Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Äthyläthers

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Hieronymus Airoldi

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1924)

Nachdem es gelungen war, die Hydrolysegeschwindigkeit einer Anzahl von Stoffen mit Äthercharakter zu messen,[1] stellten wir uns die Aufgabe, den Urtyp der Äther, den gewöhnlichen Äthyläther, zu untersuchen.

Nach dem gegenwärtigen Stand unseres ziemlich spärlichen Wissens[2] über diese auch in historischer Hinsicht interessante Frage ergibt sich ungefähr folgendes. Die Reaktion der Hydrolyse des Äthers führt zu einem Gleichgewicht der Form

$$C_2H_5OC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows 2\,C_2H_5OH, \qquad (1)$$

das dem Acetalisierungsgleichgewicht, beziehungsweise dem Estergleichgewicht vollkommen analog ist.

In wässerigem Medium und bei gewöhnlicher Temperatur scheint das Gleichgewicht sehr weit nach der Alkoholseite gelegen zu sein. Mit der Erhöhung der Temperatur wird es nach der Ätherseite verschoben, so daß bei 230° auch wässeriger Alkohol schon in einem bedeutenden Ausmaß in Äther und Wasser zerfällt. Bei noch höherer Temperatur wird dann die Bildung von Alkylenen beobachtet.[3]

Bemerkenswert ist ferner die Langsamkeit der Einstellung des Gleichgewichtes, die selbst bei 330° noch eine sehr beträchtliche ist. Sauere Stoffe katalysieren die betreffenden Reaktionen. Namentlich ist die Wirkung dieser Stoffe, wie P_2O_5, H_2SO_4, bei höherer Temperatur weniger eine wasserentziehende, gleichgewichtsverschiebende, wie eine beschleunigende.[4]

Die katalysierenden Stoffe, Phosphorsäure, Schwefelsäure, insbesondere auch die Halogenwasserstoffe, vermögen aber auch ihrerseits mit Äther und Alkohol unter Bildung von Estern, beziehungsweise Alkylhalogeniden zu reagieren.

Unser Bestreben war dahin gerichtet, die Reaktion der Hydrolyse

$$C_2H_5OC_2H_5 + H_2O \rightarrow 2\,C_2H_5OH \qquad (2)$$

als »Bruttoreaktion«, d. h. unter Vermeidung der Bildung von Estern der Katalysatorsäure und unter Vermeidung der Olefinbildung in möglichst wässerigem Medium und fernab vom Gleichgewicht, beziehungsweise der Gegenreaktion mit bequem meßbarer Geschwindigkeit durchzuführen.

---

[1] A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. f. Chem., *42* (1921), 9; A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chem., *99* (1921), 290.

[2] E. Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem., *11* (1868), 343 und Ann. Chem., *163* (1872), 373; A. Lieben, Ann. Chem., *165* (1873), 134; D. Balarew, Journ. prakt. Chem., [2] *104* (1922), 368. Hier auch die übrige Literatur.

[3] J. U. Nef, Ann. Chem., 318 (1901), 137.

[4] Vgl. insbesondere die klassische Arbeit von E. Mitscherlich, Pogg. Ann., *31* (1834), 273.

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

Nach dem Ausfall unserer Messungen und den dabei gemachten Beobachtungen glauben wir annehmen zu dürfen, daß diese Bedingungen für einen reinen Verlauf der zu messenden Reaktion bei der von uns gewählten Versuchsanordnung erfüllt gewesen sind.

Wir bedienten uns einer mit Äther nahezu gesättigten wässerigen Lösung, der Benzolsulfonsäure als Katalysator und der Versuchstemperatur von zirka 98°

Von dem eiskalten Reaktionsgemisch wurden je 5 cm^3 in dickwandige, mit Schnee oder Eis gekühlte, vorher mit CO_2 gefüllte Proberöhrchen gebracht, die hierauf vor dem Gebläse zugeschmolzen wurden. Weil uns anfangs einzelne der Röhrchen infolge des Ätherdampfdruckes platzten und Unheil anstifteten, haben wir sie späterhin in Leinengewebe gehüllt und verbunden, bevor wir sie in das Wärmebad brachten. Letzteres bestand aus einer mit Chlorcalciumlösung gefüllten, mit einem Deckel lose verschlossenen, in einen Kochtopf eingebauten Blechbüchse. In dem mit einem Rückflußkühler ausgestatteten Kochtopf aus Weißblech wurde Wasser im Sieden erhalten. Die Proberöhrchen schwammen aufrecht in dem Bad, aus welchem sie nur mit ihrem dampfgefüllten Teil herausragten. Zur Analyse wurde jeweils eines der Röhrchen herausgenommen, gekühlt und durch Aufschneiden geöffnet. Aus dem geringen Druck war zu schließen, daß sich keine merklichen Mengen Äthylen gebildet hatten.

Die ungefähre Lage des Gleichgewichtes (1) und die Bedingungen, unter welchen sich weder Olefin noch Ester (z. B. Äthylschwefelsäure) bildet, gehen ziemlich sicher aus den Versuchen von Erlenmeyer hervor, die dieser Forscher in Anschluß an Beobachtungen von Reynoso gemacht hat. Nach diesen Versuchen macht sich die Umkehrbarkeit der Reaktion 2 in einer mit Äther gesättigten wässerigen Lösung schon bei 220° ganz eminent bemerkbar. Da die alsbald zu erwähnende geringe Genauigkeit unserer Analysenmethode die durch die Gegenwirkung gegebene Komplikation des Reaktionsschemas nicht vertrug, haben wir es vorgezogen, mit der Temperatur nicht über 100° hinauszugehen und lieber durch reichlichere Bemessung der Katalysatorsäure das Tempo der Reaktion zu fördern.

Zur Analyse wurde der Inhalt eines Röhrchens in ein Fraktionierkölbchen gebracht, mit Lauge neutralisiert und überdestilliert. In dem aus Wasser, Äther und Alkohol bestehenden Destillat wurde nun die Analyse vorgenommen.

So leicht es ist, Alkohol qualitativ, entweder nach der Jodoformreaktion oder mit Hilfe von Benzoylchlorid,[1] nachzuweisen, so schwer ist die quantitative Analyse eines Wasser-Äther-Alkoholgemisches.

Die Analyse kann ei chemische, physikalische oder biochemische sein.

[1] M. Berthelot, Ann. Chem., *162* (1872), 192.

Eine biochemische Methode wäre z. B. die Vergärung, vor allem die zellenfreie Vergärung des Alkohols zu Essigsäure mit darauf folgender Titration der letzteren. Zur Durchführung einer solchen fehlten uns die Hilfsmittel.

Physikalische Methoden ließen sich auf Dichtebestimmungen, Verteilungsversuchen u. dgl. gründen. Auf eine hiehergehörige, von J. Fleischer und H. Frank[1] ausgearbeitete, anscheinend ganz gut brauchbare Methode wurden wir leider erst nach Durchführung unserer Arbeiten aufmerksam.

Die chemischen Methoden müssen sich nach der Sachlage auf die Bestimmung des Alkohols neben Wasser und Äther erstrecken. Es kann an Absorptionsmethoden, an die Überführung von Alkohol in Äthylen und Bestimmung des letzteren, an oxydimetrische Methoden, wie an Veresterungsmethoden gedacht werden.

Eine von K. Hoepner[2] mit viel Sorgfalt ausgearbeitete chromometrische Methode wäre hier in erster Linie namhaft zu machen. Die uns vorgelegenen Bedingungen waren aber der Anwendung der Methode nicht besonders günstig.

Nach vielem Probieren und Studieren haben wir uns dann endgültig für die Veresterungsmethode entschieden.

Es ist ein leichtes, in einem Alkohol-Äthergemisch ersteren nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion in einen Ester überzuführen und nachher entweder den Überschuß des Acylierungsmittels oder den gebildeten Ester zu bestimmen, oder beides unter einem zu machen und hieraus die Menge des gegebenen Alkohols zu ermitteln.[3] Die Schwierigkeiten beginnen erst, wenn, wie in unserem Fall, viel Wasser zugegen ist. Die Anwesenheit des letzteren erfordert nämlich eine große Menge des Acylierungsgemisches (z. B. Essigsäureanhydrid-Pyridin), wenn die vollständige Veresterung des Alkohols gewärleistet sein soll, was eine ganze Reihe von Nachteilen und Ungenauigkeiten nach sich zieht.

Nach vielen Fehlversuchen und Mißerfolgen sind wir schließlich bei folgendem Verfahren gelandet.

Ein Fraktionierkolben, über dessen Ansatzrohr ein Rückflußkühler geschoben wurde, wurde mit der doppelten Menge des zur Abbindung des Wassers erforderlichen gebrannten Kalkes beschickt. Durch seinen Hals wurde mit Hilfe eines Stopfens ein Hahntropftrichter geführt, dessen ausgezogenes Rohr knapp oberhalb der tiefsten Stelle des Fraktionierkolbens endete. Dann wurde durch den Tropftrichter wasserfreies Pyridin und hierauf ganz langsam, tropfenweise und unter Kühlung die auf Alkohol zu untersuchende Probelösung zufließen gelassen. Macht man dies zu rasch, so wird infolge der Reaktionswärme Alkohol so rasch verdampft, daß die Kühlung nicht nachkommt und Alkoholdampf durch den Kühler durchbläst und entweicht. Auf den Kühler wurde dann ein Chlorcalciumrohr gesetzt und die Apparatur durch 12 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde das Alkohol-Pyridingemisch in einem Ölbade, dessen Temperatur bis auf 170° hinauf getrieben

---

[1] Chemiker-Zeitung, *31* (1907), 665.

[2] Zeitschr. Unters. Nahrungs- und Genußmittel, *34* (1917), 453.

[3] A. Verley und F. Bölsing, Ber. chem. Ges., *34* (1901), 3354 und 3359; H. Wolff, Chem. Umschau, *29* (1922), 2; M. Bergmann und A. Mickeley, Ber. chem. Ges., *55* (1922), 1390.

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

wurde, überdestilliert und in einem Rundkolben aufgefangen. Zur vollständigeren Vertreibung des Alkohols wurde zu dem Kalk in dem Kolben nochmals Pyridin gebracht und die Destillation wiederholt.

Zu dem im Rundkolben befindlichen Alkohol-Pyridingemisch wurde dann durch einen aufgesetzten Rückflußkühler die zur Veresterung notwendige Menge Essigsäureanhydrid zufließen gelassen und das Reaktionsgemisch über Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Tage wurde zur Vervollständigung der Veresterung durch eine Stunde am Wasserbade unter Rückfluß erwärmt.

Nach dem Erkalten wurde zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids Wasser durch den Rückflußkühler in den ständig gekühlten Kolben eintropfen gelassen.

Hernach wurde der Kühler abgenommen und die vorhandene Essigsäure mit 0·1 norm. Lauge (ungestellt) und Phenolphthalein gerade austitriert. Zur Bestimmung des vorhandenen Äthylacetats wurde eine gemessene, zur Verseifung mehr wie hinreichende Menge 0·1 norm. Baryt zugegeben und durch Erwärmen am Wasserbad unter Rückfluß die Verseifung zu Ende geführt. Hernach wurde eine gemessene überschüssige Menge 0·1 norm. Salzsäure zufließen gelassen und nach dem Aufkochen (zur Vertreibung von Kohlensäure) die Titration mit 0·1 norm. Baryt beendet.

In den Tabellen ist die Gesamtmenge an Baryt und Salzsäure in Kubikzentimetern unter B, beziehungsweise S angegeben. Die Differenz $B—S$ entspricht der Menge des Acethylacetats, beziehungsweise des Alkohols. Aus ihr und der Anfangskonzentration des Äthers ergibt sich die laufende Konzentration $a—x$ des letzteren.

Durch Analyse von Probelösungen bekannten Gehaltes untersuchten wir die Methode hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit. Sie reicht gerade noch aus. In Ermanglung einer besseren Methode mußten wir ihr eben den Vorzug geben. Die mit ihrer Hilfe erzielten Ergebnisse haben aber nur vorläufigen Charakter und erheben nur Anspruch auf größenordnungsmäßige Richtigkeit.

In den beiden folgenden Versuchen sind die Konzentrationen in Molen pro Liter angeführt. Zeiteinheit ist die Stunde, Versuchstemperatur, wie schon erwähnt, zirka 98°

1. Versuch.

$0·4963\ (C_2H_5)_2O + 0·4\ C_6H_5SO_3H.$

t	B	S	$a—x$	$10^3\,k$
0	—	—	0·4963	—
188	56·56	40	0·3307	2·16
502	75·76	40	0·1387	2·76
			Mittel...	2·46

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

2. Versuch.

$0 \cdot 4765\ (C_2H_5)_2O + 0 \cdot 2\ C_6H_5SO_3H.$

	B	S	$a-x$	$10^3\,k$
0	—	—	0·4765	—
231	48·25	40	0·3990	0·82
471	56·74	40	0·3091	1·01
			Mittel...	0·92

Der Koeffizient erster Ordnung ist im Hinblick auf die geringe Genauigkeit der Analysenmethode genügend konstant. Der Wert von k in den beiden Versuchen zeigt die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Säurekonzentration an. Es liegt demnach eine saure Verseifung vor, wie dies für einen Äther nach den bisherigen Ergebnissen eben zu erwarten war. Beziehen wir die Geschwindigkeit auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure und auf die Minute als Zeiteinheit, so folgt als Generalmittel aus beiden Versuchen für die Konstante der saueren Verseifung des Äthyläthers bei 98°

$$k_s = 9.10^{-5} \qquad (98°).$$

Wollen wir diese Hydrolysegeschwindigkeit mit der der anderen Äther vergleichen, so bleibt uns vorläufig kein anderer Ausweg als der einer kühnen Extrapolation auf die Temperatur von 25°, bei welcher diese Äther gemessen wurden. Benutzen wir hiezu ein Q_{10} von der Größe 2, so resultiert

$$k_s = 6.10^{-7} \qquad (25°).$$

Das bedeutet eine Halbwertszeit der Hydrolyse des Äthyläthers von 2 Jahren für eine normalsaure Lösung oder von 20 Millionen Jahren für eine neutrale Lösung. Die bekannte Beständigkeit des Äthers steht damit im Einklang.

Bei Vergleich dieses Wertes mit der Geschwindigkeit der Hydrolyse der Äther mehrwertiger Alkohole muß deren Geschwindigkeitskonstante auf einen Äthersauerstoff reduziert werden. Das gibt für einige der bisher gemessenen Äther folgende Geschwindigkeiten:

Äthyläther der Orthoessigsäure[1]	330.000
Äthylketal des Acetons[1]	75.000
Äthyläther der Orthoameisensäure	23.000
Äthylacetal des Acetaldehyds[1]	30
Rohrzucker	0·01
Äthylacetal des Formaldehyds	0·00468
Methylacetal des Formaldehyds	0·000765
Diäthyläther	0·0000006

[1] Nach neuen, ungefähr gleichzeitig erscheinenden Arbeiten aus dem Grazer Institute.

Wir haben hier eine Gruppe vergleichbarer Reaktionen gegeben, die in ihrer Geschwindigkeit bis zu 12 Zehnerpotenzen voneinander liegen. Die zugehörigen Halbwertszeiten für eine neutrale Lösung betragen 20 Minuten bis 20 Millionen Jahre. Spätere Messungen dürften diese Grenzen wohl etwas, doch kaum mehr sehr wesentlich erweitern. In diesen Bereich fallen Stoffe, die hinsichtlich ihrer allgemeinen Reaktionsfähigkeit, welche mit der Hydrolysegeschwindigkeit Hand in Hand geht, einerseits zu den allerbeständigsten, andrerseits zu den reaktionsfähigsten der organischen Chemie zählen.

Ähnliche Gruppen vergleichbarer Reaktionen mit stark veränderlicher Geschwindigkeit sind nicht viele bekannt. Bei der hiehergehörigen Gruppe der alkalisch verseifenden Ester ist nach den bisher vorliegenden Messungen der Bereich ein geringerer. Auch bei den Halogenid-Halogenatreaktionen, die sich ihrer Reaktionsordnung nach in zwei Gruppen vergleichbarer Reaktionen gliedern, beträgt er nur 8 Zehnerpotenzen.[1]

Obwohl die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zu den allerveränderlichsten unter den chemischen Eigenschaften gehört, kann man nichtsdestoweniger ersehen, daß auch hier der Variationsbreite Grenzen gesteckt sind, was sehr wahrscheinlich seine wenn auch noch nicht näher erkannte Ursache hat.

Zusammenfassung.

Es wurde der hydrolytische Zerfall des Äthers in Alkohol unter dem Einfluß von Benzolsulfonsäure als Katalysator bei 98° gemessen. Die beobachtete Reaktion ist eine sauere Verseifung. Für die Minute als Zeiteinheit beträgt die Konstante dieser Verseifung ungefähr

$$k_s = 9.10^{-5} \qquad (98°).$$

Die Analyse des Reaktionsgemisches wurde durch Veresterung des Alkohols zu Äthylacetat und Titration des letzteren vorgenommen.

Die Kosten der vorliegenden Arbeit wurde zu einem Teil aus Mitteln bestritten, die ein Freund unseres Institutes zur Verfügung gestellt hat.[2] Wir sagen ihm hiefür gemeinsam unseren Dank.

A. Skrabal, Zeitschr. f. Elektrochem., *30* (1924), 109.

Siehe Zeit. f. physik. Chem., *99* (1921), 313.

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: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Skrabal Anton, Airoldi Hieronymus

Artikel/Article: Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Äthyläthers. 13-18