angewandten Stoffe (Alkohol, Essigsäure, Ester) waren von derselben Reinheit wie diejenigen in der ersten Mitteilung. Auch die Arbeitsmethode blieb im wesentlichen dieselbe, nur mußte jetzt, besonders bei den Versuchen mit höherem Mineralsäure-Gehalt, die Bildung ihrer Ester berücksichtigt werden. Bei der Chlor- und Bromwasserstoffsäure konnte das einfach durch Bestimmung der verschwundenen Halogen-Ionen (Titration nach Mohr) geschehen. Auch bei der Schwefelsäure wäre eine Titration nach der neuen Methode von Karl Jellinek und H. Ens⁵⁾ möglich; wir zogen es jedoch vor, die verschwundene Schwefelsäure in besonders für diesen Zweck angestellten Blindversuchen (Schwefelsäure und Alkohol ohne Essigsäure) zu bestimmen. Da es aber praktisch recht schwer wäre, bei den Blindversuchen genau dieselbe Wasser-, Alkohol- und Schwefelsäure-Konzentration wie im Hauptversuch (im Endzustand) zu erzielen, so verfahren wir auf folgende, etwas umständliche Weise: Nachdem sich im Blindversuch das Gleichgewicht eingestellt hatte (konstanter Säuregehalt an zwei auf einander folgenden Tagen), wurde die Konstante für das Gleichgewicht Schwefelsäure—Äthyl-schwefelsäure bestimmt:

$$K_{H_2SO_4} = \frac{(H_2SO_4)(C_2H_5.OH)}{(C_2H_5.SO_4H)(H_2O)}.$$

Mit Hilfe dieser Konstante wurde dann, auf Grund der anfangs im Hauptversuch vorhandenen Schwefelsäure-Menge (a) und der im Gleichgewicht bei demselben Versuch bestimmten Konzentrationen an Wasser (b) und Alkohol (c), die Zahl (x) der gebildeten Millimole Äthyl-schwefelsäure nach der Formel: $K_{H_2SO_4} = \frac{(a-x) \cdot c}{x \cdot b}$ bestimmt. Übrigens erwies sich die so berechnete Zahl als nur unbedeutend verschieden von der im Blindversuch direkt bestimmten. Die so gefundene Äthyl-schwefelsäure wurde von der angewandten Schwefelsäure-Menge abgezogen und auf diese Weise die im Gleichgewicht wirklich vorhandene Mineralsäure gefunden. Die weitere Rechnung verlief genau so, wie in der ersten Mitteilung.

Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel: Versuch Nr. 43: Die ursprüngliche Mischung enthielt: 429.84 Millimole Alkohol, 52.06 Millimole Essigsäure, 3893.7 Millimole Wasser und 103.59 Milliäquivalente Schwefelsäure (28. XII. 27 um 9 Uhr abends). Am 29. XII. um 5 Uhr abends war das Gleichgewicht erreicht. Vernachlässigt man die Bildung von Äthyl-schwefelsäure, so erhält man aus der Analyse, ganz wie auf S. 1971 der ersten Mitteilung beschrieben, folgende Zusammensetzung: 32.53 Millimole Essigsäure, 410.31 Millimole Alkohol, 19.53 Millimole Ester und 3913.2 Millimole Wasser, woraus sich die unkorrigierte Konstante zu 1746 berechnet. Aus dem Blindversuch Nr. 58 ergibt sich

die Konstante $K_{H_2SO_4} = \frac{97.53 \times 425.15}{5.90 \times 3789.10} = 1.8597$. Hieraus berechnet sich aus Versuch

Nr. 43 zunächst $x = \frac{103.59 \times 410.31}{410.31 + 3913.2 \times 1.8597} = 5.53$ (statt 5.90 im Blindversuch).

⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **124**, 185 [1922].

Dann erhält man aus dem Versuch Nr. 43 die korrigierte Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{(32.53 + 5.53)(410.31)}{(19.53 - 5.53) \times 3913.2} = 2850, \text{ welch letztere Zahl auch oben in der Tabelle III}$$

angeführt ist. Entsprechend ist die Konzentration der Schwefelsäure zu $\frac{103.59 - 5.53}{3.9132}$ = 25.06 angegeben.

Um die Zuverlässigkeit unserer Korrekptions-Methode zu prüfen, bestimmten wir bei einem Versuch mit Salzsäure als Katalysator die gebildete Chloräthyl-Menge einerseits direkt durch Titration mit Silbernitrat nach Mohr (I), andererseits auf dem Wege der Berechnung mittels eines Blindversuches (s. Versuche Nr. 29 und 54) (II). Es ergab sich:

I. 3.336 Millimole Chloräthyl (3.50 % der angewandten Salzsäure), II. 3.423 Millimole Chloräthyl (3.59 % der angewandten Salzsäure).

Somit stimmen beide Zahlen aufs beste überein.

Es bleibt nun nur noch zu prüfen, ob unsere Konstanten etwa durch andere Nebenreaktionen entsteht sein könnten: hier kommt wohl nur die Äther-Bildung aus Alkohol in Betracht. Daß eine solche wirklich stattfindet, wurde schon in der ersten Abhandlung erwähnt. Da die direkte Bestimmung der gebildeten Äther-Menge in unserem Falle schwer durchzuführen war, suchten wir sie auf folgende Weise zu schätzen: Die Bildung von Äther hat eine Verminderung der Alkohol-Menge zur Folge, die ihrerseits eine Rückbildung von Essigsäure aus schon gebildetem Ester, dem Massenwirkungsgesetz gemäß, verursacht; dies aber gibt sich durch ein Steigen der Konstante nach erreichtem Gleichgewicht im Veresterungs-Versuch kund. Bezeichnet man nun mit A, S, W, E die im Gleichgewicht vorhandenen Mengen an Alkohol, Essigsäure, Wasser und Ester, mit y die in einem gewissen Zeitabschnitt gebildete Äther-Menge und mit z die während desselben Zeitabschnittes (nach erreichtem Gleichgewicht) zurückgebildete Essigsäure (alles in Millimolen ausgedrückt), so ergibt sich folgende einfache Beziehung: $K = \frac{A \cdot S}{W \cdot E} = \frac{(a - y + z)(S + z)}{(W + \frac{1}{2}y - z)(E - z)}$, woraus sich y leicht berechnen läßt.

Wählt man als Beispiel Versuch Nr. 43, bei welchem dank der hohen Schwefelsäure-Konzentration die Bildung von Äther am ausgeprägtesten war ($z = 0.82$), so findet man die in $16\frac{1}{2}$ Stdn. gebildete Äther-Menge aus obiger Formel ($K = 0.2920$) gleich: $y = \frac{(a + z)(s + z) - K(w - z)(E - z)}{K/2(E - z) + (S + z)}$

= 4.737 Millimolen. Da man nun annehmen darf, daß in unserem Falle die Äther-Bildung mit ungefähr konstanter Geschwindigkeit vor sich ging, weil man sich einerseits sehr weit vom Gleichgewicht (Alkohol-Äther) befand, andererseits die Alkohol-Konzentration sich wenig änderte, so kann man berechnen, daß während der Dauer des Erwärmens (20 Stdn.) bis zur Erreichung des Gleichgewichtes (Essigsäure-Essigester) sich ungefähr 5.74 Millimole Äther bilden konnten, die einem Verlust von nur 1.3 % Alkohol entsprechen. Die Vernachlässigung der Äther-Bildung bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten verursachte also selbst im ungünstigsten Falle nur einen Fehler von 1.3 %.