©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Thermodynamischer Zusammenhang zwischen Laugen- und Sodaverseifung der Ester

Von

Alois Musil

(Nach Versuchen mit Edi Mazzoli und Heinrich Manzano)

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. Mai 1929)

Einleitung.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit liegt ein umfangreiches experimentelles und theoretisches Material vor. Von grundsätzlichen Betrachtungen über die Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit ausgehend, hat seinerzeit A. Skrabal[1] eine rein thermodynamische Forderung, fürs erste nur gültig für die chemische Statik, erweitert und auf die chemische Kinetik übertragen.

Dadurch wird nun unter anderem auch ein thermodynamischer Zusammenhang der Laugenverseifung z. B. eines Esters mit irgendeiner Pufferverseifung (z. B. Karbonat-, Phosphat-, Sulfitverseifung) hergestellt.

In vorliegender Arbeit wird für den Fall der Lauge- und Sodaverseifung dieser thermodynamische Zusammenhang, unseres Wissens zum erstenmal, experimentell verifiziert. Im Anschluß daran wird die Möglichkeit aufgezeigt, für Puffer Hydrolysen- und Dissoziationswärmen und deren Temperaturabhängigkeit aus Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen.

I. Experimenteller Teil.

Da das Studium der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit präzise Messungen voraussetzt, kam es fürs erste darauf an, die für unseren Fall der Sodaverseifung usuelle Feststellung des Reaktionsfortschrittes durch Titration einzelner Proben des Reaktionsgemisches mit 0·1 n. HCl durch eine genauere Methode zu ersetzen. Die direkte Titration hat nämlich eine Anzahl in ihrer Natur begründeter Fehlerquellen[2], wie sie in dem Entweichen von CO_2 an der Einflußstelle der Maßflüssigkeit

[1] Vgl. A. Skrabal, Monatsh. Chem. *35*, 1914, S. 1157; *37*, 1916, S. 495, und Z. Elektrochem. *28*, 1922, S. 224.

[2] Vgl. A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. Chem. *40*, 1919, S. 365.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(fehlerhafter Mehrverbrauch), in der zur Hydratisierung des CO_2 nötigen merklichen Zeit (Mehrverbrauch) und schließlich darin zutage treten, daß die variable Karbonatkonzentration in dem nicht fixierten Reaktionsgemisch gemessen wird (Minderverbrauch). Wir arbeiteten daher auf momentane Fixierung hin und fanden in Bariumchlorid das geeignete Mittel [3]. Nach dieser Methode werden die einzelnen Proben in einem Guß in vorgelegte, überschüssige Bariumchloridlösung gebracht, zur Vertreibung von CO_2 aufgekocht, der $BaCO_3$-Niederschlag durch Dekantieren gewaschen, das Filter zum Hauptniederschlag zurückgebracht, in überschüssiger, abgemessener 0·1 n. HCl gelöst, zur Vertreibung von CO_2 mit bedecktem Uhrglas bis zur Dampfblasenbildung aufgekocht und nach dem Erkalten wird der Säureüberschuß mit 0·1 n. Barytlauge und mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Ein Blick auf die Stöchiometrie folgender Gleichungen

$$CH_3 . COOR + \underset{a-x}{Na_2CO_3} + H_2O = CH_3 . COONa + NaHCO_3 + ROH \tag{1}$$

$$\left.\begin{array}{l} Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\,NaCl \\ 2\,NaHCO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\,NaCl + CO_2 + H_2O \end{array}\right\} \tag{2}$$

lehrt, daß wir einen laufenden $BaCO_3$-Titer haben, da nach (2) einem Mol Na_2CO_3 ein Mol $BaCO_3$ und einem Mol $NaHCO_3$ ein halbes Mol $BaCO_3$ entspricht, und daß dieser laufende Titer T die Titration des jeweilig vorhandenen Karbonats und Bikarbonats zu Kohlensäure bei momentaner Fixierung widerspiegelt, d. h. nach (1) ist

$$T = 2\,(a - x) + x = 2\,a - x \text{ oder } a - x = T - a \tag{3}$$

Die für uns in Frage kommende Titration des Karbonats zu Bikarbonat resultiert also, wenn man nach (3) von dem $BaCO_3$-Titer T die Kopfmolarität des Karbonats, nämlich a, in Abzug bringt.

Eine weitere Verbesserung der Meßmethode bestand in der Berücksichtigung der Esterflüchtigkeit und der Kohlensäureabgabe. Diese Fehler machen sich während der längeren Zeit des Reaktionsverlaufes im Reaktionsgefäß geltend. Eine $NaHCO_3$-Lösung ist bekanntlich unbeständig, indem sie unter Na_2CO_3-Bildung so lange CO_2 abgibt, bis ihre Kohlensäurespannung entsprechend dem Partialdruck der Kohlensäure in der Atmosphäre abgeklungen ist. Das Reaktionsgefäß muß daher gut verschlossen sein. Bei der usuellen Probeentnahme durch Herauspipettieren, also mit Lüftung des Stopfens und daher jedesmaliger Störung des Spannungsgleichgewichtes, werden obige Fehlerquellen vernachlässigt. Berücksichtigt wurden sie von uns dadurch, daß das

[3] Vgl. hiezu A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. *45*, 1924, S. 95 und *47*, 1926, S. 39.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Reaktionsgefäß mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Heberrohr und Diffusionskapillare während des ganzen Reaktionsverlaufes gut verschlossen blieb und die Proben enthebert wurden. Auf die Details dieser Meßmethode soll gelegentlich einer späteren Arbeit näher eingegangen werden.

Nach dieser Methode wurden einige Ester, meist „Kahlbaum-Präparate", mit Soda bei 40°, 30°, 20°, 10° und 0·2° verseift. Die Temperatur 0·2° war bequemer als der genaue Eispunkt. Das Thermostatthermometer war ein in Zentigrade eingeteiltes Normalthermometer. Die Ester wurden nach den usuellen Methoden einer Reinheitsprüfung unterzogen und vor jeder Verseifung einer zweimaligen gebrochenen Destillation unterworfen. Wegen der geringen Esterlöslichkeit wurden die meisten Messungen bei der Kopfmolarität 0·01 ausgeführt. Das Reaktionsgemisch war dann 2000 cm^3, die Probe 200 cm^3. Äthylazetat wurde bei der Kopfmolarität 0·1 verseift, wobei das Reaktionsgemisch 500 cm^3, die Probe 50 cm^3 betrug. Die Zeit ist in Minuten angegeben, Nullzeit ist die Fixierungszeit der ersten Probe. Da durchwegs bei gleichen Kopfmolaritäten von Ester und Karbonat verseift wurde, errechnen sich die Konstanten nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1}\left[a\left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1}\right) - \ln\frac{a - x_1}{a - x_2}\right] \tag{4}$$

Im folgenden sind die Versuchsdaten wiedergegeben. Die letzte Ziffer hat Korrektionsbedeutung.

Äthylazetat.

Nach Versuchen mit Edi Mazzoli.

Tabelle 1. (Bei 0·2°.)

0·0979 Äthylazetat + 0·0979 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl [4]	$a - x$	$10^3 . k$
0	94·76	0·18952	0·09162	—
54	93·97	0·18794	0·09004	$0·0243_3$
294	91·74	0·18348	0·08558	$0·0244_4$
445	90·74	0·18148	0·08358	$0·0249_0$
828	88·74	0·17748	0·07958	$0·0256_4$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·0248_3$.

[4] In dieser Rubrik bedeutet HCl: HCl in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 2. (Bei 10°.)

$0 \cdot 09971_5$ Äthylazetat + $0 \cdot 09971_5$ Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	96·62	0·19324	$0 \cdot 09352_5$	—
14	95·87	0·19174	$0 \cdot 09202_5$	$0 \cdot 0865_1$
45	94·53	0·18906	$0 \cdot 08934_5$	$0 \cdot 0951_9$
105	92·84	0·18568	$0 \cdot 08596_5$	$0 \cdot 0884_8$
256	90·18	0·18036	$0 \cdot 08064_5$	$0 \cdot 0836_9$
436	87·52	0·17504	$0 \cdot 07532_5$	$0 \cdot 106_1$
724	84·60	0·16920	$0 \cdot 06948_5$	$0 \cdot 106_0$

Mittelwert: $10^3 . k = 0 \cdot 0943_3$.

Tabelle 3. (Bei 20°.)

0·09796 Äthylazetat + 0·09796 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	94·57	0·18914	0·09118	—
5	93·69	0·18738	0·08942	$0 \cdot 331_2$
28	90·94	0·18188	0·08492	$0 \cdot 360_7$
70	88·11	0·17622	0·07826	$0 \cdot 348_0$
145	84·99	0·16998	0·07202	$0 \cdot 338_3$
260	81·73	0·16346	0·06550	$0 \cdot 352_1$
470	77·93	0·15586	0·05790	$0 \cdot 347_5$

Mittelwert: $10^3 . k = 0 \cdot 346_3$.

Tabelle 4. (Bei 30°.)

0·09821 Äthylazetat + 0·09821 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	92·60	0·18520	0·08699	—
5	91·06	0·18212	0·08391	$1 \cdot 07_9$
28	86·67	0·17334	0·07513	$1 \cdot 14_1$
67	82·44	0·16488	0·06667	$1 \cdot 19_0$
140	77·85	0·15570	0·05749	$1 \cdot 19_3$
245	73·77	0·14754	0·04933	$1 \cdot 23_4$
435	69·22	0·13844	0·04023	$1 \cdot 29_7$

Mittelwert: $10^3 . k = 1 \cdot 18_9$.

Bei einer Ausgangsmolarität 0·01 ergibt dieselbe Verseifung, wie der Vergleich der 4. mit der 5. Tabelle lehrt, einen größeren Wert der Geschwindigkeitskonstanten. Die Ursache und das Aus-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wirken dieses Ansteigens der Geschwindigkeitskoeffizienten mit zunehmender Verdünnung soll im späteren behandelt werden.

Tabelle 5. (Bei 30°.)

0·00992 Äthylazetat + 0·00992 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	37·60	0·018800	0·008880	—
5	36·94	0·018470	0·008550	$1·04_9$
28	34·90	0·017450	0·007530	$1·31_0$
78	32·78	0·016390	0·006470	$1·28_2$
178	30·65	0·015325	0·005405	$1·22_3$
293	29·17	0·014585	0·004665	$1·25_1$
554	26·97	0·013485	0·003565	$1·48_4$

Mittelwert: $10^3 . k = 1·26_6$.

Wegen der geringen Esterlöslichkeit wurden die folgenden Verseifungen durchwegs bei der Kopfmolarität 0·01 (2000 cm^3 Reaktionsgemisch, 200 cm^3 Probe) ausgeführt.

i-Amylazetat.

Nach Versuchen mit Edi Mazzoli.

Tabelle 6. (Bei 10°.)

0·009744 *i*-Amylazetat + 0·009744 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	37·43	0·018715	0·008971	—
75	37·09	0·018545	0·008801	$0·0247_2$
235	36·40	0·018200	0·008456	$0·0323_6$
395	35·91	0·017955	0·008211	$0·0311_5$
700	35·24	0·017620	0·007876	$0·0290_8$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·0293_3$.

Tabelle 7. (Bei 20°.)

0·00972 *i*-Amylazetat + 0·00972 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	37·60	0·018800	0·009080	—
5	37·44	0·018720	0·009000	$0·136_0$
28	37·09	0·185450	0·008825	$0·077_0$
93	36·08	0·018040	0·008320	$0·122_0$
151	35·38	0·017690	0·007970	$0·143_4$
316	34·06	0·017030	0·007310	$0·143_5$
678	32·50	0·016250	0·006530	$0·127_0$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·124_8$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 8. (Bei 30°.)

0·009777 *i*-Amylazetat + 0·009777 Na_2CO_3				
t	*cm*³ 0·1 n. HCl	HCl	*a* — *x*	$10^3.k$
0	37·90	0·018950	0·009173	—
5	37·41	0·018705	0·008928	$0·436_9$
28	36·12	0·018060	0·008283	$0·447_2$
70	34·88	0·017440	0·007663	$0·421_6$
160	33·17	0·016585	0·006808	$0·465_9$
260	32·03	0·016015	0·006238	$0·438_0$
457	30·42	0·015210	0·005433	$0·477_5$

Mittelwert: $10^3.k = 0·447_9$.

Tabelle 9. (Bei 40°.)

0·009953 *i*-Amylazetat + 0·009953 Na_2CO_3				
t	*cm*³ 0·1 n. HCl	HCl	*a* — *x*	$10^3.k$
0	36·40	0·018200	0·008247	—
5	35·96	0·017980	0·008027	$1·20_5$
28	34·20	0·017100	0·007147	$1·59_0$
70	32·25	0·016125	0·006172	$1·74_5$
145	30·75	0·015375	0·005422	$1·24_7$
223	29·47	0·014735	0·004782	$1·54_0$

Mittelwert: $10^3.k = 1·46_5$.

n. Butylazetat.

Nach Versuchen mit Heinrich Manzano.

Tabelle 10. (Bei 0·2°.)

0·009901 n. Butylazetat + 0·009901 Na_2CO_3				
t	*cm*³ 0·1 n. HCl	HCl	*a* — *x*	$10^3.k$
0	37·66	0·018830	0·008929	—
36	37·53	0·018765	0·008864	$0·0229_6$
147	37·23	0·018615	0·008714	$0·0195_1$
325	36·84	0·018420	0·008519	$0·0189_2$
625	36·31	0·018155	0·008254	$0·0190_7$
1058	35·75	0·017875	0·007974	$0·0175_6$

Mittelwert: $10^3.k = 0·0196_0$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 11. (Bei 10°.)

0·0101 n. Butylazetat + 0·0101 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	38·14	0·019070	0·008970	—
20	37·95	0·018975	0·008875	$0·0720_5$
82	37·36	0·018680	0·008580	$0·0860_3$
202	36·57	0·018285	0·008185	$0·0805_7$
458	35·33	0·017665	0·007565	$0·0921_4$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·0827_1$.

Tabelle 12. (Bei 20°.)

0·009792 n. Butylazetat + 0·009792 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	37·67	0·018835	0·009043	—
23	36·68	0·018340	0·008548	$0·283_2$
65	35·59	0·017795	0·008003	$0·289_1$
139	34·21	0·017105	0·007313	$0·341_1$
257	32·94	0·016470	0·006678	$0·309_3$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·305_7$.

Tabelle 13. (Bei 30°.)

$0·0100_{7_8}$ n. Butylazetat + $0·01007_8$ Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	37·71	0·018855	0·008777	—
5	37·20	0·018600	0·008522	$0·975_7$
28	35·77	0·017885	0·007807	$0·897_8$
70	33·98	0·016990	0·006912	$1·08_1$
145	31·84	0·015920	0·005842	$1·31_8$
260	30·29	0·015145	0·005067	$1·05_7$

Mittelwert: $10^3 . k = 1·06_6$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

p. Propylazetat.

Nach Versuchen mit Heinrich Manzano.

Tabelle 14. (Bei 0·2°.)

0·010 p. Propylazetat + 0·010 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	38·84	0·019420	0·009420	—
25	38·70	0·019350	0·009350	$0·0195_8$
105	38·39	0·019195	0·009195	$0·0162_9$
225	38·02	0·019010	0·009010	$0·0168_7$
425	37·47	0·018735	0·008735	$0·0196_3$
675	36·95	0·018475	0·008475	$0·0196_4$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·0184$.

Tabelle 15. (Bei 10°.)

$0·01000_5$ p. Propylazetat + $0·01000_5$ Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	37·10	0·018550	0·008545	—
45	36·75	0·018375	0·008370	$0·0852_2$
135	36·24	0·018120	0·008115	$0·0733_6$
255	35·62	0·017810	0·007805	$0·0833_7$
498	34·63	0·017315	0·007310	$0·0875_5$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·0823_7$.

Tabelle 16. (Bei 20°.)

0·009825 p. Propylazetat + 0·009825 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 \; k$
0	37·35	0·018675	0·008850	—
42	35·92	0·017960	0·008135	$0·317_5$
102	34·70	0·017350	0·007525	$0·332_9$
217	33·42	0·016710	0·006885	$0·282_2$
400	31·81	0·015905	0·006080	$0·353_0$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·321_4$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 17. (Bei 30°.)

0·009626 p. Propylazetat + 0·009626 Na_2CO_3				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	37·46	0·018730	0·009104	—
23	34·98	0·017490	0·007864	$0·882_2$
65	32·90	0·016450	0·006824	$1·06_4$
155	31·01	0·015505	0·005879	$0·863_5$
278	28·80	0·014400	0·004774	$1·38_8$
458	27·05	0·013525	0·003899	$1·38_9$

Mittelwert: $10^3 . k = 1·11_7$.

Um den Einfluß der unter dem Sammelnamen „Elektrolytwirkung" bekannten Erscheinung auf die Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit zu studieren, wurde p. Propylazetat unter jedesmaligem Zusatz von 0·1 molarem $K_3[Fe(CN)_6]$ mit folgendem Ergebnis verseift.

Tabelle 18. (Bei 0·2°.)

0·009974 p. Propylazetat + 0·009974 Na_2CO_3 + 0·1 $K_3[Fe(CN)_6]$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	38·40	0·019200	0·009226	—
36	38·27	0·019135	0·009161	$0·0169_7$
126	37·99	0·018995	0·009021	$0·0165_7$
336	37·41	0·018705	0·008731	$0·0192_4$
565	37·07	0·018535	0·008561	$0·0132_2$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·0165$.

Tabelle 19. (Bei 10°.)

0·01018 p. Propylazetat + 0·01018 Na_2CO_3 + 0·1 $K_3[Fe(CN)_6]$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	40·14	0·02007	0·00989	—
5	39·96	0·01998	0·00980	$0·0611_6$
26	39·46	0 01973	0·00955	$0·0639_5$
66	38·88	0·01944	0·00926	$0·0642_2$
161	38·00	0·01900	0·00882	$0·0647_7$
309	37·14	0·01857	0·00839	$0·0618_8$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·0632$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 20. (Bei 20°.)

0·00992 p. Propylazetat + 0·00992 Na_2CO_3 + 0·1 $K_3[Fe(CN)_6]$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	38·82	0·01941	0·00949	—
23	37·78	0·01889	0·00897	$0·184_9$
65	36·70	0·01835	0·00843	$0·208_3$
140	35·28	0·01764	0·00772	$0·269_6$
275	33·78	0·01689	0·00697	$0·267_3$
482	32·58	0·01629	0·00637	$0·212_8$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·228_6$.

Tabelle 21. (Bei 30°.)

0·01014 p. Propylazetat + 0·01014 Na_2CO_3 + 0·1 $K_3[Fe(CN)_6]$				
t	cm^3 0·1 n. HCl	HCl	$a - x$	$10^3 . k$
0	36·68	0·01834	0·00820	—
5	36 44	0·01822	0·00808	$0·723_4$
26	35·58	0·01779	0·00765	$0·754_2$
71	34·26	0·01713	0·00699	$0·776_3$
141	32·88	0·01644	0·00630	$0·785_1$

Mittelwert: $10^3 . k = 0·759_8$.

Ehe wir uns der numerischen Fruktifizierung unserer Experimentaldaten zuwenden, seien im folgenden die theoretischen Grundlagen des thermodynamischen Zusammenhanges zwischen Laugen- und Sodaverseifung der Ester gegeben.

II. Theoretischer Teil.

Die theoretischen Grundlagen des thermodynamischen Zusammenhanges der Natron- mit der Sodaverseifung sollen nunmehr im Anschluß an die Darstellungs- und Bezeichnungsweise von A. Skrabal[5] entwickelt werden.

Unter der Annahme der dynamischen Natur des chemischen Gleichgewichtes folgt die bekannte thermodynamische Beziehung:

$$\frac{k'}{k} = K \tag{1}$$

wo k' und k die Geschwindigkeitskonstanten der beiden reziproken, zum Gleichgewicht führenden Reaktionen und K die Gleichgewichtskonstante bedeutet. Die Temperaturabhängigkeit von K und damit des Verhältnisses $k' : k$ wird bekanntlich durch die Reaktionsisochore geregelt. A. Skrabal[5] erweitert nun diese thermodynamische Forderung, indem er zeigt, daß man immer

[5] Vgl. A. Skrabal, Monatsh. Chem. *35*, 1914, S. 1157; *37*, 1916, S. 495, und Z. Elektrochem. *28*, 1922, S. 224.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

einen oder mehrere der in der Zeitgleichung der Reaktion auftretenden Stoffe in eine Komplexform überführen kann und daß zwischen der ursprünglichen Reaktion (Konstante k) und der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden (Konstante k') die Beziehung:

$$\frac{k'}{k} = K^n \tag{2}$$

gelten muß, wo K die Konstante des Komplexbildungsgleichgewichtes und n die Reaktionsordnung angibt. Bevor wir das der Gleichung (2) zugrunde liegende Prinzip auf unseren Spezialfall anwenden, sei zunächst ein ebenfalls von A. Skrabal eingeführter und für die Kinetik wichtiger Begriff, nämlich der der „Bruttoreaktion" ins Auge gefaßt. Diesen Begriff der Bruttoreaktion können wir am präzisesten folgendermaßen fassen: „Eine Reaktion verläuft nach einer einzigen Bruttogleichung, wenn sich die Stöchiometrie des kinetischen Vorganges durch eine einzige Umsatzvariable beschreiben läßt."

Ein Beispiel möge den Sinn dieser Definition illustrieren. Es geht z. B. die Esterverseifung durch Lauge nach der Bruttoreaktion

$$CH_3.COOR + OH' \xrightarrow{z} CH_3.COO' + ROH$$

vor sich, wenn z die Umsatzvariable bedeutet. Ist E die Esterkonzentration, so lautet das Zeitgesetz der Laugenverseifung:

$$-\frac{dE}{dt} = k.E[OH'] \tag{3}$$

Dieses Zeitgesetz ist zugleich das des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges der Sodaverseifung. Die Bruttovorgänge der Laugen- und Sodaverseifung sind nun nicht unabhängig voneinander, sondern durch die Kinetik und Energetik der Reaktion

$$CO_3'' + H_2O \overset{y}{\rightleftharpoons} HCO_3' + OH' \tag{4}$$

miteinander verknüpft, wobei die Einstellung des Gleichgewichtes (4) erfahrungsgemäß mit überragender Geschwindigkeit geschieht und wobei y die Umsatzvariable der Reaktion (4) bedeutet.

Gemäß der Gleichung

$$CH_3.COOR + CO_3'' + H_2O \rightarrow CH_3.COO' + HCO'_3 + ROH$$

nimmt CO_3'' ab, HCO_3' zu. Wenden wir uns nunmehr der Verseifung mit Soda allein (eventuell der Verseifung mit Soda und Bikarbonat) zu und bezeichnen mit a, b, c die Anfangskonzentration von Ester, Karbonat, Bikarbonat, so ist das allgemein gültige Gesetz der Sodaverseifung das der Folgewirkung:

$$\underset{a-x}{CH_3.COOR} + \underset{b-x-y}{CO_3''} + H_2O \xrightarrow{x} \underset{x}{CH_3.COO'} + \underset{c+x+y}{HCO_3'} + \underset{x}{ROH}$$

$$\underset{b-x-y}{CO_3''} + H_2O \overset{y}{\rightleftharpoons} \underset{c+x+y}{HCO_3'} + \underset{y}{OH'}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Aufstellung des Zeitgesetzes führen folgende Überlegungen:

1. Aus (4) folgt wegen der Raschheit dieses Vorganges:

$$y = [OH'] = K \frac{[CO_3'']}{[HCO_3']} \tag{5}$$

2. Bezeichnen wir mit eckigen Klammern die effektive, mit runden die analytische Konzentration, so gelten die Beziehungen:

$$[CO_3''] = (CO_3'') - y \text{ und } [HCO_3'] = (HCO_3') + y \tag{6}$$

3. Aus (5) und (6) folgt dann:

$$y = [OH'] = K \frac{[CO_3']}{[HCO_3']} = K \frac{(CO_3'') - y}{(HCO_3') + y} = K \frac{(b - x) - y}{(c + x) + y} \tag{5'}$$

und mithin folgt nach (3) das allgemeine Zeitgesetz der Sodaverseifung in der Form:

$$-\frac{dE}{dt} = k\,E\,[OH'] = k\,(a - x) . K \frac{(b - x) - y}{(c + x) + y} \tag{7}$$

wobei $K = \frac{10^{-14}}{6.10^{-11}}$ die Hydrolysenkonstante der Soda bedeutet.

Bezeichnen wir mit k' die Konstante der Sodaverseifung, wobei $k' = k . K$ ist, so folgt aus (7) das alle Konzentrationsgebiete der Verseifung mit Soda und Bikarbonat beherrschende allgemeine Zeitgesetz der Form:

$$\frac{d\,x}{d\,t} = k'\,(a - x) . \frac{b - x - y}{c + x + y} . \tag{7'}$$

In jenen Konzentrationsgebieten nun, wo die „Pufferbedingung" gilt, d. h. wo $y \ll (CO_3'')$ und $y \ll (HCO_3')$ gilt, ist $(OH') = 0$, $[OH'] = y$, wir haben nur eine Umsatzvariable, nämlich x und Gleichung (5') degeneriert zu

$$y = [OH'] = K \frac{[CO_3'']}{[HCO_3']} = K \frac{(CO_3'')}{(HCO_3')} \tag{5''}$$

bzw. Gleichung (7') zu $\frac{dx}{dt} = k'(a - x) . \frac{b - x}{c + x}$ (7'')

In diesen Konzentrationsgebieten ist also die effektive OH'-Konzentration y, die analytische ist Null. Gemessen wird die analytische Konzentration des Karbonats. Diese Überlegungen mögen die frühere Definition der „Bruttoreaktion" exemplifizieren, die Integration der allgemeinen Gleichung (7') sei einer späteren Arbeit vorbehalten.

Eine jede Bruttoreaktion hat demnach ihre eigene stöchiometrische Gleichung, ihr eigenes Zeitgesetz, eigene Geschwindigkeitskonstante. Zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k' und k der Soda- und Laugenverseifung besteht nun gemäß (2) die Beziehung:

$$\frac{k'}{k} = K \tag{8}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

weil in unserem Falle einer Reaktion erster Ordnung $n = 1$ ist. Die Konstante des Komplexbildungsgleichgewichtes K ist in unserem Falle die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (4), also die Hydrolysekonstante des Karbonats. Aus (8) folgt für die Geschwindigkeitskonstante der Sodaverseifung

$$k' = k . K \tag{9}$$

d. h. in die kinetische Größe k' ist eine statische, nämlich K, eingeschlossen. Solche Größen bezeichnen wir nach A. Skrabal[6] als „komplexkinetisch". Vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit der experimentellen Verifizierung der „komplexkinetischen Natur" der Geschwindigkeitskonstanten der Sodaverseifung, d. h. mit der experimentellen Überprüfung des Ansatzes (2) bzw. (9).

Jede Bruttoreaktion hat nun weiters ihren eigenen Temperaturquotienten und die Temperaturquotienten zweier voneinander abhängiger Bruttoreaktionen sind nach A. Skrabal[7] ebenso wie ihre Geschwindigkeitskoeffizienten formelmäßig verknüpfbar, u. zw. wie folgt:

Bezeichnen wir mit $Q_{10} = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \tau$ den Temperaturquotienten der Laugenverseifung und den der Sodaverseifung mit $Q'_{10} = \frac{k'_{t+10}}{k'_t} = \tau'$, so hat man zur Ermittlung des thermodynamischen Zusammenhanges von τ und τ' die Grundgleichung (2) bzw. (9) für zwei um 10^0 auseinander liegende Temperaturen anzusetzen:

$$k'_{t+10} = k_{t+10} . K_{t+10}$$
$$k'_t = k_t . K_t$$

Durch Division folgt:

$$\tau' = \tau . \frac{K_{t+10}}{K_t} \tag{10}$$

Aus der in der Differenzenform angeschriebenen Isochorengleichung folgt für die Gleichgewichtskonstante K:

$$\ln \frac{K_{t+10}}{K_t} = \frac{10 Q}{RT(T+10)} \tag{11}$$

wo Q die Wärmetönung des Vorganges (4) bedeutet. Aus (10) und (11) folgt der gesuchte thermodynamische Zusammenhang zwischen dem Temperaturquotienten der Natronverseifung mit dem der Sodaverseifung in der Form:

$$\ln \frac{\tau'}{\tau} = \frac{10 Q}{RT(T+10)} \tag{12}$$

Für Q in Ostwaldschen Kalorien wird $R = 0{\cdot}01985$ und

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{218{\cdot}8 Q}{T(T+10)} \tag{12'}$$

[6] Vgl. A. Skrabal, Monatsh. Chem. *37*, 1916, S. 495.
[7] Vgl. A. Skrabal, Z. Elektrochem. *28*, 1922, S. 224.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diese notwendige Beziehung wird nun im späteren zahlenmäßig überprüft.

Dabei setzen wir voraus, daß sowohl τ und τ' als auch Q innerhalb eines Temperaturintervalles von 10^0 von der Temperatur unabhängig ist. Diese Überprüfung kann daher nur eine ungenaue und rohe Darstellung der Verhältnisse sein, doch liegt dies an der experimentellen Ermittlung des Temperatureinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Am exaktesten wird letzterer durch den Differentialquotienten $\frac{d\,k}{d\,T}$ oder $\frac{d \ln k}{d\,T}$ ausgedrückt. Es hat sich aber die Größe $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ als charakteristische Zahl für den Temperatureinfluß eingebürgert. Die Benutzung von $\frac{k_t + 10}{k_t} = Q_{10}$ zieht aber eine Anwendung der Isochore in der Differenzform und damit eine approximative Darstellung nach sich. Gehen wir nunmehr zur exakten Differentialbehandlung über, will sagen, gehen wir mit A. Skrabal[9] zu dem für einen „Temperaturpunkt" gültigen, dem „differentialen" Temperaturquotient q_{10} über, so erfolgt dessen strenge Berechnung nach der Formel:

$$\ln q_{10} = 10 \frac{d \ln k}{dT} \tag{13}$$

Diese Formel setzt aber die Kenntnis der Temperaturfunktion der Geschwindigkeit voraus. Zu deren Ermittlung wendet man einfach auf den Ansatz (2) bzw. (9) die Isochore in der Differentialform an, so daß:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \text{ oder } \frac{d \ln k'/k}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \tag{14}$$

wo Q die Komplexbildungswärme bedeutet. Approximiert man nun mit genügender Genauigkeit Q durch eine quadratische Funktion der Temperatur:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \ldots \tag{15}$$

setzt (15) in (14) ein und integriert, so folgt:

$$\ln K = \ln \frac{k'}{k} = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + i \tag{16}$$

wo i eine Integrationskonstante bedeutet. Aus (16) folgt die gesuchte Temperaturfunktion der Geschwindigkeit in der Form:

$$\ln k' = -\frac{A'}{T} + B' \ln T + C'T + \varphi(T) + J' \tag{17}$$

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + \varphi(T) + J \tag{18}$$

Die gemeinsame Funktion $\varphi(T)$ ist thermodynamisch unbestimmt und sehr wahrscheinlich eine rein kineti-

[9] Vgl. A. Skrabal, Monatsh. Chem. *37*, 1916, S. 495.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sche Größe. Sie kann eine Konstante oder etwa eine Temperaturfunktion der Form

$$\varphi(T) = -\frac{\mathfrak{a}}{T} + \mathfrak{b} \ln T + \mathfrak{c} T + \mathfrak{i} \tag{19}$$

sein, welche Funktion für beide durch den Ansatz (2) miteinander verknüpften Geschwindigkeitskoeffizienten gleich sein muß. φ (T) kann in den meisten Fällen gleich Null gesetzt werden. In jenen Fällen, in denen φ (T) sehr groß wäre, folgt aus (17), (18) und (19):

$$\ln k' = -\frac{(A' + \mathfrak{a})}{T} + (B' + \mathfrak{b}) \ln T + (C' + \mathfrak{c}) T + (J' + \mathfrak{i}) \tag{17'}$$

$$\ln k = -\frac{(A + \mathfrak{a})}{T} + (B + \mathfrak{b}) \ln T + (C + \mathfrak{c}) T + (J + \mathfrak{i}) \tag{18'}$$

Daraus erhellt nunmehr die Möglichkeit, die Wärmetönung des Komplexbildungsgleichgewichtes aus kinetischen Daten zu bestimmen. Der Vergleich von (17') und (18') mit (16) führt nämlich unmittelbar zu den Bedingungsgleichungen:

$$(A' - A) R = Q_0; \; (B' - B) R = \alpha: \; (C' - C) R = \beta: \; J' - J = \mathfrak{i} \tag{20}$$

D. h. auch in jenen Fällen, in denen φ (T) sehr groß wäre, fällt es in der Differenz fort. Bei Kenntnis von Q_0, α und β ist aber nach (15) die Komplexbildungswärme für die einzelnen Temperaturen berechenbar. Wenn Messungen bei vier Temperaturen vorliegen, kann man die Konstanten A, B, C, T und die entsprechenden gestrichelten Größen berechnen und deren Kenntnis ermöglicht dann unter Heranziehung von (13) die Bestimmung des differentialen Temperaturquotienten, u. zw.

$$q'_{10} = e^{10 \cdot \left(\frac{A'}{T^2} + \frac{B'}{T} + C'\right)} \quad \text{für die Sodaverseifung und}$$

$$q_{10} = e^{10 \cdot \left(\frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C\right)} \quad \text{für die Natronverseifung.}$$

Die numerische Durchführung des vorgezeichneten Rechenschemas unter Zugrundelegung der Temperaturfunktion

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 \tag{15}$$

führt indes in unserem Falle zu keinem Ergebnis. Es resultieren nämlich fast identische Gleichungen. Um die Funktion (15) zu fruktifizieren, müßte man z. B. die Geschwindigkeit von 100 zu 100° verfolgen oder Reaktionen von außergewöhnlich hoher Temperaturabhängigkeit messen. Es wurde daher versuchsweise die Funktion

$$Q = Q_0 + \alpha T^2 \tag{21}$$

der numerischen Durchrechnung zugrunde gelegt und der Erfolg rechtfertigte diesen Ansatz, der, wie das folgende Gleichungs-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

schema lehrt, auf eine Benutzung der van 't Hoffschen[10] Temperaturfunktion hinausläuft. Es gilt nämlich:

$$\ln k' = -\frac{\mathfrak{A}'}{T} + \mathfrak{B}'T + \mathfrak{C}' \qquad (17'')$$

$$\ln k = -\frac{\mathfrak{A}}{T} + \mathfrak{B}T + \mathfrak{C} \qquad (18'')$$

$$\ln K = \ln\frac{k'}{k} = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\alpha}{R}T + j \qquad (16')$$

$$10.\left(\frac{\mathfrak{A}}{T^2} + \mathfrak{B}\right) \qquad (20')$$

$(\mathfrak{A}' - \mathfrak{A})R = Q_0$: $(\mathfrak{B}' - \mathfrak{B})R = \alpha$; $\mathfrak{C}' - \mathfrak{C} = j$ und $q_{10} = e$

III. Vergleich zwischen Erfahrung und Theorie.

Bevor wir uns der mathematischen Fruktifizierung der im vorigen aufgestellten thermodynamischen Relation zuwenden, seien fürs erste die Geschwindigkeitskoeffizienten der Laugenverseifung nach der trefflichen Abhandlung von Hugo Olsson[11] in Tabelle 22 und die der Sodaverseifung nach unseren Versuchen in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 22.

	0·2°	10·0°	20·0°	30·0°	40·0°
Äthylazetat[12] .	$1{\cdot}17_0$	$2{\cdot}36_6$	$4{\cdot}61_5$	$8{\cdot}71_0$	—
i-Amylazetat .	$0{\cdot}913_5$	$1{\cdot}80_0$	$3{\cdot}61_0$	$6{\cdot}71_5$	—
n. Butylazetat. .	$0{\cdot}945_0$	$1{\cdot}93_5$	$3{\cdot}93_0$	$7\ 57_5$	—
p. Propylazetat .	$1{\cdot}03_0$	$2{\cdot}13_5$	$4{\cdot}23_0$	$8{\cdot}09_5$	$14{\cdot}9_5$

Während in Tabelle 22 die Konstanten der Laugenverseifung k direkt angegeben sind, sind in Tabelle 23 die Konstanten der Sodaverseifung k' mit Rücksicht auf ihren Stellenwert durchwegs als $10^3 . k'$ angeführt.

Tabelle 23.

	0·2°	10·0°	20·0°	30·0°	40 0°
Äthylazetat .	$0{\cdot}0248_3$	$0{\cdot}0943_3$	$0{\cdot}346_3$	$1{\cdot}18_9$	—
i-Amylazetat .	—	$0{\cdot}0293_3$	$0{\cdot}124_8$	$0\ 447_9$	$1{\cdot}46_5$
n. Butylazetat.	$0{\cdot}0196_0$	$0{\cdot}0827_1$	$0{\cdot}305_7$	$1{\cdot}06_6$	—
p. Propylazetat	$0{\cdot}0184_0$	$0{\cdot}0823_7$	$0{\cdot}321_4$	$1{\cdot}11_7$	—
p. Propylacetat + + $K_3[Fe(CN)_6]$.	0·0165	0·0632	$0{\cdot}228_6$	$0{\cdot}759_8$	—

[10] Vgl. van 't Hoff, Études, S. 127.

[11] Vgl. Hugo Olsson, Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution; Lund, Gleerupska Universitets-Bokhandeln (1927).

[12] Die Daten sind von Reichers; vgl. Liebigs Ann. *232* (1886), 103.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die aus den eben angeführten Experimentaldaten resultierenden Temperaturquotienten sind in Tabelle 24 für die Laugenverseifung und in Tabelle 25 für die Sodaverseifung zusammengestellt.

Tabelle 24[13].

	10°/0°	20°/10°	30°/20°	40°/30°
Äthylazetat	2·02	1·95	1·89	—
i-Amylazetat	2·01	2·01	1·86	—
n. Butylazetat	2·09	2·03	1·93	—
p. Propylazetat	2·10	1·97	1·91	1·85

Tabelle 25.

	10°/0°	20°/10°	30°/20°	40°/30°
Äthylazetat	3·80	3·67	3·43	—
i-Amylazetat	—	4·25	3·59	3·27
n. Butylazetat	4·22	3·70	3·49	—
p. Propylazetat	4·48	3·90	3·48	—
p. Propylazetat + + $K_3[Fe(CN)_6]$	3·83	3·62	3·32	—

Die Temperaturquotienten sowohl der Laugen- als der Sodaverseifung zeigen durchwegs einen normalen Verlauf, d. h. durchwegs ein stetiges Abnehmen mit steigender Temperatur. Diese Experimentaldaten sollen nun an Hand der im früheren entwickelten thermodynamischen Beziehung

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{218 \cdot 8\, Q}{T\,(T + 10)} \tag{12'}$$

zahlenmäßig überprüft werden. Die hiezu erforderliche Kenntnis der Hydrolysenwärme Q berechnet sich aus der Neutralisationswärme N und der Dissoziationswärme der Kohlensäure nach der zweiten Stufe D zu $Q = N + D$, wie aus folgenden thermochemischen Gleichungen unmittelbar erhellt:

$$\begin{array}{r} H^{\cdot} + OH' = H_2O + N \\ HCO'_3 = CO''_3 + H^{\cdot} + D \\ \hline OH' + HCO'_3 = CO''_3 + H_2O + Q \end{array}.$$

Nach Landolt-Börnstein[14] ist der wahrscheinlichste Wert für die Temperaturabhängigkeit der Neutralisationswärme gegeben durch: $N = 147 - 0{\cdot}5\,t$ Ostwaldsche Kalorien. Die innerhalb eines Temperaturintervalles von 0—30° als konstant angenommene Dissoziationswärme der Kohlensäure nach der

[13] Vgl. Hugo Olsson (l. c.), 114.
[14] Vgl. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 2. Bd., 1575 (1923).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zweiten Stufe ist gemäß einer einzigen vorliegenden thermochemischen Messung von J. Thomsen[15] gegeben durch $D = -42$ (18°) Ostwaldsche Kalorien. Nehmen wir die Hydrolysenwärme der Soda Q innerhalb eines Temperaturintervalles von 10° als konstant an und wählen zweckmäßig den Q-Wert in der Mitte des Intervalles, so folgen aus obigen thermochemischen Daten für Q die Werte:

$$Q = 102{\cdot}5\ (5^0); \quad Q = 97{\cdot}5\ (15^0); \quad Q = 92{\cdot}5\ (25^0); \quad Q = 87{\cdot}5\ (35^0).$$

Mit diesen approximativen Q-Werten in Gleichung 12′ eingegangen, ergibt als zahlenmäßige thermodynamische Verknüpfung der Laugen- mit der Sodaverseifung die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{ll} \tau' = 1{\cdot}9511.\tau & \text{für } 0^0\text{—}10^0 \\ \tau' = 1{\cdot}8083.\tau & 10^0\text{—}20^0 \\ \tau' = 1{\cdot}6903.\tau & 20^0\text{—}30^0 \\ \tau' = 1{\cdot}5917.\tau & 30^0\text{—}40^0 \end{array}\right\} \qquad (22)$$

Das Gleichungssystem 22 gestattet die Berechnung des Temperaturquotienten der Laugenverseifung τ aus unseren experimentell ermittelten Temperaturquotienten der Sodaverseifung τ'. Vergleichen wir die so errechneten τ-Werte der Laugenverseifung mit den von Hugo Olsson experimentell ermittelten, so orientiert Tabelle 26 über die Gültigkeit unserer Theorie.

Tabelle 26.

	10°/0°			20°/10°		
	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Äthylazetat	**1·95**	2·02	—0·07	2·03	1·95	+0·08
i-Amylazetat	—	—	—	2·35	2·01	+0·34
n. Butylazetat	2·16	2·09	+0·07	2·05	2·03	+0·02
p. Propylazetat	2·30	2·10	+0·20	2·16	1·97	+0·19
p. Propylazetat + + $K_3[Fe(CN)_6]$	**1·96**	2·10	—0·14	2·00	1·97	+0·03

	30°/20°			40°/30°		
	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Äthylazetat	**2·03**	1·89	+0·14	—	—	—
i-Amylazetat	2·12	1·86	+0·26	2·06	—	—
n. Butylazetat	**2·06**	1·93	+0·13	—	—	—
p. Propylazetat	2·06	1·91	+0·15	—	1·85	—
p. Propylazetat + + $K_3[Fe(CN)]_6$	1·96	1·91	+0·05	—	—	—

[15] Vgl. J. Thomsen, Thermochem. Untersuch., Leipzig 1882.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In Tabelle 26 zeigen die errechneten τ-Werte der Laugenverseifung beim Äthylazetat, n. Butylazetat und p. Propylazetat (+ $K_3[Fe(CN)_6]$) stellenweise einen anormalen Verlauf. Die anormalen τ-Werte sind in Tabelle 26 fett gedruckt. Da anderseits die experimentell ermittelten Temperaturquotienten sowohl der Laugen- als der Sodaverseifung gemäß Tabelle 24 und 25 durchwegs einen normalen Verlauf zeigen, liegt der Gedanke nahe, die Unstimmigkeiten in den errechneten τ-Werten weniger auf Konto etwaiger Meßfehler zu setzen, sondern vielmehr auf die im früheren geübte rohe Approximation der Q-Werte für die Hydrolysenwärme, wie dies im Gleichungssystem 22 zahlenmäßig zum Ausdruck kommt. Die Stichhältigkeit dieses Gedankens erweist sich sofort, wenn man nämlich innerhalb des Temperaturintervalles von 0 bis 30° als wahrscheinlicheren Wert für unsere thermodynamische Beziehung den Wert bei 15° als mittleren Wert der Rechnung zugrunde legt, d. h. innerhalb 0—30° durchwegs mit der thermodynamischen Relation

$$= 1 \cdot 8083 . \tau$$

operiert.

Wie Tabelle 27 orientiert, zeigen die auf dieser Basis errechneten τ-Werte durchwegs einen normalen Verlauf.

Tabelle 27.

	10°/0°			20°/10°			30°/20°		
	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Äthylazetat	2·10	2·02	+0·08	2·03	1·95	+0·08	1·90	1·89	+0·01
i-Amylazetat	—	—	—	2·35	2·01	+0 34	1·99	1·86	+0·13
n. Butylazetat	2·33	2·09	+0·24	2·05	2·03	+0·02	1·93	1·93	±0·00
p. Propylazetat	2·48	2·10	+0·38	2·16	1·97	+0·19	1·92	1·91	+0·01
p. Propylazetat + + $K_3[Fe(CN)_6]$	2·12	2·10	+0·02	2·00	1·97	+0·03	1·84	1·91	−0·07

Wenden wir uns nunmehr den einzelnen Estern zu, so lehren die beiden letzten Tabellen gleichsinnig folgendes:

Der Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung zeitigt beim Äthylazetat und beim p. Propylazetat (+ $K_3[Fe(CN)_6]$) die besten Resultate, während bei den anderen Estern die Übereinstimmung schlechter ist. Beschränken wir uns in unserem Vergleich fürs erste auf die Verseifungen ohne Elektrolytzusatz, so wurden, wie schon früher erwähnt, Äthylazetat bei der Kopfmolarität 0·1, sämtliche anderen Ester bei der Ausgangsmolarität 0·01 verseift. Als naheliegendste Ursache der schlechteren Übereinstimmung bei den niedrigeren Molaritäten wäre fürs erste die bei niedrigeren Molaritäten von uns nachgewiesenermaßen stärker in Erscheinung tretende „Elektrolytwirkung" anzusehen, wie dies in einer späteren Arbeit über den „kinetischen Debye-Effekt" heraus-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gearbeitet werden soll. Zum zweiten liegt aber der Gedanke ebenso nahe, daß bei den niedrigeren Molaritäten die Pufferbedingung, d. h. $y \ll (CO_3'')$ und $y \ll (HCO_3')$ mit $y = [OH']$ und $(OH') = \emptyset$ (s. Theoretischer Teil), nicht mehr streng erfüllt ist und daher die nach dem Pufferintegral (s. Gleichung 7″ im Theoretischen Teil) berechneten Konstanten verfälscht werden. Über die Größe dieser Verfälschung soll ebenfalls in einer späteren Arbeit referiert werden. Es sei nur bemerkt, daß bei ganz hohen Verdünnungen an Stelle des Pufferintegrals (7″, Theoretischer Teil) das strenge Zeitgesetz (7′, Theoretischer Teil) zu treten hat.

Die Entscheidung darüber, ob die stärkere „Elektrolytwirkung" bei den niedrigeren Molaritäten oder die gemäß dem Pufferintegral errechneten Konstanten die Schuld an der schlechteren Übereinstimmung der errechneten und gefundenen τ-Werte bei den niedrigeren Molaritäten tragen, brachte die experimentelle Untersuchung der Verseifung des p. Propylazetats mit $K_3[Fe(CN)_6]$ als Elektrolytzusatz. Obwohl diese Verseifung auch bei der niederen Kopfmolarität 0·01 ausgeführt wurde, zeigt sich eine viel bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung als bei der entsprechenden Verseifung ohne Elektrolytzusatz. Daraus erhellt, daß die schlechtere Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung bei den Verseifungen mit niedrigeren Kopfmolaritäten mehr auf Rechnung der „Elektrolytwirkung"[16] als auf die Unzulänglichkeit des angewandten Pufferintegrals entfällt.

Die bisherige Überprüfung der Richtigkeit unseres thermodynamischen Zusammenhanges der Laugen- mit der Sodaverseifung ist aber auf jeden Fall durch die auf rein thermochemischem Wege nur approximativ ermittelbare Hydrolysenwärme der Soda etwas unbefriedigend, denn immer wurden bis jetzt mehr oder minder wahrscheinliche Q-Werte der thermodynamischen Relation (12′) zugrunde gelegt.

Gemäß des Gleichungssystems

$$Q = Q_0 + \alpha . T^2 \tag{21}$$

$$\ln k' = -\frac{A'}{T} + B'T + C' \quad \text{bzw.} \quad \ln k = -\frac{A}{T} + BT + C \qquad (17'') \text{ bzw. } (18'')$$

$$(A' - A)\,R = Q_0;\ (B' - B)\,R = \alpha \ \text{ mit } R = 0{:}01985 \text{ Ostwaldschen Kalorien} \tag{20'}$$

haben wir es aber in der Hand, die Hydrolysenwärme auf Grund unserer kinetischen Experimentaldaten der Laugen- und Sodaverseifung für jeden Temperaturpunkt zu berechnen. Die hiezu nötigen Konstanten A', B', C' (Sodaverseifung) und A, B, C (Laugenverseifung) wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, u. zw. nach den Formeln:

[16] Die unter dem Sammelnamen „Neutralsalzwirkuug" in der Literatur längst bekannte Erscheinung wollen wir nach verschiedenen begründeten Hinweisen von A. Skrabal treffender als „Elektrolytwirkung" bezeichnen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$A' = \frac{\left[(\Sigma x)^2 \Sigma \frac{y}{x} + \Sigma x^2 \Sigma \frac{1}{x} \Sigma y + n^2 \Sigma xy\right] - \left[\Sigma x \Sigma \frac{1}{x} \Sigma xy + n \Sigma x^2 \Sigma \frac{y}{x} + n \Sigma x \Sigma y\right]}{\left[2n \Sigma x \Sigma \frac{1}{x} + n \Sigma x^2 \Sigma \frac{1}{x^2}\right] - \left[\Sigma x^2 \left(\Sigma \frac{1}{x}\right)^2 + (\Sigma x)^2 \Sigma \frac{1}{x^2} + n^3\right]}$$

$$B' = \frac{\Sigma x \Sigma \frac{y}{x} - \Sigma \frac{1}{x} \Sigma xy + A' \left[\Sigma x \Sigma \frac{1}{x^2} - n \Sigma \frac{1}{x}\right]}{n \Sigma x - \Sigma x^2 \Sigma \frac{1}{x}}$$

$$C' = \frac{\Sigma y + A' \Sigma \frac{1}{x} - B' \Sigma x}{n}.$$

In diesen Formeln ist $x = T$, $y = \ln k$ und n die Anzahl der Messungen. Die Konstanten A, B und C für die Laugenverseifung sind in Tabelle 28, die entsprechenden gestrichelten Größen für die Sodaverseifung in Tabelle 29 zusammengestellt.

Tabelle 28 [17].

Ester	A	B	C
Äthylazetat	4098·6	0·017362	10·431
i-Amylazetat	4264·9	0·015697	11·228
n. Butylazetat	4487·5	0·015747	12·065
p. Propylazetat	5433·9	0·0035184	18·962

Tabelle 29.

Ester	A'	B'	C'
Äthylazetat	— 1283·7	0·14534	— 54·973
i-Amylazetat	2186·2	0·10540	— 32·477
n. Butylazetat	1335·6	0·11759	— 38·023
p. Propylazetat	2087·5	0·11239	— 33·902
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$	744·76	0·11950	— 40·895

Man kann sich auf Grund obigen Zahlenmaterials auch überzeugen, inwieweit die Geschwindigkeitskonstanten der van 't Hoffschen Temperaturfunktion

$$\ln k = -\frac{A}{T} + BT + C$$

gehorchen. Wie gut die so errechneten und gefundenen Werte übereinstimmen, erhellt aus Tabelle 30 für die Laugenverseifung und aus Tabelle 31 für die Sodaverseifung.

[17] Vgl. Hugo Olsson, l. c. S. 72; in Olssons Tabelle ist $\log k$ gerechnet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 30[18].

	0·2°		10·0°		20·0°		30·0°		40·0°	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
i-Amylazetat .	0·910	0·914	1·82	1·80	3·57	3·61	6·74	6·72	—	—
n. Butylazetat.	0·944	0·945	1·94	1·94	3·91	3·93	7·59	7·58		
p. Propylazetat	1·03	1·03	2·13	2·15	4·25	4·23	8·12	8·10	14·92	14·95

Tabelle 31.

	0·2°		10·0°	
	ber.	gef.	ber.	gef.
Äthylazetat .	0·0258	0·0248	0·091	0·0943
i-Amylazetat .	—	—	0·0312	0·0293
n. Butylazetat .	0·0207	0·0196	0·0776	0·0827
p. Propylazetat. .	0·0196	0·0184	0·0769	0·0824
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$.	0·0171	0·0165	0·0608	0·0632

	20·0°		30·0°		40·0°	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Äthylazetat .	0·333	0·346	1·233	1·189	—	—
i-Amylazetat. .	0·117	0·125	0·428	0·448	1·545	1·466
n. Butylazetat .	0·295	0·306	1·113	1·066	—	—
p. Propylazetat. .	0·304	0·321	1·184	1·117	—	—
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$.	0·220	0·229	0·789	0·760	—	—

In Tabelle 31 sind die Konstanten wieder als $10^3 . k'$ angeführt.

Mit dem Zahlenmaterial der beiden letzten Tabellen ist der experimentelle Nachweis erbracht, daß in dem von uns durchgemessenen Temperaturintervall die Temperaturfunktion

$$Q = Q_0 + \alpha . T^2$$

gültig ist, welcher Ansatz das der folgenden Tabelle zugrunde liegende Gleichungssystem

$$\ln k' = -\frac{A'}{T} + B'T + C'; \qquad \ln k = -\frac{A}{T} + BT + C.$$

$$(A' - A)\,R = Q_0; \quad (B' - B)\,R = \alpha$$

[18] Vgl. Hugo Olsson, l. c. S. 73.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

involviert. Vergleichen wir nunmehr die aus den reaktionskinetischen Daten der Laugen- und Sodaverseifung resultierende Temperaturfunktion der einzelnen Ester miteinander, so folgt:

Tabelle 32.

Äthylazetat:	$Q = -106{\cdot}839 + 0{\cdot}00254045 \,.\, T^2$
i-Amylazetat:	$Q = -41{\cdot}2609 + 0{\cdot}00178055 \,.\, T^2$
n. Butylazetat:	$Q = -62{\cdot}5666 + 0{\cdot}00202158 \,.\, T^2$
p. Propylazetat:	$Q = -66{\cdot}4265 + 0{\cdot}00216102 \,.\, T^2$
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$:	$Q = -93{\cdot}0795 + 0{\cdot}00230228 \,.\, T^2$

Wie aus Tabelle 32 hervorgeht, stimmt weder das Q_0 noch das α in der allgemeinen Relation $Q = Q_0 + \alpha \,.\, T^2$ bei den einzelnen Estern überein. Sämtliche Interpolationsformeln zeigen aber ein Ansteigen der Hydrolysenwärme mit der Temperatur. Aus Tabelle 32 errechnen sich innerhalb des von uns durchgemessenen Temperaturintervalles folgende Werte für die Hydrolysenwärme der Soda:

Tabelle 33.

	0°	10°	20°	30°
Äthylazetat .	82·5	96·6	111·3	126·4
i-Amylazetat . .	91·4	101·3	111·5	122·2
n. Butylazetat .	88·1	99·3	111·0	123·0
p. Propylazetat. .	94·6	106·6	119·1	131·9
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$.	78·5	91·3	104·6	118·3

Aus diesen Werten für die Hydrolysenwärme der Soda folgen gemäß der thermochemischen Relation

$$Q = N + D \text{ mit } N = 147 - 0{\cdot}5\, t$$

folgende Werte für die Dissoziationswärme der Kohlensäure nach der zweiten Stufe in Ostwaldschen Kalorien.

Tabelle 34.

	0°	10°	20°	30°
Äthylazetat	— 64·5	— 45·4	— 25·7	— 5·6
i-Amylazetat .	— 55·6	— 40·7	— 25·5	— 9·8
n. Butylazetat .	— 58·9	— 42·7	— 26·0	— 9·0
p. Propylazetat.	— 52·4	— 35·4	— 17·9	— 0·1
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$.	— 68·5	— 50·7	— 32·4	— 13·7

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In Tabelle 33 und 34 tritt die schon früher beim Vergleich der errechneten und gefundenen Temperaturquotienten hervorgehobene „Elektrolytwirkung" sowohl bei der Hydrolysen- als Dissoziationswärme wieder in Erscheinung. Diese „Elektrolytwirkung" läßt sich besonders bei den niederen Temperaturen schön verfolgen, indem sich die Werte beim Äthylazetat und p. Propylazetat ($+K_3[Fe(CN)_6]$) einerseits, bei den übrigen Estern anderseits umeinander gruppieren. Aus Tabelle 34 folgt als Mittelwert für die Dissoziationswärme der Kohlensäure nach der zweiten Stufe bei 10° aus den ersten drei Messungen $D = -42{\cdot}9$ Ostwaldsche Kalorien. Als Vergleich diene das einzige aus thermochemischen Messungen bekannte und im früheren bereits benutzte Datum von J. Thomsen $D = -42$ (18°).

Die Abweichungen der Werte für die Hydrolysen- und Dissoziationswärme bei den einzelnen Estern liegen alle innerhalb der Fehlergrenzen, wie sie auch bei den rein thermochemischen Bestimmungs- und Berechnungsmethoden zulässig sind.

Daß bei den einzelnen Estern in den Q- und D-Werten Abweichungen auftreten, ist nicht weiter verwunderlich, da erstens ein Meßfehler in der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten potenziert in die Q_0- und α-Werte eingeht und zweitens die Meßergebnisse verschiedener Autoren zusammengestellt wurden. Hat doch A. Skrabal[19] in einer Zusammenstellung darauf hingewiesen, daß z. B. beim Äthylazetat die Meßergebnisse 12 verschiedener Autoren schon allein in der Konstantenbestimmung um 20% differieren. Und wenn Hugo Olsson[20] darauf hinweist, „daß mehrere Autoren das Subjektive in den Geschwindigkeitskonstanten hervorheben und davor warnen, Konstanten verschiedener Forscher zusammenzustellen", so folgt, da trotz der Verschiedenheit der Q_0- und α-Werte bei den einzelnen Estern die Q- und D-Werte bei allen Estern bis auf auch bei rein thermochemischen Methoden zulässige Differenzen übereinstimmen, rückwirkend nicht nur die schon im früheren erwiesene Gültigkeit unserer Interpolationsformel $Q = Q_9 + \alpha \cdot T^2$ für das von uns durch gemessene Temperaturintervall, sondern auch die Richtigkeit der Olssonschen bzw. unserer Experimentaldaten.

Wie im vorigen bei der Diskussion des Tabellenmaterials 26 und 27 bereits ausgeführt, macht sich die „Elektrolytwirkung" in den Geschwindigkeitskonstanten und damit auch in den experimentell ermittelten Temperaturquotienten der Sodaverseifung (Tabelle 25) bemerkbar und zieht sich weiter in die errechneten Temperaturquotienten der Laugenverseifung hinein.

Dieser „Elektrolyteffekt" geht aber auch implizit in die A'-, B'-, C'-Größen der Tabelle 29, damit in die Temperaturfunktionen

---

[19] Vgl. A. Skrabal und A. M. Hugetz, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 34.
[20] Vgl. Hugo Olsson, loc. cit. S. 72.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der einzelnen Ester (Tabelle 32) und schließlich in die Werte für die Hydrolysen- und Dissoziationswärmen der Soda (Tabelle 33 und 34) ein.

Diese Erkenntnis legt den Gedanken nahe, die „Elektrolytwirkung" dadurch herauszuschälen, indem man in die allgemeine thermodynamische Relation

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{218 \cdot 8\, Q}{T(T+10)} \tag{12'}$$

für die Hydrolysenwärme Q nicht die thermochemischen Daten einsetzt, wie dies noch in Tabelle 26 und 27 geschah, sondern mit den kinetisch ermittelbaren Q-Werten operiert, wie sie in Tabelle 32 vorgegeben sind. Die für die Relation (12') erforderlichen, auf kinetischem Wege berechneten Q-Werte sind in Tabelle 35 zusammengestellt.

Tabelle 35.

	Q_5	Q_{15}	Q_{25}	Q_{35}
Äthylazetat	89·5	103·9	118·8	—
i-Amylazetat	—	106·4	116·9	127·6
n. Butylazetat	93·7	105·1	116·9	—
p. Propylazetat .	100·6	112·8	125·4	—
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$	84·9	97·9	111·4	—

Für die einzelnen Ester folgen dann die thermodynamischen Relationen:

Äthylazetat.

$\tau' = 1 \cdot 7925 . \tau$ für 0^0—10^0
$\tau' = 1 \cdot 8797 . \tau$ 10^0—20^0
$\tau' = 1 \cdot 9620 . \tau$ 20^0—30^0

i-Amylazetat.

$\tau' = 1 \cdot 9091 . \tau$ für 10^0—20^0
$\tau' = 1 \cdot 9409 . \tau$ 20^0—30^0
$\tau' = 1 \cdot 9701 . \tau$ 30^0—40^0

n. Butylazetat.

$\tau' = 1 \cdot 8419 . \tau$ für 0^0—10^0
$\tau' = 1 \cdot 8939\ \tau$ 10^0—20^0
$\tau' = 1 \cdot 9420 . \tau$ 20^0—30^0

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

p. Propylazetat.

$\tau' = 1{\cdot}9269 . \tau$ für 0^0—10^0
$\tau' = 1{\cdot}9847 . \tau$ 10^0—20^0
$\tau' = 2{\cdot}0382 . \tau$ 20^0—30^0

p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$.

$\tau' = 1{\cdot}7390 . \tau$ für 0^0—10^0
$\tau' = 1{\cdot}8125 . \tau$ 10^0—30^0
$\tau' = 1{\cdot}8814 . \tau$ 20^0—30^0.

Daß dieser Versuch, sich vom „Elektrolyteffekt" auf die eben beschriebene Art zu befreien, zum Erfolge führt, illustriert Tabelle 36.

Tabelle 36.

	10°/0°			20°/10°			30°/20°		
	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Äthylazetat	2·12	2·02	+ 0·10	1·952	1·95	+ **0·002**	1 75	1·89	— 0·14
i-Amylazetat	—	—	—	2·23	2·01	+ 0·22	1·849	1·86	— **0·011**
n. Butylazetat	2·29	2·09	+ 0·20	1·954	2 03	— **0·076**	1·80	1·93	— 0 13
p. Propylazetat	2·33	2·10	+ 0·23	1·965	1·97	— **0·005**	1·71	1·91	— 0·20
p. Propylazetat + + $K_3[Fe(CN)_6]$	2·20	2·10	+ 0·10	1·997	1·97	+ **0·027**	1·76	1·91	— 0·15

Während in den Tabellen 26 und 27, denen die thermochemischen *Q*-Werte zugrunde liegen, sich die „Elektrolytwirkung" dadurch dokumentiert, daß die Differenz zwischen Theorie und Erfahrung beim 0·1-molar durchgemessenen Äthylazetat und beim 0·01-molar durchgemessenen p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$ zum größten Teil kleiner ist als die Differenz bei den 0·01-molar untersuchten übrigen Estern, zeigen sich in Tabelle 36, der die rein kinetisch ermittelten Hydrolysenwärmen zugrunde liegen, bei allen Estern annähernd gleiche Differenzen. Dies ist ein Zeichen, daß man sich bis auf die kleinen Unstimmigkeiten, die die Anwendung des Pufferintegrals bei den 0·01-molaren Messungen nach sich zieht, vom „Elektrolyteffekt" befreit hat.

Des weiteren zeigen die Abweichungen zwischen Theorie und Erfahrung in Tabelle 26 keine merkliche, in Tabelle 27 eine etwas stärker ausgeprägte Gesetzmäßigkeit, die in Tabelle 36 deutlich in Erscheinung tritt, indem die Differenzen bei sämtlichen Estern mit steigender Temperatur aus dem positiven in den negativen Sinn übergehen und bei jenen Temperaturen, die in der Mitte des der Ausgleichungsrechnung zugrunde gelegten

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Temperaturintervalls liegen, eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung zeigen, wie sie wohl besser kaum gewünscht werden kann.

Diese in Tabelle 36 fett gedruckten Werte zeigen nicht nur die Leistungsfähigkeit unserer thermodynamischen Beziehung zwischen Laugen- und Sodaverseifung der Ester, sondern erhärten auch die im früheren aufgezeigte Möglichkeit, Hydrolysen- und Dissoziationswärmen und deren Temperaturabhängigkeit aus Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen.

Zusammenfassung.

Von grundsätzlichen Betrachtungen über die Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit ausgehend, wird im Anschluß an A. Skrabal eine rein thermodynamische Forderung, fürs erste nur gültig für die chemische Statik, erweitert und auf die chemische Kinetik übertragen.

Die bekannte thermodynamische Beziehung, daß nämlich der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten zweier reziproker, zum Gleichgewicht führender Reaktionen die Gleichgewichtskonstante ergibt, ist in dem Sinne einer erweiterten Auffassung zugänglich, als es immer möglich ist, einen oder mehrere der in der Zeitgleichung der Reaktion auftretenden Stoffe in eine Komplexform überzuführen, wobei zwischen der ursprünglichen Reaktion (Konstante k) und der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden (Konstante k') die Relation

$$\frac{k'}{k} = Kn$$

gelten soll, wo K die Konstante des Komplexbildungsgleichgewichtes und n die Reaktionsordnung bedeutet. Durch das obiger Gleichung zugrunde liegende Prinzip wird ein thermodynamischer Zusammenhang der Laugenverseifung, z. B. eines Esters mit irgendeiner Pufferverseifung (z. B. Karbonat-, Phosphat-, Sulfitverseifung), hergestellt.

In vorliegender Arbeit wird für den Fall der Laugen- und Sodaverseifung der oben aufgestellte thermodynamische Zusammenhang experimentell verifiziert, indem aus den experimentell ermittelten Temperaturquotienten der Sodaverseifung eines Esters die Temperaturquotienten der Laugenverseifung in sehr guter Übereinstimmung mit den Experimentaldaten von Hugo Olsson berechnet werden.

Im Anschluß daran wird als weiteres wichtiges Ergebnis den bereits bekannten rein thermochemischen Bestimmungs- und Berechnungsmethoden für Hydrolysen- und Dissoziationswärmen als neue eine rein kinetische Bestimmungs- und Berechnungsmethode angegliedert, indem die Möglichkeit aufgezeigt wird, aus Geschwindigkeitskon-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

stanten nicht nur Hydrolysen- und Dissoziationswärmen, sondern auch deren Temperaturabhängigkeit zu berechnen.

Am Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal für das meiner Arbeit stets erwiesene Interesse und die wohlwollende Förderung meiner Untersuchungen meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Musil Alois

Artikel/Article: Thermodynamischer Zusammenhang zwischen Laugen- und Sodaverseifung der Ester. 360-387