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

Die Wasserverseifung des Äthylazetats

Von

Anton Skrabal, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissensch., und Alfred Zahorka

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Vor vielen Jahren hat R. Wegscheider[1] gezeigt, daß die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester dem allgemeinen Zeitgesetze unterliegt:

$$\frac{dx}{dt} = (k_w + k_s h + k_a i)(a - x). \tag{1}$$

wo die k Konstanten, $(a-x)$ die Esterkonzentration, h und i die Konzentrationen von Wasserstoff- bzw. Hydroxylion und $h\,i = w$ das Ionenprodukt des Wassers bedeuten.

In neuerer Zeit ist diese Gleichung noch weiter ausgebaut worden, indem man einerseits in dieselbe so viel Glieder einführte, als der Zahl der in der Lösung vorhandenen Protongeber und Protonnehmer entsprach, anderseits dem (primären und sekundären) Elektrolyteffekte Rechnung trug[2]. Diese ausgebaute Gleichung, die bei der Vielzahl ihrer Glieder den tatsächlichen Verhältnissen sich besser anschmiegt als die einfache Formel (1), geht in letztere über, wenn die Meßergebnisse auf die reinwässerige Lösung extrapoliert werden.

Die Gleichung (1) ist somit ein „Grenzgesetz", und als solches ist sie, wie manch anderes Grenzgesetz, für Sonderzwecke geeigneter und wertvoller als die ausgebaute Gleichung.

Ein solcher Sonderzweck ist die Aufdeckung des Zusammenhanges zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution, welches Problem mit Hilfe der dreigliedrigen Gleichung leichter zu lösen sein wird als an der Hand der allgemeinen vielgliedrigen Formel.

Wie wir wiederholt dargetan haben, besteht bei den hydrolysierenden Stoffen mit ätherartigem Sauerstoff ein Zusammenhang zwischen ihrer Konstitution einerseits und den absoluten und relativen Werten ihrer drei Hydrolysenkonstanten nach (1) anderseits[3]. Die Not-

[1] R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. *41*, 1902, S. 52.

Vgl. z. B. die Vorträge auf der Tagung der Faraday Society in Cambridge 1928 nach Trans. of the Faraday Soc. *24*, 1928, S. 545 ff.; Th. M. Lowry, Journ. Chem. Soc. London, 1927, S. 2554; J. N. Brönsted und E. A. Guggenheim, Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, 1927, S. 2554.

[3] A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 559, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *134*, 1925, S. 559; A. Skrabal, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 322.

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

wendigkeit der Extrapolation der kinetischen Meßergebnisse auf reinwässerige Lösung entfällt hier, wenn die zu vergleichenden Geschwindigkeitskonstanten unter adäquaten Versuchsbedingungen gewonnen wurden. Sind die zu vergleichenden Geschwindigkeitskonstanten auch größenordnungsmäßig verschieden, so ist auch letzteres nicht unbedingt erforderlich.

Was die relativen Werte der Hydrolysenkonstanten anlangt, so sind die einzelnen ätherartigen Stoffe durch das Verhältnis $k_a : k_s$ und das Verhältnis der „Wasserkonstante" k_w zu den beiden anderen Konstanten k_a und k_s gekennzeichnet. Letzteres Verhältnis wird am besten durch die Relation:

$$\nu = \frac{k_w}{2\sqrt{k_a k_s w}} \tag{2}$$

beschrieben. Ist $\nu \gg 1$, so ist es — und damit auch k_w — leicht zu messen. Ist $\nu \ll 1$, so ist das erste Glied der Gleichung (1) gegenüber den beiden anderen immer verschwindend klein, so daß sich das k_w der Messung entzieht. Am schwierigsten liegen die Dinge, wenn ν von der Größenordnung 1 ist, was beim Äthylazetat und vielen anderen Estern wahrscheinlich der Fall ist. Alsdann sind ν und k_w wohl meßbar, aber auch nur größenordnungsmäßig mit einiger Sicherheit nur dann zu ermitteln, wenn alle drei Konstanten in (2) unter denselben Versuchsbedingungen, also in ein und demselben „konstanten Medium" gemessen werden.

Die vorliegende Arbeit gilt der Ermittlung von ν und k_w für Äthylazetat nach einem Versuchsplan, den wir bei anderer Gelegenheit bereits entwickelt haben[4].

Nach diesem Plane ist die Hydrolysegeschwindigkeit des Äthylazetats in einer Lösung von Natriumazetat in der Nähe des „Verseifungsminimums" oder „Stabilitätsmaximums" durch Titration der gebildeten Säure zu bestimmen. Bei der Langsamkeit des Vorganges muß zur Erzielung eines meßbaren Umsatzes bei hoher und damit konstanter Esterkonzentration gearbeitet werden. Es ist einleuchtend, daß in Ansehung des geringen Umsatzes die Meßergebnisse vollkommen illusorisch wären, wenn der Ester auch nur durch geringe Mengen rasch verseifender, säureliefernder Begleitstoffe verunreinigt sein würde. Auf die Reinheit des Esters mußte daher besonders gesehen werden.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir anfangs „Äthylazetat für Meßzwecke" und — als dieses Material verbraucht war — Äthylazetat D. A. B. 6 der Firma Kahlbaum. Das käufliche Produkt wurde zur Vernichtung etwaiger rasch verseifender Verunreinigungen mit 0·2 molarer Na_2HPO_4-Lösung mehrmals im Scheidetrichter durchgeschüttelt und diese Operation mit frischer Phosphatlösung dreimal wiederholt. Dann wurde zur Entfernung des Alkohols viermal mit gesättigter Chlorkalziumlösung ausgezogen und wiederholt mit erneuertem, festem $CaCl_2$ getrocknet. Schließlich wurde der Ester destilliert und zu den Messungen die bei 728 *mm* zwischen 75·5° und 76·2° übergehende Fraktion benutzt.

[4] A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 459, insb. 466, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1927, S. 459, insb. 466.

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

Die Messungen wurden bei 25° gemacht. Zur Titration der gebildeten Essigsäure wurde 0·1 n-Baryt benutzt und als Indikator auf je 10 cm^3 der austitrierten Proben ein Tropfen einer 1%igen Phenolphthaleinlösung verwendet. Das Reaktionsgemisch ist in den Tabellen in Grammformelgewichten pro 1 l angegeben, der Essigsäurerest CH_3COO ist mit A bezeichnet. Weil bei den langandauernden Messungen Kork und Kautschuk von dem Esterdampfe angegriffen werden, wurden mit Glasstopfen versehene Reaktionsgefäße benutzt.

Zur Berechnung von ν bzw. k_w aus den Hauptversuchen haben wir für die Konstanten der sauren bzw. alkalischen Verseifung die Werte $k_s = 0{\cdot}00658$ bzw. $k_a = 6{\cdot}46$ (Zeiteinheit: Minute) herangezogen. Um nachzusehen, inwieweit diese Werte auch für die Bedingungen des Hauptversuches gelten, haben wir zunächst versucht, k_s und k_a aus Messungen in Azetat-Essigsäurelösungen zu bestimmen.

Die Versuche der Tabellen 1 und 2 wurden mit dem Reaktionsgemisch

$$0{\cdot}5\ C_2H_5A + 0{\cdot}02\ NaA + 0{\cdot}1\ HA$$

gemacht. Die Zeit t ist in Minuten angegeben.

Tabelle 1.

$t_2 - t_1$	$c + x$	$a - x$	$10^6\,k$
—	0·1010	0·4990	—
18626	0·1069	0·4931	3·70
30030	0·1166	0·4834	3·56
16055	0·1227	0·4773	3·94
23270	0·1322	0·4678	4·07
		Mittel	3·82

Tabelle 2.

$t_2 - t_1$	$c + x$	$a - x$	$10^6\,k$
—	0·1005	0·4995	—
28670	0·1102	0·4898	3·90
30288	0·1214	0·4786	3·96
37457	0·1349	0·4651	3·59
		Mittel	3·82

Bezeichnet a, b, c die Anfangskonzentration von Ester, Azetat und Essigsäure, $\delta = 1{\cdot}85 \,.\, 10^{-5}$ die Dissoziationskonstante der letzteren, so gilt unter der Annahme, daß unter den Bedingungen des Versuches die Esterverseifung nur eine saure ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_s \frac{\delta}{b} (c + x)(a - x) \tag{3}$$

oder integriert:

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

$$k = (a + c)\, k_s \frac{\delta}{b} = \frac{1}{t_2 - t_1} \left\{ ln \frac{c + x_2}{c + x_1} + ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \right\}. \tag{4}$$

Hieraus folgt aus dem Mittelwert von k beider Versuche: $k = 0{\cdot}00688$, ein Wert, der nur um weniges größer ist als 0·00658. Nun lehrt eine einfache Überschlagsrechnung, daß unter den Bedingungen der Versuche noch die alkalische Verseifung und namentlich auch die Wasserverseifung, deren Konstante wir in den folgenden Hauptversuchen zu $0{\cdot}148 \,.\, 10^{-7}$ ermittelt haben, mit hineinspielt. Aus letzterem k_w und den Literaturwerten von k_s und k_a würde sich unter der Annahme, daß bei unseren Messungen nur die saure Verseifung statthat, ein (scheinbares) $k_s = 0{\cdot}00675$ berechnen, das mit dem gefundenen nicht schlechter übereinstimmt, als die Werte von k_s in der Literatur untereinander übereinzustimmen pflegen. Der Ausfall unserer Messungen berechtigt uns somit, den Literaturwert $k_s = 0{\cdot}00658$ bei der Auswertung des Hauptversuches zu benutzen.

Die folgenden Messungen gelten der Orientierung über die Konstante k_a der alkalischen Verseifung unter den Bedingungen, die denen des Hauptversuches nahekommen.

Tabelle 3.

$0{\cdot}5\ C_2H_5A + 0{\cdot}05\ NaA$

$t_2 - t_1$	x	k_a
—	0·00006	—
4310	0·00091	7·08
6067	0·00143	7·42
9655	0·00210	9·06

Tabelle 4.

$0{\cdot}5\ C_2H_5A + 0{\cdot}1\ NaA$

$t_2 - t_1$	x	k_a
—	0·00011	—
1650	0·00079	6·86
2780	0·00133	7·63

Tabelle 5.

$0{\cdot}5\ C_2H_5A + 0{\cdot}2\ NaA$

$t_2 - t_1$	x	k_a
—	0·00011	—
2475	0·00135	6·76
6294	0·00263	7·49

Unter der Annahme, daß unter den Bedingungen der drei Versuche nur alkalische Verseifung statthat, würde gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k_a \frac{wb}{\delta x}\, a \tag{5}$$

oder integriert:

$$k_a = \frac{\delta}{2\, abw} \cdot \frac{x_2^2 - x_1^2}{t_2 - t_1}. \tag{6}$$

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

Für das Ionenprodukt des Wassers wurde der abgerundete Wert $w = 10^{-14}$ benutzt.

Wie nicht anders zu erwarten war, steigen die k_a an und sind in dem am wenigsten sauren Versuch der Tabelle 5 am kleinsten. Hier ist unsere Annahme noch am ehesten erfüllt. Da mit fortschreitender Reaktion die Wasserverseifung und die saure Verseifung immer mehr in Erscheinung tritt, sind unsere Werte von k_a obere Grenzen, so daß aus dem letzten Versuche folgt: $k_a < 6{\cdot}76$. Der Ausfall unserer Messungen berechtigt somit, $k_a = 6{\cdot}46$ bei der Auswertung des Hauptversuches zu benutzen.

Der Hauptversuch wurde gemäß dem Reaktionsgemische

$$0{\cdot}5\ C_2H_5A + 0{\cdot}02\ NaA$$

mit den zwei Estern verschiedener Provenienz dreimal durchgeführt, zuerst während des Winters 1927/28, dann im Frühjahr 1928 und schließlich während des Winters 1928/29. Von letzterem Versuch wurden zwei Parallelmessungen gemacht, die so gut wie identische Werte für x ergaben. Das in der Tabelle 6 angeführte $2.10^3\,x$ entspricht zugleich dem bei der Analyse der Proben gefundenen Verbrauch in cm^3 0·1 n-Barytlauge. Für die Zwecke der graphischen Interpolation ist die Zeit als $\sqrt[4]{t}$ angeführt.

Tabelle 6.

$\sqrt[4]{t}$	$2.10^3\,x$	$\sqrt[4]{t}$	$2.10^3\,x$	$\sqrt[4]{t}$	$2.10^3\,x$
0	0·16	0	0·26	0	0·12
6·36	0·76	7·56	1·08	7·53	1·12
8·06	1·30	11·98	2·76	13·02	3·44
13·02	3·20	15·44	4·94	15·52	5·20
14·87	4·96	17·24	6·56	16·94	6·52
15·97	5·88	17·42	6·78	17·44	7·10
17·64	7·52	18·93	8·74	18·98	8·94

Trägt man den „Verbrauch" $2.10^3\,x$ gegen $\sqrt[4]{t}$ in ein Koordinatensystem ein, so zeigt das Schaubild der drei Versuche gute Übereinstimmung und beweist die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Zur Berechnung des Hauptversuches wurde die durch graphischen Ausgleich aus allen drei Messungen gewonnene Kurve benützt, deren Variablen aus Tabelle 7 hervorgehen.

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

Tabelle 7.

$\sqrt[4]{t}$	t	$2.10^3 x$	$10^6 R$		$u+v$	U	V	$10^6 K$
0	0	0	—	0	0·360	—	—	—
5	625	0·50	40·00	0·074	0·434	0·0282	0·0259	3·68
7	2400	0·98	13·52	0·145	0·505	0·0304	0·0234	3·95
10	10000	1·92	6·18	0·284	0·644	0·0664	0·0417	3·25
12	20740	2·75	3·82	0·433	0·793	0·0772	0·0387	3·58
14	38410	3·90	3·28	0·576	0·936	0·0761	0·0319	2·50
15	50620	4·66	3·11	0·688	1·048	0·0599	0·0228	3·04
16	65530	5·50	2·82	0·812	1·172	0·0655	0·0218	2·93
17	83480	6·52	2·84	0·962	1·322	0·0770	0·0223	3·05
18	105000	7·70	2·74	1·137	1·497	0·0866	0·0221	3·00
19	130400	9·18	2·91	1·355	1·715	0·1012	0·0228	3·09

Es bedeutet R die „Geschwindigkeit“:

$$R = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}, \tag{7}$$

welche, wie die Theorie verlangt, anfangs am größten ist und rasch abnimmt. Ab $\sqrt[4]{t} = 15$ bis gegen Ende der Messung ist R innerhalb der Meßfehler praktisch konstant.

Die Konstante K hat die Bedeutung:

$$K = \frac{k_s \delta a}{b} = \frac{k_s\, 1{\cdot}85.10^{-5}.0{\cdot}5}{0{\cdot}02}. \tag{8}$$

Zu ihrer Berechnung aus dem Hauptversuch benötigt man die der Geschwindigkeitskonstante des Stabilitätsmaximums:

$$k_0 = k_w + 2\sqrt{k_a k_s w} \tag{9}$$

entsprechende Azidität:

$$h_0 = \sqrt{\frac{k_a}{k_s} w} \tag{10}$$

und den dem h_0 entsprechenden Wert der Umsatzvariablen:

$$x_0 = \frac{b}{\delta} h_0 = \frac{0{\cdot}02}{1{\cdot}85.10^{-5}} h_0. \tag{11}$$

Bezeichnet noch u das laufende Verhältnis:

$$u = \frac{x}{x_0}, \tag{12}$$

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

so ergibt die Integration, bezüglich welcher auf unsere frühere Arbeit[5] verwiesen sei, je nach dem Werte von ν nach (2) folgende Gleichungen:

$$\nu \gg 1;\quad K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{2\nu + u_2}{2\nu + u_1} \tag{13}$$

$$\nu > 1;\quad K = \frac{1}{2\,(t_2 - t_1)\sqrt{\nu^2 - 1}} \left\{ (\nu + \sqrt{\nu^2 - 1}) \ln \frac{(\nu + u_2) + \sqrt{\nu^2 - 1}}{(\nu + u_1) + \sqrt{\nu^2 - 1}} - \right.$$
$$\left. - (\nu - \sqrt{\nu^2 - 1}) \ln \frac{(\nu + u_2) - \sqrt{\nu^2 - 1}}{(\nu + u_1) - \sqrt{\nu^2 - 1}} \right\} \tag{14}$$

$$\nu = 1;\quad K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ \ln \frac{1 + u_2}{1 + u_1} - \left[\frac{1}{1 + u_1} - \frac{1}{1 + u_2} \right] \right\} \tag{15}$$

$$\nu < 1;\quad K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{(u_2 + \nu)^2 + (1 - \nu^2)}{(u_1 + \nu)^2 + (1 - \nu^2)} - \right.$$
$$\left. - \frac{\nu}{\sqrt{1 - \nu^2}} \operatorname{arctg} \frac{(u_2 - u_1)\sqrt{1 - \nu^2}}{(u_2 + \nu)(u_1 + \nu) + (1 - \nu^2)} \right\} \tag{16}$$

$$\nu \ll 1;\quad K = \frac{1}{2\,(t_2 - t_1)} \ln \frac{u_2^2 + 1}{u_1^2 + 1} \tag{17}$$

Nach diesen Gleichungen berechnet sich die Reaktionszeit T, die der Vorgang bis zur Erreichung des Stabilitätsmaximums benötigt, zu:

$$\nu \gg 1;\quad T = \frac{1}{K} \ln \frac{2\nu + 1}{2\nu} = \frac{1}{2K\nu} \tag{18}$$

$$\nu > 1;\quad T = \frac{1}{2K\sqrt{\nu^2 - 1}} \left\{ (\nu + \sqrt{\nu^2 - 1}) \ln \frac{(\nu + 1) + \sqrt{\nu^2 - 1}}{\nu + \sqrt{\nu^2 - 1}} - \right.$$
$$\left. - (\nu - \sqrt{\nu^2 - 1}) \ln \frac{(\nu + 1) - \sqrt{\nu^2 - 1}}{\nu - \sqrt{\nu^2 - 1}} \right\} \tag{19}$$

$$\nu = 1;\quad T = \frac{1}{K} \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} \right\} = \frac{0{\cdot}1932}{K} \tag{20}$$

$$\nu < 1;\quad T = \frac{1}{K} \left\{ \frac{1}{2} \ln 2\,(1 + \nu) - \frac{\nu}{\sqrt{1 - \nu^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1 - \nu^2}}{1 + \nu} \right\} \tag{21}$$

$$\nu \ll 1;\quad T = \frac{\ln 2}{2\,K} = \frac{0{\cdot}3466}{K} \tag{22}$$

---

[5] A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 459, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *136*, 1928, S. 459.

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

Benützen wir für die Konstanten der sauren und alkalischen Verseifung die Literaturwerte $k_s = 0{\cdot}00658$ und $k_a = 6{\cdot}46$, so berechnen sich, je nach dem Werte von ν, für die Reaktionszeit T in Tagen (D) folgende Beträge:

	0	0·01	0·1	0·3	0·5	0·7	1	2	∞
D	79·1	78·5	73·5	63·1	56·4	50·77	44·10	30·85	0

indem wir haben:

$$x_0 = 0{\cdot}003387$$
$$2.10^3\, x_0 = 6{\cdot}774$$
$$K = 3{\cdot}043.10^{-6}$$

Aus den Zahlen der Tabelle 7 folgt für dieses x_0 durch graphische Interpolation ein $D = 60{\cdot}75$. Gehen wir mit diesem D in die ν-D-Kurve, so ergibt die graphische Interpolation:

$$\left.\begin{aligned} \nu &= 0{\cdot}36 \\ k_w &= 2\nu\sqrt{k_a k_s w} = 1{\cdot}484.10^{-8} \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

Bevor wir mit diesem ν in die Berechnung von K nach (16) eingehen, wollen wir prüfen, inwieweit das ν durch die Wahl von k_a und k_s beeinflußt wird.

Nach einer vor einiger Zeit gegebenen Zusammenstellung [6] fallen die Werte von k der Literatur zwischen 0·00637 und 0·00702, die von k_a zwischen 6·17 und 6·94. Auch die neuen Messungen $k_a = 6{\cdot}54$ von J. F. M. Caudri [7] und $k_a = 6{\cdot}76$ von E. M. Terry und Jul. Stieglitz [8], welch letztere nach sehr genauen Untersuchungen in 0·01 n-Lösungen gewonnen wurden, fallen in dieses Intervall.

Wir müssen also damit rechnen, daß die von uns benutzten Mittelwerte von k_s und k_a mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet sind. In dem ungünstigsten Falle, daß sich die Fehler in k_s und k_a hinsichtlich der Beeinflussung des ν summieren, ergeben sich folgende, um das Mittel gelegene Extremwerte (Tabelle 8).

Tabelle 8.

k_a	$10^3 k_s$	$2{\cdot}10^3 x_0$	$10^6 K$	D	ν	$10^8 k_w$
6·14	6·91	6·44	3·20	56·65	0·395	1·63
6·46	6·58	6·77	3·04	60·75	0·360	1·48
6·78	6·25	7·12	2·89	65·10	0·330	1·36

[6] A. Skrabal und A. M. Hugetz, Monatsh. Ch. *47*, 1926, S. 17, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *135*, 1926, S. 17. Das k_a für Äthylazetat von W. Ostwald soll nicht 5·69, sondern richtig 6·46 heißen.

[7] Rec. trav. chim. *48*, 1929, S. 422.

[8] Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, 1927, S. 2216. Vgl. auch E. M. Terry, ebenda *50*, 1928, S. 1239, und S. D. Wilson und E. M. Terry, ebenda *50*, 1928, S. 1250.

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

Aus der Ungenauigkeit von $\pm 5\%$ in k_s und k_a fließt daher:

$$10^8 k_w = 1 \cdot 48 \pm 0 \cdot 15 \tag{24}$$

oder ein Fehler von $\pm 10\%$ in k_w, so daß größenordnungsmäßig ν und k_w sichergestellt erscheinen. Ebensowenig vermögen die Fehler in δ und w die Größenordnung von k_w zu beeinflussen.

Dem Vergleich unserer Meßergebnisse mit den Werten, die H. von Euler[9] aus den Messungen von K. G. Karlsson[10] berechnet, dient die Tabelle 9.

Tabelle 9.

$10^3 k_s$	k_a	$10^8 k_w$	$10^8 k_0$	ν	Autor
6·58	6·46	1·48	5·60	0·36	S. und Z.
5·46	9·83	0·92	5·55	0·20	Karlsson

Bedenkt man, daß Karlsson nach einer grundsätzlich anders gearteten Meßmethode gearbeitet hat als wir, so ist die Übereinstimmung eine sehr gute. Namentlich ist bemerkenswert, daß die Minimalgeschwindigkeit k_0, die Größe, auf deren Ermittlung die Messung von ν letzten Endes hinausläuft, bei uns und Karlsson so gut wie identisch ist. Das k_0 ist in Tabelle 9 aus k_s, k_a und ν berechnet. Es folgt aber auch direkt aus dem Minimum von R der Tabelle 7 nach $k_0 = R : a = 2R$. Nehmen wir für letzteres das Mittel aus den vier letzten Werten der Tabelle, so bekommen wir $10^8 k_0 = 5 \cdot 66$, in bester Übereinstimmung mit dem berechneten Werte 5·60.

Mit dem $\nu = 0 \cdot 36$ sind wir nun zur Berechnung von K aus u in die Gleichung (16) eingegangen, indem in Tabelle 7 bedeutet:

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \ln \frac{(u_2 + \nu)^2 + (1 - \nu^2)}{(u_1 + \nu)^2 + (1 - \nu^2)} \\ V &= \frac{\nu}{\sqrt{1 - \nu^2}} \operatorname{arctg} \frac{(u_2 - u_1)\sqrt{1 - \nu^2}}{(u_2 + \nu)(u_1 + \nu) + (1 - \nu^2)} \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Die ersten Werte von K sind merklich größer als die anderen, doch ist zu bedenken, daß sich zu Anfang der Reaktion das $U - V$ als kleine Differenz und also nur ungenau berechnet. Mit fortschreitender Reaktion verschwindet die schädliche Differenz, und die Konstanz von K wird immer besser. Nehmen wir aus den letzten fünf Werten das Mittel, so erhalten wir $10^6 K = 3 \cdot 02$, in bester Übereinstimmung mit 3·04, welcher Wert sich aus $k_s = 0 \cdot 00658$ nach (8) berechnet.

Durch diesen Ausfall der Berechnung der über drei Monate beobachteten Verseifung des Äthylazetats im Stabilitätsmaximum

[9] Z. anorg. Chem. *152*, 1926, S. 113; *156*, 1926, S. 143.
[10] Z. anorg. Chem. *145*, 1925, S. 1.

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

erscheinen die in Tabelle 9 angeführten drei Verseifungskonstanten der Gleichung (1) experimentell verifiziert und ihren absoluten und relativen Werten nach wenigstens größenordnungsmäßig sichergestellt. Der relative Wert ν beim Äthylazetat ist das kleinste ν, welches bisher gemessen wurde. Das k_w des Äthylazetats entspricht einer Halbwertszeit von $4{\cdot}68 \,.\, 10^7$ Minuten oder 89 Jahren. So klein auch dieses k_w ist, so ist es bei weitem nicht das kleinste. Für das k_w beispielsweise des Äthyläthers läßt sich $6 \,.\, 10^{-14}$ als obere Grenze gewinnen, was einer Halbwertszeit von mehr als Jahrmillionen gleichkommt. Auf der anderen Seite haben die Säureanhydride sehr hohe Werte von ν und k_w. So ist das k_w des Maleïnsäureanhydrids $k_w = 1{\cdot}6$, was einer Halbwertszeit von 0·43 Minuten entspricht. Die Konstanten k_w der Wasserverseifung der Körper mit Äthersauerstoff umfassen somit einen Bereich von mehr als 14 Zehnerpotenzen [11].

Relativ hohe Werte von k_w und ν zeigen auch die β-Laktone [12], während die γ-, δ- und ε-Laktone sich ähnlich verhalten wie die Mehrzahl der Karbonsäureester [13].

Hydrolysierende Stoffe mit Äthersauerstoffatom, von welchen alle drei Konstanten gemessen werden konnten, sind nur wenige bekannt. Sie sind alle Ester, und ihre Konstanten für 25° finden sich in Tabelle 10 zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch Essigsäureanhydrid angeführt.

Tabelle 10.

Nr.	Ester	$k_w{}^1$	$k_s{}^1$	$k_a{}^1$
1	$CH_3COOCH_2CH_3$	0·0000000148	0·00658	6·46
2	$CH_3COOCH:CH_2$	0·0000068	0·00813	620·00
3	$[(CH_3COO)_2CH]_2$	0·000034	0·00410	685·00
4	$CH_2ClCOOCH_3$	0·0000123	0·00507	8170·00
5	$CHCl_2COOCH_3$	0·00092	0·0140	170000·00
6	$CH_3\underline{CHCOOCH(CH_3)COO}$	0·00229	0·0544	600000·00
7	$(CH_3CO)_2O$	0·19	0·39	4400000·00

Nr.	$k_0{}^1$	$2\sqrt{k_a{}^1 k_s{}^1 w}$		p_{h_0}	s
1	0·0000000560	0·0000000412	0·36	5·50	−0·29
2	0·00000725	0·000000449	15·15	4·56	2·96
3	0·0000343	0·000000335	101·4	4·39	4·61
4	0·0000136	0·00000129	9·53	3·90	2·56
5	0·000930	0·00000976	94·3	3·46	4·55
6	0·00233	0·0000361	63·4	3·48	4·20
7	0·19	0·000262	725·3	3·47	6·32

[11] A. Skrabal, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 322.
[12] Hj. Johansson, Lunds Univ. Arsskrift, Avd. 2, Tom. 12, Nr. 8.
[13] H. Sebelius, Zur Kenntnis der Laktone, Lund 1927.

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

Neben Äthyl- und Vinylazetat enthält die Tabelle das Tetraazetat des Glyoxals[14], die Methylester der Mono- und Dichloressigsäure[15] und das Laktid der Milchsäure[16]. Weil verschiedenwertige Ester vorliegen, sind die auf einen Äthersauerstoff reduzierten Gruppenkonstanten angegeben. Ferner bedeuten die Zahlen der vorletzten Kolumne die Azidität des „Stabilitätsmaximums" in der Sörensenschen Zählung und s den „Stabilitätsbereich" in der gleichen Einheit. Er berechnet sich aus der Verhältniszahl ν nach

$$s = 2 \log 2\nu, \tag{26}$$

so daß er für $\nu < 0{\cdot}5$ negativ wird. Das trifft nur für das Äthylazetat zu, für die übrigen sechs Ester ist s positiv.

Vom Essigsäureanhydrid ist nur das k_w genauer bekannt, das k_s folgt mit einiger Sicherheit aus den Messungen von R. Szabó[17], dagegen kennt man für das k_a nur eine obere Grenze[18]. Letztere, von welcher das k_a nicht weit entfernt sein dürfte, ist in der Tabelle angeführt.

Was die Wasserverseifung (Konstante k_w) anlangt, so haben wir letztere wiederholt mit einem „Sicherheitsventil" verglichen, das sich in dem Maße öffnet, als k_s und k_a größer werden. In der Tat zeigt die Tabelle, daß mit zunehmendem k_s und k_a auch die Werte von k_w im allgemeinen ansteigen.

Wie die Wasserverseifung, so wirken auch die katalytischen Verseifungen durch andere Protongeber und Protonnehmer als Wasserstoffion (Hydroxoniumion $H_3O^{\cdot}$) und Hydroxylion als Sicherheitsventile. Wir werden daher erwarten dürfen, daß von den sieben Organooxyden der Tabelle 10 die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids am leichtesten — namentlich durch Protonnehmer — katalysiert wird.

Das trifft nach den Messungen von M. Kilpatrick jr.[19] in der Tat zu. Nach letzteren betragen die Werte der Konstanten in unseren Einheiten aber für 0° $k_w = 0{\cdot}0269$ und $k_s = 0{\cdot}031$, die Konstante der Katalyse durch Azetation 0·0385, die für das Formiation rund 0·7. Die Hydrolyse des Azetanhydrids wird also durch den Protonnehmer Formiation stark beschleunigt.

Mit steigendem k_s wachsen daher k_w und die Konstanten der anderen Protongeber, mit zunehmendem k_a steigen k_w und

---

[14] A. Skrabal und E. Gitschthaler, Z. physikal. Chem. *128*, 1927, S. 459.

[15] A. Skrabal und M. Rückert, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 369, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 845.

[16] O. Ringer und A. Skrabal, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 507, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *131*, 1922, S. 507.

[17] Z. physikal. Chem. *122*, 1926, S. 405.

[18] A. Skrabal, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 493, bzw. Sitzb. Akad. Wiss. Wien (II b) *131*, 1922, S. 493.

[19] Journ. Amer. Chem. Soc. *50*, 1928, S. 2891.

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

die Konstanten der anderen Protonnehmer. J. N. Brönsted[20] hat sogar gezeigt, wie man aus k_s und k_w bzw. aus k_a und k_w die Konstanten der Protongeber bzw. Protonnehmer gleichen Typus berechnen kann.

Neben den Absolutwerten von k_s und k_a bestimmen aber auch noch konstitutive Einflüsse den Wert von k_w, was daraus hervorgeht, daß die Verhältniszahl ν von der Konstanz weit entfernt und der Gang von ν ein anderer ist als der von k_s oder k_a. Nach der von uns dargelegten „Spannungstheorie" wächst das ν mit dem Spannungszustand der verseifenden Molekel, wobei der Spannungszustand durch raumerfüllende Atome oder Gruppen, durch mehrfache Atombindungen ($C=C$, $C=O$ und $C\equiv C$) oder durch Ringspannung verursacht sein kann[21]. Das ν ist ein quantitatives Maß für den Spannungszustand der Molekel des verseifenden Organooxydes.

So ist der relativ hohe Wert des ν für das Glyoxaltetrazetat auf die raumerfüllende und damit spannende Wirkung der an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Essigsäurereste zurückzuführen. Das Tetrazetat zeigt nach den beiden Verseifungsstufen dieselben Gruppenkonstanten und das gleiche ν. Daraus geht hervor, daß $C(OCOCH_3)_2$ und $C=O$ ungefähr gleichen Spannungszustand bedingen.

Das ν steigt in der Reihenfolge: Äthylazetat, Vinylazetat, Azetanhydrid. Daraus geht hervor, daß die Gruppen: CH_2CH_3, $CH:CH_2$ und $COCH_3$ in der angeführten Reihenfolge den Spannungszustand erhöhen. Die Carbonyldoppelbindung bedingt also einen größeren Spannungszustand als die olefinische, u. zw. im Verhältnis $15{\cdot}15 : 725{\cdot}3 = 1 : 48$.

Vergleichbar sind ferner die Methylester der Essigsäure, Mono- und Dichloressigsäure. Das ν des Methylazetats ist noch nicht bekannt, doch dürfte es von dem ν des Ätylesters nicht weit entfernt sein. Der Spannungszustand der drei Ester wäre dann durch das Verhältnis $0{\cdot}36 : 9{\cdot}53 : 94{\cdot}3 = 1 : 26{\cdot}5 : 262$ gegeben.

Gegenüber dem Sechsring der δ-Laktone zeigt der Sechsring der Laktide ein sehr viel größeres ν. Daraus folgt, daß der Sauerstoff als Ringbildner einen stärkeren Spannungszustand bedingt als das Methylen. Durch das zweite Carbonyl im Laktidring wird das ν gegenüber dem des δ-Laktonringes noch vergrößert.

Schließlich ist feststehend, daß der Vierring der β-Laktone nicht nur eine stärkere Spannung, sondern auch ein sehr viel größeres ν aufweist als der Fünf-, Sechs- und Siebenring der γ-, δ- und ε-Laktone.

---

[20] J. N. Brönsted und K. Pedersen, Z. physikal. Chem. *108*, 1924, S. 185; J. N. Brönsted und H. Duus, Z. physikal. Chem. *117*, 1925, S. 299; J. N. Brönsted und E. A. Guggenheim, Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, 1927, S. 2554; J. N. Brönsted, Trans. Faraday Soc. *24*, 1928, S. 630; J. N. Brönsted und W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. *25*, 1929, S. 59.

[21] A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. Chem. *46*, 1925, S. 559, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *134*, 1925, S. 559; A. Skrabal, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 322.

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

Die Eröffnung eines neuen Verseifungsweges (Wasserverseifung und Hydrolyse durch andere Protongeber bzw. Protonnehmer als $H_3O^{\cdot}$ bzw. OH') hat anderseits zur Folge, daß k_s bzw. k_a in geringerem Ausmaße ansteigt als auf Grund der konstitutiven Veränderung der verseifenden Molekel zu erwarten wäre. Das zeigen die Gruppenkonstanten der beiden folgenden Reihen von Organooxyden[22] mit Ätharcharakter, wo $R = C_2H_5$ bedeutet.

	$CH_3(OR)$	$CH_2(OR)_2$	$CH(OR)_3$	$C(OR)_4$
k_s^1	$0 \cdot 8.10^{-7}$	$4 \cdot 68.10^{-3}$	$2 \cdot 3.10^4$	$3 \cdot 0.10^3$
k_w^1	0	0	0	$8 \cdot 5.10^{-5}$

	$(CH_3)_3C(OR)$	$(CH_3)_2C(OR)_2$	$CH_3C(OR)_3$	$C(OR)_4$
k_s^1	$0 \cdot 8.10^{-5}$	$7 \cdot 5.10^4$	$3 \cdot 3.10^5$	$3 \cdot 0.10^3$
k_w^1	0	0	$1 \cdot 9.10^{-4}$	$0 \cdot 85.10^{-4}$

Die 0 soll besagen, daß das betreffende k_w^1 so klein ist, daß es bisher noch nicht gemessen werden konnte. Die k_s^1 für Methyläthyläther und Trimethylcarbinäthyläther sind nicht beobachtet, sondern nach den Ätherverseifungsregeln berechnet bzw. geschätzt.

In der ersten Reihe ist ein Ansteigen von k_s^1 zu erwarten, wegen der in Erscheinung tretenden Wasserverseifung beim $C(OR)_4$ fällt das k_s^1 beim Übergang von $CH(OR)_3$ zu $C(OR)_4$. In der zweiten Reihe ist der Anstieg von k_s^1 beim Übergang von $(CH_3)_2C(OR)_2$ zu $CH_3C(OR)_3$ nur darum so gering, weil bei letzterem Organooxyd die Wasserverseifung als neuer Reaktionsweg auftaucht. Daß bei dem Übergang von $CH_3C(OR)_3$ zu $C(OR)_4$ sowohl k_s^1 als auch das k_w^1 fallen, ist augenscheinlich auf den hohen Symmetriegrad der letzteren Molekel zurückzuführen. Daß ein symmetrischer Bau der reagierenden Molekel stabilisierend und daher geschwindigkeitsvermindernd wirkt, ist naheliegend und experimentell begründet[23].

Diese Deutung der Geschwindigkeitswerte der beiden Reihen hat P. Petrenko-Kritschenko[24] in einer Abhandlungsfolge „Über das Gesetz der Periodizität" einer Kritik unterworfen, die wir nicht unbeantwortet lassen können.

Nach Petrenko-Kritschenko ist der Gang der Konstanten obiger Reihen auf das Gesetz der Periodizität zurückzuführen. Daß dieses Gesetz oder die „Sägezahnregel" bei den Geschwindigkeitskonstanten vergleichbarer Stoffreihen bestimmend in Erscheinung tritt, geht aus vielen exakten Geschwindigkeitsmessungen unzweideutig hervor[25]. In den

---

[22] A. Skrabal und M. Zlatewa, Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 39, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), *135*, 1926, S. 39.

[23] Vgl. auch H. G. Grimm, Z. ang. Chem. *42*, 1929, S. 27.

[24] Z. physikal. Chem. *116*, 1925, S. 313; Ber. D. ch. G. *59*, 1926, S. 2131; *60*, 1927, S. 1324; *61*, 1928, S. 845; J. prakt. Chem. [2] 111, 1925, S. 23; *120*, 1929, S. 225.

[25] Literatur bei A. Skrabal und A. M. Hugetz, Monatsh. Chem. *47*, 1926, S. 17, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *135*, 1926, S. 17; A. Skrabal und J. Sawiuk, Z. physikal. Chem. *122*, 1926, S. 357. Vgl. auch M. H. Palomaa und A. Juvala, Ber. D. ch. G. 61, 1928, S. 1770.

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

beiden obigen Reihen — wie in vielen anderen Reihen — spielt jedoch die Sägezahnregel nicht mit hinein.

Das von Petrenko-Kritschenko gelieferte experimentelle Material ist zum Großteil ungeeignet. Die von ihm studierten Reaktionen „tragen einen sehr komplizierten Charakter, was schon daraus zu ersehen ist, daß die Konstanten nicht ihre Stabilität bewahren". Petrenko-Kritschenko teilt daher „nur die Prozentzahlen mit". In der Mehrzahl der Fälle ist gar nicht feststehend, welche Reaktionen Petrenko-Kritschenko eigentlich gemessen hat. Das gilt auch von seinen Untersuchungen der in den obigen Reihen angeführten Azetale und Orthoäther: „Die Einwaage des Äthoxyderivates wurde mit der äquivalenten Menge Essigsäure in Benzol erwärmt, nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Alkali neutralisiert und dessen Überschuß zurücktitriert." Es ist auch nicht richtig, daß die von ihm derart gefundenen Prozentzahlen „zueinander in demselben Verhältnis sind wie bei Skrabal", denn Petrenko-Kritschenko gibt die von uns gefundene Konstante des Äthylformals um 6 Zehnerpotenzen zu groß an.

In Ansehung der „Messungen" und „Prozentzahlen" von Petrenko-Kritschenko können wir die von G. Bredig[26] vor einem Menschenalter gemachte Mahnung „endlich die landläufigen Begriffe einer schwer oder leicht verlaufenden Reaktion mit den exakteren Begriffen der chemischen Statik bzw. Dynamik zu vertauschen und mit diesen zu messen und zu rechnen" nur wiederholen. Ein Großteil der Messungen von Petrenko-Kritschenko sind „Versuche mit untauglichen Mitteln an untauglichen Objekten".

Die Konstitutionsformeln der Chemiker gestatten es, aus ihnen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Stoffe, die sie beschreiben, herauszulesen. Diese Eigenschaften sind vornächst qualitative, zum letzten aber quantitative. Zu den wichtigsten quantitativen chemischen Eigenschaften zählen Gleichgewichtskonstante und Geschwindigkeitskonstante. Wie die Regeln von W. Ostwald und R. Wegscheider es ermöglichen, aus der Formel einer Carbonsäure auf eine Gleichgewichtskonstante, die der elektrolytischen Dissoziation, zu schließen[27], so zielen unsere Bestrebungen dahin, aus den Konstitutionsformeln der Organooxyde Geschwindigkeitskonstanten, nämlich die drei Konstanten k_w, k_s und k_a der Verseifung, herauszulesen. Für die Konstante k_s der Organooxyde mit Äthercharakter, die im merklichen Ausmaße nur sauer verseifen, ist diese Aufgabe bereits weitgehend gediehen. Wir konnten ein „Grenzgesetz" finden, das von überraschender Einfachheit ist[28]. Viel schwieriger ist das Problem bei den Organooxyden, deren Verseifung dem Zeitgesetz einer Nebenwirkung unterliegt, weil sich die Konstanten gegenseitig beeinflussen, was aus vorliegender Arbeit erneut hervorgeht. Hier sind die Zusammenhänge viel

---

[26] Z. physikal. Chem. *21*, 1896, S. 154.

[27] Literatur bei N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. *106*, 1923, S. 219.

[28] A. Skrabal und J. Sawiuk, Z. physikal. Chem. *122*, 1926, S. 357; A. Skrabal, Z. Elektrochem. *33*, 1927, S. 322.

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

mannigfaltiger, ihre Entwirrung nicht leicht durchzuführen, so daß wir uns vorläufig mit Orientierungsregeln begnügen müssen. Die nächste Aufgabe ist die Vermehrung des experimentellen Materials durch Feststellung aller drei Verseifungskonstanten, u. zw. auch derjenigen, die der Messung schwer zugänglich sind, wie die Konstanten k_w bei kleinen und die Konstanten k_s und k_a bei großen Werten von ν.

Zusammenfassung.

Es wurde die unkatalysierte Verseifung oder Wasserverseifung von Äthylazetat in wässeriger Lösung bei 25° gemessen. Die Azidität der Lösung war durch Azetat-Essigsäure definiert. Die Ermittlung der Konstante k_w der Wasserverseifung erfolgte aus der Reaktionszeit, die bis zum Durchgang durch das Stabilitätsmaximum oder Geschwindigkeitsminimum verstrich. Die Messung ergab $k_w = 1{\cdot}48 \,.\, 10^{-8}$ (Minute als Zeiteinheit), was einer Halbwertszeit von 89 Jahren entspricht. Dieser Wert stimmt genügend mit dem Werte überein, den K. G. Karlsson nach einer ganz anderen Meßmethode erhielt. Aus dem gefundenen k_w und den bekannten Konstanten der sauren und alkalischen Verseifung folgt, daß im Verseifungsminimum 36% des Esters unkatalysiert verseifen.

Im Anschluß an diese Messungen wurden die Beziehungen erörtert, die zwischen den absoluten und relativen Werten der drei Verseifungskonstanten und der Konstitution der hydrolysierenden Molekel bestehen.

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_Supp

Autor(en)/Author(s): Skrabal Anton, Zahorka Alfred

Artikel/Article: Die Wasserverseifung des Äthylazetats. 562-576