

Zur Kinetik der alkalischen Verseifung der Kohlensäureester

Von

Anton Skrabal

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1917)

Nachdem es gelungen war, die durch große Geschwindigkeit gekennzeichnete alkalische Verseifung der Ester der Oxalsäure¹ und Ameisensäure² zu messen, erschien es von Interesse, auch die Ester der den genannten Säuren in einiger Hinsicht nahestehenden Kohlensäure bezüglich ihrer Verseifungsgeschwindigkeit zu prüfen.

Zur Untersuchung gelangten Kohlensäuremethylester, Kohlensäureäthylester und Natriumäthylcarbonat. Die beiden Neutralester wurden von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen. Ihre Siedepunkte (91°, beziehungsweise 125°) fielen zusammen mit den in der Literatur³ angegebenen. Das Salz der Ester-säure wurde nach dem Verfahren von F. Beilstein⁴ aus Kohlendioxyd und Natriumalkoholat auf folgende Weise dargestellt.

In die Lösung des Alkoholats, die durch Auflösung einer reichlichen Menge von Natrium in absolutem Äthylalkohol

¹ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 29 und 159.

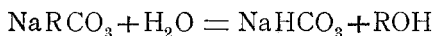
² A. Skrabal und A. Sperk, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 191.

³ L. Schreiner, Journal für prakt. Chemie, [2], 22 (1880), 253, und B. Röse, Liebig's Ann., 205 (1880), 227.

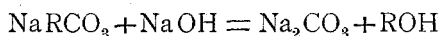
⁴ Liebig's Ann., 112 (1859), 121.

gewonnen wurde, wurde ein Strom sorgfältig getrockneten Kohlendioxydgases geleitet, wobei sofort schneeweißes Estersalz in Flocken ausfiel. Nach einigen Stunden Einleitung war die Fällung vollendet. Der Niederschlag wurde rasch abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die vollkommen trockene Substanz stellt ein leichtverstaubendes, feines Pulver vor, das unter dem Mikroskop Kryställchen von 1μ Durchmesser zeigt. Zur Analyse wurde eine Probe mit Salzsäure in NaCl übergeführt und letzteres gewogen. 0.9220 g des Estersalzes ergaben derart 0.4818 g NaCl oder 20.55% Na. Für $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{CO}_3$ berechnen sich 20.53% Na.

Zunächst wurde versucht, die Verseifung des Estersalzes zu messen. Sie geht, entsprechend der Reaktionsgleichung

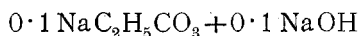


in rein wässriger Lösung unter Bildung von Bicarbonat vor sich. Verseift man mit überschüssigem Natron, so bildet sich im Sinne der Gleichung

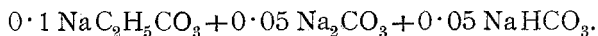


Carbonat.

Untersucht wurden die Reaktionsgemische (angegeben in Grammformelgewichten pro Liter)



und das sehr viel schwächer alkalische:



Unter der Voraussetzung, daß das Estersalz neutral reagiert, läßt sich der Reaktionsfortschritt feststellen, indem man eine Probe des Reaktionsgemisches mit Salzsäure und als Indikator einerseits mit Phenolphthalein, andererseits mit Methylorange titriert. Die erste Titration zeigt die Umwandlung alles Carbonats in Bicarbonat, die zweite die Umwandlung alles Carbonats in freie Kohlensäure an, während das Natron bei beiden Titrationen zu Natriumchlorid titriert wird. Der Phenolphthaleintiter muß alsdann konstant bleiben, während der Methylorangetiter pro Mol verseiftes

$\text{NaC}_2\text{H}_5\text{CO}_3$ um ein Äquival zuzunehmen muß. Praktisch wurde so verfahren, daß zunächst mit Zehntelsalzsäure unter Zusatz von Phenolphthalein auf schwach rosa, dann unter Zusatz von Methylorange weiter auf orange titriert wurde. Der erste Verbrauch an Säure entspricht dem Phenolphthaleintiter *P*, der Gesamtverbrauch dem Methylorangetiter *M*.

Beide Reaktionsgemische, das natronalkalische und das carbonatbicarbonatalkalische, ergaben gleich bei der ersten Probe, die sofort nach Herstellung des Reaktionsgemisches genommen wurde, einen Methylorangetiter, der innerhalb der Versuchsfehler der vollständigen Verseifung des Estersalzes entsprach.

Dieselbe rasche Verseifung ist auch in saurer Lösung wahrzunehmen, indem das Estersalz, mit Salzsäure übergossen, unter Kohlensäureentwicklung lebhaft aufbraust, ebenso etwa wie Natriumbicarbonat.

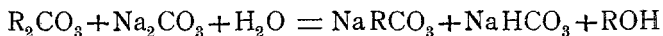
Das Natriumäthylcarbonat verseift demnach sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung praktisch momentan. Ob dieser unmeßbar rasche Vorgang seiner Geschwindigkeit nach von der Azidität abhängig ist, läßt sich natürlich nicht aussagen, erscheint aber nicht wahrscheinlich. Die große Verseifungsgeschwindigkeit der Alkalialkylcarbonate geht aus mehrfachen Literaturangaben übereinstimmend hervor.¹

Nach diesem Ergebnis war vorauszusehen, daß auch die Neutralester nach ihrer zweiten Verseifungsstufe unmeßbar rasch verseifen. Nach der ersten verseifen sie durch Alkali meßbar, wovon man sich durch eine einfache Probe leicht überzeugen kann. Versetzt man nämlich die wässrige Lösung der Neutralester mit Phenolphthalein und einem Tropfen Lauge, so tritt die Verblässung erst nach längerem Zuwarten merklich in Erscheinung. Folgt dieser meßbaren alkalischen Verseifung der Neutralester nach der ersten Stufe die sehr rasche nach der zweiten, so muß sich

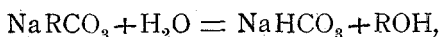
¹ Vgl. J. Habermann, Monatshefte für Chemie, 7 (1886), 529. — B. Holmberg, Journal für prakt. Chemie, [2], 73 (1906), 239. — B. Szilárd, Zeitschr. für Elektrochemie, 12 (1906), 393. — A. P. N. Franchimont, Chem. Zentralbl., 1910, I, 258.

diese Folgereaktion rechnerisch wie eine einstufige Reaktion behandeln lassen. Die Messungen haben dies bestätigt.

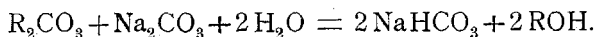
Die Verseifung wurde mit Hilfe von Sodalösung vorgenommen. Der Verseifung des ersten Alkyls



folgt die praktisch momentane des zweiten



so daß sich der Gesamtvorgang darstellen läßt durch die Gleichung



Der Phenolphthaleintiter des Reaktionsgemisches muß daher mit der Zeit abnehmen. Verläuft die Verseifung nach der zweiten Stufe sehr viel rascher als die nach der ersten, so entstehen für jedes Mol verschwindendes Natriumcarbonat sofort 2 Mole Natriumbicarbonat. Der Methylorangetiter muß alsdann konstant, also während des ganzen Reaktionsverlaufes der nämliche sein, was sich bestätigen ließ.

Des weiteren war das Zeitgesetz, nach welchem das erste Alkyl des Neutralestere verseift wird, festzustellen. Ist die Verseifungsgeschwindigkeit der Esterkonzentration einerseits, der Hydroxylionkonzentration andererseits proportional, so muß, weil

$$[OH'] = \text{prop} \frac{[Na_2CO_3]}{[NaHCO_3]}$$

und weil Carbonat verschwindet und Bicarbonat im Reaktionsverlauf entsteht, für die Geschwindigkeit der im Gange befindlichen Reaktion gelten:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)(b-x)}{x}, \quad (1)$$

wo a und b die Anfangskonzentrationen (Mischzeitkonzentrationen) von Ester und Natriumcarbonat, x der verseifte Anteil des Esters und t die Zeit bedeuten.

Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)(b - a)} \left[a \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} - b \ln \frac{b - x_1}{b - x_2} \right], \quad (2)$$

oder, wenn $k_n(v)$ die Konstante n -ter Ordnung der variablen Konzentration v bedeutet,

$$k = \frac{a}{b - a} k_{1(a-x)} - \frac{b}{b - a} k_{1(b-x)}. \quad (2^*)$$

Für $b = a$ geht Gleichung (2), beziehungsweise (2*) über in

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \left\{ a \left[\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right] - \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \right\}, \quad (3)$$

beziehungsweise

$$k = a k_{2(a-x)} - k_{1(a-x)}. \quad (3^*)$$

Ist b von a nur wenig verschieden, so ist Gleichung (2) nicht zu gebrauchen. Man hat alsdann zwei Wege zur Berechnung von k offen. Entweder man benützt Gleichung (3) in der Weise, daß man für die Anfangskonzentration einmal a , das andere Mal b einsetzt und aus den derart berechneten Koeffizienten das Mittel nimmt, also etwa die Gleichungen

$$\begin{aligned} k_a &= a k_{2(a-x)} - k_{1(a-x)}, \\ k_b &= b k_{2(b-x)} - k_{1(b-x)}, \\ k &= \sqrt{k_a k_b} \end{aligned} \quad (4)$$

verwendet,¹ oder man entwickelt (2) nach einer Reihe.²

In letzterem Falle bringen wir Gleichung (2), indem wir für x_2 und t_2 x und t und für x_1 und t_1 Null setzen, auf die Form

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

¹ Vgl. hierzu H. v. Halban, Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Habilitationsschrift, Würzburg 1909, p. 54, und P. Dolch, Über die Bedeutung der chlorigsauren Salze bei der Umwandlung von Hypochloriten in Chlorate. Dissertation, Dresden 1912, p. 31.

² W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II, 2 (Leipzig 1902), 220.

oder

$$kt = \frac{1}{\varepsilon} \left[b \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} - \varepsilon \ln \frac{a}{a-x} \right],$$

wo $\varepsilon = b - a$ bedeutet.

Eine weitere Umformung ergibt

$$kt = \frac{b}{\varepsilon} \ln \left[1 + \frac{\varepsilon x}{b(b-\varepsilon-x)} \right] - \varepsilon \ln \frac{a}{a-x}.$$

Die Entwicklung und Abbrechung mit dem zweiten Gliede der Reihe liefert

$$\ln \left[1 + \frac{\varepsilon x}{b(b-\varepsilon-x)} \right] = \frac{\varepsilon x}{b(b-\varepsilon-x)} \left\{ 1 - \frac{\varepsilon x}{2b(b-\varepsilon-x)} \right\}$$

und daher

$$kt = \frac{x}{b-\varepsilon-x} \left\{ 1 - \frac{\varepsilon x}{2b(b-\varepsilon-x)} \right\} - \varepsilon \ln \frac{a}{a-x},$$

oder nach Wiedereinführung von $\varepsilon = b - a$

$$kt = \frac{x}{a-x} \left\{ 1 - \frac{(b-a)x}{2b(a-x)} \right\} - \varepsilon \ln \frac{a}{a-x}. \quad (5)$$

Die nach dieser Gleichung ermittelte Konstante würde der nach der Sprungformel¹ berechneten entsprechen. Um die Schrittformel zu bekommen, setzen wir Gleichung (5) für zwei Werte von x und t an und erhalten durch Eliminierung von $\ln a$ den Ausdruck

$$k(t_2 - t_1) = \frac{x_2}{a-x_2} - \frac{x_1}{a-x_1} + \frac{b-a}{2b} \left\{ \left(\frac{x_2}{a-x_2} \right)^2 - \left(\frac{x_1}{a-x_1} \right)^2 \right\} - \varepsilon \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}$$

oder nach Umformung

$$k = \frac{a}{t_2 - t_1} \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right) \left[1 - \frac{b-a}{2b} \left(\frac{a}{a-x_2} + \frac{a}{a-x_1} - 2 \right) \right] - \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}, \quad (6)$$

¹ Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 1194.

beziehungsweise

$$k = ak_2(a-x) \left[1 - \frac{b-a}{2b} \left(\frac{a}{a-x_2} + \frac{a}{a-x_1} - 2 \right) \right] - k_1(a-x). \quad (6^*)$$

In diesen Gleichungen hat der Faktor

$$F = 1 - \frac{b-a}{2b} \left(\frac{a}{a-x_2} + \frac{a}{a-x_1} - 2 \right) \quad (7)$$

die Bedeutung eines Korrektionsgliedes. Für $b = a$ wird $F = 1$ und Gleichung (6) geht in Gleichung (3) über.

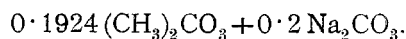
Nach diesen Gleichungen sind die folgenden Versuche berechnet.

Die Zeit t ist in Minuten, der Umsatz x in Molen Neutral-ester pro Liter angegeben. Die Temperatur ist für alle Versuche 25° .

Verseifung von Dimethylcarbonat.

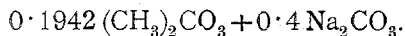
P und M in Kubikzentimetern 0.1 -norm. HCl pro 25 cm^3 des Reaktionsgemisches.

1. Versuch.



t	P	M	x	$10^4 k_a$	$10^4 k_b$	$10^4 k(4)$	$F(7)$	$10^4 k(6)$
0	45.7	98.1	0.0172	—	—	—	—	—
15	43.6	98.0	0.0256	4.7	3.8	4.2	0.9952	4.6
40	40.4	—	0.0384	6.5	5.9	6.2	0.9942	6.3
70	38.2	98.1	0.0472	5.6	5.1	5.4	0.9891	5.3
110	36.9	—	0.0524	3.2	2.8	3.0	0.9868	3.1
175	34.1	—	0.0636	5.5	5.0	5.3	0.9835	5.2
255	31.8	98.3	0.0728	5.1	4.5	4.8	0.9791	4.8
1085	22.7	98.4	0.1092	4.1	3.8	4.0	0.9636	3.8
3125	14.2	—	0.1432	5.3	4.2	4.7	0.9199	4.6
						4.7		4.7

2. Versuch.



t	P	x	$a-x$	$b-x$	$10^4 k(2)$
0	95.0	0.0200	0.1742	0.3800	—
11	91.6	0.0336	0.1606	0.3664	5.5
31	87.7	0.0492	0.1450	0.3504	5.9
58	86.1	0.0556	0.1386	0.3444	2.5
253	77.2	0.0912	0.1030	0.3088	3.5
433	72.1	0.1116	0.0826	0.2884	4.2
1293	62.5	0.1500	0.0442	0.2500	3.6
1473	60.8	0.1568	0.0374	0.2432	5.8
1893	58.0	0.1680	0.0262	0.2320	3.1
					4.3

Der Methylorangetiter M ist innerhalb der Titrationsfehler und übrigen Versuchsfehler konstant (siehe Versuch 1). Hieraus, aus der Konstanz des Koeffizienten k und seiner Übereinstimmung in beiden Versuchen ergibt sich der rasche Verlauf der Verseifung nach der zweiten Stufe gegenüber der nach der ersten und für die Geschwindigkeit der Abspaltung des ersten Alkyls das Zeitgesetz (1).

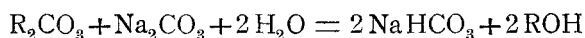
Daß die Konstanz der Koeffizienten keine hervorragende ist, ist auf die geringe Genauigkeit zurückzuführen, mit welcher Natriumcarbonat als einsäurige Base titriert werden kann. Wesentlich ist es, daß die Werte von k gangfrei sind und aus dem Mittelwert derart herausfallen, daß zu großen Werten regelmäßig zu kleine und umgekehrt folgen, was ein deutliches Zeichen von Analysenfehlern ist.¹

Das Zeitgesetz (1) gilt in der angeführten Form nur für Werte von x , die ihrer Größenordnung nach von b nicht wesentlich verschieden sind. Es gilt also nicht mehr für $x = 0$. Das Zeitgesetz, das auch für $x = 0$ Gültigkeit besitzt, ist von der Form

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)(b-x)}{c+x}, \quad (8)$$

¹ Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 1195.

wo c die zur Mischzeit vorhandene Bicarbonatkonzentration bedeutet. Setzt man in Gleichung (8) $x = 0$, so ist k die Geschwindigkeit für die in Äqualen ausgedrückten Konzentrationen $a = b = c = 1$. Sodann ergibt sich im Hinblick auf die Reaktionsgleichung



für die Konstante des Zeitgesetzes von der Form

$$\frac{-d[\text{R}_2\text{CO}_3]}{dt} = k[\text{OH}'][\text{R}_2\text{CO}_3]$$

als Mittel aus beiden Versuchen der Wert

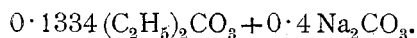
$$k = 4 \cdot 5 \times 10^{-4} \times 2 \times 6 \times 10^{-11} \times 10^{14} = 5 \cdot 4,$$

wenn die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure zu 6×10^{-11} angenommen wird.

Verseifung von Diäthylcarbonat.

P und M in Kubikzentimetern 0·1-norm. HCl pro 20 cm^3 des Reaktionsgemisches.

3. Versuch.



t	P	x	$a-x$	$b-x$	$10^4 k (2)$
0	70·2	0·0490	0·0844	0·3510	—
1080	62·3	0·0885	0·0449	0·3115	1·3
2500	57·9	0·1105	0·0229	0·2895	1·6
					1·4

Zufolge der geringen Löslichkeit des Äthylesters war das reagierende System von Anfang an entmischt. Mit der ersten Probeentnahme wurde darum so lange zugewartet, bis das System durch die fortschreitende Verseifung eben homogen geworden war.

Bei folgendem Versuch wurde von vornherein von einer verdünnten, homogenen Esterlösung ausgegangen.

4. Versuch.



t	P	M	x	$a-x$	$b-x$	$10^4 k (2)$
0	39.9	79.3	0.0005	0.0541	0.1995	—
30	38.3	—	0.0085	0.0461	0.1915	1.1
70	37.5	79.2	0.0125	0.0421	0.1875	1.3
240	35.8	79.4	0.0210	0.0336	0.1790	1.2
490	34.4	79.3	0.0280	0.0266	0.1720	1.3
						1.3

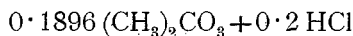
Beide Versuche liefern für die Geschwindigkeitskonstante denselben Wert. Die Einzelwerte von k schwanken weniger als bei den Versuchen mit dem Methyl-ester. Einerseits ist dies darauf zurückzuführen, daß in der Titrationsmethode schon mehr Übung erlangt worden war, andererseits darauf, daß nach der Vorschrift von N. Bjerrum¹ gegen eine mit Phenolphthalein angefärbte Sörensen'sche Pufferlösung $[\text{H}'] = 10^{-8.4}$ als Vergleichsfärbung titriert wurde.

Als Mittel aus beiden Versuchen berechnet sich für die auf $[\text{OH}'] = 1$ bezogene Geschwindigkeitskonstante

$$k = 1.3 \times 10^{-4} \times 2 \times 6 \times 10^{-11} \times 10^{14} = 1.6.$$

Wie in vielen anderen Fällen verseift also der Methyl-ester etwas rascher als der Äthylester.

Im Anschluß an die alkalische Verseifung wurde noch versucht, die saure Verseifung des Kohlensäureesters zu messen. Zu diesem Zwecke wurde das Reaktionsgemisch (25°)



hergestellt und die laufende Esterkonzentration derart bestimmt, daß Proben desselben mit einer gemessenen Menge überschüssiger n -Lauge am Rückflußkühler zur vollständigen Verseifung des noch vorhandenen Esters durch eine Stunde

¹ N. Bjerrum, Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen. Stuttgart 1914. Ferner Zeitschr. für analyt. Chemie, 56 (1917), 13 und 81.

am Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen mit 0·1-norm. HCl und Phenolphthalein als Indikator zurückgemessen wurden.

Der Fortschritt in der sauren Verseifung muß sich auf diese Weise in einem zunehmenden Verbrauch an der zur Rücktitration erforderlichen Menge 0·1-norm. HCl zu erkennen geben.

Der Versuch mit obigem Reaktionsgemisch hat nun ergeben, daß die saure Verseifung selbst nach zwei Tagen zu einem merklichen Betrage mit Sicherheit nicht festgestellt werden kann. Jedenfalls ist es feststehend, daß die Verseifung des ersten Alkyls des Neutralesters in saurer Lösung mit außerordentlicher Langsamkeit erfolgt. Ob tatsächlich Verseifung vor sich geht und die Aufdeckung des Zeitgesetzes derselben soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Vorliegende Verseifungsstudie wirft einiges Licht auf die Frage nach der chemischen Natur der Kohlensäure. Es erhebt sich nämlich die Frage: Ist die Kohlensäure eine Carbonsäure, und wenn ja, ist sie eine Mono- oder Dicarbonsäure?

Als Dicarbonsäure wäre sie zu den symmetrischen zu zählen. Für die Ester der letzteren hat sich aber ergeben, daß das Verhältnis der Konstanten der alkalischen Verseifung $k_1:k_2$ um so größer ist, je näher die beiden Carboxylgruppen räumlich aneinanderrücken. Bei den Kohlensäureestern wäre also ein sehr großer Wert dieses Verhältnisses vorauszu- sehen. Der Versuch hat aber umgekehrt einen außerordentlich kleinen Wert sichergestellt.

Für die saure Verseifung ergeben die symmetrischen Dicarbonsäureester in der Regel einen in die Nähe von 2 fallenden Wert für das Konstantenverhältnis. Die Kohlensäureester weisen dem hingegen wieder einen sehr kleinen Wert des Verseifungskoeffizientenverhältnisses auf.

Nach dem Verhalten der Ester bei der Verseifung ist demnach die Kohlensäure keine Dicarbonsäure.

Es fragt sich nun, ob sie eine Monocarbonsäure ist. Ihrer wahren Stärke¹ der ersten Säurestufe nach ist sie stärker als Essigsäure. Nachdem Säurestärke und alkalische Verseifungskonstante einigermaßen symbar gehen, sollten die Kohlensäureester etwas rascher verseifen als die entsprechenden Essigsäureester. Tatsächlich verseifen sie etwas langsamer, jedenfalls aber sehr viel langsamer als die Ameisensäureester, wie dies aus der folgenden, für 25° geltenden Zusammenstellung zu ersehen ist.

	Säurestärke	Methylester	Äthylester
Kohlensäure.....	7.2×10^{-4}	5.4	1.6
Ameisensäure.....	2.1×10^{-4}	2400.0	1400.0
Essigsäure.....	1.8×10^{-5}	11.0 ²	6.56 ³

Ausschlaggebender ist aber das Verhalten der Kohlensäureester bei der sauren Verseifung. Obwohl die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen sind, kann auf Grund der vorläufigen Ergebnisse gesagt werden, daß die ungewöhnlich langsame saure Verseifung der Kohlensäureester gegen die Einreihung der Kohlensäure unter die Monocarbonsäuren zu sprechen scheint.

Damit im Einklang steht die Formel der Kohlensäure gegenüber der der Carbonsäuren. Bei letzteren erscheint die Carboxylgruppe an Alkyl, beziehungsweise an Kohlenstoff gebunden. Eine Ausnahme hiervon macht die Ameisensäure, die die Carboxylgruppe an Wasserstoff abgebunden hat. Man kann aber sehr wohl das Wasserstoffatom als das einfachste gesättigte Alkyl C_nH_{2n+1} auffassen,⁴ denn für $n = 0$ geht diese Gruppe in H über. Die Kohlensäure enthält demhingegen die Carboxylgruppe an Hydroxyl, also an Sauerstoff abgebunden. Es nimmt daher die Ameisensäure in der

¹ A. Thiel, Zeitschr. für Elektrochemie, 22 (1916), 423. — Hier auch die übrige Literatur.

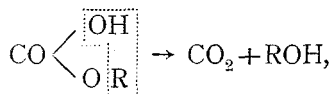
² J. J. A. Wijs, Zeitschr. für physik. Chemie, 11 (1893), 492, und 12 (1893), 514.

³ E. W. Dean, Amer. Chem. Journ. Scien. Sill. [4], 35 (1913), 605.

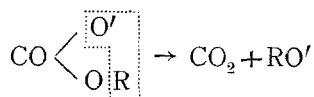
⁴ Vgl. K. Kubierschky, Zeitschr. f. angew. Chemie, 26, I (1913), 730.

Reihe der Carbonsäuren eine Grenzstellung ein, während die Kohlensäure außerhalb der Grenzen zu stehen kommt.

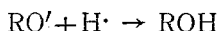
Eine andere Frage, die angesichts der raschen sauren und alkalischen Verseifung der Kohlensäureester nach der zweiten Verseifungsstufe auftaucht, ist die nach dem Mechanismus dieses raschen Vorganges. Die rasche Abspaltung des zweiten Alkyls ist auffallend und sie wird noch auffallender, wenn sie sich als von der Azidität unabhängig erweisen sollte, wofür manches zu sprechen scheint. Alsdann liegt der Gedanke nahe, daß es sich hier um gar keine Esterverseifung handelt, sondern vielleicht um einen intramolekularen Vorgang, den man durch die Reaktionsgleichung



beziehungsweise durch



und die rasche Folgewirkung



zum Ausdruck bringen kann. Wenn dem so ist, so steht zu erwarten, daß sich dieser Mechanismus auch bei anderen Verbindungen, deren Hydrolyse zu nichtexistenzfähigen Körpern mit mehr als einem an demselben Kohlenstoff abgebundenen Hydroxyl führt, wiederfinden wird. Ich habe vor, in dieser Hinsicht namentlich die Orthokohlensäureester und Orthocarbonsäureester zu untersuchen und darüber dann zu berichten.

Zusammenfassung.

Es wurde die Verseifung des Methyl- und des Äthylesters der Kohlensäure untersucht und gefunden, daß das erste Alkyl in alkalischer Lösung meßbar verseift,

daß die Geschwindigkeit der Ester- und der Hydroxylionkonzentration proportional und von derselben Größenordnung ist wie etwa die der Essigsäureester.

In saurer Lösung ist die Verseifung eine ungewöhnlich langsame.

Die Verseifung der Kohlensäureester nach der zweiten Verseifungsstufe ist sowohl in alkalischer als in saurer Lösung ein praktisch momentaner Vorgang.
