

Über das Konstantenverhältnis bei der Bildung und Verseifung symmetrischer Carbonsäurediester

Von

Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der Karl Franzens-Universität zu Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1918)

Die bei der stufenweisen Bildung und Verseifung von Diestern beobachteten Konstantenverhältnisse haben wiederholt Veranlassung gegeben, das Ergebnis der Geschwindigkeitsmessungen vom atomistisch-kinetischen Standpunkte aus zu deuten.¹ Vor allem wäre hier die von Jul. Meyer durch Verallgemeinerung gewonnene Theorie, wonach bei symmetrischen Diestern das Konstantenverhältnis 2:1 immer auftreten muß, wenn nicht elektrostatische Anziehungen oder Abstoßungen Abweichungen bedingen, namhaft zu machen, eine Theorie, die am ersten Blick sehr bestechend ist und so die Bereitwilligkeit erklärlich macht, mit welcher sie in dem bekannten Lehrbuch von Holleman² Aufnahme gefunden hat.

Im nachstehenden sollen die experimentellen Erfahrungen unter einem wesentlich anderen Gesichtswinkel betrachtet

¹ Vgl. die geschichtlichen und kritischen Darlegungen von R. Wegscheider, *Monatsh. f. Ch.*, 29 (1908), 83 und 233; 36 (1915), 471 und 549.

² A. F. Holleman, *Lehrbuch der organ. Chemie*, 12. Aufl. (Leipzig 1915), p. 173.

werden. Atommechanische Vorstellungen sollen vermieden und den Betrachtungen nur folgende zwei Erfahrungssätze zugrunde gelegt werden:

1. Das Estergleichgewicht soll als ein dynamisches aufgefaßt werden. Die Darstellung des chemischen Gleichgewichtes als das Endergebnis zweier gegenläufiger Reaktionen ist wahrscheinlich nicht in dem Umfange allgemein durchführbar, als man gemeiniglich anzunehmen pflegt. Im Falle des Estergleichgewichtes als des Ergebnisses von Veresterung und Esterhydrolyse ist sie durch das Experiment gestützt und daher vollauf berechtigt.

2. Als zweiter Erfahrungssatz soll die Parameterregel¹ herangezogen werden. Letztere besagt unter anderem, daß zwei vergleichbare chemische Reaktionen durch die Parameter der Reaktionsgeschwindigkeit (Temperatur, Medium, Katalyse usw.) in um so verschiedenem Grade beeinflusst werden, je verschiedener ihre Geschwindigkeiten sind. Dieselben Reaktionen gleicher Atomgruppen, wie die Veresterung eines Carboxyls durch ein und denselben Alkohol, die saure und die alkalische Verseifung ein und desselben Carbalkoxyls, sind solche vergleichbare Reaktionen, auf welche die Parameterregel sinngemäße Anwendung finden kann.

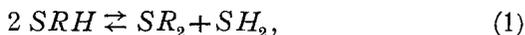
Es wird gezeigt werden, daß hinsichtlich der Konstantenverhältnisse bei der Bildung und Verseifung symmetrischer Diester und ihrer Veränderlichkeit mit den Versuchsbedingungen die dynamische Auffassung des Estergleichgewichtes notwendige, aber nicht zureichende Bedingungen liefert. Die möglichen Mannigfaltigkeiten werden eingeschränkt durch die gleichzeitige Anwendung der Parameterregel. Letztere führt gelegentlich zu Annahmen, die der experimentellen Überprüfung immer zugänglich und daher als Arbeitshypothesen von Wert sind.

Das Estersäuregleichgewicht.

Die stufenweise Veresterung einer Dicarbonsäure, die nur eine Estersäure zu bilden vermag, und die

¹ A. Skrabal, Monatsh. f. Ch., 37 (1916), 495.

stufenweise saure Verseifung des Neutralesters einer solchen Dicarbonsäure führt, wie in der vorhergehenden Arbeit dargestellt und experimentell bestätigt wurde, zu einem Gleichgewichte von der Form



wo SH_2 die Dicarbonsäure und SRH und SR_2 ihr saurer, beziehungsweise neutraler Ester bedeutet. Dieses Gleichgewicht, das als »Estersäuregleichgewicht« bezeichnet werden soll, erfordert die Konstanz von

$$\frac{[SRH]^2}{[SR_2][SH_2]} = K, \quad (2)$$

wo also K die Massenwirkungskonstante des Estersäuregleichgewichtes ist.

Wie ferner gezeigt worden ist, ist das Estersäuregleichgewicht von dem Verhältnis von Wasser zu Alkohol

$$[H_2O] : [ROH] = v$$

und damit vom Grade der Veresterung unabhängig, was ja auch aus (2) notwendig hervorgeht.

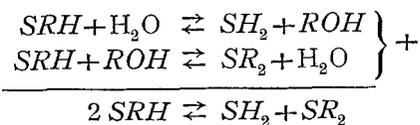
Derartig einfache Verhältnisse gelten nur im Falle symmetrischer Dicarbonsäuren, nachdem nur letztere eine einzige Estersäure zu bilden vermögen. Genauer gesagt: Wenn eine Dicarbonsäure nur eine Estersäure zu bilden vermag, so tragen wir diesem Umstande dadurch Rechnung, daß wir ihr eine symmetrische Formel, d. h. eine Formel mit zwei gleichen Hälften zulegen.

Aus dem Gleichgewicht (1) geht hervor, daß reine Estersäuren in sich instabil sind, indem sie so lange einem spontanen Zerfall unterliegen, bis die Gleichgewichtsbedingung (2) erfüllt ist. Aus der Tatsache, daß es gelingt, reine Estersäuren auf präparativem Wege darzustellen, darf natürlich nicht geschlossen werden, daß dieselben stabile Gebilde sind, sondern nur, daß die Geschwindigkeit ihres möglichen Zerfalls entsprechend langsam ist. Bei einzelnen Estersäuren ist aber die Geschwindigkeit des spontanen Zerfalls in Neutralester und Dicarbonsäure derart erheblich, daß ihre Darstellung, noch mehr

aber ihre Aufbewahrung auf Schwierigkeiten stößt. Das trifft unter anderem für die Estersäuren der Oxalsäure zu, die nach dem Verfahren von Anschütz¹ gewonnen werden können. Oxaläthylestersäure, die die Herren Dr. A. Zinke und Dr. A. Sperk auf meine Veranlassung darstellten, erwies sich bei sofort vorgenommener Analyse (Titration mit Ammoniak und Alizarin als Indikator einerseits, mit Alkalilauge und Phenolphthalein, wobei das erste Alkyl des etwaigen Neutralesters mittitriert wird, andererseits) als rein, beim Aufbewahren unter dem Exsikkator über Chlorcalcium zeigte sich aber bereits nach einigen Tagen Zersetzung unter Ausscheidung von Oxalsäurekrystallen. Noch rascher dürfte sich die Oxalmethylestersäure zersetzen, von der Anschütz nur ganz kleine Mengen zu gewinnen vermochte.

Andererseits vermag aber auch nicht Dicarbonsäure neben ihrem Neutralester zu bestehen, ohne Estersäure zu bilden. Um dies zu zeigen, hat Frl. D. Mrazek Dimethyloxalat mit wasserfreier Oxalsäure niedergeschmolzen. Bei der hierzu erforderlichen höheren Temperatur trat jedoch unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Es wurde daher zu inerten Lösungsmitteln — Äther und Aceton wurden verwendet — gegriffen, in welchen Dimethyloxalat und wasserfreie Oxalsäure gelöst und am Rückflußkühler erhitzt wurden. Schon nach einiger Zeit ergab dann die nach der in der vorausgehenden Arbeit beschriebenen Methode vorgenommene Analyse die Anwesenheit von Estersäure. Auf die Kinetik des spontanen Zerfalls der Estersäuren und der gegenläufigen Reaktion möchte ich später einmal zurückkommen.

Im allgemeinen verlaufen wohl der spontane Zerfall der Estersäure und die gegenläufige Reaktion sehr langsam. Spuren von Wasser oder Alkohol werden die langsamen Vorgänge auf dem Umwege über die Verseifung und Veresterung:



¹ R. Anschütz, Ber. d. Deutschen Chem. Ges., 16 (1883), 2412, und R. Anschütz und F. Schönfeld, ebenda, 19 (1886), 1442.

katalytisch beschleunigen können, namentlich dann, wenn Säure zugegen ist, die ihrerseits wieder Verseifung und Veresterung katalysiert.

Liegen die Versuchsbedingungen für die Veresterung oder Verseifung besonders günstig — d. h. ist entsprechend viel Alkohol oder viel Wasser oder beide und überdies noch Säure zugegen, so stellt sich das Estersäuregleichgewicht lediglich auf dem Wege über die Veresterung und Verseifung ein. Die Reaktion führt alsdann zur Einstellung dreier Gleichgewichte, dem »Estergleichgewichte« nach der ersten und zweiten Veresterungsstufe und dem »Estersäuregleichgewichte«

$$\left. \begin{aligned} \frac{[SRH][H_2O]}{[SH_2][ROH]} &= \Omega_1, \\ \frac{[SR_2][H_2O]}{[SRH][ROH]} &= \Omega_2, \\ \frac{[SRH]^2}{[SR_2][SH_2]} &= K, \end{aligned} \right\} (3)$$

von welchen Gleichungen jedoch nur zwei unabhängig sind, indem entsprechend der Beziehung

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = K \quad (4)$$

die dritte Gleichgewichtskonstante aus den beiden anderen nach (4) sich ergibt.

Liegt eine symmetrische Dicarbonsäure vor — und nur von einer solchen kann die Rede sein, insolange nur eine Estersäure in Betracht kommt — so besteht, wie sich leicht erweisen läßt und in der vorausgehenden Arbeit rechnerisch und experimentell gezeigt wurde, zwischen den Konstantenverhältnissen n und n' der stufenweisen Verseifung und Veresterung



und der Konstante K des Estersäuregleichgewichtes die einfache Beziehung

$$nn' = K. \quad (5)$$

Daraus folgt, daß sich das Produkt der Konstantenverhältnisse mit den Versuchsbedingungen ebenso verändern muß wie die Gleichgewichtskonstante des Estersäuregleichgewichtes und umgekehrt.

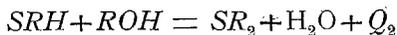
So wurde gefunden, daß die Verseifung durch Wasser beschleunigt, durch Alkohol verzögert wird und daß die Veresterung sich umgekehrt verhält. Das Verhältnis der Konstanten der stufenweisen Verseifung und Veresterung ist aber von dem Wasser-Alkohol-Verhältnis und damit von dem Medium unabhängig. Säure beschleunigt Verseifung und Veresterung, aber nach beiden Stufen gleichmäßig, so daß die Konstantenverhältnisse auch von der Säuremenge unabhängig sind.

Dasselbe gilt für das K , das vom Medium weitgehend unabhängig ist, indem sein Wert in einer Wasser-Alkohol-Salzsäurelösung mit den Mengen dieser Stoffe nicht merklich schwankt und nach den vorläufigen Versuchen selbst in Aceton- oder Ätherlösung der gleiche ist.

Die Konstantenverhältnisse n und n' ändern sich nach den bisherigen Erfahrungen auch nicht merklich mit der Temperatur. Daraus folgt, daß auch das Estersäuregleichgewicht von der Temperatur ziemlich unabhängig sein muß. Letzteres wird der Fall sein, wenn die Wärmetönung der Reaktion



klein ist. Sie setzt sich zusammen aus den Wärmetönungen der Reaktionen



nach

$$W = Q_2 - Q_1.$$

Nach den bisherigen Erfahrungen ist das Estergleichgewicht mit der Temperatur nur wenig veränderlich, woraus sich ein kleines Q_1 und Q_2 ergibt. Die Differenz $W = Q_2 - Q_1$ muß daher noch kleiner sein, wenn Q_1 und Q_2 dasselbe Vorzeichen haben. Die Gleichheit des Vorzeichens ergibt sich mit

großer Wahrscheinlichkeit aus der Gleichartigkeit der beiden Carboxyle. Aber selbst wenn Q_1 und Q_2 verschiedenes Vorzeichen hätten, was, wie erwähnt, nicht wahrscheinlich ist, wäre W auch dann noch klein, wenn Q_1 und Q_2 sehr klein sind.

Es ist daher das Produkt nn' der Konstantenverhältnisse ebenso wie die Konstante K des Estersäuregleichgewichtes von den Versuchsbedingungen so gut wie unabhängig.

Die Ableitung der Konstantenverhältnisse aus dem Estersäuregleichgewichte.

Es möge nun die Annahme gemacht sein, daß die Konstante des Estersäuregleichgewichtes das primär Gegebene sei, und versucht werden, aus dem Wert von K und seiner Veränderlichkeit mit den Versuchsverhältnissen Schlüsse zu ziehen auf die Beschaffenheit von n und n' . Wir nehmen also den Standpunkt ein, das Estersäuregleichgewicht und seine Veränderlichkeit mit den Versuchsbedingungen liege vor; wie müssen die Konstantenverhältnisse der Stufenvorgänge geartet sein, daß Veresterung und Verseifung jeweilig zu dem entsprechenden Estersäuregleichgewicht führen?

Für gegebene Versuchsbedingungen (Temperatur usw.) muß alsdann die Beziehung gelten:

$$nn' = K, \quad (5)$$

die aus der dynamischen Natur des Estergleichgewichtes fließt. Innerhalb dieser Beziehung, die ja nur über die Beschaffenheit des Produktes von n und n' Aufschluß gibt, können n und n' beliebige Werte besitzen. Es kann z. B. n sehr groß und n' dafür entsprechend klein angenommen werden, immer unter Aufrechterhaltung der Beziehung (5). Die dynamische Auffassung des Estergleichgewichtes symmetrischer Dicarbonsäuren führt demnach bezüglich der Konstantenverhältnisse der Stufenverseifung und Stufenveresterung zu einer notwendigen, aber nicht zureichenden Bedingung.

Hier setzt nun die Parameterregel ein. n und n' sind die Verhältniszahlen zweier vergleichbarer Geschwindigkeiten. Sind die beiden miteinander verglichenen Geschwindigkeiten voneinander sehr verschieden, also n und n' von anderer Größenordnung als Eins, so werden sie sich mit den Parametern (Temperatur, Medium usw.) in verschiedenem Maße ändern und demgemäß sind n und n' mit den Parametern stark variabel. Eine solche Stufenfolge kann nur zu einem Estersäuregleichgewicht führen, das ebenfalls mit den Parametern stark veränderlich ist.

Ist jedoch das Estersäuregleichgewicht von Temperatur und Medium so gut wie unabhängig, dann müssen beide Konstantenverhältnisse n und n' möglichst nahe der Eins liegen. Alsdann ist aber

$$\sigma = n + n'$$

notwendig ein Minimum. Setzt man in diese Gleichung für n' seinen Wert aus (5), so ist

$$\sigma = n + \frac{K}{n}$$

ein Minimum, wenn $d\sigma/dn = 0$ ist. Hieraus folgt

$$n = \pm \sqrt{K}.$$

Von den beiden Wurzelzeichen hat nur das positive reelle Bedeutung, denn n kann niemals negativ sein. Daß ein Minimum vorliegt, ergibt sich aus

$$\frac{d^2\sigma}{dn^2} = \frac{2K}{n^3},$$

welcher Ausdruck immer größer als Null sein muß. Aus $n = \sqrt{K}$ und Gleichung (5) folgt schließlich:

$$\underline{n = n' = \sqrt{K}}. \quad (6)$$

Wenn das Estersäuregleichgewicht mit der Temperatur und dem Medium nur wenig veränderlich ist, so ist das Konstantenverhältnis der Stufenverseifung gleich dem Konstanten-

verhältnis der Stufenesterifizierung und beide sind gleich der Wurzel aus der Konstante des Estersäuregleichgewichtes.

Ist das Estersäuregleichgewicht mit der Temperatur und dem Medium stärker veränderlich, so können n und n' auch verschieden sein. Die Erfahrung lehrt aber, daß K ziemlich unveränderlich ist. Sie scheint ferner zu lehren, daß K häufig den Wert 4 hat und daraus folgt das vereinfachende Konstantenverhältnis

$$\underline{n = n' = 2} \quad (7)$$

für die beiden gegenläufigen Stufenreaktionen des Estergleichgewichtes.

Unbedingt notwendig ist aber Beziehung (7) nicht.¹ Wenn jedoch n und n' wesentlich verschieden sind, oder wenn sie zwar gleich, ihr Produkt aber von einer Größenordnung ist, die weitab von Eins liegt, dann folgt hieraus auch eine stärkere Variabilität der Konstantenverhältnisse und des Wertes der Estersäuregleichgewichtskonstante mit den Parametern.

Aber auch in den Fällen, wo das Ergebnis der kinetischen Messungen für die Konstantenverhältnisse $n = n' = 2$ zu sprechen scheint, bleibt die Möglichkeit offen, daß genauere Messungen vielleicht einmal zeigen werden, daß diese Konstantenverhältnisse nur ungefähr gelten. Denn eine wesentlich verschiedene Parameterabhängigkeit vergleichbarer Reaktionen und damit eine wesentliche Parameterveränderlichkeit der Konstantenverhältnisse, welche letztere ihrerseits ein mit der Temperatur u. dgl. merklich variables Estersäuregleichgewicht bedingen würden, tritt erfahrungsgemäß nur dann auf, wenn die vergleichbaren Geschwindigkeiten von verschiedener Größenordnung sind.

Unsere Überlegungen stehen daher nicht im Widerspruch mit den kinetischen Vorstellungen, die das Konstantenverhältnis 2:1 aus der Gleichwertigkeit der beiden reaktionsfähigen

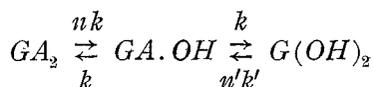
¹ Eine Abweichung von ihr findet man bei der Phtalsäure. Vgl. R. Wegscheider und W. v. Amann, *Monatsh. f. Ch.*, 36 (1915), 549 und 633. Ferner vielleicht auch bei der Maleinsäure. Vgl. A. Kailan, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 85 (1913), 706.

Gruppen herleiten, welche Gleichwertigkeit aber mehr oder weniger gestört ist, sowie eine der beiden reaktionsfähigen Gruppen einmal reagiert hat.¹

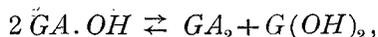
Die saure und alkalische Verseifung symmetrischer Diester.

Solange das Estersäuregleichgewicht durch Variation eines Parameters nicht gestört wird, solange bleiben auch die Konstantenverhältnisse der Stufenreaktionen aufrecht. Ein Parameter, der in das Estersäuregleichgewicht eingreift, ist die Azidität des Reaktionsgemisches, wenn letztere soweit herabgedrückt wird, daß die am Estersäuregleichgewicht beteiligten Säuren (Estersäure und Dicarbonsäure) ganz oder teilweise in den Anionenzustand übergehen. Daraus folgt, daß das Konstantenverhältnis der stufenweisen Verseifung eines Dicarbonsäureesters notwendig ein anderes werden muß, wenn man von der sauren Verseifung zur alkalischen Verseifung übergeht. Die Erfahrung hat dies auch immer bestätigt.

Änders liegt die Sache bei den Estern zweisäuriger Alkohole. Vermag ein zweiwertiger Alkohol nur einen Esteralkohol zu bilden, so ist er ein symmetrischer. Seine Veresterung mit einer einbasischen Carbonsäure und die Verseifung des Neutralesters verläuft alsdann nach dem Stufenschema



und führt zur Einstellung des Gleichgewichtes



das in Analogie mit dem Estersäuregleichgewicht als »Esteralkoholgleichgewicht« zu bezeichnen ist.

Letzteres ist von dem Verhältnis von Wasser zu Carbonsäure $[H_2O]:[HA] = v$ und damit vom Grade der Ver-

¹ Vgl. R. Wégscheider, Monatsh. f. Ch., 29 (1908), 91, und 36 (1915), 484.

esterung unabhängig und zwischen der Konstante K des Esteralkoholgleichgewichtes

$$\frac{[GA \cdot OH]^2}{[GA_2][G(OH)_2]} = K$$

und den Konstantenverhältnissen n und n' der Stufenverseifung und Stufenveresterung besteht wieder die Beziehung

$$n n' = K.$$

Im übrigen gelten die analogen Betrachtungen und Darlegungen, die oben für die Ester symmetrischer Dicarbonsäuren gemacht worden sind.

Nur in einer Hinsicht ist dieser Fall von dem vorhin dargelegten verschieden: Am Esteralkoholgleichgewicht sind nur neutrale Stoffe beteiligt. Es wird daher durch den Aziditätsgrad des Reaktionsgemisches nicht beeinflusst.¹ Die Folge hiervon ist, daß auch die Konstantenverhältnisse nicht verändert werden können, wenn an Stelle des sauren ein alkalisches Medium herangezogen wird.

Es muß also für die alkalische Verseifung des Neutralesters eines symmetrischen zweisäurigen Alkohols dasselbe Konstantenverhältnis gelten wie für die saure.

Die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung kann eine ganz andere sein als die der sauren, tatsächlich ist sie eine sehr viel größere, aber das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeit nach den beiden Verseifungsstufen muß in alkalischer und saurer Lösung dasselbe sein.

Das Experiment bestätigt diese Schlußfolgerungen.²

Die alkalische Verseifung symmetrischer Dicarbonsäureester.

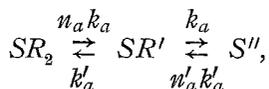
Für die saure Verseifung eines symmetrischen Dicarbonsäureesters gilt entsprechend den Gleichungen (2) und (5) die Beziehung

¹ Voraussetzung ist natürlich, daß etwaiges Alkoholat und Esteralkoholat vollständig hydrolysiert sind.

² Siehe z. B. Jul. Meyer, Zeitschr. f. physik. Ch., 66 (1909), 81, und 67 (1909), 257.

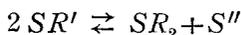
$$\frac{[SRH]^2}{[SR_2][SH_2]} = n n' = K. \quad (8)$$

Wir wollen nun annehmen, daß die Azidität, beziehungsweise Alkalinität soweit geändert werde, daß alle Säuren in Form ihrer Anionen vorlägen. Dann gilt für die Verseifung des Neutralesters das Stufenschema



wo der Index a andeutet, daß ein alkalisches Medium vorhanden ist. Der Umsatz nach der Gegenwirkung ist in diesem Falle unmeßbar klein, was aber an unseren Betrachtungen nichts ändert.

Die alkalische Verseifung führt alsdann zu einem Gleichgewichte von der Form



und wenn K_a die Konstante dieses Gleichgewichtes ist, so ist

$$\frac{[SR']^2}{[SR_2][S'']} = n_a n'_a = K_a. \quad (9)$$

Zwischen den Konstanten K_a und K besteht die Beziehung

$$K_a = \frac{\delta_e^2}{\delta_1 \delta_2} K, \quad (10)$$

wo δ_1 und δ_2 die beiden Dissoziationskonstanten der Dicarbonsäure SH_2 und δ_e die Dissoziationskonstante der Estersäure SRH bedeuten.

Die Konstantenverhältnisse der alkalischen Verseifung und alkalischen Veresterung stehen somit mit der Konstante des Estersäuregleichgewichtes in einem Zusammenhang, der durch die Gleichung

$$n_a n'_a = \frac{\delta_e^2}{\delta_1 \delta_2} K \quad (11)$$

geregelt wird,

Diese Gleichung nimmt eine besonders einfache Form an, wenn die Estersäuregleichgewichtskonstante $K = 4$ und überdies $\delta_e = \frac{1}{2} \delta_1$ ¹ ist. Sie lautet dann:²

$$n_a n'_a = \frac{\delta_1}{\delta_2}. \quad (12)$$

Der Fall ist bei den Estern der Oxalsäurereihe³ wenigstens annähernd verwirklicht. Die Gleichung (12) zeigt einen Zusammenhang zwischen den Konstantenverhältnissen der alkalischen Verseifung und Veresterung einerseits und dem Verhältnis der Affinitätskonstanten der Dicarbonsäure andererseits auf. Was das Konstantenverhältnis der alkalischen Verseifung anbelangt, so geht dieser Zusammenhang einigermaßen aus den experimentellen Ergebnissen hervor, indem n_a im allgemeinen um so größer ist, je größer $\delta_1 : \delta_2$ ist. Zur exakten Überprüfung von (12) fehlt uns die Kenntnis von n'_a . Leider stößt die experimentelle Ermittlung dieser Größe auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten, denn der Grad der Veresterung und damit der Umsatz nach der Veresterungsgeschwindigkeit ist in alkalischer Lösung unmeßbar klein. Im folgenden wird jedoch gezeigt werden, daß man die Hoffnung auf die experimentelle Ermittlung von n'_a nicht aufzugeben braucht. Freilich wird letztere auf große rechnerische Schwierigkeiten stoßen, was aber kein Hindernis sein darf, den Versuch zu machen.⁴

Eine beiläufige Überprüfung von (12) läßt sich auf folgende Weise durchführen. In Ermanglung der Kenntnis des Konstantenverhältnisses für die alkalische Veresterung wollen wir diese Größe nach (12) aus den anderen Größen berechnen.

¹ Vgl. R. Wegscheider, *Monatsh. f. Ch.*, 16 (1895), 153, und 23 (1902), 287, 346. Ferner E. Q. Adams, *Journ. Americ. Chem. Soc.* 38 (1916), 1503.

² Ob die Beziehung $\delta_1 = \delta_e \sqrt{K}$ eine zufällige oder der Ausdruck eines ursächlichen Zusammenhanges ist, soll dahingestellt bleiben.

³ Über Verseifung und Veresterung der Oxalsäurehomologen siehe Jul. Meyer, *Zeitschr. f. physik. Ch.*, 66 (1909), 81, und 67 (1909), 257; A. Kailan, *Zeitschr. f. physik. Ch.*, 85 (1913), 706; A. Skrabal, *Monatsh. f. Ch.*, 38 (1917), 29 und 159.

⁴ Vgl. R. Wegscheider, *Monatsh. f. Ch.*, 39 (1918), 15.

Für die Methylester und für 25° gelten dann nachstehende Werte:

	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure
$\delta_1 : \delta_2 \dots$	777	762	25
$n_a \dots\dots$	6486	94	9·7
$n'_a \dots\dots$	0·12	8·1	2·6

Wie man sieht, ist n_a , wenigstens bei den ersten Gliedern der homologen Reihe, sehr viel größer als n'_a , das der Größenordnung nach um Eins herum liegt. Ferner sieht es so aus, als ob n'_a mit der Paarigkeit der Zahl der Kohlenstoffatome ebenso schwanken würde, wie etwa die Löslichkeit oder der Schmelzpunkt der freien Dicarbonsäuren. Das vorliegende experimentelle Material ist jedoch weder genug zahlreich noch genügend genau, um einen solchen Schluß zu rechtfertigen.

Setzen wir Gleichung (12) für zwei durch entsprechenden Index gekennzeichnete Temperaturen an und dividieren wir, so erhalten wir:

$$\{(n_a)_2 : (n_a)_1\} \{(n'_a)_2 : (n'_a)_1\} = \left(\frac{\delta_1}{\delta_2}\right)_2 : \left(\frac{\delta_1}{\delta_2}\right)_1.$$

Weil n'_a von Eins nicht ferne liegt, so wird es sich im Sinne der Parameterregel mit der Temperatur (oder einem anderen Parameter) weniger verändern als n_a . In erster Annäherung werden wir setzen können:

$$(n_a)_2 : (n_a)_1 = \left(\frac{\delta_1}{\delta_2}\right)_2 : \left(\frac{\delta_1}{\delta_2}\right)_1. \quad (13)$$

Das Konstantenverhältnis der alkalischen Verseifung ändert sich mit der Temperatur in demselben Sinne wie das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der freien Dicarbonsäure. Dieser Satz soll gelegentlich experimentell überprüft werden.

Unsere Überlegungen lassen einen Zusammenhang einerseits zwischen saurer Verseifung und saurer Veresterung, andererseits zwischen alkalischer Verseifung und alkalischer Veresterung erkennen. Dieser letzteren unmeßbaren Reaktion kommt die meßbare direkte Veresterung (Veresterung ohne Katalysatorsäure) einigermassen nahe. Daß auch in anderer

Hinsicht ein Zusammenhang zwischen der sauren Verseifung und Veresterung einerseits, der Hydrolyse der Ester durch Wasser oder Alkalien und der direkten Veresterung andererseits besteht, haben die zahlreichen Untersuchungen von Sudborough¹ erwiesen.

Die saure Verseifung symmetrischer Ester starker Dicarbonsäuren.

Die Veränderlichkeit des Konstantenverhältnisses mit der Alkalität lassen eine Störung der Beziehung $n = n' = 2$ auch in saurer Lösung dann vermuten, wenn die betreffende Dicarbonsäure relativ stark ist, wenn also in saurer Lösung eine teilweise Dissoziation der Dicarbonsäure und ihrer Estersäure statthat. Bei dem großen Unterschied in der Säurestärke nach der ersten und zweiten Dissoziationsstufe, der bei starken Dicarbonsäuren besteht, wird man sich begnügen können, lediglich die Dissoziation der Dicarbonsäure nach der ersten Stufe und die der Estersäure in Rechnung zu ziehen.

Ist α der Dissoziationsgrad der Dicarbonsäure und γ der der Estersäure, so ist

$$[SH_2] = (1 - \alpha)(SH_2)$$

und

$$[SRH] = (1 - \gamma)(SRH),$$

wo die rundgeklammerten Konzentrationen die »analytischen« bedeuten. Ferner ist

$$\alpha = \frac{\delta_1}{[H^+] + \delta_1},$$

$$\gamma = \frac{\delta_e}{[H^+] + \delta_e}.$$

Setzt man dies in (2) ein, so wird

$$\frac{(SRH)^2}{[SR_2](SH_2)} = \frac{1 - \alpha}{(1 - \gamma)^2} K = \frac{([H^+] + \delta_e)^2}{[H^+]([H^+] + \delta_1)} K,$$

¹ Thomas Williams und J. J. Sudborough, Journ. Chem. Soc. London (Trans.), 101 (1912), 412.

oder, wenn $\delta_e = \frac{1}{2} \delta_1$:

$$\frac{(SRH)^2}{[SR_2](SH_2)} = \frac{[H\cdot]^2 + [H\cdot]\delta_1 + \frac{1}{4}\delta_1^2}{[H\cdot]^2 + [H\cdot]\delta_1} K = \Phi K. \quad (14)$$

Bei einigermaßen erheblichen Wasserstoffionkonzentrationen wird $\frac{1}{4}\delta_1^2$ gegen $[H\cdot]^2 + [H\cdot]\delta_1$ zu vernachlässigen sein, so daß man $\Phi = 1$ setzen kann.

Es wird sonach das Estersäuregleichgewicht in saurer Lösung auch bei stärkeren Dicarbonsäuren durch die teilweise Dissoziation der letzteren und der Estersäure und damit auch das Konstantenverhältnis der Stufenfolge nicht merklich gestört.

Dieser Satz möge an den drei ersten Gliedern der Oxal säurereihe (Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure) zahlenmäßig überprüft werden. Man erhält hier:

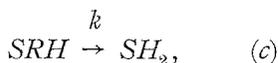
$[H\cdot]$	1	0·1	0·01	0·001
Φ für $\delta_1 = 0·038$	1·000	1·026	1·752	10·23
Φ für $\delta_1 = 1·6 \times 10^{-3}$..	1·000	1·000	1·005	1·25
Φ für $\delta_1 = 6·6 \times 10^{-5}$..	1·000	1·000	1·000	1·000

Bei der Bernsteinsäure und den folgenden Gliedern wird eine Abweichung von dem Konstantenverhältnis $n = n' = 2$ selbst in 0·001-normal-Lösungen noch nicht festzustellen sein, während bei der Malonsäure die Abweichung bei dieser Azidität eben merklich wird.

Bei der Oxalsäure als der stärksten Dicarbonsäure beträgt die Ausweichung des Φ von Eins für $[H\cdot] = 0·1$ nur 2%, ein Unterschied, der bei der kinetischen Messung im Hinblick auf die geringe Genauigkeit der Analysenmethode und die geringe Empfindlichkeit der Formeln unmerklich sein wird. Im Einklang hiermit haben unsere Messungen in 0·1-normal-salzsaurer Lösung $n = n' = 2$ ergeben. Für $[H\cdot] = 0·01$ aber wird die Ausweichung schon erheblich. Hierauf möchte ich das Versagen der für $n = n' = 2$ abgeleiteten Formeln in

Versuch 4 der vorausgehenden Arbeit zurückführen, bei welchem Versuch die Azidität infolge der Massenwirkung der Oxalsäureanionen durchschnittlich wesentlich kleiner als 0·1 ist. Veresterungsversuche an Oxalsäure in schwach saurer Lösung werden es ermöglichen, das Konstantenverhältnis n'_a , allerdings unter Überwindung großer rechnerischer Schwierigkeiten, experimentell festzustellen.

Zu anderen Ergebnissen führt die Theorie von Jul. Meyer. Nach letzterer würde es sich im Falle der Verseifung von Oxalsäureester in saurer Lösung um folgende Reaktionen handeln:



Weil das Gleichgewicht (b) momentan sich einstellt, würde die Verseifung des zweiten Alkyls gleichzeitig nach (c) und (d) vor sich gehen. Das SR' zieht das katalysierende H an und demgemäß soll k_0 sehr viel größer sein als k . Nimmt man an, daß hier die anziehende Wirkung im gleichen Maße sich geltend macht wie die abstoßende bei der alkalischen Verseifung, so müßte

$$k_0 = \frac{600000}{185} k = 3243 k$$

sein. Der Umsatz nach (c) müßte dann proportional sein $(1-\gamma)k$ oder, für $[H] = 0\cdot1$, $0\cdot84 k$. Der Umsatz nach (d) müßte proportional sein $3243 \gamma k = 3243 \times 0\cdot16 k = 519 k$. Sonach kann der Umsatz nach (c) gegenüber dem Umsatz nach (d) vernachlässigt werden, d. h. alle Estersäure würde nach (d) verseifen. Für das Konstantenverhältnis wäre dann zu erwarten

$$n = \frac{2k}{519k} = 1:260,$$

während ziemlich genau $n = 2:1$ gefunden wird.

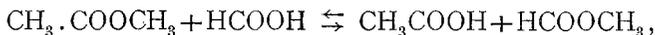
Die Meyer'sche Theorie verlangt also für das Konstantenverhältnis der sauren Verseifung der Ester starker Dicarbonsäuren Werte, welche von den tatsächlich zu beobachtenden selbst der Größenordnung nach abweichen. Will man diese Theorie halten, so müßte man annehmen, daß die anziehende Wirkung des Estersäureanions gegenüber H^+ verschwindend klein im Vergleiche zur abstoßenden gegenüber OH^- ist, was nicht recht glaubhaft erscheint.

Aber auch noch ein anderer Umstand spricht gegen diese Theorie. Es ist dies die alkalische Verseifung der Oxalsäureester mit Hilfe von Wasserstoffion-, beziehungsweise Hydroxylionpuffern. In diesem Falle ist die aktuelle Hydroxylionkonzentration verschwindend klein gegenüber der Konzentration der Puffersalze und daher muß auch die elektrostatische Wirkung des Hydroxylions verschwindend klein sein gegenüber der elektrostatischen Wirkung, die von den Salzen des Puffergemisches ausgeht. Letztere ist von Fall zu Fall verschieden, da die Ladung der einzelnen Puffersalze nach Sinn und Zahl wechselt, und demgemäß müßte das Konstantenverhältnis ganz wesentlich mit der Natur des jeweilig angewandten Puffergemisches variieren. Das Experiment hat dies nicht gezeigt, das Konstantenverhältnis ändert sich nicht wesentlich mit den Puffergemischen. Wäre die Theorie, wonach der gewaltige Wechsel des Konstantenverhältnisses von 2 auf 6500 beim Übergang von der sauren zur alkalischen Verseifung des Oxalsäureesters lediglich auf elektrostatische Einflüsse zurückzuführen ist, zutreffend, so müßte ganz allgemein die Geschwindigkeit säure- oder alkaliempfindlicher Reaktionen, an welchen Ionen beteiligt sind, mit der Natur des jeweils angewandten Puffergemisches gewaltig variieren. Dagegen sprechen alle bisherigen zahlreichen experimentellen Erfahrungen.

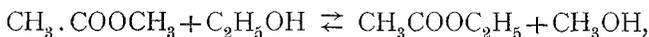
Nichtsdestoweniger können elektrostatische Momente bei Reaktionsgeschwindigkeiten eine Rolle spielen. Sie dürfte aber kaum größer sein als die der sogenannten »Neutralsalzwirkung« oder — wie ich lieber sagen möchte — »Elektrolytwirkung«.

Umesterung, Mischestergleichgewicht und Verseifung von Mischestern.

Die Umesterung¹ ist ein der Veresterung und Verseifung analoger Vorgang. Sie kann sich grundsätzlich sowohl auf den Austausch des Säurerestes, z. B.

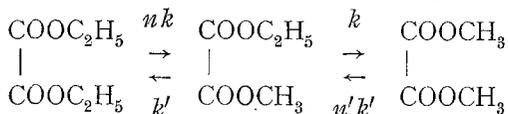


als auch auf den Austausch des Alkoholradikals, z. B.

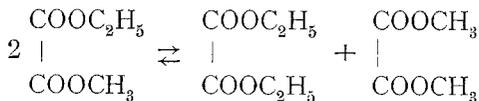


erstrecken. Analog wie die Veresterung und Verseifung wird auch die Umesterung durch Säuren und Laugen, aber auch durch Alkoholat beschleunigt.

Ebenso wie symmetrische Dicarbonsäuren nur eine Ester-säure und symmetrische zweisäurige Alkohole nur einen Esteralkohol zu bilden vermögen, bilden sie auch nur einen »gemischten Ester« oder — wie der Kürze halber gesagt werden soll — »Mischester«. Die stufenweise Umesterung eines symmetrischen Diesters, z. B.



verläuft dann bis zur Einstellung des »Mischestergleichgewichtes«

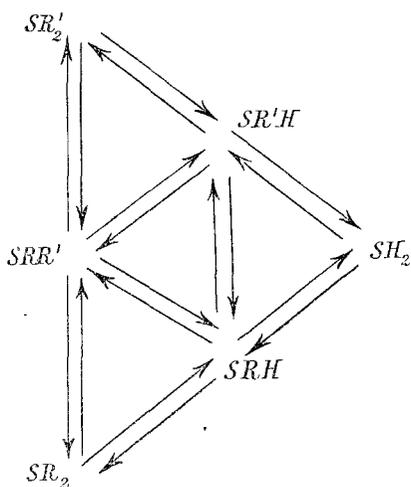


und zwischen der Konstante K des letzteren und den Konstantenverhältnissen n und n' der Stufenumesterung muß wieder die Beziehung $nn' = K$ gelten.

¹ Über Umesterung siehe u. a. R. Henriques, Zeitschr. f. angewandte Ch., Jahrg. 1898, 338 und 697; R. Kremann, Monatsh. f. Ch., 26 (1905), 783, und 29 (1908), 23; Journ. f. prakt. Ch., [2], 78 (1908), 364; R. Fanto und M. J. Stritar, Monatsh. f. Ch., 25 (1904), 919, und 28 (1907), 388; Lieb. Ann. d. Ch., 351 (1907), 332; Journ. f. prakt. Ch., [2], 78 (1908), 35; Monatsh. f. Ch., 29 (1908), 299; G. B. Kolhatkar, Journ. Chem. Soc. Lond., 107 (1915), 921,

Alle oben angestellten Betrachtungen gelten daher in sinn-
gemäßer Abänderung auch für die Umesterung von Di-
estern. Weil das Mischestergleichgewicht ebenso wie das
Esteralkoholgleichgewicht durch die Azidität des Reaktions-
gemisches nicht beeinflusst wird, so steht zu erwarten, daß
die Konstantenverhältnisse dieselben sind, ob nun die
Umesterung sauer oder alkalisch vor sich geht.

Mannigfache Beziehungen sprechen dafür, daß das Wasser-
stoffatom das einfachste gesättigte Alkyl ist.¹ Alsdann ist die
freie Carbonsäure der einfachste Ester, Wasser der einfachste



Alkohol, Ätzalkali das einfachste Alkoholat, Estersäure der
einfachste Mischester, Verseifung und Veresterung die einfachste
Umesterung und ebenso das Estersäuregleichgewicht das ein-
fachste Mischestergleichgewicht. Für die Konstante des letzteren
dürfte daher auch $K = 4$ häufig sein, Symmetrie natürlich
vorausgesetzt.

Die reversible Verseifung eines Mischesters, z. B.
einer symmetrischen Dicarbonsäure, wird einem System von
Folgereaktionen entsprechen, das durch beistehendes Schema
versinnbildlicht werden kann. In demselben bedeuten die auf-
rechten Pfeile Umesterungen, die geneigten Verseifungen und

¹ Vgl. K. Kubierschky, *Zeitschr. f. angew. Ch.*, 26, I (1913), 730.

Veresterungen. Eine solche Reaktion würde zur Einstellung dreier Gleichgewichte führen, dem Mischestergleichgewicht $2SRR' \rightleftharpoons SR_2 + SR'_2$ und den beiden Estersäuregleichgewichten $2SRH \rightleftharpoons SR_2 + SH_2$ und $2SR'H \rightleftharpoons SR'_2 + SH_2$, aus deren Gleichgewichtskonstanten sich die Konstantenverhältnisse der Stufenreaktionen herleiten lassen werden.

Die springende, an der Hand nebenstehenden Stufenschemas zu erledigende und durch das Experiment zu überprüfende Frage wird die sein nach der Geschwindigkeit xk , mit welcher das Alkyl R des Mischesters SRR' verseift, wenn es aus der Estersäure SRH mit der Geschwindigkeit k , aus dem Neutralester SR_2 mit der Geschwindigkeit $2k$ verseift. Ihre Beantwortung wird auch im Hinblick auf die kinetischen Vorstellungen, welche sich an die stufenweise Veresterung und Verseifung knüpfen, von Interesse sein.

Die rechnerische Behandlung der Frage auf Grund obiger Darlegungen möchte ich vertagen, bis experimentelles Material vorliegt. Mit meinen Mitarbeitern bin ich bereits mit der Untersuchung der entsprechenden Gleichgewichte (Estersäure-, Esteralkohol-, Mischestergleichgewicht) und der Kinetik der Umesterung und der Mischester beschäftigt.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse der gemachten Darlegungen lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Die saure Veresterung einer symmetrischen Dicarbonsäure und die saure Verseifung ihres Neutralesters führt zu dem »Estersäuregleichgewicht«



dessen Konstante K mit den Konstantenverhältnissen n und n' der Stufenverseifung und Stufenveresterung durch die Beziehung $nn' = K$ verknüpft ist.

Ist das Estersäuregleichgewicht mit der Temperatur und den anderen Versuchsbedingungen nicht merklich veränderlich, so muß auch nn' unveränderlich sein. Letzteres ist am ehesten

der Fall, wenn n und n' von der Größenordnung Eins sind und wenn ferner $n = n'$. Tatsächlich ist K von der Temperatur so gut wie unabhängig und ferner ist sein Wert häufig gleich 4¹. Hieraus folgt das vereinfachende Konstantenverhältnis $n = n' = 2$.

Mit abnehmender Azidität verschiebt sich die Lage des Estersäuregleichgewichtes und demgemäß ist das Konstantenverhältnis bei der alkalischen Verseifung ein anderes als bei der sauren.

Die Veresterung eines symmetrischen zweiwertigen Alkohols und die Verseifung seines Neutralesters führt zu dem »Esteralkoholgleichgewicht«:



dessen Konstante K mit den Konstantenverhältnissen der Stufenfolge nach $nn' = K$ in Beziehung steht. Das Esteralkoholgleichgewicht wird durch die Azidität nicht beeinflusst und demgemäß bleibt das Konstantenverhältnis dasselbe, wenn man von der sauren zur alkalischen Verseifung übergeht.

Die Umesterung ist ein der Veresterung und Verseifung analoger Vorgang. Die Stufenumesterung eines symmetrischen Mischesters führt zur Einstellung des »Mischestergleichgewichtes«, dessen Konstante wieder formelmäßig mit den Konstantenverhältnissen der Stufenumesterung verbunden ist.

Die Konstantenverhältnisse der Mischesterverseifung und Mischesterbildung werden geregelt durch ihre Beziehungen zu den Konstanten der beiden Estersäuregleichgewichte (beziehungsweise Esteralkoholgleichgewichte) und des Mischestergleichgewichtes.

¹ Während der Drucklegung erschien von M. H. Palomaa eine Untersuchung über die saure Verseifung und Veresterung der normalen Säuren der Oxalsäurereihe, die sich auf neun Glieder, von der Oxalsäure bis zur Sebacinsäure erstreckt. Leider ist mir die Arbeit nur in Form des Referates im Zentralblatt (Chem. Zentralbl. 1918 I, 1144) zugänglich gewesen. Soweit sich aus letzterem entnehmen läßt, scheint für alle neun Säuren $K = 4$ zu gelten, denn es werden nur je eine Verseifungs- und Veresterungskonstante angegeben, was bei Dicarbonsäuren nur dann einen Sinn hat, wenn $n = n' = 2$.

Die Konstantenverhältnisse der Stufenreaktionen erscheinen somit im wesentlichen auf Gleichgewichte zurückgeführt. Kinetische Theorien dürfen sich mit den aus den Gleichgewichten zu folgernden Bedingungen nicht in Widerspruch setzen. Für die Verseifungstheorie von Jul. Meyer trifft letzteres nur teilweise zu.
