

Über den zeitlichen Verlauf des Zerfalles der Malonsäure in Kohlensäure und Essigsäure

von

Josef Lindner.

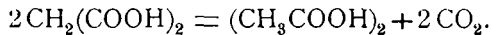
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1907.)

Wie schon seit langer Zeit bekannt ist, zerfällt die Malonsäure bei ihrem Schmelzpunkte glatt in Kohlensäure und Essigsäure. Auf Veranlassung des Herrn Prof. C. Pomeranz, der gefunden hatte, daß diese Reaktion in Eisessiglösung schon bei Wasserbadtemperatur mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht, habe ich es unternommen, diesen Vorgang messend zu verfolgen.

Diese Reaktion ist zwar, wenn sie nach dem Schema $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$ verläuft, eine monomolekulare, es war jedoch von vorneherein die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß, da die Essigsäure im flüssigen Zustande zumindest dimolekular ist, die Reaktion von höherer als der ersten Ordnung sein konnte, also etwa



Bevor ich die Versuchsergebnisse wiedergebe, will ich kurz den nebenbei skizzierten Apparat beschreiben, dessen ich mich bei der Ausführung dieser Arbeit bediente.

Der zur Aufnahme des Reaktionsgemisches dienende Kolben *a* wurde zu Beginn des Versuches mit etwas Glasdraht¹ beschickt und hierauf mit Eisessig nahe bis zur Mündung

¹ Der Glasdraht hatte den Zweck, die Gasabscheidung zu regeln.

gefüllt. Durch die Einleitungsröhre *b* wurde bei der Versuchstemperatur (Siedepunkt des Wassers) ein Kohlensäurestrom bis zur Sättigung des Eisessigs eingeleitet. Hierauf wurde die Einleitungsröhre soweit zurückgezogen, daß sie nicht mehr in die Flüssigkeit tauchte und durch kurzes Lüften des Stöpsels die in eine dünnwandige Glasröhre eingeschmolzene Malonsäure in den Kolben gebracht, wobei der Kohlensäurestrom nicht unterbrochen wurde. Nunmehr wurde die Röhre *b* ganz

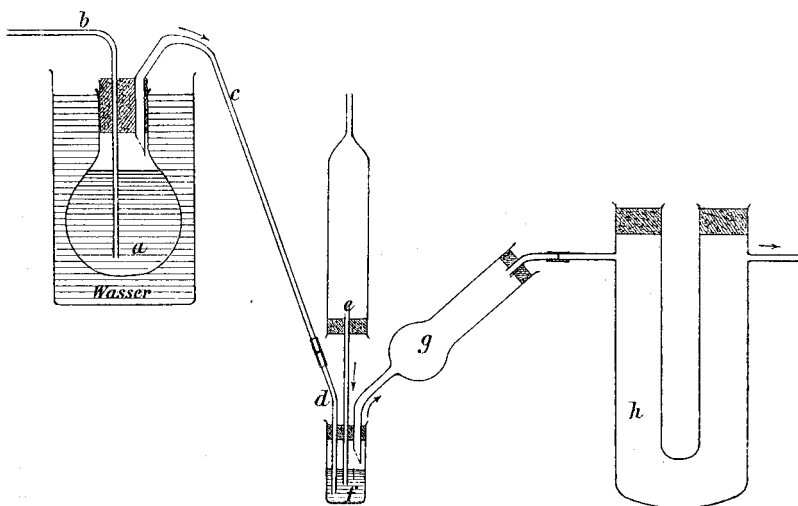


Fig. 1.

zurückgezogen, durch einen Glasstab ersetzt und die Verbindung zwischen den Röhren *c* und *d* hergestellt.

Mittels des Glasstabes wurde das Glasröhrchen mit der Malonsäure zerdrückt. Das sich jetzt entwickelnde Gas entwich durch die Röhre *c*, die mit einem erweiterten Ende in den Stöpsel des Kolbens eingefügt war, um das Zurückfließen des mitgeführten Eisessigs zu erleichtern; das absteigende Ende hingegen war kurz und enge gewählt, so daß der mit Kohlensäure gefüllte und den Temperaturschwankungen ausgesetzte Raum ein möglichst kleiner war. Durch die Röhre *d* trat das Gas in ein sehr kleines Waschgefäß *f* mit Wasser ein, durch

welches die letzten Spuren von mitgeführtem Eisessig zurückgehalten wurden.

Das freie Ende der Natronkalkröhre *h* war mit einer Saugpumpe verbunden. Der mit dieser erzeugte kräftige Luftstrom trat durch die Natronkalkröhre *e* in das Waschgefäß *f* ein und führte das hier in den Luftstrom eintretende Kohlendioxyd rasch in die Trockenröhre *g* und in die Natronkalkröhre *h* fort. Von Zeit zu Zeit wurde letztere ausgetauscht und gewogen. Auf diese Weise konnte die bei der Reaktion in einer bestimmten Zeit gebildete Kohlensäure ohne Unterbrechung des Versuches gemessen werden.

Die beschriebene Versuchsanordnung ermöglichte es, den Kohlensäuregehalt der Lösung während der ganzen Dauer des Versuches konstant zu halten, da die Temperatur und der Druck während dieser Zeit unverändert blieben, so daß die vom Natronkalk aufgenommene Kohlensäure stets der durch die Reaktion frei gewordenen entsprach.

In den nachstehenden Tabellen ist unter *S* die der in Lösung vorhandenen Malonsäure entsprechende Kohlensäuremenge zu verstehen. *e* bedeutet die zu einer bestimmten Zeit entwickelte Kohlensäure, *t* die Zeit in Minuten, *K* die Konstante für Reaktionen erster Ordnung $= \frac{1}{t} \ln \frac{S_0}{S}$.

Als Anfang der Reaktion wurde nicht der Moment des Einführens der Malonsäure in Eisessig gewählt, da ja die Auflösung der Malonsäure einige Zeit beansprucht, während der die Gasentwicklung keine regelmäßige sein kann, sondern ein späterer Zeitpunkt, etwa eine Stunde nach Beginn des Versuches.

Versuch 1.

Temperatur 100 bis 100·2°. Verwendet wurden 36·35 g Eisessig und 3·1796 g Malonsäure, entsprechend 1·3452 g Kohlensäure, $S_0 = 1·2668$.

<i>t</i>	<i>e</i>	<i>S</i>	<i>K</i> ·10 ⁶
60	0·0656	1·2012	886
213	0·2104	1·0564	852
276	0·2717	0·9951	875

t	e	S	$K \cdot 10^6$
336	0·3157	0·9511	854
397	0·3794	0·8874	868
457	0·4220	0·8448	884

Versuch 2.

Temperatur 100 bis 100·2°. Verwendet wurden 93·98 g Eisessig und 3·5181 g Malonsäure, entsprechend 1·4884 g Kohlensäure; $S_0 = 1·3973$.

t	e	S	$K \cdot 10^6$
132	0·1549	1·2424	891
181	0·2047	1·1926	875
241	0·2681	1·1292	884
307	0·3394	1·0579	907
361	0·3933	1·0040	916
482	0·5025	0·8948	926
515	0·5332	0·8641	933

Versuch 3.

Temperatur 100 bis 100·2°. Verwendet wurden 42·11 g Eisessig und 3·4847 g Malonsäure, entsprechend 1·4743 g Kohlensäure; $S_0 = 1·3951$.

t	e	S	$K \cdot 10^6$
121	0·1374	1·2577	857
241	0·2607	1·1344	859
298	0·3111	1·0840	847
351	0·3587	1·0364	847
425	0·4243	0·9708	852
487	0·4703	0·9248	845
591	0·5482	0·8469	845

Versuch 4.

Temperatur 98·4 bis 98·6°. Verwendet wurden 97·99 g Eisessig und 4·0338 g Malonsäure, entsprechend 1·7064 g Kohlensäure; $S_0 = 1·6564$.

t	e	S	$K \cdot 10^6$
130	0·1289	1·5275	624
191	0·1775	1·4789	594
271	0·2498	1·4066	603
335	0·3064	1·3500	610

Die vier Versuche zeigen, daß die untersuchte Reaktion tatsächlich eine monomolekulare ist. Während aber die Konstanten K aus den ersten drei Versuchen eine recht gute Übereinstimmung zeigen, ist die aus dem vierten berechnete um ein Beträchtliches kleiner. Diese auffällige Verminderung der Konstanten klärte sich alsbald dadurch auf, daß der Siedepunkt des Wassers während dieses Versuches infolge des außergewöhnlich niederen Barometerstandes tiefer lag. Dies wurde noch durch die nachfolgenden Versuche bestätigt, welche den Zweck hatten, den Einfluß der Temperaturveränderungen auf die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Dazu wurde der Siedepunkt der Flüssigkeit im Wasserbade durch Zusatz von Salz erhöht und darauf die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen.

Versuch 5.

Verwendet wurden 46·5 g Eisessig und 4·8347 g Malonsäure, entsprechend 2·0454 g Kohlensäure; $S_0 = 2·0102$. Die Anfangstemperatur war 98·5°.

t	e	S	$K \cdot 10^6$
71	0·0887	1·9215	635
127	0·1632	1·8470	665

Nun wurde die Temperatur auf 99·1° erhöht und darauf von neuem S_0 bestimmt. Es betrug 1·6668.

t	e	S	$K \cdot 10^6$
64	0·0744	1·5924	714
120	0·1349	1·5319	702

Versuch 6.

Verwendet wurden 90 g Eisessig und 7·3945 g Malonsäure, entsprechend 3·1284 g Kohlensäure; $S^0 = 2·7228$. Die Anfangstemperatur war 99·4.

t	e	S	$K \cdot 10^6$
67	0·1315	2·5913	739

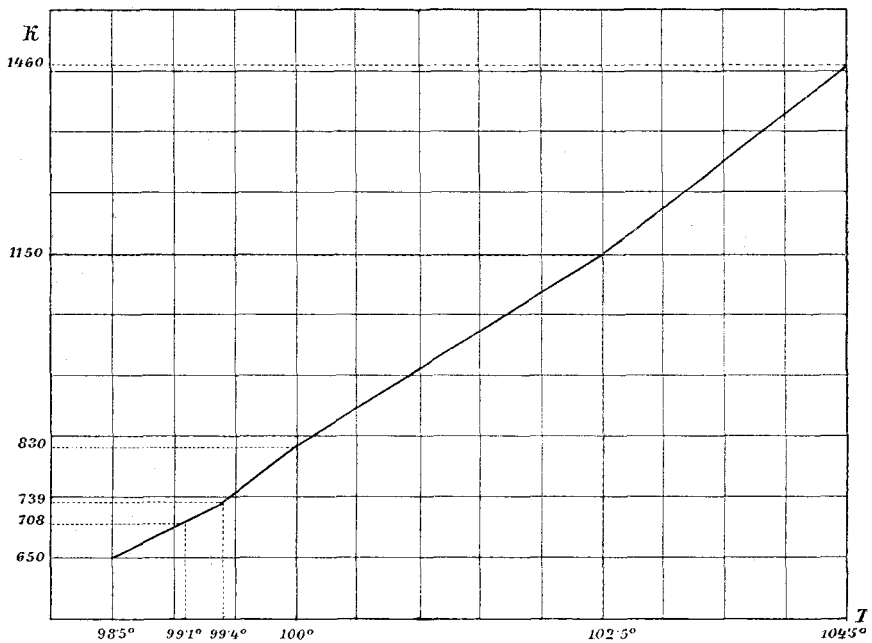


Fig. 2.

Die Temperatur wurde jetzt auf 100° erhöht; $S_0 = 2·4852$.

t	e	S	$K \cdot 10^6$
58	0·1220	2·3632	838
121	0·2353	2·2499	822

Nach weiterer Temperaturerhöhung ergab sich noch ein Wert für $K \cdot 10^6 = 1150$ bei 102·5°, doch erlitt der Versuch hierauf eine Unterbrechung.

Versuch 7.

Verwendet wurden 50 g Eisessig und 5·7093 g Malonsäure, entsprechend 2·4155 g Kohlensäure; $S_0 = 2·0997$.

t	e	S	$K \cdot 10^6$	Temp.
44	0·1302	1·9695	1455	104·5°
84	0·2433	1·8564	1466	104·7
132	0·3843	1·7154	1531	104·9
178	0·4859	1·6138	1478	104·5
239	0·6568	1·4429	1570	105·1

Werden die in den Versuchen 5 bis 7 gefundenen Werte von K und die Temperaturen T auf die Achsen eines Koordinatensystems aufgetragen, so ergibt sich eine Kurve, die nur wenig von einer Geraden abweicht. Die beiden Größen sind also in diesem kleinen Intervalle (von 6 Graden) einander fast proportional.

Nach dem Ergebnisse der angeführten Versuche ist also der Zerfall der Malonsäure in Eisessiglösung eine monomolekulare Reaktion.

Zum Schlusse habe ich noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, Herrn Prof. C. Pomeranz für die Anregung und die Förderung der Arbeit zu danken.