

449. Edmund Schjånberg: Über die quantitative kinetische Analyse bei der alkalischen Verseifung einiger Pentensäure-ester.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Universität Lund.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1936.)

In einer Reihe von Mitteilungen hat Smith die Bedeutung der chemischen Kinetik gezeigt. Er hat diese Untersuchungsmethode nicht nur für die Bestimmung der Konstitution organischer Substanzen sondern auch für die Bestimmung der Zusammensetzung einer Mischung von Substanzen mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet. Er hat dieser Arbeitsweise den Namen „Kinetische Analyse“ gegeben.

Wenn für die Analyse die rein empirische, graphische Methode oder das Extrapolationsverfahren nicht verwendbar ist, muß ein Rechenverfahren gewählt werden. So hat Smith die Möglichkeit diskutiert, wie die Bestimmung der Mengenverhältnisse zwischen zwei Isomeren-Komponenten ausgeführt werden kann, wenn die Einzelkoeffizienten neben der Total-Verseifungsgeschwindigkeit bekannt sind. Er hat folgende Gleichung (1) abgeleitet¹⁾:

$$A^2 - A \left(\frac{x(k_1 + k_2) - 2k_2C}{k_1 - k_2} \right) = f(x) \cdot \left(f(x) + x + \frac{2k_2C}{k_1 - k_2} \right) \dots \dots (1)$$

$$\text{worin } f(x) = \frac{(C-x)(K-k_2)}{k_1 - k_2} \dots \dots \dots (2)$$

K ist aus der Formel (3) zu berechnen,

$$K = \frac{1}{(D-C)(t_2 - t_1)} \ln \frac{(C-x_1)(D-x_2)}{(C-x_2)(D-x_1)} \dots \dots \dots (3)$$

wenn nicht-äquivalente Mengen verwendet werden.

Wenn nur der eine Einzelkoeffizient bekannt ist, hat Smith²⁾ eine Näherungsformel abgeleitet, die für die Bestimmung von A in Betracht kommt. Wie ich unten zeigen will, kann man in diesem Falle auch die exakte Formel (1) verwenden, ohne daß die mathematischen Schwierigkeiten allzu groß werden. Unter gewissen Verhältnissen kann man A sowohl neben k_1 wie k_2 berechnen, vorausgesetzt, daß ein Gemisch mit ziemlich viel von dem Isomeren mit der kleineren Zersetzungsgeschwindigkeit (k_2) vorliegt, und daß das Verhältnis k_1/k_2 nicht zu klein ist. Man kann nämlich dann k_2 durch Bestimmungen am Ende der Reaktion erhalten und danach k_1 und A wie unten ermitteln.

Als Material für die Prüfung habe ich die Äthylester der drei Pentensäuren Allyl-essigsäure, β -Äthyliden-propionsäure und Propyliden-essigsäure verwendet. Außerdem habe ich die Methode bei einigen von Smith veröffentlichten Versuchsreihen geprüft.

Die Arbeitsweise ist dieselbe wie die früher angewandte³⁾. Die bimolekulare „Geschwindigkeitskonstante“ k wird aus der Formel (4) berechnet.

$$k = \frac{V}{(D_1 - C_1)t \cdot n} \ln \frac{C_1(D_1 - X)}{D_1(C_1 - X)} \dots \dots \dots (4)$$

¹⁾ Die Bezeichnungen, s. Smith u. Lindberg, B. 61, 1709 [1928].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. (A) 95, 92 [1920].

³⁾ Schjånberg, Ztschr. physikal. Chem. (A) 174, 465 [1935].

Sobald man mit Isomeren-Mischungen zu tun hat, ist k keine Konstante, sondern nur als eine empirische Hilfsgröße zu betrachten. Aus den berechneten k -Werten und den zugehörigen x -Werten ergibt sich eine Kurve, mit deren Hilfe korrigierte k -Werte und aus diesen wiederum neue t -Werte erhalten werden. Längs einer so korrigierten x - t -Kurve wird dann integriert (Formel 3). Die hierdurch erhaltenen K -Werte werden neben x in ein Diagramm eingezeichnet. Als x setze ich das arithmetische Mittel $\frac{x_1 + x_2}{2}$; die Differenz $x_2 - x_1$ habe ich zu etwa $C/10$ gewählt.

Die auf dieser letzten Kurve erhaltenen zugehörigen x - und K -Werte werden in die Formel (1) eingesetzt; für jedes so erhaltene Paar ergibt sich eine Gleichung mit den beiden Unbekannten A und k_1 . Man kann auf diese Weise eine willkürliche Anzahl Gleichungen erhalten, wenn man nur berücksichtigt, daß die Werte von x so gewählt werden müssen, daß sie größer als $A/5$, jedoch kleiner als $4/5A$ sind⁴⁾. Aus 2 Gleichungen wird A^2 eliminiert und A in k_1 ausgedrückt. Dieses A wird in eine der ursprünglichen Gleichungen eingesetzt. Die erhaltene Gleichung dritten Grades kann graphisch aufgelöst werden, wobei man nur eine reelle Wurzel erhält. Die Durchführung der Rechnung ist natürlich sehr zeitraubend.

Anstatt A^2 aus 2 Gleichungen zu eliminieren, zeichnet man für verschiedene x die Kurven, die von Gleichung (1) dargestellt werden. Die Schnittpunkte dieser Kurven geben die gesuchten A - und k_1 -Werte. Ich habe unten für jede Isomeren-Mischung 3 oder 4 solche Gleichungen graphisch dargestellt und so 3 oder 6 Schnittpunkte erhalten. Die gewählten x -Werte sind etwa 20%, 40%, 60% und 80% von A . Die Mischungsverhältnisse zwischen den Komponenten sind zu 20%, 50% und 80% gewählt worden.

In den a-Tabellen sind die zu der Zeit t (in Min.) zersetzten Mengen Ester X (in ccm 0.1040-*n*. Natronlauge und Prozent ausgedrückt) und die berechneten k -Werte angeführt. In den b-Tabellen sind die aus den korrigierten x - t -Kurven berechneten K -Werte mit den zugehörigen x -Werten mit den berechneten k_1 - und A -Werten eingesetzt.

In den Tab. 1—3 sind die Komponenten die Äthylester der Allyl-essigsäure (A) und der Propyliden-essigsäure ($k_2 = 0.57^5)$).

Tabelle 1a.				Tabelle 1b.						
$D_1 = 9.87$ ccm; $C_1 = 7.13$ ccm				$C = 0.00751$						
t	X	% Ester umgesetzt	k	Kurven- Äste	x	% von A	K	k_1	A	
4.75	1.38	19.3	2.80	I	0.00141	24	2.72	3.42	0.00594	
14	2.09	29.3	2.70					3.50	0.00582	
28	3.28	46.0	2.63	II	0.00244	41	2.60	3.53	0.00579	
50	4.31	60.5	2.45					3.53	0.00579	
125	5.65	79.2	2.00	III	0.00358	60	2.39	3.53	0.00579	
270	6.31	88.5	1.47	IV	0.00485	82	2.08			
410	6.55	91.8	1.20					Mittel:	3.50	0.00582
								Ber.:	3.55 ⁵⁾	0.00593 ⁶⁾ (79.0%)

⁴⁾ s. Smith, l. c.

⁵⁾ Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der reinen Isomeren wird in einer späteren Abhandlung veröffentlicht.

⁶⁾ Die Gemische wurden durch Einwägen der reinen Komponenten dargestellt.

Zwecks Raumersparnis sind nur die Kurven dieser Isomeren-Mischung dargestellt. In Fig. 1 sind die k - x - und K - x -Kurven eingezeichnet, in Fig. 2 die vier Kurven-Äste, die den mit den in Tab. 1 b befindlichen x - und K -Werten berechneten entsprechen.

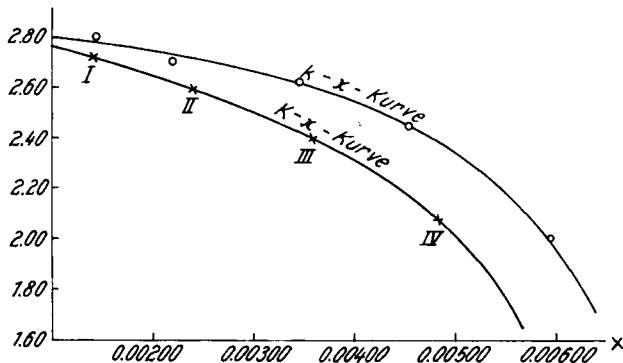


Fig. 1.

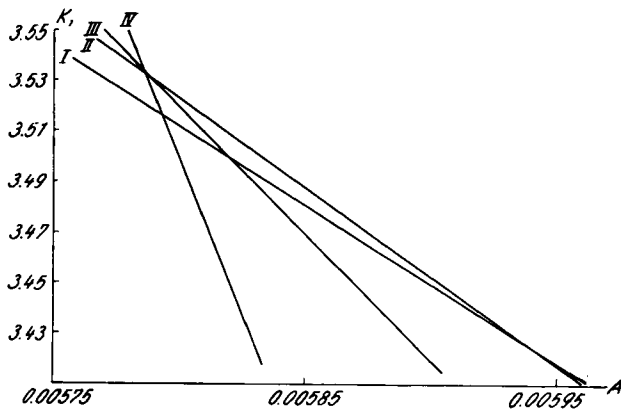


Fig. 2.

Tabelle 2a.

$D_1 = 9.87$ cm; $C_1 = 7.03$ cm

t	X	% Ester umgesetzt	k
9.75	1.17	16.6	1.92
15	1.64	23.3	1.87
30	2.57	36.6	1.71
50	3.37	47.9	1.54
105	4.44	63.2	1.28
235	5.42	77.1	0.968
415	5.95	84.6	0.765

Tabelle 2b.

$C = 0.00741$

x	% von A	K	k_1	A
0.00118	32	1.81	3.42	0.00370
			3.43	0.00369
			3.51	0.00360
0.00177	48	1.69	3.35	0.00374
			3.37	0.00372
0.00240	65	1.55		
0.00306	83	1.37	3.42	0.00370
		Mittel:	3.43	0.00367
		Ber.:	3.35	0.00372

(49.5%)

Tabelle 3a.				Tabelle 3b.				
$D_1 = 9.87$ ccm; $C_1 = 7.33$ ccm				$C = 0.00772$				
t	X	% Ester umgesetzt	k	x	% von A	K	k_1	A
10	0.80	10.9	1.16	0.00034	19	1.16	3.35	0.00177
15.5	1.12	15.3	1.09				3.47	0.00171
31	1.88	25.6	1.03	0.00077	44	1.09		
51	2.57	35.0	0.953				3.53	0.00169
105	3.69	50.3	0.825	0.00123	70	1.01		
240	5.01	68.3	0.688					
430	5.85	79.8	0.610					
						Mittel:	3.45	0.00172
						Ber.:	3.35	0.00177

(23.1%)

Die Tab. 3a und b geben einen Fall wieder, wo k_2 durch Bestimmungen am Ende der Reaktion erhalten wird. Man findet es etwas zu klein, nämlich zu 0.51. Man kann also A sowohl neben k_1 als k_2 (annähernd) berechnen.

Die Komponenten in den Tab. 4—6 sind die Äthylester der β -Äthyliden-propionsäure (A) und der Propyliden-essigsäure.

Tabelle 4a.				Tabelle 4b.				
$D_1 = 9.87$ ccm; $C_1 = 6.83$ ccm				$C = 0.00720$				
t	X	% Ester umgesetzt	k	x	% von A	K	k_1	A
6	2.11	30.9	6.71	0.00132	23	6.68	8.11	0.00607
8	2.57	37.6	6.65				8.25	0.00598
14	3.54	51.8	6.38	0.00216	37	6.47	8.28	0.00596
25	4.51	66.0	5.86				8.35	0.00594
150	5.89	86.2	2.24	0.00358	62	5.79	8.39	0.00592
270	6.14	89.9	1.51	0.00464	80	4.99	8.31	0.00595
375	6.28	91.9	1.26					
						Mittel:	8.28	0.00597
						Ber.:	8.25	0.00581

(80.7%)

Tabelle 5a.				Tabelle 5b.				
$D_1 = 9.87$ ccm; $C_1 = 6.73$ ccm				$C = 0.00709$				
t	X	% Ester umgesetzt	k	x	% von A	K	k_1	A
6	1.46	21.7	4.26	0.00085	24	4.32	8.28	0.00383
8.5	1.87	27.8	4.10				8.29	0.00383
14	2.54	37.7	3.81	0.00155	43	3.88	8.39	0.00379
25	3.24	48.1	3.34				8.18	0.00386
165	4.88	72.5	1.12	0.00239	66	3.24	8.19	0.00385
270	5.38	79.9	0.917	0.00295	82	2.66	8.25	0.00384
420	5.78	85.9	0.775					
						Mittel:	8.25	0.00383
						Ber.:	8.25	0.00360

(50.8%)

k_2 wird hier zu 0.57 ber.

Tabelle 6a.
 $D_1 = 9.87 \text{ ccm}; C_1 = 7.57 \text{ ccm}$

t	X	% Ester umgesetzt	k
6.5	0.91	12.0	1.99
8.5	1.13	14.9	1.91
14	1.55	20.5	1.72
25	2.15	28.4	1.48
150	4.37	57.7	0.760
270	5.37	70.9	0.688
410	5.98	79.0	0.634

Tabelle 6b.
 $C = 0.00798$

x	% von A	K	k_1	A
0.00042	26	2.04	8.26	0.00178
			8.35	0.00176
0.00078	48	1.82	8.15	0.00180
0.00126	77	1.52		
Mittel:				8.25 0.00178
Ber.:				8.25 0.00163

(20.4%)

Auch in diesem Falle kann k_2 berechnet werden. Der erhaltene Wert 0.54 ist wie in Tab. 3 etwas zu klein.

Die Komponenten in den folgenden 3 Tab. sind die Äthylester der β -Äthyliden-propionsäure (A) und der Allyl-essigsäure.

Tabelle 7a.
 $D_1 = 9.87 \text{ ccm}; C_1 = 7.67 \text{ ccm}$

t	X	% Ester umgesetzt	k
6.5	1.78	23.2	4.32
14	3.01	39.2	4.15
25	4.13	53.8	4.03
40.5	5.08	66.2	3.86
60	5.78	75.4	3.74
85	6.29	82.0	3.56

Tabelle 7b.
 $C = 0.00808$

x	% von A	K	k_1	A
0.00032	20	4.40	8.28	0.00179
			8.32	0.00177
0.00074	46	4.36	8.25	0.00180
0.00124	78	4.29		
Mittel:				8.28 0.00179
Ber.:				8.25 0.00158

(19.5%)

k_2 kann hier zu etwa 3.40 berechnet werden.

Tabelle 8a.
 $D_1 = 9.87 \text{ ccm}; C_1 = 7.42 \text{ ccm}$

t	X	% Ester umgesetzt	k
6.5	2.17	29.2	5.82
8.5	2.61	35.2	5.76
14	3.53	47.6	5.61
25	4.60	62.0	5.27
55	5.92	79.8	4.81
85	6.47	87.2	4.51

Tabelle 8b.
 $C = 0.00782$

x	% von A	K	k_1	A
0.00084	22	5.89	8.27	0.00420
			8.28	0.00419
0.00175	45	5.73	8.19	0.00424
			8.20	0.00423
0.00267	68	5.54		
0.00326	83	5.40	8.25	0.00421

Mittel: 8.26 0.00420

Ber.: 8.25 0.00392

(50.1%)

Tabelle 9a.
 $D_1 = 9.87 \text{ ccm}; C_1 = 7.66 \text{ ccm}$

t	X	% Ester umgesetzt	k
6.5	2.62	34.2	7.28
9.5	3.37	44.0	7.33
14	4.18	54.6	7.31
25	5.27	68.8	6.90
41	6.11	79.8	6.63
60	6.62	86.4	6.32
85	6.97	91.0	5.97

Tabelle 9b.
 $C = 0.00807$

x	% von A	K	k_1	A
0.00140	22	7.35	8.17	0.00683
			8.21	0.00678
0.00227	35	7.30	8.15	0.00684
			8.38	0.00660
0.00324	50	7.18		
0.00495	77	6.80	8.43	0.00657

Mittel: 8.28 0.00671

Ber.: 8.28 0.00644

(79.8%)

Um die Methode auch an anderem Material zu prüfen, habe ich einige von Smith veröffentlichte Versuchsreihen gewählt. Mit Hilfe der Angaben in Tab. 12, S. 82 in Ztschr. physikal. Chem. 95 [1920] kann man drei verschiedene x -Werte wählen, die im Mittel $k_1 = 11.9$ und $A = 0.00632$ (ber. 11.5 bzw. 0.00646) geben, mit Hilfe von Tab. 4, S. 1715 in B. 61 [1928] $k_1 = 4.76$ (4.68, 4.75 und 4.85) und $A = 0.00450$ (0.00454, 0.00452 und 0.00445) (ber. 4.74 bzw. 0.00442). Ein Beispiel, wo das Verhältnis k_1/k_2 nur 2.7 ist, haben wir in Tab. 8, S. 1716, woraus man $k_1 = 4.74$ (4.87, 4.75 und 4.60) und $A = 0.00562$ (0.00536, 0.00561 und 0.00588) (ber. 4.70 bzw. 0.00573) erhält.

Man kann sich nun fragen, ob die Methode für noch niedrigere Prozentgehalte von A als etwa 20% taugt. Das ist nicht unmöglich, wenn nicht das Verhältnis k_1/k_2 zu klein ist. In den Tab. 10a und b haben wir ein Beispiel eines Gemisches von vorher unbekannter Zusammensetzung. Die Komponenten sind dieselben wie in den Tab. 4—6.

Tabelle 10a.
 $D_1 = 9.87$ ccm; $C_1 = 6.78$ ccm

t	X	% Ester umgesetzt	k
7	0.44	6.5	0.979
9	0.54	8.0	0.947
12	0.67	9.9	0.897
62	2.05	30.2	0.654
104	2.80	41.2	0.610
255	4.43	65.3	0.580
300	4.72	69.6	0.575
385	5.16	76.1	0.560
480	5.51	81.3	0.570

Tabelle 10b.

$C = 0.00688$

x	K	k_1	A
0.00010	1.04	8.18	0.000468
		8.38	0.000457
0.00025	0.967		
		8.05	0.000472
0.00036	0.920		
	Mittel:	8.20	0.00047
	Ber.:	8.25	—

Die Mischung enthält also nur 7% von dem Isomeren, das die größte Zersetzungsgeschwindigkeit besitzt. Doch erhält man einen richtigen k_1 -Wert; auch $k_2 = 0.56$ (am Ende der Reaktion berechnet) ist richtig.

Zusammenfassung.

Bei einer Mischung von 2 Isomeren ist es nicht notwendig, die beiden reinen Komponenten immer zu isolieren, um die einzelnen Verseifungsgeschwindigkeiten (k_1 und k_2) zu erhalten. Aus der Total-Verseifungsgeschwindigkeit kann man bei Mischungen, die 10—50% der Komponente mit der größten Geschwindigkeit enthalten, die prozentuale Zusammensetzung neben k_1 und k_2 berechnen, wenn das Verhältnis k_1/k_2 größer als 10—15 ist. Ist das Verhältnis kleiner, muß man etwa 20-proz. Mischungen haben. Für kleinere Verhältnisse als 2 wird der Einfluß der Versuchsfehler zu groß, so daß die kinetische Analyse ungenau wird. Ist k_2 bekannt und das Verhältnis k_1/k_2 größer als 2, so können k_1 und A bei allen Mischungen, bei denen die Komponente mit der größten Geschwindigkeit in einer Menge von mehr als 5—10% eingeht, berechnet werden.