

# Über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Ameisensäureester

Von

Anton Skrabal und Adolf Sperk

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Februar 1917)

Bei Durchsicht der Literatur über Esterverseifung fällt es auf, daß Angaben über die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der einfachsten Carbonsäure, der Ameisensäure, so gut wie fehlen, während die Ester ihrer Homologen, namentlich der Essigsäure, Gegenstand zahlreicher kinetischer Untersuchungen bilden.

Hieraus kann mit Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß die Messung der alkalischen Verseifung der Alkylformiate nach den üblichen analytischen Meßmethoden auf Schwierigkeiten stößt, die in der extremen Geschwindigkeit der Reaktion gelegen sind. In der Tat geben M. Trautz und K. Th. Volkmann<sup>1</sup> für einige Ester der Ameisensäure an, daß sie mit Alkali selbst bei 0° und in 0·01-normaler Lösung momentan verseifen.

Versuche, die W. Nernst<sup>2</sup> und auf dessen Veranlassung M. Handa<sup>3</sup> mit Hilfe verschiedener Indikatoren angestellt haben, haben dann ergeben, daß verseifendes, also Alkali verbrauchendes Methylformiat auch das Neutralitätsgebiet hinreichend rasch zu durchlaufen vermag.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chem., 64 (1908), 53 insbes. 76.

<sup>2</sup> Ber. Deutsch. chem. Ges., 42 (1909), 3178.

<sup>3</sup> Ber. Deutsch. chem. Ges., 42 (1909), 3179.

Eine zahlenmäßige Festlegung der Verseifungsgeschwindigkeit gelang erst A. Eucken.<sup>1</sup> Am Nernst'schen Institut mit der Messung größter Reaktionsgeschwindigkeiten beschäftigt, fand er für die Konstante der Verseifung von Methylformiat übereinstimmende Werte nach zwei elektrochemischen Meßverfahren: aus Stromspannungskurven unter Benutzung von polarisierten und durch Methylformiat depolarisierten Wasserstoffelektroden und aus der zeitlichen Änderung der Leitfähigkeit einer mit dem Ester versetzten Barytlauge.

Als Mittelwert aller Messungen ergab sich für 18°, Gramm-äquivalente pro Kubikzentimeter und Sekunden die Konstante 26000. Auf Litermole und Minuten bezogen und unter Benutzung von  $Q_{10} =$  rund 2, berechnet sich hieraus für die Konstante der alkalischen Verseifung, die mit  $k_a$  bezeichnet werden soll, und für 25° der Wert:

$$k_a = 2530.$$

Versuche, die A. Eucken auf die gleiche Weise mit Methylacetat anstellte, ergaben, daß dieser Ester bei 18° rund 200mal langsamer verseift als der Ameisensäureester. Nimmt man dieses Verhältnis auch für 25° als zu Recht bestehend an, was angenähert der Fall sein mag, und setzt man für diese Temperatur und für Litermole und Minuten die Konstante der alkalischen Verseifung von Methylacetat nach J. J. A. Wijs<sup>2</sup> gleich 11, so wird abermals:

$$k_a = 2200.$$

Als Generalmittel kann man also  $k_a = 2400$  der Größenordnung nach als sichergestellt annehmen.

Wie schon erwähnt, ist diese Geschwindigkeit nach elektrochemischen Methoden gemessen worden. In vorliegender Untersuchung soll sie auf analytischem Wege unter Benutzung eines Wasserstoffionpuffers ermittelt werden.

Prinzipiell bestanden im Hinblick auf die mit dem Oxalsäureester gemachten Erfahrungen<sup>3</sup> von vornherein keine

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chem., 71 (1910), 550.

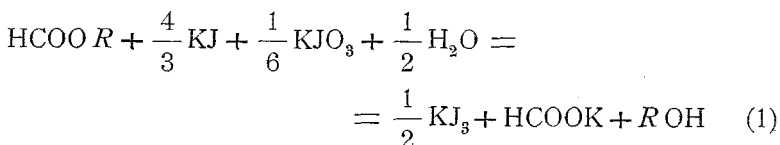
<sup>2</sup> Zeitschr. f. physik. Chem., 11 (1893), 492, und 12 (1893), 514.

<sup>3</sup> A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 38 (1917), 29.

Schwierigkeiten. Wir benutzten als Wasserstoffionpuffer die Jodid-Jodatlösung, in welcher sich die Verseifung des Oxalsäureesters sowohl nach der ersten Verseifungsstufe (Konstante  $10^6$ ) als auch nach der zweiten (Konstante  $10^2$ ) leicht messen ließ.<sup>1</sup> Die Meßbarkeit des bezüglich der Geschwindigkeit in der Mitte liegenden Ameisensäureesters (Konstante  $10^3$ ) war also von vornherein gegeben.

Wegen der großen Flüchtigkeit der Ameisensäureester haben wir zunächst Versuche bei  $0^\circ$  angestellt. Die entsprechenden Mengen von KJ und  $\text{KJO}_3$  wurden mit Wasser auf  $900 \text{ cm}^3$  gelöst und diese Lösung sowie  $100 \text{ cm}^3$  einer Esterlösung in einen Topf mit Schnee gebracht und auf  $0^\circ$  abgekühlt. Hernach werden die beiden Lösungen zusammengegossen und der Reaktionskolben, mit festgedrücktem Schnee umgeben, in einen Topf gestellt, welcher sich in einem zweiten, größeren Topf befand. Der Zwischenraum zwischen beiden Töpfen war mit Asche ausgefüllt.

Von Zeit zu Zeit wurden dem Reaktionskolben mittels einer Pipette Proben entnommen und das nach



gebildete Jod mit Zehntelthiosulfatlösung gemessen.

Bei der Langsamkeit, mit welcher unter den herrschenden Bedingungen die Verseifung verlief, war ein Fixieren des Reaktionsgemisches nicht notwendig, was auch daraus hervorging, daß die austitrierten Proben nicht nachbläuten.

Bedeutet  $x$  die Menge des verseiften Esters und des gebildeten Jods,  $a$  die Anfangskonzentration des Esters,  $b$  die Anfangskonzentration des Jodids und Jodats, die in äquivalenten Mengen zur Anwendung gelangten, so gelten die Differentialgleichungen<sup>2</sup>

<sup>1</sup> A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 38 (1917). Die Arbeit erscheint ungefähr gleichzeitig mit vorliegender.

<sup>2</sup> Bezüglich ihrer Ableitung siehe A. Skrabal, Monatsh. für Chem., 38 (1917).

$$\frac{dx}{dt} = k_a w \frac{a-x}{z} \quad (2)$$

$$\frac{dx}{dt} = k z^2 (b-x)^2, \quad (3)$$

wo  $k_a$  die Konstante der alkalischen Esterverseifung,  $w$  das Ionenprodukt des Wassers,  $k$  die Konstante der Jodbildung,  $z$  die Wasserstoffionkonzentration und  $t$  die Zeit bedeuten.

Innerhalb eines Intervalls kann  $z$  als konstant angenommen werden, wodurch die Gleichungen leicht zu integrieren sind.

Ist  $k$  bekannt, so berechnet sich aus (3) das  $z$ , aus  $z$  und  $w$  das unbekannt  $k_a$  nach Gleichung (2).

Einige Schwierigkeit bereitete die Ermittlung von  $a$ . Ein genaues Dosieren des dem Reaktionsgemisch zugeführten Esters war wegen der großen Flüchtigkeit desselben nicht gut durchzuführen. Die Bestimmung von  $a$  aus dem Wert von  $x$  für  $t = \infty$  war wegen der außerordentlichen Langsamkeit der Reaktion nicht angängig. Das Herbeiführen des Endes der Reaktion durch Erhitzen einer Probe des Reaktionsgemisches in einem zugeschmolzenen Rohr war ebensowenig durchführbar, und zwar aus Gründen, auf welche noch zurückzukommen sein wird. Es wurde daher das  $a$  azidimetrisch bestimmt, indem eine gemessene Menge der zur Bereitung des Reaktionsgemisches hergestellten Esterlösung mit Natronlauge im Überschuß versetzt, zur Vervollständigung der Verseifung eine Stunde stehen gelassen und mit Säure und mit Phenolphthalein als Indikator zurückgemessen wurde.

In den folgenden Zusammenstellungen der Meßergebnisse bedeutet  $t$  die Zeit in Minuten,  $T$  der Jodtiter der Lösung, ausgedrückt in Kubikzentimetern Zehntelnormalthiosulfatlösung pro 100  $cm^3$  des Reaktionsgemisches,  $(a-x)$  die Esterkonzentration,  $(b-x)$  die Konzentration des Jodids und des Jodats, alle Konzentrationen in Grammäquivalenten pro Liter angegeben, ferner

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2} = \frac{k_a w}{2 \cdot 3 z}, \quad (4)$$

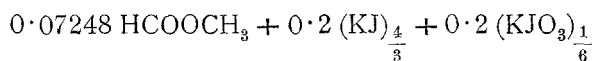
welche Gleichung aus (2) durch Integration hervorgeht, und

$$kz^2 = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{(b - x_2)^2} - \frac{1}{(b - x_1)^2} \right\} \quad (5)$$

das Integral der Gleichung (3).

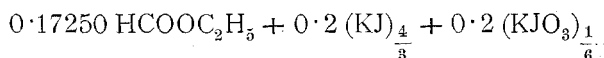
Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist in Grammformelgewichten pro Liter angegeben.

Verseifung von Methylformiat bei 0°.



<i>t</i>	<i>T</i>	<i>a-x</i>	<i>b-x</i>	10 <sup>6</sup> <i>k'</i>	<i>kz</i> <sup>2</sup>
0	0.73	0.07175	0.19927	—	—
420	1.04	0.07144	0.19896	4.5	0.00016
2790	2.84	0.06964	0.19716	4.8	0.00010
4230	3.97	0.06851	0.19603	4.8	0.00010
7110	6.08	0.06640	0.19392	4.7	0.00010
10444	8.45	0.06403	0.19155	4.8	0.00010
13324	10.45	0.06203	0.18955	4.8	0.00010
				4.8	0.00010

Verseifung von Äthylformiat bei 0°.



<i>t</i>	<i>T</i>	<i>a-x</i>	<i>b-x</i>	10 <sup>6</sup> <i>k'</i>	<i>kz</i> <sup>2</sup>
0	11.00	0.16150	0.18900	—	—
1285	12.20	0.16030	0.18780	2.7	0.00018
4155	14.93	0.15757	0.18507	2.6	0.00014
7510	18.12	0.15438	0.18188	2.7	0.00015
9963	20.33	0.15217	0.17967	2.6	0.00015
11403	21.83	0.15067	0.17817	2.9	0.00019
14273	24.52	0.14798	0.17548	2.8	0.00017
				2.7	0.00016

In beiden Versuchen ist sowohl *k'* als auch *kz*<sup>2</sup> konstant, was besagt, daß auch die Azidität *z* konstant ist. In Anbetracht des geringen Bruchteiles, zu welchem der Ablauf der äußerst langsamen Reaktion messend verfolgt wurde, ist dies erklärlich.

Für 25° hat  $k$  den Wert  $6 \times 10^{10}$ . Aus dem Temperaturquotienten für 10°, welcher zu 1.25 ermittelt wurde,<sup>1</sup> folgt für 0° der Wert von  $k$  zu  $3.43 \times 10^{10}$ . Nimmt man die Wasserkonstante für 0° zu  $0.13 \times 10^{-14}$  an, so hat man für den ersten Versuch  $z = 0.54 \times 10^{-7}$  und für Methylformiat

$$k_a = 460.$$

Für den zweiten Versuch ist  $z = 0.683 \times 10^{-7}$ , woraus sich für die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Äthylformiats ergibt

$$k_a = 330.$$

Will man den Wert für Methylformiat mit dem von Eucken gefundenen vergleichen, so kann man zur ersten Orientierung den Temperaturquotienten für 10° wieder zu rund 2 annehmen, wobei man keineswegs stark fehlgehen wird, und erhält dann für 25°  $k_a = 2600$ , eine Größenordnung, die ganz ausgezeichnet mit der von Eucken ermittelten übereinstimmt.

Die Anwendung des Jodid-Jodatgemisches hat es ermöglicht, die an sich sehr rasche Reaktion der alkalischen Verseifung des Ameisensäureesters in einen sehr langsamen Vorgang umzuwandeln.

Hierbei ist die Wirkung des Puffergemisches die eines chemischen Depolarisators. Indem der Ester alkalisch verseift, verarmt die Lösung an Hydroxylion, das durch den Zeitvorgang der Bildung von Jod am Jodid und Jodat nachgeliefert wird.

Weil sich die überwiegende Zahl der kinetischen Konstanten auf 25° als Versuchstemperatur bezieht, haben wir auch bei dieser Temperatur Messungen vorgenommen.

Das Reaktionsgemisch wurde bei 0° hergestellt und Proben von  $50 \text{ cm}^3$  des letzteren wurden mit Hilfe einer Pipette in starkwandige Glasrohre gebracht, die vor dem Gebläse unter Freilassung eines Dampfraumes von ungefähr  $10 \text{ cm}^3$  ausgezogen und zugeschmolzen wurden. Sodann

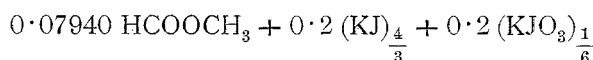
<sup>1</sup> A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 35 (1914), 1157.

wurden die Rohre gleichzeitig in den Thermostaten von 25° gehängt und einige Zeit abgewartet, bis anzunehmen war, daß die Reaktionslösungen die Thermostatentemperatur angenommen hatten, worauf das erste Rohr der Analyse zugeführt wurde.

Die Rohre wurden zu diesem Zwecke in Schnee gebettet (Zeitabnahme), nach einigem Zuwarten geöffnet, ihr Inhalt in ein Becherglas gebracht, mit Wasser nachgespült und mit Thiosulfat titriert.

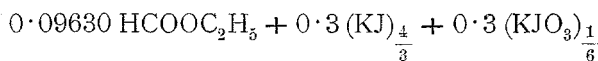
Für die folgenden zwei Tabellen gilt das gleiche wie für die vorhergehenden, nur bezieht sich der Jodtiter  $T$  auf 50  $cm^3$  des Reaktionsgemisches.

Verseifung von Methylformiat bei 25°.



$t$	$T$	$a-x$	$b-x$	$10^5 k'$	$k z^2$
0	1.10	0.07720	0.19780	—	—
320	3.00	0.07340	0.19400	6.84	0.0016
500	4.00	0.07140	0.19200	6.67	0.0015
1410	8.43	0.06254	0.18314	6.32	0.0015
1880	10.12	0.05916	0.17976	5.15	0.0012
2830	13.27	0.05286	0.17346	5.15	0.0012
7180	19.14	0.04112	0.16172	2.51	0.0006
				<u>6.70</u>	<u>0.0015</u>

Verseifung von Äthylformiat bei 25°.



$t$	$T$	$a-x$	$b-x$	$10^5 k'$	$k z^2$
0	2.98	0.09034	0.29404	—	—
160	4.05	0.08820	0.29190	6.50	0.00057
1335	11.01	0.07428	0.27798	6.35	0.00052
1755	13.10	0.07010	0.27380	6.00	0.00047
4150	21.25	0.05380	0.25750	4.84	0.00037
6135	25.03	0.04624	0.24994	3.31	0.00023
8530	28.12	0.04006	0.24376	2.60	0.00017
				<u>6.40</u>	<u>0.00055</u>

In beiden Messungsreihen zeigt  $k'$  ein Gefälle, woraus man schließen könnte, daß die Lösungen mit der Zeit saurer

würden. Alsdann müßte aber  $kz^2$  ansteigen, während es tatsächlich, und zwar sehr deutlich, fällt.

Ein gleichzeitiges Abfallen von  $k'$  und  $kz^2$  würde vorgetäuscht werden, wenn das in Rechnung gezogene  $a$  fehlerhaft, und zwar zu groß gegenüber der tatsächlich vorhandenen Anfangskonzentration an Ester wäre. Ein in dieser Richtung gelegener Fehler würde sich ergeben, sowie man annimmt, daß während der Operation des Zuschmelzens der Rohre, die immerhin einige Zeit beansprucht, Ester sich verflüchtigt.

Es wurde daher versucht, das auf azidimetrischem Wege ermittelte  $a$  auf jodometrischem Wege durch Bestimmung des Jodtiters für die Zeit Unendlich zu überprüfen. Zu diesem Zwecke wurde je ein Rohr der beiden Versuche durch 8 Tage in einem Bad von  $60^\circ$  belassen, dann wurden die Rohre gekühlt, geöffnet und ihr Inhalt titriert. Wider Erwarten hatte der Titer ab- statt zugenommen, indem dieser bei dem Methylformiatversuch  $18 \text{ cm}^3$ , bei dem Äthylformiatversuch gar nur  $16.5 \text{ cm}^3$  betrug. Bei höherer Temperatur verlaufen daher Nebenreaktionen, welche einen Verlust an jodometrisch bestimmbarrem Jod mit sich führen. Das Statt- haben der letzteren ergab sich auch daraus, daß in den beiden Rohren beim Öffnen ein ganz bedeutender Überdruck festzustellen war. Überdies zeigte sich in dem Rohr mit Äthylformiat Krystallbildung, offenbar von Jodoform. Die Ermittlung der Anfangskonzentration  $a$  des Esters war also auf diese Weise nicht durchführbar.

Rechnet man umgekehrt aus dem Gange der Reaktion auf das  $a$  zurück, so findet man sehr viel kleinere Werte als die azidimetrisch ermittelten. Ein derartiger Verlust an Ester durch Verflüchtigung erscheint nun ganz ausgeschlossen. Vielmehr scheint eine autokatalytische Verzögerung der Reaktion durch das im Verlaufe derselben sich bildende Jod vorgelegen zu sein.

Über die Ursache dieser Verzögerung möge folgender Vermutung Raum gegeben sein. Wie der eine von uns vor kurzem gezeigt hat,<sup>1</sup> reagiert Oxalsäureäthylester mit Jodjod-

<sup>1</sup> A. Skrabal, Ber. Deutsch. chem. Ges., 50 (1917).



kalium unter Bildung einer Additionsverbindung vom Charakter eines Oxoniumperjodids. Ähnlich wie dieser Oxalsäureester mögen sich nun auch andere Ester verhalten, nur der Dissoziationsgrad der Additionsverbindung wird in den einzelnen Fällen ein verschiedener sein. Ihre Bildung bedingt aber immer, daß die aktuelle Konzentration des Esters kleiner ist als jene, welche aus der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches sich ergibt, und zwar um so mehr, je vorgeschrittener die Reaktion und je größer damit die Konzentration des Trijodions gegenüber der des Esters ist. Bei den beiden ersten Versuchen, bei welchen die Estermenge immer sehr groß bleibt gegenüber der des Jods, fällt die Bildung der Additionsverbindung nicht merklich ins Gewicht, wohl aber bei den beiden letzten Versuchen, deren Reaktionen ungefähr zur Hälfte des Ablaufes verfolgt wurden. Wenn dieser Erklärungsversuch zutreffend ist, so muß sich aus der Abnahme der Verseifungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Reaktion die Dissoziationskonstante der Ester-Perjodidverbindung berechnen lassen, worauf gelegentlich zurückzukommen sein wird.

Jedenfalls ist die autokatalytische Verzögerung der Reaktion feststehend. Zur Berechnung der Verseifungskonstante  $k_a$  können daher nur die Anfangswerte der Versuche Verwendung finden. Zieht man das Mittel aus den beiden ersten Werten von  $k'$  und  $kz^2$ , das in den Tabellen angeführt wurde, zur Berechnung heran, so ergibt sich aus dem Methylformiatversuch  $z = 1.58 \times 10^{-7}$  und für die Geschwindigkeitskonstante der alkalischen Verseifung von Methylformiat für  $25^\circ$

$$k_a = 2400,$$

wieder in bester Übereinstimmung mit den von Eucken gefundenen Größenordnungen.

Endlich ergibt sich für den Äthylformiatversuch  $z = 0.96 \times 10^{-7}$  und für die Konstante der Verseifung von Äthylformiat bei  $25^\circ$

$$k_a = 1400.$$

Für die Wasserkonstante wurde hierbei der abgerundete Wert  $w = 10^{-14}$  benutzt.

Würde man aus den Konstanten für  $0^\circ$  und  $25^\circ$  die Temperaturquotienten für  $10^\circ$  berechnen, so würde sich für beide Ester ein Wert ergeben, der etwas kleiner als 2 ist und welcher für Hydroxylionlösungen, also für Lösungen starker Laugen, Gültigkeit besitzt. Entsprechend der großen Geschwindigkeit der Verseifung ist ihre Temperaturabhängigkeit nur eine geringe.<sup>1</sup> Ein näheres Eingehen auf diesen Zusammenhang allein auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials erscheint uns noch nicht angängig, weil die Werte von  $k_a$  und damit von  $Q_{10}$  für sich nur wenig genau und von der Genauigkeit der Hilfsgrößen in hohem Maße abhängig sind.

In der folgenden Tabelle finden sich die Verseifungsgeschwindigkeiten der einfachsten Mono- und Dicarbonsäuren der aliphatischen Reihe zusammengestellt. Sie gelten für  $25^\circ$  und für die Methylester.

	$100 k$	$k_a$	$k_s$	$10^{-5} \frac{k_a}{k}$	$k_a : k_s$
Ameisensäure .	0·0214	2400	0·145 <sup>5</sup>	112	16600
Essigsäure . . . .	0·0018	11 <sup>2</sup>	0·006 <sup>6</sup>	6·1	1830
Oxalsäure,					
1. Stufe . . . .	3·8	1200000	0·0116	316	10000000
2. Stufe . . . .	0·0049	185	0·0058	38	32000
Malonsäure,					
1. Stufe . . . .	0·16	170 <sup>3</sup>		1·1	
2. Stufe . . . .	0·00021	1·8 <sup>3</sup>		8·8	
Bernsteinsäure,					
1. Stufe . . . .	0·0067	20·5 <sup>4</sup>	0·0024 <sup>7</sup>	3·1	8540
2. Stufe . . . .	0·00027	2·1 <sup>4</sup>	0·0012 <sup>7</sup>	7·8	1800

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 37 (1916), 495.

<sup>2</sup> J. J. A. Wijs, Zeitschr. f. physik. Chem., 11 (1893), 492, und 12 (1893), 514.

<sup>3</sup> H. Goldschmidt und V. Scholz, Ber. chem. Ges., 36 (1903), 1333, und Jul. Meyer, Zeit. phys. Chem., 67 (1909), 257.

<sup>4</sup> O. Knoblauch, Z. physik. Chem. Chem., 26 (1898), 96, und Jul. Meyer, loc. cit.

<sup>5</sup> M. H. Palomaa, Chem. Zentralbl., 1913 II, 1956.

<sup>6</sup> Mittel aus den Messungen verschiedener Autoren.

<sup>7</sup> Jul. Meyer, Zeitsch. f. physik. Chemie, 66 (1909), 81.

$k_a$  und  $k_s$  sind die Konstanten der alkalischen, beziehungsweise der sauren Verseifung.

Unter  $k$  findet sich die Konstante der elektrolytischen Dissoziation der freien Säure. Zwischen ihr und der Verseifungskonstante  $k_a$  ist wiederholt ein Parallelismus vermutet worden.<sup>1</sup> Vorstehende Tabelle zeigt, daß jedenfalls die ersten Glieder der homologen Reihen (Ameisensäure und Oxalsäure) stark abseits stehen. Das gleiche gilt bezüglich des Geschwindigkeitsverhältnisses der alkalischen zur sauren Verseifung, das sehr häufig von der Größenordnung  $10^3$ , bei der Ameisensäure merklich, bei der Oxalsäure wesentlich größer ist.

### Zusammenfassung.

Es wurde die alkalische Verseifung von Methyl- und Äthylformiat in wässriger Lösung mit Hilfe des Jodid-Jodatpuffers gemessen. Das Ergebnis der Messungen steht im Einklang mit den Geschwindigkeitskonstanten, die A. Eucken nach elektrochemischen Methoden erhalten hat.

---

<sup>1</sup> Vor einiger Zeit wieder von E. W. Dean, Amer. Chem. Journ. Scien. Sill. [4], 35 (1913), 605.