Das Gleichgewicht zwischen Äthoxyl- und Hydroxyl-Ionen in wasserhaltigem Äthanol

AULIS KOIVISTO

Chemisches Institut der Universität Helsinki, Finnland

Bei der Untersuchung der Basenkatalyse wurde meine Aufmerksamkeit auf das in alkalischem Alkohol-Wasser-Gemisch vorliegende Gleichgewicht

gerichtet.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben J. Hine und M. Hine¹ für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[\text{EtO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-][\text{EtOH}]} \quad (2)$$

in Isopropanol-Lösung bei 25° C den Wert 0,8 gefunden. Caldin und Long² erhielten in Äthanol-Wasser-Gemisch bei derselben Temperatur den Wert $0,7 \pm 0,2$. Beide Messungen wurden mittels des Indikator-Verfahrens ausgeführt. Ich habe dasselbe Gleichgewicht bei einer Temperatur von 78° C mittels eines anderen Verfahrens untersucht. Die Versuche wurden im Jahre 1951 ausgeführt.

Die Gleichgewichtskonzentrationen können wegen der Störung der Gleichgewichtslage nicht mittels üblicher analytischer Methoden gemessen werden. Die Summe der Konzentrationen der Ionen lässt sich jedoch durch Säure-Basen-Titrierung ermitteln. Auch die Summe der Konzentrationen des Wassers und der Hydroxyl-Ionen lässt sich messen, z.B. nach dem Smith'schen Esterhydrolyse-Verfahren. Die Konzentration des Wassers lässt sich mit Hilfe des Verteilungsgesetzes ermitteln, wobei als zweite Phase aus Löslichkeitsgründen nur die feste (z.B. Salzhydrat) oder die Dampfphase in Betracht kommt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Dampfphase gewählt. Grundsätzlich wird mittels des Verteilungsgesetzes der Aktivitätsbruch zwischen Wasser und Äthanol anstatt des Konzentrationsbruches gemessen. Bei Abnahme der Alkalikonzentration nähern sich dieselben asymptotisch und erhalten bei der Alkalikonzentration Null ein und denselben Wert.

Wir bezeichnen die messbaren * Grössen

$$\frac{\text{EtO}^- + \text{OH}^-}{\text{EtOH}} = a, \quad \frac{\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-}{\text{EtOH}} = b, \quad \left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{EtOH}} \right)_h = f \cdot \left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{EtOH}} \right)_n = c, \quad (3)$$

wobei die Ausdrücke H_2O , OH^- usw. die Anzahl der Mole bzw. Grammionen, und die Indizes h und n die Dampf- bzw. Flüssigkeitsphase angeben. Dann ist

$$\frac{\text{OH}^-}{\text{EtOH}} = b - \frac{c}{f}, \quad \frac{\text{EtO}^-}{\text{EtOH}} = a - b + \frac{c}{f}, \quad \left[\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{EtOH}} \right]_n = \frac{c}{f} \quad (4)$$

$$K = \frac{[f(a-b) + c]c}{(f \cdot b - c)f} \quad (5)$$

Bei Abnahme des Alkaligehalts nähert sich f dem Wert f_0 des reinen Äthanol-Wasser-Gemisches. Schreiben wir

$$K' = \frac{[f_0(a-b) + c]c}{(f_0 \cdot b - c)f_0}, \quad (6)$$

so nähern sich die K' -Werte bei Abnahme des Alkaligehaltes dem von K . Ist der Salzeffekt des Alkalis auf das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht gering, so ist $K' = K$. **

VERSUCHE

Die Äthanol-Lösungen, die wenig Wasser und variierende Mengen von Natriumäthylat enthielten, wurden bei gewöhnlichem Druck aus einem 300 ml fassenden Kolben destilliert. Der Kühler war direkt mit dem Kolben verbunden und der Oberteil des Kolbens bis zum Kühler mittels Asbest wärmeisoliert. Die Lösungsproben wurden durch eine Öffnung im Oberteil des Kolbens entnommen. Die Destillatproben wurden direkt in Ampullen aufgenommen. Der Destillationskolben wurde möglichst voll gehalten und zwar in allen Destillation gleich voll. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug 3 Tropfen pro Sekunde und wurde in allen Destillationen konstant gehalten. Zunächst wurde ca. 10 min. destilliert, um das stationäre Wärme Gleichgewicht zu erreichen und um das in den Destillationsvorstössen eventuell vorhandene Wasser in die Flüssigkeit zu spülen. Unter fortgesetztem Erhitzen wurde das Destillat in den Kolben zurückgegeben. Nach ca. 5 min. weiterem Destillieren wurden vom Destillat und vom Destillationsgut die Proben entnommen (etwa 3 ml) die unmittelbar in über Phosphorpentoxid vakuumgetrocknete Ampullen eingefüllt wurden. Die Menge der Proben wurde durch Wägen bestimmt, das Gesamtalkali durch Titrieren mit Salzsäure, die Summe des Wassers und Hydroxyls durch ein dem Smith'schen ³ Esterhydrolyse-Prinzip ähnliches Verfahren, das in einer folgenden Veröffentlichung ⁵ beschrieben wird. Zur Verminderung der Versuchsfehler waren die

* Streng genommen sind diese Grössen nur dann messbar, wenn die Menge des Alkalis im Verhältnis zur Menge des Äthanol verschwindend gering ist. Da in dieser Arbeit die Molzahl des Äthanol in Bezug auf diejenigen des Alkalis und Wassers 50—200-fach ist, und da das Alkali hauptsächlich als Natriumäthylat vorliegt, so lässt sich die Äthanolmenge genügend exakt durch Abziehen des auf Natriumäthylat umgerechneten titrierten Alkalis vom Wägebegrnis ermitteln.

** Bei konstantem Druck ist der Siedepunkt der Lösung von deren Zusammensetzung abhängig. Die Siedepunkte sowohl des alkalischen als des alkalifreien Äthanol-Wassergemisches in dem hier vorliegenden Konzentrationsgebiet liegen einander derart nahe dass die Werte von K' bzw. K fast konstant bleiben. Auf die Herleitung der Gleichung sind diese Umstände ohne Einfluss. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass die Angabe von Noyes ⁴, laut der eine ca. 1 molare äthanolische Lösung von Natriumäthylat auf dem Wasserbade nicht siedet, ein Irrtum ist, der auf Siedeverzögerung beruhen dürfte. Nach einer von mir ausgeführten groben Messung übersteigt die Temperatur des Dampfes nicht das Normale.

Proben möglichst gleich gross, und bei der Messung des Wassergehalts wurden stets gleiche Mengen Alkalialkoholat-Esterlösung genommen. Zur Kontrolle wurden mitunter auch das Wasser des Destillats und des Destillationsguts gemeinschaftlich gemessen. Dabei wurde in Parallelversuchen eine Genauigkeit von 1 % erreicht.

Da die Destillatproben nur *ca.* 1 % des Destillationsguts betragen, und da die Kurve des Flüssigkeits-Dampfdiagramms der Gleichgewichtsdestillation ziemlich in Richtung der Diagonale und nahe derselben verläuft, so ist die Veränderung des Wassergehalts während der Probenahme verschwindend gering.

Vom Standpunkt der in dieser Arbeit ausgeführten Versuche ist es nicht wichtig, dass die Destillation eine vollkommene Gleichgewichtsdestillation ist; dagegen ist es unumgänglich, dass die Destillationskurve durch Gleichhalten der Bedingungen unverändert gehalten wird. Die Gleichgewichtsdestillations-Ergebnisse anderer Forscher* liegen nahe denjenigen dieser Arbeit.

Das Äthanol zu den Versuchen wurde durch Kochen von gewöhnlichem absolutem Alkohol mit wenig Natriumhydroxyd, Destillieren und Behandlung des Destillats mit Aluminiumamalgam erhalten⁷. Zur Bereitung des Natriumäthylats wurde reines Natrium verwendet.

VERSUCHSERGEBNISSE

Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des entsprechenden Dampfes beim Destillieren von alkalifreiem, wässrigem Äthanol. Es zeigt sich, dass das Verhältnis der Zusammensetzung von Flüssigkeits — und Dampfphase innerhalb der Fehlergrenzen in diesem kleinen Konzentrationsgebiet konstant ist. Auf Grund der Form der Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtskurve wäre zu erwarten, dass in diesem Gebiet die Konzentration in der Dampfphase ein wenig langsamer als in der Flüssigkeitsphase abnimmt.

Da die Wassergehalte bei der Destillation der alkalischen Lösungen von gleicher Grössenordnung wie bei derjenigen der alkalifreien sind, so kann zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen der Mittelwert der Werte der Tabelle 1 verwendet werden. Die Bezeichnung $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{EtOH}}$ betrifft das Verhältnis der Anzahl Mole.

Tabelle 1. Zusammensetzung von Flüssigkeits- und Dampfphase in alkalifreier Lösung.

$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{EtOH}}$		$\frac{\text{Zusammensetzung des Dampfes}}{\text{Zusammensetzung der Flüssigkeit}} = f_0$
Flüssigkeit	Dampf	
0,01119	0,01222	1,094
0,01230	0,01340	1,090
0,01491	0,01635	1,096
0,01497	0,01642	1,096
0,01528	0,01669	1,092

Mittelwert 1,094

Durch Vergleich der Versuchsergebnisse verschiedener Forscher habe ich für das Verhältnis $\frac{\text{Zusammensetzung des Dampfes}}{\text{Zusammensetzung der Flüssigkeit}}$ in der Gleichgewichtsdestillation auf gleichem Konzentrationsgebiet und bei gleichem Druck

Fig. 1. Abhängigkeit von K' von der Gesamtalkalikonzentration $\frac{\text{EtO}^- + \text{OH}^-}{\text{EtOH}}$

den Wert 1,09 erhalten. Wegen einem geringen Wärmeverlust ist der in dieser Arbeit gefundene Wert etwas grösser, nämlich 1,094.

Tabelle 2 zeigt die Destillation des alkalischen wässrigen Äthanol. Sie enthält auch die nach den Gleichungen 3—6 berechneten Grössen $\left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{EtOH}}\right)'$, $\left(\frac{\text{OH}^-}{\text{EtOH}}\right)'$, $\left(\frac{\text{EtO}^-}{\text{EtOH}}\right)'$ und K' , die sich bei Abnahme des Alkaligehalts den entsprechenden Molverhältnissen, bzw. der Gleichgewichtskonstante K nähern.

Tabelle 2. Zusammensetzung von Flüssigkeits- und Dampfphase in alkalischer Lösung.

Dampf $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{EtOH}}$	Flüssigkeit					
	$\frac{\text{EtO}^- + \text{OH}^-}{\text{EtOH}}$		Rechengrössen			
	$\frac{\text{EtO}^- + \text{OH}^-}{\text{EtOH}}$	$\frac{\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-}{\text{EtOH}}$	$\left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{EtOH}}\right)'$	$\left(\frac{\text{OH}^-}{\text{EtOH}}\right)'$	$\left(\frac{\text{EtO}^-}{\text{EtOH}}\right)'$	K'
0,0134	0,0051	0,0127	0,0123	0,0004	0,0047	0,14
0,0151	0,0065	0,0143	0,0138	0,0005	0,0059	0,16
0,0146	0,0082	0,0141	0,0133	0,0008	0,0074	0,12
0,0117	0,0123	0,01175	0,0107	0,00105	0,0113	0,11
0,0155	0,0147	0,0157	0,0142	0,0015	0,0132	0,12
0,0099	0,0179	0,0105	0,0091	0,0014	0,0165	0,10

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit von K' von der Gesamtalkalikonzentration $\frac{\text{EtO}^- + \text{OH}^-}{\text{EtOH}}$. Lineare Extrapolation auf die Alkalikonzentration Null gibt für die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[\text{EtO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-][\text{EtOH}]}$ den Wert 0,16 bei 78° C.

BESPRECHUNG DER ERGEBNISSE

Nach Tabelle 2 und Fig. 1 ist der Wert der Hilfsgrösse K' nicht besonders von der Alkalikonzentration abhängig, d.h. er weicht nur wenig von dem der Konzentrations-Gleichgewichtskonstanten K ab. Da das betr. Gleichgewicht symmetrisch in Bezug auf Anzahl und Ladung der Ionen ist und da das Natriumhydroxyd sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich ist, so ist schon zu erwarten, dass die Salzwirkung nicht gross ist.

Der erhaltene Wert der Gleichgewichtskonstanten bei der Temperatur 78° C ist nur ein Drittel bis Fünftel des von Caldin und Long² bei 25° C erhaltenen Wertes. Der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante, Reaktionswärme und Temperatur wird durch die van't Hoff'sche Gleichung ausgedrückt. Die Reaktionswärme ist nicht bekannt. Aus den Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtskurven⁷ geht hervor, dass in dem Konzentrationsgebiet der vorliegenden Arbeit (ca. 99,5 % Äthanol) die Aktivität des Wassers mit der Temperatur schneller zunimmt als die des Äthanol. Wenn die Wirkung der Temperatur auf die Aktivitätskoeffizienten der Ionen EtO^- und OH^- gleichgross wäre, so würde sich wegen der schnelleren Zunahme der Aktivität des Wassers das Gleichgewicht (1) zugunsten des Hydroxyl-Ions und des Äthanol verschieben — in Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnis.

Die Genauigkeit des erhaltenen Wertes der Gleichgewichtskonstante ist etwas schwierig zu beurteilen, da sich der Fehler vor allem in der in Fig. 1 ausgeführten Extrapolation verbirgt. Es ist anzunehmen, dass der relative Fehler 30 % nicht übersteigt.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Ein Verfahren zur Messung der Lage des Gleichgewichts $\text{OH}^- + \text{ROH} \rightleftharpoons \text{OR}^- + \text{H}_2\text{O}$ ist entwickelt worden.
2. Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[\text{EtO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-][\text{EtOH}]}$ für wenig Wasser enthaltende Äthanol-Lösungen bei 78° C ist bestimmt worden.
3. Die Temperatur- und Salzwirkung auf das vorliegende Gleichgewicht ist erörtert worden.

LITERATUR

1. Hine, J. und Hine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5266.
2. Caldin, E. F. und Long, G. *Nature* **172** (1953) 583.
3. Smith, E. L. *J. Chem. Soc.* **1927** 1284, 1288.
4. Noyes, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 857.
5. Koivisto, A. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1223.
6. Cornell, L. W. und Montonna, R. E. *Ind. Eng. Chem.* **25** (1933) 1331.
7. Z. B. Wade, J. und Merriman, R. W. *J. Chem. Soc.* **99** (1911) 997.

Eingegangen am 23. April 1954.