

Hrn. cand. chem. Max Ronus, der mich bei einem Theile dieser Arbeit mit Geschick unterstützte, spreche ich meinen besten Dank aus.

Basel. Laboratorium für organische Chemie (Prof. Nietzki).

**186. Heinrich Goldschmidt und Lazar Oslan:
Zur Kenntniss des Acetessigesters.**

[II. Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 9. April.)

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Acetessigesters bei der Verseifung durch Natron hat, wie in der ersten Mittheilung gezeigt wurde, ergeben, dass der Ester eine relativ starke Säure sein muss, dass bei der Verseifung nicht der Natracetessigester, sondern der durch Hydrolyse daraus in Freiheit gesetzte Acetessigester angegriffen wird und dass das Verseifungsproduct, das acetessigsäure Natrium, keinen sauren Charakter besitzt. Wir haben damals auch durch Messung der Leitfähigkeit die Affinitätsgrösse des Acetessigesters zu bestimmen gesucht und dieselbe zu 0.63×10^{-7} gefunden. Dieser letztere Werth ist, wie in Folgendem gezeigt werden wird, unrichtig.

Zunächst hat es sich ergeben, dass Acetessigester, der nicht nur durch mehrfache Fractionirung im Vacuum, sondern vorher nach dem Vorschlag von Elion²⁾ durch die Bisulfitverbindung gereinigt war, eine beträchtlich kleinere Leitfähigkeit in wässriger Lösung aufwies. Zahlreiche Messungen, die mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurden, geben Leitfähigkeiten, aus denen sich in recht guter Uebereinstimmung die Affinitätsgrösse 0.4×10^{-8} berechnen liess. Die Vermuthung, dass hier vielleicht eine andere Modification des Esters vorliegen könnte, erwies sich als unzutreffend. Wir haben, um einen etwaigen Unterschied der beiden Präparate nachzuweisen, ihre Vertheilung zwischen Wasser und Benzol untersucht. Die Analyse der beiden Schichten erfolgte in der Weise, dass die herauspipettirten Proben mit einer abgemessenen Menge von $\frac{1}{10}$ -

ungesättigten Säuren bekannt, und in einigen Fällen sind diese Bromirungsproducte genau untersucht worden (gebromte Anhydride, Lactone usw.). — Vermittelt der Bestimmung der molekularen Refraction wird die Zahl der Doppelbindungen, wenigstens bei flüssigen Körpern, wohl am sichersten nachgewiesen.

¹⁾ I. Mittheilung: Diese Berichte 32, 3390.

²⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 246.

Norm.-Barytlösung zusammengebracht wurden. Nach 24-stündigem Stehen der Mischung, nach welcher Zeit unseren Erfahrungen über die Verseifungsgeschwindigkeit des Esters zu Folge die Verseifung eine vollständige sein musste, wurde der überschüssige Baryt zurücktitrirt. Aus der Menge des verschwundenen Baryts konnte der Gehalt an Acetessigestern in den Lösungen berechnet werden. Beide Präparate, sowohl das von der grösseren, wie das von der kleineren Leitfähigkeit, ergaben dieselbe Vertheilungsconstante. Als $\frac{1}{1}$ -normale wässrige Lösungen bei 25° mit dem gleichen Volumen Benzol ausgeschüttelt wurden, war die Vertheilungsconstante $\frac{C_B}{C_W}$ bei beiden Präparaten im Mittel 7.7. Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ -normalen Lösungen ergab sich der Werth 7.5 für beide Präparate. Der Unterschied in den Leitfähigkeiten rührt demnach nicht von einer Wesensverschiedenheit der Präparate her, sondern von einem verschiedenen Grad der Reinheit. Bei der geringen Leitfähigkeit kann schon eine minimale Verunreinigung einen erheblichen Unterschied hervorbringen. Aus den mitgetheilten Versuchen geht auch hervor, dass die Vertheilung des Acetessigesters zwischen Wasser und Benzol sich nur sehr wenig mit der Concentration ändert, der Ester sich also normal verhält.

Nachdem der Unterschied der Leitfähigkeiten auf die Anwesenheit einer Verunreinigung zurückgeführt war, schien es zweifelhaft, ob der von uns beobachtete kleinere Werth der Affinitätsgrösse, 0.4×10^{-8} , wirklich richtig sei. Bei derartigen schwachen Elektrolyten ist es ja nach den Versuchen von J. Walker¹⁾ kein Beweis für die Richtigkeit der Leitfähigkeitsbestimmungen, wenn man aus den Leitfähigkeiten eine Constante berechnen kann. Das von uns benutzte Wasser war auch nicht so rein, wie es nach Walker für derartige Versuche sein muss. In der That hat es sich gezeigt, dass auch die Zahl 0.4×10^{-8} viel zu hoch ist. Dies geht aus den weiter unten mitgetheilten Untersuchungen über die Verseifung des Acetessigesters durch schwächere Basen hervor. Diese Untersuchungen haben es aber ermöglicht, die wahre Affinitätsgrösse des Esters aufzufinden.

Theorie der Verseifung des Acetessigesters durch schwache Basen.

Die Concentration des Esters und der Base (z. B. Triäthylamin) sei a . Nach einer Anzahl Minuten t sei ein Bruchtheil von a , x , verseift. Die wahre Geschwindigkeitsconstante der Verseifung sei k . In der ersten Mittheilung wurde gezeigt, dass nur der freie Ester, ξ , mit der freien Base reagirt. Da wir es in unserem Fall mit einer schwachen Base zu thun haben, so müssen wir berücksichtigen, dass hier der wirksame Bestandtheil der Basen, die Hydroxylionen, eine

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 5: Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 137.

andere, und zwar kleinere Concentration besitzen muss, als die Base selbst. Ist die Concentration der Hydroxylionen, nachdem x Grammoleküle verseift sind, C_{OH} , so erhalten wir für die Geschwindigkeit der Verseifung die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \xi \cdot C_{OH} \dots \dots \dots (1)$$

Wir haben es hier mit einem Gleichgewicht zwischen einem starken Elektrolyten, dem Salz des Acetessigesters, dass wir als vollständig elektrolytisch dissociirt betrachten können, und drei schwachen Elektrolyten, Wasser, Base und Ester, zu thun. Kennt man die Gleichungen für die Dissociationsgleichgewichte der letzteren drei Körper, so lassen sich die Werthe für ξ und C_{OH} finden.

Ist K_W die Affinitätsgrösse des Wassers, multiplicirt mit 55.5, K_B die Affinitätsgrösse der schwachen Base und K_E diejenige des Acetessigesters, so lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

$$C_{OH} \times C_H = K_W \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{C_{OH} \times C_{B'}}{C_B} = K_B \dots \dots \dots (3)$$

$C_{B'}$ ist die Concentration der Basenionen (z. B. Triäthylammonium, $(C_2H_5)_3NH^+$), C_B die der nicht dissociirten Base.

$$\frac{C_H \times C_{E'}}{C_E} = K_E \dots \dots \dots (4)$$

$C_{E'}$ bedeutet die Concentration der Acetessigesterionen, $CH_3.C\bar{O}$. $CH.COOC_2H_5$, C_E die des nicht dissociirten Esters.

C_{OH} , die Concentration der Hydroxylionen setzt sich aus den von der Dissociation der Base und den von der Dissociation des Wassers herrührenden Ionen zusammen. Letztere können gegen Erstere vernachlässigt werden. C_H ist die Concentration der Wasserstoffionen. Diese entstammen dem Acetessigester und zu einem kleinen, zu vernachlässigenden Antheil dem Wasser. $C_{B'}$, die Concentration der Basenionen besteht aus folgenden Antheilen: dem elektrolytisch dissociirten Theil der freien Base (kann wegen der Anwesenheit gleichioniger Elektrolyte gegen die übrigen vernachlässigt werden), den Basenionen, die von dem nahezu völlig dissociirten Salz des Acetessigesters herrühren und deren Concentration durch $a - x - \xi$ gegeben ist; endlich aus den Basenionen, die das gleichfalls weitgehend dissociirte Verseifungsproduct, das Salz der Acetessigsäure, liefert. Die Concentration dieses Letzteren ist x , daher ist die Gesamtconcentration der Basenionen, $C_{B'}$, gleich $a - \xi$. Für C_B , die Concentration der nichtdissociirten Base, kann man, unter Vernachlässigung des kleinen dissociirten Antheils, die Gesamtconcentration der freien Base ξ einsetzen.

$C_{E'}$, die Concentration der Acetessigesterionen, ist, wenn man von dem durch die Dissociation des Esters gebildeten Antheil absieht,

durch die Concentration des Salzes des Esters mit der Base $a - x - \xi$, gegeben. Für C_E , die Concentration des nichtdissociirten Esters, kann man die Gesamtconcentration des freien Acetessigesters, ξ , einsetzen.

Werden diese Werthe in die obigen drei Gleichgewichtsgleichungen eingeführt, so erhält man für die Dissociationsgleichgewichte folgende Ausdrücke:

$$\frac{C_{OH}(a - \xi)}{\xi} = K_B \dots \dots \dots (3a)$$

$$\frac{C_H(a - x - \xi)}{\xi} = K_E \dots \dots \dots (4a)$$

$$C_{OH} \cdot \frac{K_E \cdot \xi}{a - x - \xi} = K_W \dots \dots \dots (2a)$$

Löst man die Gleichungen (3a) und (2a) nach C_{OH} auf und setzt die so erhaltenen Werthe für C_{OH} einander gleich, so gelangt man zu der Gleichung für das Gleichgewicht zwischen Acetessigestersalz, freiem Ester, freier Base und Wasser:

$$\frac{\xi^2}{(a - x - \xi)(a - \xi)} = \frac{K_W}{K_B \times K_E} = K \dots \dots \dots (5)$$

K ist die hydrolytische Constante für ein Salz des Esters mit einer schwachen Base. Ihr Werth wird je nach der angewandten Base ein anderer sein. Je stärker die Base, je grösser also K_B ist, um so kleiner wird K sein müssen.

Um das in der Gleichung (1) enthaltene Product $\xi \cdot C_{OH}$ zu finden, geht man von Gleichung (2a) aus, in der dasselbe gleichfalls vorkommt. Man erhält so

$$\xi \cdot C_{OH} = \frac{K_W}{K_E} (a - x - \xi)$$

$\frac{K_W}{K_E}$ ist aber die hydrolytische Constante des Natracetessigesters, die in der ersten Mittheilung mit κ bezeichnet wurde. Gleichung (1) erhält somit die Form

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x (a - x - \xi) \dots \dots \dots (6)$$

In diese Gleichung ist dann der Werth von ξ einzusetzen, den man aus (5) erhält, indem man nach ξ auflöst. Hier sind nun zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem K verschieden von 1 ist¹⁾ oder gleich 1 ist. Im ersten Fall bekommt man

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x \left\{ a - x - \frac{2aK - Kx - \sqrt{K^2x^2 - 4Kax + 4Ka^2}}{2(K-1)} \right\} \quad (7)$$

¹⁾ Die Differentialgleichung ist natürlich verschieden, je nachdem, ob K grösser oder kleiner als 1 ist. Die Gleichung (7) gilt für den Fall, dass $K > 1$. Die integrierte Gleichung ist für beide Fälle anwendbar. Dasselbe hat auch auf die Gleichungen (10) und (11) Bezug. C ist die Integrationsconstante.

Die Integration¹⁾ ergibt

$$k \times t = \frac{Kx + z}{2(a-x)} - \ln(z - Kx) - (K-1) \ln \left\{ \frac{K(2a-x) + z}{2(a-x)} \right\} - C \quad (8)$$

$$z = \sqrt{K^2 x^2 - 4Kax + 4Ka^2}$$

Im zweiten Fall, der, wie aus den weiter unten mitgetheilten Versuchen hervorgeht, bei der Verseifung mit Triäthylamin realisiert wird, hat die Differentialgleichung die Form

$$\frac{dx}{dt} = kx \frac{(a-x)^2}{2a-x} \quad (7a)$$

Die Integration giebt

$$k \times t = \frac{x}{a-x} + \ln \frac{a}{a-x} \quad (8a)$$

Für den Fall, dass Ester und Base nicht in äquivalenten Mengen auf einander wirken, sondern von einem der beiden Körper ein Ueberschuss *b* vorhanden ist, werden die folgenden Gleichungen für das Gleichgewicht und die Reactionsgeschwindigkeit erhalten:

$$\frac{\xi(\xi + b)}{(a-x-\xi)(a-\xi)} = \frac{K_w}{K_B \times K_E} = K \quad (9)$$

$$\frac{dx}{dt} = kx \left\{ a-x - \frac{b + K(2a-x) - \sqrt{b^2 + 2Kb(2a-x) + 4K(a^2 - ax) + K^2 x^2}}{2(K-1)} \right\} \quad (1c)$$

Die Integration liefert folgenden Ausdruck:

$$kxt = \frac{Ka + (K-1)b}{b} \ln(y+b) - \frac{Ka+b}{b} \ln(y-b) - (K-1) \ln(y+2a+b) + C \quad (11)$$

$$y = -Kx + \sqrt{K^2 x^2 - 2Kx(2a+b) + 4Ka(a+b) + b^2}$$

Für den Fall, dass *K* gleich 1 ist, lautet die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = kx \frac{a^2 + ab - x(2a+b) + x^2}{2a+b-x} \quad (10a)$$

Dies giebt integriert:

$$kx = \frac{1}{t \cdot b} \left\{ (a+b) \ln \frac{a}{a-x} - a \ln \frac{a+b}{a+b-x} \right\} \quad (11a)$$

Will man die hier entwickelten Gleichungen zur Berechnung der Verseifungsgeschwindigkeit benutzen, so ist dazu die Kenntniss von *K*, der hydrolytischen Constante des Salzes des Acetessigesters mit der betreffenden Base, erforderlich.

Da *K* nach den obigen Darlegungen gleich $\frac{K_w}{K_B \times K_E}$ ist, so kann dieser Werth durch Einsetzen der Affinitätsgrössen in diesen Ausdruck gefunden werden. *K_w* und *K_B* sind bekannt, für *K_E* könnte man den aus der Leitfähigkeit berechneten Werth 0.4×10^{-8} einsetzen. Wenn man dies aber ausführt, erhält man für *K* Werthe, die die oben entwickelten Gleichungen nicht befriedigen. Daraus folgt, dass die Af-

¹⁾ Die Integration dieser Gleichung, sowie der Gleichung (10) hat mein Assistent, Hr. A. S. van Nierop ausgeführt, dem ich für seine Bemühung den besten Dank sage. G.

finitätsgrösse des Esters, wie sie sich aus der Leitfähigkeit berechnet, unrichtig und zwar viel zu hoch sein muss.

Nun bietet sich aber in den Verseifungsversuchen selbst ein Mittel, um K und damit auch K_E wenigstens angenähert zu finden. Wie oben gezeigt wurde, besteht die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = kx(a - x - \xi) \dots \dots \dots (6);$$

kx , das Product der Geschwindigkeitsconstante und der hydrolytischen Constante des Natracetessigesters ist aus den Versuchen über die Verseifung des Acetessigesters durch Natron, über die in der ersten Mittheilung berichtet wurde, bekannt. Wie daselbst auseinander gesetzt wurde, ist die Constante, die bei der Berechnung der Verseifungsgeschwindigkeit nach der Gleichung für Reactionen erster Ordnung erhalten wurde, nichts anderes, als eben kx . Der Mittelwerth, den wir damals gefunden haben, war 0.008. Da wir aber mit gemeinen Logarithmen gerechnet haben, ist diese Zahl noch durch 0.4343 zu dividiren. So erhält man für kx 0.0184.

Bei der Verseifung von Acetessigester (0.25-norm.) mit Triäthylamin (0.25-norm.) beobachteten wir nach 10 Minuten eine Abnahme der Concentration um 0.0231, in einer Minute wurden also 0.00231 Grammmoleküle verseift. Dieser Werth stellt uns angenähert die Anfangsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ vor. Da im Anfang x gleich Null ist, so

erhalten wir durch Einsetzen dieser Zahlen in Gleichung (6)

$$0.00231 = 0.0184(0.25 - \xi).$$

Daraus findet man ξ , den hydrolysirten Antheil einer 0.25-norm. Lösung des Triäthylammonium-Acetessigesters zu 0.125. Setzt man diesen Werth in Gleichung (5) ein, so erhält man

$$\frac{0.125^2}{(0.25 - 0.125)^2} = 1 = K = \frac{K_w}{K_B \times K_E}.$$

Dieser Werth für K ist seiner Ableitung nach nur ein Annäherungswerth. Weder die für $\frac{dx}{dt}$ eingesetzte Zahl, noch die Zahl für kx ist völlig exact. Ueber die Richtigkeit oder Unrichtigkeit von K muss sich eine Entscheidung treffen lassen. Wenn die Versuche über die Verseifungsgeschwindigkeit mit Triäthylamin gute Constanten liefern, wenn diese Constanten bei Aenderungen der Concentrationsverhältnisse nicht wesentlich variiren, wenn endlich durch Einsetzen der hydrolytischen Constanten für die Salze anderer Basen, die sich aus dem Werth für Triäthylamin ableiten lassen, die Geschwindigkeitsgleichungen für die betreffenden Umsetzungen denselben Werth von kx ergeben, so ist der Werth $K = 1$ für Triäthylamin in weitgehender Annäherung richtig. Die Versuche, die im Folgenden mitgetheilt werden, haben nun gezeigt, dass alle diese Bedingungen erfüllt werden.

Der Werth $K = 1$ für Triäthylamin ist damit als angenähert richtig erwiesen. Wir können ihn sofort benützen, um K_E , die Affinitätsgrösse des Acetessigesters, daraus zu berechnen. K_W ist 1.3×10^{-14} , K_B ist 6.4×10^{-4} . Daraus folgt

$$K_E = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{6.4 \times 10^{-4}} = 2 \times 10^{-11}.$$

Dieser Werth gilt für 25° , bei welcher Temperatur alle unsere Versuche ausgeführt wurden. Die Affinitätsgrösse des Acetessigesters ist also nicht grösser, als die des Phenols, wie wir in der ersten Mittheilung irrtümlich annahmen, sondern kleiner. Für Phenol hat Walker kürzlich aus seinen Leitfähigkeitsbestimmungen die Affinitätsgrösse 1.3×10^{-10} gefunden. Wir haben übrigens schon vor dem Erscheinen von Walker's Arbeit aus den Versuchen von Shields über die Hydrolyse des Phenolkaliums die Affinitätsgrösse zu 1.4×10^{-10} berechnet. Die »Stärke« von Acetessigester und von Phenol differirt nicht sehr bedeutend. Die Dissociationsgrade von gleichnormalen Lösungen dieser zwei Stoffe verhalten sich angenähert wie $1 : 2^{1/2}$.

Im Folgenden geben wir unsere bei 25° ausgeführten Verseifungsversuche, bei denen Triäthylamin, Trimethylamin, Diäthylamin, Piperidin und Ammoniak zur Verwendung kamen. Die Versuchsanordnung war die, dass Lösungen des Esters und der Base in der doppelten Concentration, als für den Versuch bestimmt war, hergestellt auf 25° , angewärmt und dann zusammengewaschen wurden. Nach bestimmten Intervallen wurden Proben herauspipettirt, die in ein abgemessenes Quantum $1/10$ -norm. Salzsäure eingetragen wurden. Das Zurücktitriren erfolgte mit $1/10$ -norm. Ammoniak, als Indicator diente *p*-Nitrophenol. In den Tabellen sind unter $a - x$ die Concentrationen der Basen nach der Zeit t eingetragen. Wo ein Ueberschuss an Base über den Ester angewandt wurde, ist derselbe schon abgezogen.

Versuche mit Triäthylamin.

Tabelle 1.

Normalität des Esters 0.25.
» der Base 0.25.

t in Minuten	a - x	kx
10	0.2269	0.0199
20	0.2009	0.0210
35	0.1863	0.0182
60	0.1533	0.0187
90	0.1278	0.0181
120	0.1075	0.0181
215	0.0693	0.0181
290	0.0561	0.0171

Mittel: 0.0185

$K = 1.$

Tabelle 2.

Normalität des Esters 0.125.
» der Base 0.125.

t in Minuten	a - x	kx
20	0.1095	0.0219
35	0.0899	0.0206
60	0.0723	0.0207
100	0.0592	0.0192
200	0.0340	0.0199
290	0.0258	0.0189

Mittel: 0.0202

Tabelle 3.

Normalität des Esters 0.125.
» der Base 0.250.

t in Minuten	a - x	kx
10	0.1099	0.0195
20	0.0987	0.0180
35	0.0838	0.0177
60	0.0642	0.0175
110	0.0371	0.0181
190	0.0185	0.0172
260	0.0084	0.0183

Mittel: 0.0181

Tabelle 4.

Normalität des Esters 0.250.
» der Base 0.125.

t in Minuten	a - x	kx
10	0.1100	0.0194
20	0.0970	0.0188
35	0.0829	0.0182
60	0.0643	0.0175
90	0.0473	0.0174
130	0.0319	0.0174
170	0.0224	0.0172
210	0.0144	0.0172

Mittel: 0.0179

Versuche mit Trimethylamin.

$$K = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{7.4 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-11}} = 8.78.$$

Tabelle 5.

Normalität des Esters 0.25.
» der Base 0.25.

t in Minuten	a - x	kx
20	0.2326	(0.0152)
50	0.2052	0.0201
95	0.1759	0.0195
190	0.1377	0.0205
260	0.1203	0.0206
335	0.1051	0.0214
1350	0.0447	0.0221

Mittel: 0.0207

Tabelle 6.

Normalität des Esters 0.125.
» der Base 0.125.

t in Minuten	a - x	kx
35	0.1100	0.0182
60	0.1023	(0.0154)
100	0.0894	0.0173
180	0.0731	0.0184
260	0.0625	0.0188
335	0.0573	0.0178

Mittel: 0.0181

Versuche mit Diäthylamin.

$$K = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{1.26 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-11}} = 0.5.$$

Tabelle 7.

Normalität des Esters 0.25.
» der Base 0.25.

t in Minuten	a - x	kx
10	0.2223	0.0173
25	0.1925	0.0187
40	0.1687	0.0179
50	0.1556	0.0178
80	0.1223	0.0176
110	0.0965	0.0181
140	0.0819	0.0174
190	0.0617	0.0175

Mittel: 0.0178

Tabelle 8.

Normalität des Esters 0.125.
» der Base 0.125.

t in Minuten	a - x	kx
10	0.1076	(0.0266)
25	0.0945	0.0201
46	0.0773	0.0195
80	0.0571	0.0195
125	0.0399	0.0201
165	0.0319	0.0188
200	0.0248	0.0181

Mittel: 0.0194

Versuche mit Piperidin.

$$K = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{1.58 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-11}} = 0.41.$$

Tabelle 9.

Normalität des Esters 0.25.
» der Base 0.25.

t in Minuten	a - x	k*
8	0.2253	0.0217
20	0.1990	0.0194
35	0.1707	0.0191
65	0.1309	0.0183
110	0.0895	0.0188
160	0.0657	0.0180
215	0.0485	0.0181

Mittel: 0.0191

Tabelle 10.

Normalität des Esters 0.125.
» der Base 0.125.

t in Minuten	a - x	k*
8	0.1127	0.0203
20	0.0991	0.0200
35	0.0849	0.0215
65	0.0638	0.0186
110	0.0440	0.0191
215	0.0228	0.0192
270	0.0174	0.0209

Mittel: 0.0199

Versuche mit Ammoniak.

$$K = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{2.3 \times 10^{-5} \times 2 \times 10^{-11}} = 28.$$

Ammoniak bewirkt die Verseifung sehr langsam. Wir haben zwei Reihen mit verschiedenen Concentrationen ausgeführt. Bei der stärkeren Concentration zeigte sich, nachdem anfänglich normale Werthe erhalten wurden, im weiteren Verlauf der Reaction eine Abnahme der Constanten.

Da die betreffende Versuchsreihe noch nicht wiederholt werden konnte, lässt sich über die Ursache dieser Anomalie nichts Bestimmtes sagen. Vielleicht ist sie durch die Bildung von Aminocrotonsäureester bedingt.

Tabelle 11.

Normalität des Esters 0.25.
» der Base 0.25.

t in Minuten	a - x	k*
20	0.2359	0.0187
55	0.2179	0.0188
110	0.1977	0.0186
190	0.1837	(0.0158)
300	0.1700	(0.0139)

Mittel: 0.0187

Tabelle 12.

Normalität des Esters 0.0505.
» der Base 0.0505.

t in Minuten	a - x	k*
52	0.04775	0.0173
130	0.03858	0.0184
190	0.03575	0.0187
290	0.03245	0.0180

Mittel: 0.0181

Vergleicht man die für die Grösse k* unter den verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Werthe, so sieht man, dass dieselben nicht zu sehr von einander differiren. Die am meisten von einander

abweichenden Werthe sind 0.0178 (Tabelle 7) und 0.0207 (Tabelle 5). Das Mittel aus sämmtlichen Reihen ist 0.0187, ein Werth, der von dem bei der Verseifung mit Natronlauge erhaltenen, 0.0184, fast garnicht differirt. Die der Berechnung zu Grunde gelegte Affinitätsgrösse des Acetessigesters,

$$K_E = 2 \times 10^{-11},$$

erscheint demnach gerechtfertigt. Die hydrolytische Constante des Natracetessigesters κ ist dann, da $\kappa = \frac{K_W}{K_E}$ ist, gleich $\frac{1.3 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-11}}$, d. i. 0.65×10^{-3} .

Berechnet man mit Zuhülfenahme dieser Zahl, wie stark die Hydrolyse des Natracetessigesters unter den bei den Verseifungsversuchen der ersten Mittheilung gewählten Concentrationsverhältnissen ist, so findet man für die Concentration 0.25, dass 0.012 Grammmoleküle gespalten sind. Bei der Concentration 0.125 ist der hydrolysirte Antheil 0.009. Wendet man bei einer 0.0625-norm. Lösung von Natracetessigester einen 0.0625-norm. Ueberschuss von Ester oder Natron an, so ist der hydrolysirte Antheil 0.0006-normal, bei einem doppelt so grossen Ueberschuss 0.0002-normal. Der Grad der Hydrolyse ist demnach immerhin noch klein genug, um die bei der Berechnung der Versuche, die in der ersten Mittheilung beschrieben sind, angebrachten Vernachlässigungen berechtigt erscheinen zu lassen. Dies zeigt sich auch deutlich, wenn man die Verseifungsgeschwindigkeit berechnet, ohne die Vernachlässigungen vorzunehmen. Da κ , die hydrolytische Constante des Natracetessigesters, jetzt bekannt ist, kann man die genaueren Formeln verwenden. Bekanntlich gilt hier die Beziehung

$$\frac{\xi^2}{a - x - \xi} = \kappa^2 \quad 1).$$

Da auch in diesem Fall die Gleichung (6) gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k \kappa (a - x - \xi),$$

so bekommt man durch Einsetzen des Werthes für ξ

$$\frac{dx}{dt} = k \kappa \left(a - x + \frac{x}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{x^2 + 4 \kappa (a - x)} \right) \quad . \quad (12).$$

Durch Integration gelangt man zur Formel

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} k \kappa t = & - \ln \left\{ \sqrt{x^2 + 4 \kappa (a - x)} - x \right\} + \frac{x}{\sqrt{x^2 + 4 \kappa (a - x)} - x} \\ & + \ln \left\{ \sqrt{x^2 + 4 \kappa a} - x \right\} - \frac{x}{\sqrt{x^2 - 4 \kappa a - x}} \quad . \quad (13). \end{aligned}$$

1) In der ersten Mittheilung ist die Formel verdruckt. Man hat daselbst S. 3393 statt $\frac{a - x - \xi}{\xi^2}$ den obigen Ausdruck zu lesen.

Diese Gleichungen gelten für den Fall, dass Acetessigester und Natron in gleicher Normalität a in der Lösung vorhanden sind. Ist von einem der beiden Stoffe ein Ueberschuss b vorhanden, so erhält die Geschwindigkeitsgleichung die Form

$$\frac{dx}{dt} = kx \left\{ a - x + \frac{b+x}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{x^2 + b^2 + 2xb + 4x(a-x)} \right\} \quad (14).$$

Die Integration liefert die Gleichung

$$kxt = \frac{1}{b} \left\{ (b+x) \ln \frac{\sqrt{(b+x)^2 + 4xa} - b - x}{\sqrt{(b+x)^2 + 4x(a-x)} - b - x} + (b-x) \ln \frac{\sqrt{(b+x)^2 + 4xa} + b - x}{\sqrt{(b+x)^2 + 4x(a-x)} + b - x} \right\} \quad (15).$$

Wenn man in diese Gleichungen $x = 0.00065$ einsetzt, so ergeben sich für die Constanten kx aus den Verseifungsversuchen der ersten Mittheilung Zahlen, die nur wenig von einander differiren und keinerlei Gang nach einer Richtung zeigen. Hier seien nur die Mittelwerthe angegeben. Zum Vergleich sind die Zahlen, die sich mittels der vereinfachten Gleichung ergeben haben, beigefügt. Es sind dies die Constanten K der ersten Mittheilung, dividirt durch 0.4343, da die Werthe K mit gemeinen, statt mit natürlichen Logarithmen gerechnet waren.

a	b (Natron)	b Ester	Alte Formel	Neue Formel
0.25	0	0	0.0185	0.0191
0.125	0	0	0.0177	0.0186
0.0625	0.0625	0	0.0186	0.0184
0.0625	0.1875	0	0.0188	0.0190
0.0625	0	0.0625	0.0182	0.0180
			Mittel: 0.0184	0.0186

Die Uebereinstimmung zwischen den mit der alten vereinfachten und der neuen exacten Formel erhaltenen Constanten ist demnach eine beinahe vollkommene, ein Beweis dafür, dass die Annahmen, die über die Verseifung des Acetessigesters gemacht wurden, richtig sind.

Nachdem die hydrolytische Constante x und das Product derselben mit der wahren Geschwindigkeitsconstante k bestimmt sind, lässt sich auch diese letztere Grösse finden. Nimmt man für kx als wahrscheinlichsten Werth 0.0186, welche Zahl sich sowohl aus der Verseifung mit Natron, wie auch im Mittel aus der Verseifung mit Aminbasen ergibt, so findet man

$$k = \frac{0.0186}{0.00065} = 28.6.$$

Das heisst, wenn eine $\frac{1}{1}$ -normale Lösung von Acetessigester und eine $\frac{1}{1}$ -normale Natronlösung bei 25° auf einander einwirken, ohne sich zu Natracetessigester zu verbinden, und durch irgend eine Vorrichtung der verseifte Antheil der beiden Stoffe immer wieder ersetzt wird, sodass ihre Concentration $\frac{1}{1}$ -normal bleibt, so werden in einer Minute 28.6 Grammmoleküle Ester und Alkali pro Liter der Lösung in acetessigsäures Natrium verwandelt. Die wahre Geschwindigkeitsconstante ist also eine sehr grosse, viel grösser, als z. B. die des Aethylacetats (6.9) bei der gleichen Temperatur. Trotzdem verläuft die Verseifung durch die Entstehung von Natracetessigester und dessen Unfähigkeit, verseift zu werden, relativ langsam.

Die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylacetessigesters.

Die Verseifung des Dimethylacetessigesters geht schneller vor sich, als die des nichtmethylirten Körpers. Des Vergleiches wegen wurde die Geschwindigkeitsconstante der Verseifung des Dimethylacetessigesters bei 25° bestimmt.

Bei der Unfähigkeit des Dimethylacetessigesters, Salze zu bilden, verläuft die Verseifung in normaler Weise als Reaction zweiter Ordnung. Man hat also die bekannten Gleichungen bei der Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten k anzuwenden. Sind Ester und Natron in äquivalenten Concentrationen (a) vorhanden, so gilt die Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

Ist die Concentration des einen Stoffs a , die des andern b , und ist $a < b$, so lautet bekanntlich die Gleichung

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \left\{ \ln \frac{b-x}{a-x} - \ln \frac{b}{a} \right\}$$

Die unten mitgetheilten Constanten sind danach berechnet. Die Concentrationen mussten wegen der geringen Löslichkeit des Esters klein gewählt werden. Das angewandte Präparat war von Kahlbaum bezogen.

Tabelle 13.

Normalität von Ester und Natron
= 0.025.

t in Minuten	a - x	k
5	0.01828	2.94
11	0.01414	2.79
20	0.01020	2.88
32	0.00734	3.00
50	0.00520	3.04

Mittel: 2.91

Tabelle 14.

Normalität von Ester und Natron
= 0.0125.

t in Minuten	a - x	k
5	0.01073	2.65
12	0.00913	2.95
20	0.00737	2.77
35	0.00537	3.00
55	0.00421	2.86

Mittel: 2.85

Tabelle 15.

Normalität des Esters = 0.025.
 » des Natrons = 0.050.

t in Minuten	a - x	k
5	0.01410	2.61
10	0.00836	2.76
15	0.00508	2.89
26	0.00206	2.76

Mittel: 2.78

Als Mittel aus sämtlichen Versuchen ergibt sich für die Verseifungsgeschwindigkeit des Dimethylacetessigesters bei 25°

$$k = 2.85.$$

Wie man sieht, ist also die Geschwindigkeitsconstante der Verseifung des dimethylirten Products zehnmal so klein, wie die des Acetessigesters.

Wir haben auch die Verseifungsgeschwindigkeit des Monomethylacetessigesters zu bestimmen gesucht, doch sind wir hierbei noch zu keinem Abschluss gelangt. Die Geschwindigkeitsconstante scheint zwischen denen für den Acetessigester und dem Dimethylkörper zu stehen und zwar näher zu Letzterer. Die Affinitätsgrösse des Monomethylacetessigesters ist, wie schon aus dem chemischen Verhalten der Verbindung vorauszusehen war, noch viel kleiner, als die des Acetessigesters, und dürfte der Grössenordnung 10^{-13} angehören. Wir hoffen, bald Näheres darüber berichten zu können.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

187. C. Harries und E. Klamt: Ueber die Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. April.)

Eine kürzlich erschienene Abhandlung der Hrn. G. Frerichs und H. Beckurts¹⁾ veranlasst uns, die folgende Untersuchung zu veröffentlichen, welche schon vor fünf Jahren als Theil einer Dissertation²⁾ im Druck erschienen ist, jedoch äusserer Umstände wegen bis jetzt nicht abgeschlossen werden konnte und deshalb nicht publicirt wurde. Sie steht mit den Resultaten der Forschung oben genannter Herren vollständig im Einklang.

¹⁾ Zur Kenntniss der Rhodanessigsäuren. Arch. d. Pharm. 238, 9.

²⁾ Ernst Klamt: Methanhydrazomethan. Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin. Inaug.-Diss. Berlin 1895.