

Über die alkalische Verseifung der Ester der symmetrischen Oxalsäurehomologen

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Erna Singer

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1920)

Über die alkalische Verseifung von Estern der Oxalsäurehomologen, die zwei gleiche Hälften haben und daher bei der Verseifung nur eine einzige Estersäure als Zwischenstufe durchlaufen, liegen mehrere Arbeiten vor. In einigen, namentlich älteren Messungen¹ wird auf den Stufenverlauf nicht oder nicht entsprechend Rücksicht genommen. Auf die Untersuchungen, wo dies geschieht, wird gelegentlich verwiesen werden.

Unsere Arbeit gilt in erster Linie der Ermittlung des Konstantenverhältnisses $k_1 : k_2$ der Geschwindigkeiten der Stufenfolge und den Beziehungen, die zwischen diesem und dem Verhältnis $\delta_1 : \delta_2$ der Konstanten der stufenweisen elektrolytischen Dissoziation der Dicarbonsäure bestehen.

Die von uns untersuchten Ester teilen sich in zwei Gruppen. Die eine Gruppe umfaßt die Ester der normalen Glieder der homologen Reihe von der Oxalsäure bis zur

¹ Vgl. L. Th. Reicher, *Rec. trav. chim. des Pays-Bas*, 4 (1885), 350; Edv. Hjelt, *Ber. chem. Ges.*, 31 (1898), 1844 und 29 (1896), 110, 1864; W. Neelmeier, Über die Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren, Diss. Halle a. S. 1902.

Sebacinsäure. Was die saure Verseifung und Veresterung dieser Glieder anbelangt, so besteht nach den kürzlich erschienenen Untersuchungen von M. H. Palomaa¹ für diese Stufenfolgen das Konstantenverhältnis 2:1 zu Recht. Zu demselben Ergebnis haben die an unserem Institut angestellten Messungen an der Oxalsäure² geführt. Dem Vergleich der letzteren mit dem Meßergebnis von Palomaa dient folgende kleine Zusammenstellung:

[CH ₃ OH]	0	3	12·5	15
<i>k</i>	0·0096	0·0087	0·00513*	0·00368
<i>k'</i>			0·00410*	0·00394

Hierin bedeuten *k* und *k'* die Konstanten der Verseifung, beziehungsweise Veresterung nach der zweiten Stufe für die angeführte Alkoholkonzentration, bezogen auf [HCl] = 1, für die Temperatur 25° und für die Minute als Zeiteinheit. Wie ersichtlich, fallen die mit einem Sternchen bezeichneten Werte von Palomaa in die an unserem Institut ermittelte Reihe.

Wir haben nunmehr dieselben Ester auch alkalisch verseift, mit Ausnahme der Ester der Adipin- und Pimelinsäure, die uns im Hinblick auf die durch den Krieg geschaffenen Verhältnisse nicht zugänglich waren.

Die zweite Gruppe der von uns untersuchten Ester umfaßt die der mono- und dialkylierten Malonsäuren. Über die saure Verseifung dieser Ester liegen unseres Wissens keine erschöpfenden Messungen vor.

Was die Materialien betrifft, so waren sie teils Kahlbaum'sche Präparate, die vor ihrer Verwendung der gebrochenen Destillation unterworfen wurden, teils wurden sie durch Veresterung der Dicarbonsäuren selbst dargestellt. Wir hielten uns dabei im wesentlichen an das Verfahren von P. A. Meerburg.³ Je 10 g der Säure wurden, je nach der Löslichkeit, mit 10 bis 30 cm³ Alkohol versetzt und mit Salzsäuregas gesättigt.

¹ Ann. Acad. scient. Fennicae, A., 10 (1917), Nr. 16.

² A. Skrabal und D. Mrazek, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 495 und 697.

³ Rec. trav. chim. Pays-Bas, 18 (1899), 367.

Letzteres wurde zweckmäßig durch Eintropfenlassen von Schwefelsäure in einen Brei von rauchender Salzsäure und Kochsalz erzeugt und mit Schwefelsäure gewaschen. Während des Einleitens löste sich unter Erwärmung die Dicarbonsäure vollkommen auf. Zur vollständigen Veresterung wurde hernach durch einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Sodann wurde in einer Schale am Wasserbade zur Hälfte eingedampft, der ölige Rückstand mit Wasser versetzt und so lange mit Soda neutralisiert, bis die Reaktion nur mehr schwach sauer war, worauf mit Kochsalz gesättigt und der Ester ausgeäthert wurde. Der Ätherauszug wurde durch mehrere Tage mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, hernach vom Salz abgegossen, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die festen Ester wurden außerdem durch KrySTALLISATION gereinigt.

Von den Halbestern wurde nur der der Bernsteinsäure erzeugt. Die Darstellung erfolgte über das Anhydrid, das nach J. Volhard¹ gewonnen und durch Soxhletieren mittels Chloroform und Trocknen bei 45° in Form von langen, bei 108° schmelzenden Nadeln rein erhalten wurde, durch Digestieren des Anhydrids mit einem geringen Überschuß an Methylalkohol² am Wasserbade unter Rückfluß. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Äther wurde die Bernsteinmethyl-estersäure gereinigt.

Die Verseifung der Ester wurde bei 25° in wässriger oder — bei schwerlöslichen Estern — in wässrig-alkoholischer Lösung (50 volumprozentig) vorgenommen. Um Umesterung zu vermeiden, wurde als Lösungsmittel immer jener Alkohol gewählt, dessen Ester zu verseifen war. Methylester wurden also in wässrig-methylalkoholischer, Äthylester in wässrig-äthylalkoholischer Lösung verseift. Als verseifendes Reagens wurde bei langsam verseifenden Estern kohlenstoffsaurefreies Natron, bei rasch reagierenden Estern Soda oder Carbonat-Bicarbonat genommen. Bezüglich der letzteren Verseifungs-

¹ Lieb. Ann., 242 (1887), 150.

² Nach W. A. Bone, J. J. Sudborough und C. H. G. Sprankling, Chem. Soc. Journ., 85 (1904), 534.

methode sowie bezüglich der Berechnung und Überprüfung der Geschwindigkeitskonstanten sei auf unsere Arbeit über die alkalische Verseifung des Weinsäureesters¹ verwiesen.

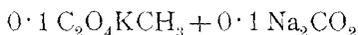
A. Die Ester der normalen Oxalsäurehomologen.

1. Oxalsäureester.

Für die Konstante der alkalischen Verseifung des Methyl-esters² nach der ersten Stufe wurde seinerzeit übereinstimmend nach drei verschiedenen Methoden im Mittel $k_1 = 1.7 \times 10^{-6}$ gefunden. Die Werte für die zweite Konstante schwankten hingegen sehr stark mit dem Verseifungsmittel, indem mit Natron 92, mit Ammoniak 500 bis 800, mit Jodid-Jodat im Mittel 180 gefunden wurde. Es wurde daher bei dieser Gelegenheit die Oxalmethylestersäure noch einmal, und zwar mit Natriumcarbonat verseift und gleichzeitig geprüft, ob Elektrolyte (Neutralsalze) die Geschwindigkeit merklich beeinflussen.

1. Versuch.

Oxalsäuremethylhalbester in Wasser.



t	$b-u$	$10^2 k$
0	0.06784	—
5	0.05764	1.9
13	0.04880	1.8
27	0.03996	1.8
47	0.03396	1.4
83	0.02550	1.9
127	0.02008	1.9
178	0.01640	1.8
238	0.01340	1.9

Mittel 1.8

¹ A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

² A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 29 und 159. Auf die Schnelligkeit, mit welcher der Oxalsäureester alkalisch verseift, hat — augenscheinlich in nicht sehr vollkommener Kenntnis der einschlägigen Literatur — vor kurzem wieder F. Bürki, Helvetica Chimica Acta, 1 (1918), 231, hingewiesen.

2. Versuch.

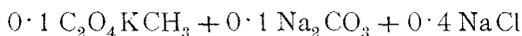
Oxalsäuremethylhalbester in Wasser.



t	$b-u$	$10^2 k$
0	0·1892	—
6	0·1708	2·1
30	0·1284	2·0
48	0·1092	2·1
78	0·0866	2·1
114	0·0700	1·9
162	0·0560	2·5
224	0·0454	2·3
361	0·0320	2·4

3. Versuch.

Oxalsäuremethylhalbester in Wasser.



t	$b-u$	$10^2 k$
0	0·07300	---
5	0·05980	2·1
11	0·05120	2·1
20	0·04400	1·9
33	0·03660	2·1
52	0·03000	2·1
80	0·02400	2·2

Elektrolyte scheinen sonach die Reaktion etwas zu beschleunigen. Nimmt man für die Wasserkonstante rund 10^{-14} , für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure¹ $4\cdot91 \times 10^{-11}$ an, so ergibt sich für die Konstante der Verseifung für $[\text{OH}'] = 1$ aus dem ersten Versuch 88, in bester Übereinstimmung mit dem in Natronlösung gefundenen Wert. Der etwas höhere Wert aus den Jodid-Jodatversuchen dürfte auf Elektrolytwirkung, die wesentlich höheren Werte aus den Ammoniakversuchen auf Nebenerscheinungen² zurückzuführen sein.

¹ C. A. Seyler und P. V. Lloyd, Journ. Chem. Soc. London, 111 (1917), 138.

² Siehe A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 43, Fußnote.

Als die wahrscheinlich besten Werte für die beiden Stufen der alkalischen Verseifung des Oxalsäuremethyl-esters sollen angenommen werden:

$$k_1 = 1.7 \times 10^6,$$

$$k_2 = 90$$

und demgemäß für das Konstantenverhältnis:

$$n = k_1 : k_2 = 19000.$$

Unter Berücksichtigung früherer Messungen¹, würde sich dann für den Oxalsäureäthylester ergeben:

$$k_1 = 0.53 \times 10^6,$$

$$k_2 = 36,$$

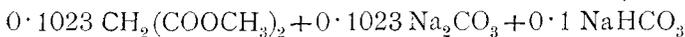
$$n = 15000.$$

2. Malonsäureester.

Der Ester wurde von H. Goldschmidt und V. Scholz² und unter den gleichen Bedingungen und nach derselben Analysenmethode von Julius Meyer³ verseift. Weil die Verseifung des ersten Alkyls mit Natron sehr rasch geht, haben wir vor allem Soda als verseifendes Agens angewandt.

4. Versuch.

Malonsäuremethylester in Wasser.



<i>t</i>	<i>b—n</i>	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
0	0.0868	—	—
6	0.0766	1.37	3.1
24	0.0588	1.16	3.0
62	0.0404	1.00	3.1
96	0.0320	0.33	3.2
179	0.0204	0.75	3.8
276	0.0142	0.16	4.1

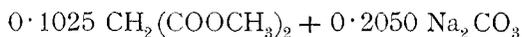
¹ A. Skrabal und A. Matievic, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 765.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 36 (1906), 1333.

³ Zeitschr. physik. Chemie, 67 (1909), 257.

5. Versuch.

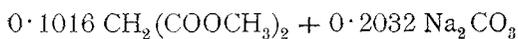
Malonsäuremethylester in Wasser.



t	$b-u$	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
0	0·1478	—	—
9	0·1302	0·67	2·64
34	0·1118	0·43	3·15
59	0·1018	0·35	
90	0·0977	0·14	
130	0·0948	0·087	
190	0·0918	0·063	
320	0·0880	0·041	
574	0·0808	0·048	
1366	0·0678	0·039	
1988	0·0596	0·046	
2877	0·0510	0·047	
4377	0·0428	0·040	
5757	0·0376	0·039	

6. Versuch.

Malonsäuremethylester in Wasser.



t	$b-u$	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
0	0·1450	—	—
6	0·1320	0·73	2·8
14	0·1228	0·50	2·7
24	0·1142	0·51	3·8
36	0·1086	0·35	4·1
56	0·1028	0·26	8·2
78	0·0984	0·20	
106	0·0958	0·11	
288	0·0882	0·055	
429	0·0842	0·046	
612	0·0804	0·039	
1426	0·0676	0·037	
2967	0·0520	0·041	
4354	0·0432	0·044	
7290	0·0344	0·033	
11548	0·0264	0·036	

Zur Auswertung von k_1 sind die beiden letzten Versuche nicht geeignet, die Reaktion geht anfangs zu rasch. Aus dem vierten Versuch folgt die Einschließung

$$3 \cdot 1 \times 10^{-2} > k_1 \geq 2 \cdot 74 \times 10^{-2},$$

woraus wir $k_1 = 0 \cdot 030$ folgern wollen. Aus den letzten Werten von k_{ac} in Versuch 5 und 6 folgt im Mittel

$$k_2 = 0 \cdot 043 \times 10^{-2},$$

beziehungsweise

$$k_2 = 0 \cdot 039 \times 10^{-2}$$

und als Generalmittel

$$k_2 = 0 \cdot 00041.$$

Auf die Hydroxylionkonzentration Eins bezogen, ergibt sich für die beiden Konstanten

$$k_1 = 147,$$

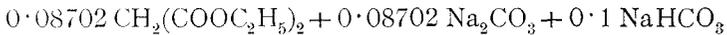
$$k_2 = 2 \cdot 0$$

und das Konstantenverhältnis

$$n = 73.$$

7. Versuch.

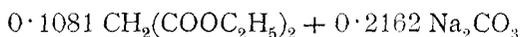
Malonsäureäthylester in Wasser.



t	$b-u$	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
0	0·0790	—	—
6	0·0750	0·57	1·2
14	0·0704	0·57	1·3
27	0·0652	0·46	1·0
47	0·0590	0·42	1·0
89	0·0502	0·36	0·9
149	0·0402	0·40	1·2
319	0·0266	0·31	1·2
588	0·0178	0·23	1·1
1422	0·0084	0·16	1·4

8. Versuch.

Malonsäureäthylester in Wasser.



t	$b-u$	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
0	0·1630	—	—
8	0·1516	0·344	1·4
18	0·1404	0·368	1·4
30	0·1332	0·255	1·2
50	0·1250	0·215	1·3
80	0·1160	0·198	1·9
120	0·1102	0·117	3·2
180	0·1052	0·078	
340	0·0992	0·041	
562	0·0960	0·018	
1380	0·0860	0·018	
2897	0·0732	0·018	
4524	0·0640	0·017	
5870	0·0576	0·019	
10104	0·0450	0·018	

Zur Durchführung des Beweises, daß die Malonsäure-esterverseifung sich restlos als Stufenfolge darstellen läßt, wurde der mittlere Teil der vorhergehenden Reaktion (Versuch 8), d. i. der Bereich, wo der Umsatz nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch durch beide Reaktionen der Stufenfolge bestimmt wird, nach der Auswägemethode integriert. Hierbei wurde die Zeitählung, die ja in einem beliebigen Zeitpunkte des Reaktionsverlaufes einsetzen darf, zur Zeit $t = 50$ des Versuches 8 begonnen. Für k_1 wurde $1\cdot3 \times 10^{-2}$, für k_2 $1\cdot8 \times 10^{-4}$ und demgemäß für $\alpha = 0\cdot0138$ benutzt.

t	$(b-u)$ gef.	$\int_0^t \frac{b-u}{c+u} dt$	$(a-x)$ ber.	$(b-u)$ ber.
0	0·1250	—	0·0184	(0·1250)
30	0·1164	36·76	0·0114	0·1174
70	0·1102	82·60	0·0062	0·1116
130	0·1052	140·20	0·0029	0·1071
290	0·0992	279·90	0·0005	0·1021
512	0·0960	454·80	0·0001	0·0986
1330	0·0860	1048·00	0·0000	0·0885.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Natriumcarbonattitern ist eine genügende. Ferner zeigt die Berechnung, daß ab $t = 562$ des Versuches 8 oder $t = 512$ der vorstehenden Tabelle der Umsatz praktisch nur mehr durch die Verseifung nach der zweiten Stufe bestimmt wird und daß von da ab auch k_{ae} konstant und gleich k_2 sein muß, abermals im Einklang mit dem Meßergebnis.

Schließt man aus Versuch 7 entsprechend

$$1.2 \times 10^{-2} > k_1 \geq 1.14 \times 10^{-2}$$

auf $k_1 = 1.2 \times 10^{-2}$ und aus dem Mittel der Endwerte von k_{ae} des Versuches 8 auf $k_2 = 0.018 \times 10^{-2}$, so erhält man für $[\text{OH}'] = 1$:

$$\begin{aligned} k_1 &= 59, \\ k_2 &= 0.88 \end{aligned}$$

und das Konstantenverhältnis

$$n = 67,$$

also für letzteres ungefähr dieselbe Zahl wie für den Methyl-ester.

H. Goldschmidt und V. Scholz¹ und nachher Julius Meyer² haben den Malonsäureester mit Natron verseift. Ihre Versuchsbedingungen unterscheiden sich von den unseren außerdem noch durch die Esterkonzentration, die — weil ja die Reaktion meßbar sein sollte — sehr viel kleiner gewählt werden mußte. Unter diesen Bedingungen wurden nicht unwesentlich andere Konstante erhalten. Während wir für beide Ester das Konstantenverhältnis rund **70** finden, fanden Goldschmidt und Scholz nach ihren ganz ausgezeichneten Messungen rund **90**. Die auf $[\text{OH}'] = 1$ bezogenen Konstanten der Stufenfolge sind für den Äthylester nach Goldschmidt und Scholz im Mittel

$$\begin{aligned} k_1 &= 112.4, \\ k_2 &= 1.27, \end{aligned}$$

während unsere Versuche die wesentlich kleineren Werte 59, beziehungsweise 0.88 ergaben.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 36 (1903), 1333.

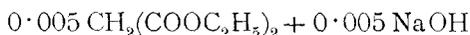
² Zeitschr. physik. Chemie, 67 (1909), 257.

Es wären demnach sowohl die absoluten Werte der Konstanten als auch ihr Verhältnis $k_1:k_2$ mit den Versuchsbedingungen veränderlich. Im Abschnitt C wird hierauf noch zurückzukommen sein.

Aber noch eine weitere Komplikation ist festzustellen. Goldschmidt und Scholz haben bei den nach Molekülen gerechneten Konstanten jedesmal ein deutliches Gefälle beobachtet.¹ Wir haben einen ihrer Versuche mit nachfolgendem Ergebnis wiederholt, wobei wir uns — bis auf die Titrationsmethode — der gleichen Versuchsanordnung bedienten.

9. Versuch.

Malonsäureäthylester in Wasser.



t	$b-u$	k_m	k_m
0	0·004950	—	—
0·25	0·004332	115	115
0·5	0·003945	90	103
1·0	0·003330	94	98
1·5	0·002892	91	96
2·0	0·002575	85	93

Bei der Berechnung der ersten Konstantenreihe haben wir, wie immer, die »Schrittformel«² benutzt. Dieselbe ist gegen Versuchsfehler sehr empfindlich. Wir haben daher in der zweiten Reihe die Konstante nach der fehlerausgleichenden »Sprungformel« berechnet. Das Ergebnis ist sowohl hinsichtlich des Ganges als auch der numerischen Werte der Konstanten dasselbe wie bei Goldschmidt und Scholz.

Die nach Molen berechneten Konstanten müssen, wenn eine einfache Folgereaktion vorliegt, ansteigen, im äußersten Falle — wenn die Geschwindigkeit nach der zweiten Stufe zu vernachlässigen ist — konstant sein, sie können aber kein Gefälle zeigen. Ist ein Fallen der Konstanten zu beob-

¹ Die angeführte Konstante $k_1 = 112\cdot4$ ist das Mittel der Anfangswerte von neun Versuchen.

² Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 1193.

achten, so müssen — nach R. Wegscheider¹ — »entweder die theoretischen Voraussetzungen nicht erfüllt sein oder systematische Versuchsfehler vorliegen«. Tatsächlich erklären Goldschmidt und Scholz ihren Befund durch die systematischen Fehler der angewandten Titrationsmethode. »Es war nicht möglich, Baryt zur Titration zu verwenden, weil starke Basen zu rasch auf den noch vorhandenen Malonester einwirkten«. Sie haben daher zur Titration der mit Salzsäure fixierten Proben Ammoniak und Lackmus verwendet.

Seit Jahren mit der Untersuchung rasch alkalisch verseifender Ester beschäftigt, kennen wir die Schwierigkeiten, die sich der Messung von Säuren mit starken Laugen und Phenolphthalein bei Gegenwart solcher Ester entgegenstellen, sehr wohl und finden daher die Wahl obiger Meßmethode begreiflich. Der Malonester verseift aber alkalisch genügend langsam, um — und der Versuch² hat dies bestätigt — die Titration mit Baryt und Phenolphthalein eben noch durchführen zu können. Unser Versuch 9 ist auf diese Weise gemacht worden und systematische Titrationsfehler fallen bei unserer Messung wahrscheinlich weg. Nichtsdestoweniger zeigt unser Versuch denselben Gang der Konstanten. Systematische Titrationsfehler sind natürlich bei der Methode von Goldschmidt und Scholz,³ die auch von Jul. Meyer angewandt

¹ Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 404.

² Vgl. A. Skrabal und D. Mrazek, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 500.

³ Dank der genauen Beschreibung ihrer Titrationsmethode ist es ein leichtes, noch nachträglich die Berechnung des Titrationsfehlers nach N. Bjerrum durchzuführen. Goldschmidt und Scholz titrierten die mit HCl fixierten Proben solange mit Ammoniak, bis sie dieselbe Färbung zeigten, wie eine mit dem gleichen Indikator (*p*-Nitrophenol oder Lackmus) versetzte Ammonacetatlösung. Weil Ammoniak als Base ungefähr ebensostark ist wie Essigsäure als Säure, so arbeiteten sie mit dem Titrierexponenten 7. Die Titrierfehler, mit welchen alsdann zu rechnen ist, haben wir auf Grund der Dissoziationskonstanten 1.8×10^{-5} für Ammoniak und 4.51×10^{-4} für Malonäthylestersäure und unter der Voraussetzung ermittelt, daß zur Fixierung ungefähr soviel Salzsäure verwendet wurde als notwendig war, um das zur Mischzeit vorhandene Natron eben zu neutralisieren. In der folgenden Tabelle bedeutet (*a*—*u*) die zur Zeit *t* tatsächlich vorhandene Neutralstermenge, wenn 112.4 die Geschwindigkeitskonstante ist. Unter (*a*—*u*)_s findet

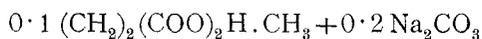
wurde, da, doch scheint deren Einfluß allein nicht hin-zureichen, den Gang zu erklären. Wir neigen daher zur An-schauung, »daß die theoretischen Voraussetzungen nicht erfüllt sind« und kommen hierauf im Abschnitt C vor-liegender Arbeit zurück.

3. Bernsteinsäureester.

Die Ester wurden sowohl mit Soda als auch mit Natron verseift.

10. Versuch.

Bernsteinsäuremethylhalbester in Wasser.



t	$b-u$	$10^3 k$
0	0.09400	—
40	0.09220	0.57
170	0.08700	0.55
1030	0.06560	0.54
2490	0.04860	0.52
3890	0.04000	0.49
5400	0.03320	0.56
7240	0.02780	0.54

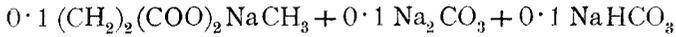
sich dann die auf Grund des jeweiligen Titrierfehlers aufgefundene schein-bare Neutralesterkonzentration und unter k_s die aus ihr nach der Sprung-formel berechnete »Konstante«.

t	$(a-u)$	$(a-u)_s$	k_s
0	0.0050	0.005000	—
0.445	0.0040	0.004006	111.6
1.186	0.0030	0.003011	111.4
2.670	0.0020	0.002017	110.8
7.120	0.0010	0.001022	109.4
16.01	0.0005	0.000525	108.4

Selbst bei einem Ablauf der Reaktion zu 90% ist der Gang von k_s wesentlich geringer als Goldschmidt und Scholz bei ihren Mes-sungen fanden.

11. Versuch.

Bernsteinsäuremethylhalbester in Wasser.



t	$b-u$	$10^3 k$
0	0·09070	—
175	0·08380	0·57
363	0·07800	0·56
587	0·07284	0·50
1411	0·05900	0·52
2945	0·04400	0·56
4345	0·03640	0·54
7186	0·02720	0·61

Als Mittel aus beiden Versuchen folgt $0 \cdot 55 \times 10^{-3}$ für die Konstante der Verseifung des Bernsteinsäuremethylesters nach der zweiten Stufe.

12. Versuch.

Bernsteinsäuremethylester in Wasser.



t	$b-u$	$10^3 k_{ac}$	$10^3 k_m$
0	0·0890	—	—
4	0·0832	1·3	2·7
10	0·0774	1·3	2·5
17	0·0722	1·4	3·3
27	0·0674	1·2	2·9
43	0·0620	1·1	2·9
63	0·0560	1·3	3·5
88	0·0506	1·2	3·6
123	0·0446	1·3	4·0

13. Versuch.

Bernsteinsäuremethylester in Wasser.



t	$b-u$	$10^3 k_{ac}$	$10^3 k_m$
0	0·0896	—	—
15	0·0736	1·3	3·0
40	0·0622	1·3	3·2
85	0·0500	1·4	3·8
145	0·0408	1·3	4·1
220	0·0334	1·2	4·6
320	0·0270	1·1	5·0
440	0·0218	1·1	5·6

14. Versuch.

Bernsteinsäuremethylester in Wasser.



t	$b-u$	$10^3 k_{ae}$	$10^3 k_m$	$\int_0^t \frac{b-u}{c+u} dt$	$(a-x)$ ber.	$(b-u)$ ber.
0	0·1816	—	—	—	0·0803	(0·1816)
18	0·1620	1·21	3·00	98·34	0·0622	0·1620
60	0·1404	1·20	3·81	220·6	0·0452	0·1420
227	0·1096	0·96	6·74	471·8	0·0236	0·1121
330	0·0998	0·87		651·0	0·0148	0·0968
456	0·0920	0·72		765·0	0·0110	0·0887
1383	0·0639	0·66		1332	0·00251	0·0609
1843	0·0572	0·57		1572	0·00152	0·0542
5713	0·0334	0·52		2674	0·000077	0·0284
7718	0·0276	0·55		3039	0·000030	0·0231

Was die Konstante der ersten Stufe anlangt, so ergeben die drei vorstehenden Versuche die Einschließungen

$$2 \cdot 7 \times 10^{-3} > k_1 \geq 2 \cdot 6 \times 10^{-3},$$

$$3 \cdot 0 \times 10^{-3} > k_1 \geq 2 \cdot 6 \times 10^{-3},$$

$$3 \cdot 0 \times 10^{-3} > k_1 \geq 2 \cdot 4 \times 10^{-3},$$

woraus auf $k_1 = 2 \cdot 6 \times 10^{-3}$ zu schließen ist. Für die Integration wurde $\alpha = 0 \cdot 55 : 2 \cdot 6 = 0 \cdot 2115$ benutzt.

Auf $[\text{OH}'] = 1$ bezogen, lauten die Konstanten der Bernsteinsäuremethylesterverseifung:

$$k_1 = 12 \cdot 7,$$

$$k_2 = 2 \cdot 7,$$

$$n = 4 \cdot 7.$$

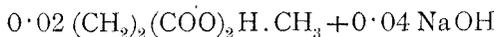
Die Verseifung des Bernsteinsäureäthylesters mit Soda ergab für die auf $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = [\text{NaHCO}_3] = 1$ bezogenen Konstanten $k_1 = 1 \cdot 3 \times 10^{-3}$ und $k_2 = 0 \cdot 25 \times 10^{-3}$. Der Äthylester verseift also etwas langsamer als der Methylester, das

Konstantenverhältnis ist aber dasselbe, nämlich rund $n = 5$. Wir verzichten auf die Wiedergabe der Messungen, die mit dem Neutral ester allein angestellt wurden und deren Ergebnis daher etwas weniger zuverlässig ist als das der Messungen am Methylester, die sich sowohl auf den Neutral ester als auf die Estersäure erstrecken.

Unser Konstantenverhältnis 5 ist wesentlich kleiner als $n = 10$, das von den anderen Autoren, die mit Lauge und im Zusammenhange damit mit verdünnteren Esterlösungen arbeiteten, aufgefunden wurde. Wir haben daher zur Kontrolle auch einige Verseifungen mit Natron durchgeführt, und zwar in der Weise, daß die Proben mit Salzsäure fixiert und hierauf mit Baryt und Phenolphthalein rücktitriert wurden.

15. Versuch.

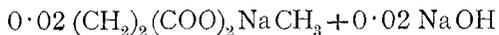
Bernsteinmethylestersäure in Wasser.



<i>t</i>	<i>b-u</i>	<i>k</i>
0	0·01442	—
2	0·01283	4·3
5	0·01118	3·8
9	0·00945	4·1
17	0·00736	3·7
30	0·00550	3·5
50	0·00391	3·7
84	0·00277	3·1

16. Versuch.

Bernsteinmethylestersäure in Wasser.



<i>t</i>	<i>b-u</i>	<i>k</i>
0	0·01509	—
1·5	0·01377	4·2
3	0·01274	3·9
5	0·01144	4·4
8	0·01009	3·9
17	0·00750	3·8
33	0·00505	4·0
60	0·00336	3·7

Als Mittel aus beiden Versuchen folgt für die Konstante der zweiten Stufe:

$$k_2 = 3.8,$$

ein Wert, der merklich größer ist als $k_2 = 2.7$ aus den Carbonatversuchen.

Während in den vorhergehenden Versuchen das verseifende Alkali gegen den Ester von vornherein entsprechend dosiert wurde, wurde im folgenden Versuch ein Überschuß an Natron genommen und letzterer aus dem Endtiter ermittelt.

17. Versuch.

Bernsteinmethylestersäure in Wasser.



<i>t</i>	<i>b-u</i>	<i>a-u</i>	<i>k</i>
0	0.01940	0.00776	—
3	0.01800	0.00636	3.5
7	0.01666	0.00502	2.9
17	0.01461	0.00297	3.4
31	0.01323	0.00159	3.2
51	0.01230	0.00066	3.5
∞	0.01164	0	—

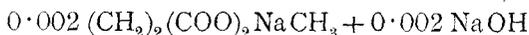
Im Mittel folgt für k_2 der etwas kleinere Wert:

$$k_2 = 3.3.$$

Noch verdünnter sind die Lösungen der beiden folgenden Versuche, die vor allem im Hinblick auf das Konstantenverhältnis gemacht worden sind.

18. Versuch.

Bernsteinmethylestersäure in Wasser.



<i>t</i>	<i>b-u</i>	<i>k</i>
0	0.001744	—
7.5	0.001679	3.0
22.5	0.001579	2.5
41.5	0.001436	3.3
67.5	0.001302	2.8
140.5	0.001042	2.6

Mittel... 2.8

19. Versuch.

Bernsteinsäuremethylester in Wasser.



t	$b-u$	k_{ac}	k_m
0	0·001500	—	—
5	0·001250	10·9	26·1
16	0·000910	9·4	27·1
55	0·000464	6·5	27·1

Aus der Einschließung $26\cdot1 > k_1 \geq 21\cdot8$ dieses Versuches und aus Versuch 18 folgt für die Konstanten der Bernsteinsäuremethylesterverseifung in verdünnter Lösung:

$$\begin{aligned} k_1 &= 26, \\ k_2 &= 2\cdot8, \\ n &= 9\cdot4. \end{aligned}$$

Somit scheint in der Tat das Konstantenverhältnis mit den Versuchsbedingungen nicht unwesentlich zu variieren, und zwar in der Weise, daß es mit fortschreitender Verdünnung größere Werte annimmt. Derselbe Zusammenhang ergab sich ja mit einiger Wahrscheinlichkeit auch beim Malonester.

O. Knoblauch¹ fand für den Bernsteinsäureäthylester und für 22·7° unter ähnlichen Konzentrationsverhältnissen, wie sie bei unseren Versuchen 18 und 19 vorliegen und nach der gleichen Analysenmethode das Konstantenverhältnis 9·43. Die Übereinstimmung mit unserem Ergebnis 9·4, das für den Methylester und für 25° gilt, ist eine vollkommene. Nach den bisherigen Erfahrungen übt ja das Alkyl auf das Konstantenverhältnis nur einen geringen Einfluß aus. Das gleiche ist für so geringe Temperaturunterschiede zu erwarten.

Die Arbeit von Knoblauch ist die erste, in welcher eine Folgereaktion zweiter Ordnung nicht nur gemessen, sondern auch in exakter Weise durchgerechnet wurde, so daß sie als eine klassische Untersuchung hinzustellen ist. Weil sich aber das Knoblauch'sche Verhältnis 9·43 nur auf einen einzigen Zeitversuch stützt, haben wir letzteren überdies auf die

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 26 (1898), 96.

Weise überprüft, daß wir, wie bei unseren Versuchen, die aufeinanderfolgenden Werte von k_{ac} und k_m nach der Schrittmformel berechneten. Das Ergebnis ist das folgende:

Versuch von Knoblauch.



l	0	8	10	12	14	16	18
$10^4 (b-u)$..	78·14	65·45	63·90	62·27	60·64	59·10	58·51
k_{ac}	—	5·57	3·65	4·07	4·38	4·53	(1·83)
k_m	—	13·9	12·4	15·7	20·1	25·8	(12·6)
l	20	29	31	39	47	64	98
$10^4 (b-u)$..	57·48	54·66	53·96	51·83	49·68	47·63	44·03
k_{ac}	3·36	3·07	2·77	2·34	2·77	1·46	1·61
k_m	27·3	—	—	—	—	—	—
l	100	122	150	186	336	375	417
$10^4 (b-u)$..	43·94	41·89	40·57	39·14	34·95	34·35	33·88
k_{ac}	(0·80)	1·90	1·24	1·17	2·19	1·46	1·24
l	486	535	∞				
$10^4 (b-u)$..	33·29	32·56	31·52				
k_{ac}	1·24	(3·19)	—				

Von einigen, sichtlich fehlerhaften, in der Übersicht eingeklammerten Werten abgesehen, zeigen k_{ac} und k_m im großen ganzen den von der Theorie für eine einfache Stufenfolge geforderten Gang. Nimmt man aus den ersten drei Werten von k_m das Mittel, so kann man aus $14\cdot0 > k_1 \geq 11\cdot14$ auf $k_1 = 13\cdot8$, aus den letzten sechs Werten von k_{ac} auf $k_2 = 1\cdot42$ und demgemäß auf $n = 9\cdot7$ schließen. Diese Werte stimmen hinreichend mit den von Knoblauch für die Integration benutzten ($k_1 = 13\cdot78$, $k_2 = 1\cdot462$, $n = 9\cdot43$) überein, welche Integration für den laufenden Titer ($b-u$) zu Zahlen führte, die mit den beobachteten genügend zusammenfielen.

Die Konstantenverhältnisse rund 5 für konzentrierte Esterlösungen ($a = 0\cdot1$) und rund 9 für verdünnte ($a = 0\cdot002$) sind also experimentell gut begründet.

Julius Meyer¹ fand für den Bernsteinsäureester, für 18° und 25° und für die Konzentration $a = 0.01$ ebenfalls in der Nähe von $n = 10$ gelegene Werte. Gegen die Zuverlässigkeit dieser Meßergebnisse erheben sich aber bei eingehenderer Prüfung Bedenken. Wie bereits R. Wegscheider² dargetan, gelten diese dem Gefälle von k_m in den Meyer'schen Versuchen. Meyer berechnet das k_m nach der Sprungformel, wodurch der Abfall der Konstanten wesentlich gemildert und ausgeglichen wird. Legt man an seine Meßergebnisse einen strengeren Maßstab, indem man die »Konstanten« k_m und k_{ac} , wie wir dies bei unseren Messungen und bei dem Knoblauch-schen Versuch getan haben, nach der Schrittformel berechnet, so tritt das Gefälle von k_m noch viel deutlicher in Erscheinung. In der folgenden Tabelle sind zwei Methylester-versuche (25°) von Julius Meyer neu berechnet. Die von Meyer berechneten k_m sind durch k_m (M.) gekennzeichnet.

Messungen von Julius Meyer.

48. Versuch.



t	$(b-u)$	k_{ac}	k_m	k_m (M.)
0	0.01000	—	—	—
2	0.00734	8.3	18.1	18.2
4	0.00678	2.3	5.6	11.9
6	0.00602	3.6	9.3	11.0
8	0.00594	0.4	1.1	8.5
10	0.00562	1.8	4.8	7.8
15	0.00482	2.0	5.9	7.1
90	0.00118	1.5	0.5	
100	0.00098	1.7	17.3	
110	0.00080	1.8	22.9	
120	0.00066	1.8	26.5	

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 67 (1909), 257.

² Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 494.

49. Versuch.



<i>t</i>	(<i>b</i> — <i>u</i>)	<i>k_{ae}</i>	<i>k_m</i>	<i>k_m</i> (M.)
0	0.02000	—	—	—
2	0.01614	6.0	13.7	13.7
4	0.01492	2.5	7.1	10.9
6	0.01390	2.5	8.1	9.6
8	0.01322	1.9	7.1	9.0
10	0.01280	1.2	5.4	8.3
15	0.01118	2.3	14.6	10.4
90	0.00368	2.4		
100	0.00344	1.9		
110	0.00320	2.2		
120	0.00294	2.8		

Neben den durch Versuchsfehler bedingten Schwankungen zeigen die Werte von k_m ein ausgesprochenes, und zwar sehr starkes Gefälle.¹ Daher ist es nicht mehr angängig, aus dem Anfangswert von k_m und k_{ae} auf k_1 zu schließen, denn dieser Schluß wird je nach dem Zeitpunkt der ersten Probeentnahme, also je nach der Gewandtheit des Experimentators wesentlich verschieden ausfallen. Es bleibt nur die Folgerung, »daß entweder die theoretischen Voraussetzungen nicht erfüllt sind, oder daß systematische Versuchsfehler vorliegen«. Systematische Versuchsfehler sind darum vorhanden, weil Meyer² mit Ammoniak und *p*-Nitrophenol titriert. Sie sind — weil schwächere Säuren (Bernsteinsäure nach beiden Stufen und Bernsteinestersäure) titriert werden — größer als bei den Malonesterversuchen von Goldschmidt und Scholz. Julius Meyer findet aber ein ebenso starkes Gefälle von k_m auch bei seinen Malonestermessungen, wo die systematischen Titrationsfehler, wie weiter oben gezeigt wurde, nur geringfügig sind. Man müßte daher annehmen, »daß die theoretischen Voraussetzungen nicht erfüllt sind«. Dagegen sprechen aber die Messungen von Knoblauch, Goldschmidt und

¹ Daß gegen Ende k_m wieder ansteigt, ist genügend dadurch erklärt, daß das zweite Alkyl mit endlicher Geschwindigkeit reagiert, denn sowie letzteres der Fall ist, muß k_m wenigstens gegen Ende mit Notwendigkeit ansteigen.

² L. c., p. 279 und 287.

Scholz und unsere Versuche. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß ebenso wie beim Malonester, auch beim Bernsteinester Abweichungen vom einfachen Stufenschema vorliegen, doch sind letztere sicher nicht in dem Ausmaß vorhanden, als man aus den Meyer'schen Versuchen schließen muß. Die Diskrepanz zwischen letzteren und den übrigen Messungen bleibt daher unaufgeklärt.

Alles in allem ist festzustellen, daß bezüglich der Konstantenverhältnisse die Ergebnisse von Julius Meyer weder für noch gegen die Ergebnisse anderer Messungen zu sprechen vermögen.

4. Glutarsäureester.

Von der Glutarsäure ab mußte als Lösungsmittel 50prozentiger Alkohol Verwendung finden.

20. Versuch.

Glutarsäuremethylester in Wasser-Methylalkohol.



<i>t</i>	<i>b—u</i>	<i>k_{ac}</i>
0	0·003516	—
7	0·002912	8·4
14	0·002508	7·9
25·5	0·002072	7·3
54·5	0·001510	6·2
86·5	0·001244	4·4
186·5	0·000896	3·12

21. Versuch.

Glutarsäuremethylester in Wasser-Methylalkohol.



<i>t</i>	<i>b—u</i>	<i>k_{ac}</i>
0	0·008126	—
5	0·006308	7·1
12	0·005032	5·7
22	0·004000	5·1
37	0·003128	4·6
60	0·002362	4·5
95	0·001744	4·3
158	0·001234	3·8
286	0·000830	3·16

22. Versuch.

Glutarsäuremethylester in Wasser-Methylalkohol.



t	$b-u$	k_{ac}	k_m	$\int_0^t (b-u) dl$	$(a-x)$ ber.	$(b-u)$ ber.
0	0·004800	—	—	—	0·002171	(0·004800)
2	0·004414	9·1	21·3	0·00977	0·001758	0·004362
5	0·003982	8·2	22·1	0·02206	0·001348	0·003914
19	0·002878	6·9	52·3	0·06794	0·000499	0·002831
41	0·002152	5·6		0·12240	0·000154	0·002164
76	0·001548	5·2		0·18650	0·000039	0·001694
148	0·001154	3·06		0·28050	0·000005	0·001240

Für die Integration wurden benutzt:

$$k_1 = 21\cdot6,$$

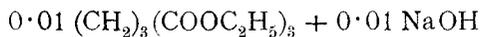
$$k_2 = 3\cdot16,$$

$$u = 6\cdot8,$$

beziehungsweise $\kappa = 0\cdot1462$. Der Wert von k_1 wurde aus Versuch 22 durch graphische Extrapolation und Ausgleichung gewonnen.

23. Versuch.

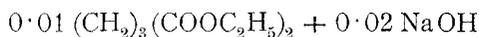
Glutarsäureäthylester in Wasser-Äthylalkohol.



t	$b-u$	k_{ac}	k_m
0	0·008444	—	—
1	0·007732	4·88	10·9
3	0·006692	4·22	10·1
8	0·004816	4·20	11·6
21	0·002592	3·51	13·7
37	0·001436	3·09	19·4
58	0·000808	2·47	25·8
131	0·000204	1·82	50·7

24. Versuch.

Glutarsäureäthylester in Wasser-Äthylalkohol.



t	$b-u$	k_{ae}	k_m
0	0·01819	—	—
3	0·01464	4·44	11·67
6	0·01251	3·88	15·29
11	0·01019	3·64	47·28
20	0·00794	3·10	
32	0·00641	2·50	
52	0·00496	2·28	
97	0·00348	1·90	
210	0·00212	1·63	

Aus den Werten von k_{ae} und k_m soll geschlossen werden auf:

$$\begin{aligned} k_1 &= 10\cdot0, \\ k_2 &= 1\cdot63, \\ n &= 6\cdot1. \end{aligned}$$

Der Äthylester verseift nach beiden Stufen langsamer als der Methylester. Beim Vergleich der beiden Konstantenverhältnisse ist zu berücksichtigen, daß die Esterkonzentration bei den Äthylesterversuchen etwas größer ist.

5. Suberinsäureester.

25. Versuch.

Suberinsäuremethylester in Wasser-Methylalkohol.



t	$b-u$	k_{ae}	k_m
0	0·03872	—	—
2	0·03658	0·75	1·75
6	0·03330	0·67	1·73
14	0·02846	0·64	2·12
27	0·02356	0·56	3·51
44	0·01923	0·56	
64	0·01581	0·56	
89	0·01319	0·50	
126	0·01062	0·49	

26. Versuch.

Suberinsäuremethylester in Wasser-Methylalkohol.



t	$b-u$	k_{ac}	k_m	$\int_0^t (b-u) dt$	$(a-x)$ ber.	$(b-u)$ ber.
0	0·05560	—	—	—	0·02315	(0·05560)
3	0·05016	0·65	1·74	0·1574	0·01820	0·04976
6	0·04594	0·61	1·96	0·3123	0·01435	0·04481
15	0·03696	0·59	3·27	0·6816	0·00817	0·03537
42	0·02394	0·54		1·4730	0·00243	0·02234
57	0·02014	0·52		1·7930	0·00149	0·01880
77	0·01679	0·49		2·1490	0·00087	0·01565
107	0·01345	0·49		2·5990	0·00043	0·01236

Die Konstanten für den Korksäuremethylester sind:

$$k_1 = 1\cdot53,$$

$$k_2 = 0\cdot49,$$

$$n = 3\cdot1.$$

6. Azelainsäureester.

27. Versuch.

Azelainsäuremethylester in Wasser-Methylalkohol.



t	$b-u$	k_{ac}	k_m	$\int_0^t (b-u) dt$	$(a-x)$ ber.	$(b-u)$ ber.
0	0·04522	—	—	—	0·01865	(0·04522)
1	0·04404	0·59	1·51	0·0603	0·01756	0·04396
4	0·04092	0·58	1·60	0·2221	0·01493	0·04081
11	0·03512	0·57	2·06	0·5475	0·01078	0·03528
26	0·02736	0·54	8·10	1·1140	0·00612	0·02775
46	0·02138	0·51		1·7030	0·00339	0·02195
81	0·01568	0·49		2·4800	0·00156	0·01636
133	0·01153	0·44		3·3780	0·00063	0·01180
280	0·00673	0·42		4·1220	0·00011	0·00664

Die Konstanten des Esters sind:

$$k_1 = 1 \cdot 24,$$

$$k_2 = 0 \cdot 42,$$

$$n = 2 \cdot 95.$$

Der Ester wurde auch in höherer Konzentration mit Soda verseift.

28. Versuch.

Azelainsäuremethylester in Wasser-Methylalkohol.



t	$b-u$	$10^4 k_{ac}$
0	0·2376	—
104	0·2112	2·1
284	0·1880	2·1
494	0·1724	2·0

Der Versuch konnte infolge Auskrystallisation von Salz nicht weiter fortgesetzt werden, die ungefähre Konstanz von k_{ac} spricht aber dafür, daß das Konstantenverhältnis n von 2 nicht mehr weit entfernt zu sein scheint.

7. Sebacinsäureester.

29. Versuch.

Sebacinsäuremethylester in Wasser-Methylalkohol.



t	$(b-u)$ gef.	k_{ac}	k_m	$\int_0^t (b-u) dt$	$(a-x)$ ber.	$(b-u)$ ber.
0	0·03600	—	—	—	0·01615	(0·03600)
8	0·03084	0·58	1·47	0·2739	0·01162	0·03080
20	0·02562	0·55	1·96	0·6166	0·00770	0·02555
35·5	0·02126	0·52	4·22	0·9861	0·00495	0·02109
56·5	0·01736	0·50		1·3963	0·00302	0·01718
87·5	0·01391	0·46		1·8748	0·00170	0·01365
217·5	0·00775	0·45		3·2198	0·00034	0·00739
373·5	0·00509	0·43		4·2020	0·00010	0·00479

30. Versuch.

Sebacinsäuremethylester in Wasser-Methylalkohol.



t	$(b-u)$ gef.	k_{ac}	k_m	$\int_0^t (b-u) dt$	$(a-x)$ ber.	$(b-u)$ ber.
0	0.06808	—	—	—	0.02873	(0.06808)
3	0.06154	0.52	1.37	0.1962	0.02270	0.06094
8	0.05310	0.52	1.75	0.4769	0.01621	0.05229
14	0.04574	0.51	2.82	0.7699	0.01140	0.04483
21	0.03908	0.53		1.0600	0.00805	0.03869
33	0.03158	0.51		1.4840	0.00484	0.03141
48	0.02576	0.47		1.9060	0.00292	0.02571
78	0.01882	0.47		2.5400	0.00136	0.01920
123	0.01378	0.43		3.2560	0.00058	0.01397

Bei beiden Integrationen wurden die Werte benützt:

$$k_1 = 1.2,$$

$$k_2 = 0.43,$$

$$n = 2.8.$$

In einem dritten Versuch wurde die Anfangskonzentration des Esters noch größer, nämlich $a = 0.1$, gewählt. Um diese Estermenge in Lösung zu bekommen, mußte an Stelle des 50prozentigen Alkohols 70volumprozentiger genommen werden. Im Hinblick auf die Verschiedenheit des Lösungsmittels sind die Konstanten dieses Versuches dem absoluten Werte nach nicht direkt vergleichbar mit den der vorhergehenden (siehe Versuch 31).

Vergleicht man den Gang von k_{ac} bei den drei Versuchen, so ergibt sich abermals, daß er mit zunehmender Esterkonzentration geringer wird, daß also das Konstantenverhältnis $n = k_1 : k_2$ sich immer mehr dem Werte 2 nähert, für welches Verhältnis k_{ac} konstant sein muß.

31. Versuch.

Sebacinsäuremethylester in Wasser-Methylalkohol.



<i>l</i>	<i>b—u</i>	<i>kac</i>	<i>k_m</i>
0	0·2000	—	—
2	0·1861	0·19	0·39
6	0·1641	0·18	0·42
8	0·1552	0·18	0·47
10	0·1462	0·20	0·59
13	0·1348	0·19	0·67
18	0·1213	0·17	0·77
30	0·0999	0·15	
50	0·0779	0·14	
75	0·0603	0·15	

B. Die Ester der alkylierten Malonsäuren.

Die benutzten Präparate waren ausschließlich Kahlbaumscher Provenienz. Vor ihrer Verwendung wurden sie gebrochen destilliert und allein diejenigen Fraktionen, deren Siedepunkte mit den Literaturangaben übereinstimmten, den Messungen zugeführt.

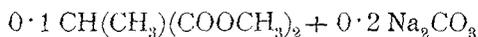
Bei diesen Estern ergaben sich sehr merkwürdige und überraschende Tatsachen, die aber augenscheinlich nicht vereinzelt sind, sondern wahrscheinlich im Zusammenhang stehen mit dem abnormen Reaktionsverlauf, wie er unter gewissen Verhältnissen auch bei den normalen Gliedern der homologen Reihe, und zwar dort nur andeutungsweise, festzustellen war. In der Diskussion aller Versuche (Abschnitt C) wird hierauf noch zurückgekommen.

1. Ester der Methylmalonsäure, Isobernsteinsäure oder Äthylidenbernsteinsäure.

Der Methylester wurde in wässriger Lösung sowohl mit Soda als auch mit Natron verseift.

32. Versuch.

Methylmalonsäuremethylester in Wasser.



t	$b-u$	$10^3 k_{ac}$	$10^3 k_m$
0	0.1752	—	—
20	0.1416	2.9	8.3
64	0.1208	1.9	8.5
104	0.1128	1.2	8.7
204	0.1040	0.69	10.0
377	0.0976	0.35	
624	0.0928	0.22	
1404	0.0854	0.14	
4314	0.0684	0.12	
7644	0.0602	0.08	

33. Versuch.

Methylmalonsäuremethylester in Wasser.



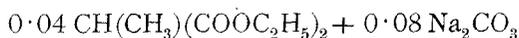
t	$b-u$	k_{ac}	k_m
0	0.007080	—	—
1	0.006236	19.0	78.7
3	0.005632	8.6	56.9
6	0.005308	3.6	43.9
14	0.005072	1.1	35.2
29	0.004796	0.75	
140	0.003560	0.60	
244	0.003116	0.42	
6144	0.001588	0.34	

In Versuch 32 zeigt das k_m wie bei den normalen Gliedern einen, obschon relativ geringen Anstieg, in Versuch 33, dessen Lösung in bezug auf den Ester sehr viel verdünnter ist, ein deutliches Gefälle.

Der Äthylester mußte in alkoholischer Lösung verseift werden. Bei der Verseifung mit Soda wurde 25 volumprozentiger Alkohol, bei der Verseifung mit Natron 50prozentiger Alkohol genommen.

34. Versuch.

Methylmalonsäureäthylester in Wasser-Äthylalkohol.



t	$b-u$	$10^3 k_{ac}$	$10^3 k_m$
0	0.07352	—	—
7	0.06666	2.0	4.7
23	0.06132	1.3	3.5
53	0.05600	1.1	3.5
208	0.04540	0.80	4.3
2830	0.03160	0.15	
9060	0.02440	0.08	
18860	0.01920	0.06	
33530	0.01570	0.05	

35. Versuch.

Methylmalonsäureäthylester in Wasser-Äthylalkohol.



t	$b-u$	k_{ac}	k_m
0	0.009296	—	—
1	0.008812	5.9	13.2
4	0.008088	3.8	9.4
10	0.007100	2.7	7.9
24	0.006372	1.15	4.5
49	0.005632	0.82	5.2
169	0.004804	0.26	
1595	0.003206	0.07	

36. Versuch.

Methylmalonsäureäthylester in Wasser-Äthylalkohol.



t	$b-u$	k_{ac}	k_m
0	0.004836	—	—
1.5	0.004408	6.3	13.3
5	0.003780	4.8	10.8
18	0.002696	3.2	8.2
40	0.002020	1.8	5.6
89	0.001428	1.0	4.2
377	0.000688	0.42	2.6
1467	0.000384	0.09	0.1

Auch beim Äthylester zeigen die Werte von k_m ein Gefälle, das mit abnehmender Esterkonzentration deutlicher in Erscheinung tritt.

2. Äthylmalonsäureester.

Es wurde der Methylester der Äthylmalonsäure in wässriger Lösung mit Soda verseift.

37. Versuch.

Äthylmalonsäuremethylester in Wasser.



t	$b-u$	$10^3 k_{ac}$	$10^3 k_m$
0	0·0760	—	—
4	0·0670	3·7	8·9
12	0·0608	3·1	8·3
75	0·0490	1·6	6·4
362	0·0390	0·66	
1922	0·0336	0·12	
9002	0·0259	0·063	
14592	0·0222	0·062	
28870	0·0171	0·057	

38. Versuch.

Äthylmalonsäuremethylester in Wasser.



t	$b-u$	$10^3 k_{ac}$	$10^3 k_m$
0	0·0331	—	—
5	0·0278	4·8	11·1
32	0·0194	3·6	9·7
74	0·0150	2·4	8·3
136	0·0118	1·9	7·8
360	0·0071	1·4	7·7

Abermals das Fallen von k_m . Der Vergleich von 37 mit 34 lehrt, daß die Koeffizienten beim Äthylmalonester stärker fallen als beim Methylmalonester.

3. Dimethylmalonsäureester.

Es wurde der Äthylester mit Natron in 50prozentigem Alkohol verseift.

39. Versuch.

Dimethylmalonsäureäthylester in Wasser-Äthylalkohol.



<i>t</i>	<i>b—u</i>	<i>k_{ae}</i>	<i>k_m</i>
0	0·09176	—	—
2	0·08608	0·36	0·82
4	0·08350	0·18	0·44
17	0·07630	0·087	0·23
31	0·07122	0·066	0·21
115	0·05330	0·056	0·37

40. Versuch.

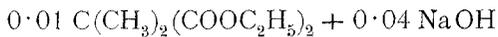
Dimethylmalonsäureäthylester in Wasser-Äthylalkohol.



<i>t</i>	<i>b—u</i>	<i>k_{ae}</i>	<i>k_m</i>
0	0·01970	—	—
1	0·01944	0·67	1·40
4·5	0·01860	0·66	1·40
15	0·01730	0·37	0·87
65	0·01560	0·12	0·30
440	0·01232	0·046	0·17
4275	0·00706	0·016	

41. Versuch.

Dimethylmalonsäureäthylester in Wasser-Äthylalkohol.



<i>t</i>	<i>b—u</i>	<i>k_{ae}</i>	<i>k_m</i>
0	0·03960	—	—
2	0·03884	0·50	1·05
5	0·03792	0·43	0·95
10	0·03712	0·25	0·57
21	0·03666	0·067	0·16
89	0·03432	0·063	0·18
250	0·03136	0·044	0·22
400	0·02992	0·030	
600	0·02900	0·016	
1660	0·02728	0·007	

Das Gefälle von k_m ist bei diesem dialkylierten Malonester am stärksten. Abermals ist es, auf gleichen Umsatz bezogen, um so ausgeprägter, je verdünnter die Esterlösung ist.

Sohin zeigen die alkylierten Malonester gegenüber den Estern der normalen Glieder der Oxalsäurereihe ein abweichendes, anormales Verhalten. Es ist nicht gut anzunehmen, daß diese Anomalie in systematischen Versuchsfehlern ihre Ursache habe. Titrationsfehler,¹ die ein derartiges Fallen der Koeffizienten, wie es beobachtet wurde, mit sich bringen würden, sind ausgeschlossen. Als eine möglichere Fehlerquelle kämen Verunreinigungen der Ester in Betracht. Es ist selbstverständlich, daß nicht oder mit anderer Geschwindigkeit verseifende Beimengungen ein Abfallen der Konstanten vortäuschen müßten. Nun ist es zwar bekannt, daß die alkylierten Malonester im allgemeinen nur schwer ganz rein zu gewinnen sind, aber einen derartigen Grad der Verunreinigung der verwendeten Materialien müssen wir ebenfalls als unwahrscheinlich hinstellen.

Dann bleibt noch übrig, anzunehmen, daß die theoretischen Voraussetzungen nicht erfüllt sind, daß also die alkalische Verseifung der alkylierten Malonester keine einfache Folgereaktion zweiter Ordnung ist. Dafür sprechen in der Tat nicht nur die Messungen, sondern auch eine Reihe von Zusammenhängen, bezüglich welcher auf den folgenden Abschnitt verwiesen sei.

Im Hinblick auf die aufgezeigte Anomalie, deren eingehende experimentelle Untersuchung und theoretische Deutung späteren Arbeiten vorbehalten bleiben muß, ist es vorläufig noch nicht möglich, die Geschwindigkeiten der Verseifung der Alkylmalonester ziffernmäßig anzugeben. Es entfällt daher auch die Möglichkeit exakter Vergleiche. Nur soviel kann gesagt werden, daß die Malonester rascher verseifen als die Monalkylmalonester und letztere wieder rascher als die

¹ Bei den Verseifungen mit Natron wurde — wie immer — mit Salzsäure fixiert und der Säureüberschuß mit Baryt und Phenolphthalein zurückgemessen.

Dialkylmalonester und daß in derselben Reihenfolge auch die Verseifungsgeschwindigkeit mit dem Reaktionsfortschritte abnimmt.

Besonders auffallend ist die Resistenz der dialkylierten Malonester gegen Alkali, eine Tatsache, die eben sowohl aus den älteren Messungen von E. Hjelt,¹ wie auch aus den mehr präparativen Befunden von A. Michael² hervorgeht.

Nach R. Wegscheider³ gehen Nichtesterifizierbarkeit der Carbonsäuren durch Chlorwasserstoff und Alkohol und schwere Verseifbarkeit der Carbonsäureester durch Alkalien Hand in Hand. Sonach wäre zu erwarten, daß die Dialkylmalonsäuren durch Alkohol und Salzsäure nicht oder nur schwierig zu verestern sind. In der Tat mußte vor kurzem E. Preiswerk⁴ zu seinem großen Erstaunen feststellen, daß Diäthylmalonsäure durch Säure und Alkohol nicht verestert werden kann. Seine an diese Beobachtung sich anschließenden interessanten Betrachtungen berühren oder decken sich in vieler Beziehung⁵ mit den Wegscheider'schen Darlegungen, welche ihm offenbar entgangen sind.

Was die Langsamkeit der Verseifung der Alkylmalonester anbelangt, bestehen also gesetzmäßige Zusammenhänge. Unaufgeklärt ist jedoch die Anomalie des Reaktionsverlaufes. Zunächst haben wir daran gedacht, daß die Ester vielleicht ganz oder zum Teil in Form von Isomeren oder Tautomeren (Enol-Keton-Tautomerie,⁶ normale Ester neben ψ -Ester⁷) vorliegen könnten. Natürlicher erscheint uns jedoch der viel allgemeinere Erklärungsversuch, der im folgenden Abschnitt C gemacht werden wird.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 29 (1896), 110 und 1864.

² Journ. f. prakt. Chemie [2], 72 (1905), 537.

³ Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 75, insbesondere 137 und 148. — Vgl. auch R. Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., 28 (1895), 1468.

⁴ Helv. Chimica Acta, 2 (1919), 647.

⁵ So z. B. hinsichtlich der Kritik der Viktor Meyer'schen Esterregel. Vgl. auch M. A. Rosanoff und W. L. Prager, Amer. Chem. Soc. Journ. 30 (1908), 1895 und W. L. Prager, ibid. pag. 1908.

⁶ Vgl. H. Goldschmidt und Mitarbeiter, Ber. der Deutschen chem. Ges., 32 (1899), 3390; 33 (1900), 1140; 40 (1907), 624.

⁷ Vgl. z. B. A. Kirpal, Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 677.

4. Die saure Verseifung der Alkylmalonsäureester.

Nachdem die Alkylmalonester bei der alkalischen Verseifung sich anormal erwiesen, war es von einigem Interesse, nachzusehen, wie sie sich bei der Verseifung durch Salzsäure verhalten. Die beiden folgenden Versuche sind als Stichproben aufzufassen. Eine genaue Untersuchung dieser Reaktion fällt nicht in den Rahmen vorliegender Arbeit und muß ebenso wie die der alkalischen Verseifung vertagt werden.

Die Messung der Reaktion erfolgte durch Bestimmung des laufenden Säuretitors mit Baryt und Phenolphthalein, also nach der üblichen Methode.

42. Versuch.

Methylmalonsäuremethylester in Wasser.



t	u	$10^5 k_{ac}$	$10^5 k_m$
0	0.00056	—	—
290	0.00304	4.4	8.7
1300	0.01224	4.7	9.8
4220	0.03504	4.4	10.6
7190	0.05228	3.7	10.3
10180	0.06818	3.8	13.5
18640	0.05136	2.4	15.4

43. Versuch.

Dimethylmalonsäureäthylester in Wasser-Äthylalkohol.



t	u	$10^5 k_{ac}$	$10^5 k_m$
0	0.00096	—	—
2850	0.00336	0.43	0.86
7200	0.00664	0.39	0.80

Der Methylmalonester zeigt bei der sauren Verseifung kein abnormales Verhalten.¹ Das k_m steigt regelmäßig an. Wenn das Gefälle von k_{ac} nicht auf die Gegenreaktion zurückzuführen ist, was — weil es frühzeitig einsetzt — nicht sehr

¹ Immerhin wäre es möglich, daß unter anderen Versuchsverhältnissen, z. B. in verdünnterer Lösung, Anomalie auftritt.

wahrscheinlich, so besagt es, daß das Konstantenverhältnis der Stufenfolge merklich größer als 2 ist. Für die normalen Glieder der homologen Reihe ist es — wie eingangs erwähnt — sehr genau gleich 2. Aus Versuch 43 ist mit Sicherheit nur herauszulesen, daß der Dimethylmalonester äußerst langsam sauer verseift, und zwar noch langsamer als der ebenfalls sehr träge verseifende Monomethylmalonester.

C. Diskussion der Messungen.

Wie vor einiger Zeit dargetan wurde,² bestehen zwischen dem Konstantenverhältnis $n = k_1 : k_2$ der stufenweisen alkalischen Verseifung und dem Verhältnis $\Delta = \delta_1 : \delta_2$ der Dissoziationskonstanten der freien Dicarbonsäure Beziehungen. Die Koeffizienten k_1 und k_2 wurden im Vorhergehenden mit Hilfe der aus den Äquivalenten, beziehungsweise Molen berechneten Koeffizienten k_{ac} , beziehungsweise k_m ermittelt. Vor Eingang in die Diskussion sei daher vornächst einiges über die Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieses Verfahrens gesagt. Zu diesem Zwecke sollen nach dem Vorgang von R. Wegscheidér³ und in Ergänzung einer von ihm gegebenen Tabelle der Gang von k_{ac} und k_m und die Beziehungen dieser Koeffizienten zu den Konstanten k_1 und k_2 für einige praktisch wichtige Werte von $n = 1/\alpha$ wiedergegeben werden (siehe nebenstehende Tabelle).

Es ist zu bemerken, daß die derart berechneten Koeffizientenverhältnisse k_{ac}/k_2 usw. den wahren Werten von k_{ac} beziehungsweise k_m entsprechen, die dem bestimmten n zugehören und sich demgemäß aus dem unendlichen kleinen »Schritt« du und dt ergeben würden. Im Experiment werden jedoch k_{ac} und k_m aus einem endlichen Schritt ermittelt. An dem allgemeinen Charakter des Ganges von k_{ac} und k_m wird dadurch nichts geändert, wenn die Intervalle $u_2 - u_1$, beziehungsweise $t_2 - t_1$ entsprechend klein sind, was in der

¹ Von A. Skrabal.

² Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 741.

³ Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 471, insbesondere 488 ff.

x/a	0.1	0.25	0.5	0.75	0.9	0.99	0.999	0.9999
$n = 10, z = 1.0$								
u/a	0.100	0.254	0.519	0.810	1.028	1.290	1.442	1.558
k_{ac}/k_2	4.789	4.436	3.701	2.681	1.823	1.113	1.014	1.002
$2 k_{ac}/k_1$	0.958	0.888	0.740	0.536	0.365	0.223	0.203	0.200
k_m/k_c	1.012	1.038	1.139	1.682	-6.238	-0.273	-0.128	-0.079
$n = 3, z = 1.3$								
u/a	0.102	0.262	0.559	0.930	1.254	1.672	1.850	1.930
k_{ac}/k_2	1.474	1.432	1.347	1.234	1.134	1.030	1.007	1.004
$2 k_{ac}/k_1$	0.983	0.955	0.898	0.822	0.756	0.687	0.670	0.669
k_m/k_1	1.039	1.124	1.467	6.286	-1.110	-0.168	-0.059	-0.025
$n = 2.5, z = 0.4$								
u/a	0.103	0.265	0.570	0.980	1.304	1.731	1.895	1.958
k_{ac}/k_2	1.237	1.216	1.175	1.120	1.072	1.019	1.005	1.004
$2 k_{ac}/k_1$	0.989	0.973	0.940	0.896	0.857	0.815	0.804	0.803
k_m/k_1	1.047	1.148	1.563	11.648	-0.981	-0.150	-0.047	-0.018

Praxis mit genügender Genauigkeit, insbesondere zu Anfang und gegen Ende der Reaktion — und auf diese Werte kommt es ja an — zutreffen wird.

Um die Gangweisen der Koeffizientenverhältnisse k_{ac}/k_2 , $2k_{ac}/k_1$, k_m/k_1 in ihrer Abhängigkeit von dem experimentell ermittelbaren »Gesamtumsatz« $u = x + y$ und den Konstantenverhältnissen n deutlich zum Ausdruck zu bringen, wird man vorstehende Tabelle zweckmäßig in ein Koordinatensystem einzeichnen, in dem man den Umsatz u/a als Abszisse (Länge 0 bis 2) und als Ordinaten die Brüche k_{ac}/k_2 usw. einträgt. Aus dem Schaubild läßt sich dann bezüglich der Genauigkeit und Zuverlässigkeit, mit welcher k_1 und k_2 aus k_{ac} und k_m ermittelt werden können, folgendes herauslesen:

1. Das k_1 ist aus dem Anfang der Neutralesterverseifung und der Einschließung $k_m > k_1 \geq 2k_{ac}$ mit hinreichender Genauigkeit und großer Sicherheit zu ermitteln. Bei großem n wird man k_1 in der Nähe von k_m , bei kleinem n in der Nähe von $2k_{ac}$ zu wählen haben. Die geeignete Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist $b = a$.¹

2. Etwas ungünstiger liegen die Dinge, wenn k_2 aus der Neutralesterverseifung ermittelt werden soll. Die Kurven u/a -Abszisse, k_{ac}/k_2 -Ordinate überschneiden sich nämlich für aufeinanderfolgende Werte von n derart, daß k_{ac}/k_2 bei einem großen n im allgemeinen von 1 entfernter liegt, mit fortschreitendem Umsatz dem Grenzwert 1 sich aber rascher nähert als bei einem kleineren n . So ist, wenn $u/a = 1$, k_{ac}/k_2 für $n = 10$ erst 1·9, für $n = 3$ aber schon 1·2, wenn $u/a = 1·5$, ist die Annäherung für $n = 10$ eine vollkommene ($k_{ac}/k_2 = 1$), für $n = 3$ aber immer noch 1·07. Man muß daher, namentlich bei einem kleinen n , die Neutralesterverseifung sehr weitgehend zu Ende führen, um eine genügende Annäherung von k_{ac} an k_2 zu erhalten und demgemäß $b \geq 2a$ wählen.²

¹ Vgl. A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363, insbesondere 372.

² Gegen diesen selbstverständlichen Grundsatz verstößt Jul. Meyer, indem er z. B. in seinen Bernsteinsäureversuchen, wo $n = 10$, $b = a$ wählt und aus den Endwerten von k_{ac} auf k_2 schließt. Der erreichbare Umsatz ist

Bei einem kleinen n muß die Reaktion der Neutralester-verseifung bis zu einem Umsatz $u/a = 1.8$; d. i. 90% des Reaktionsablaufes, verfolgt werden, wenn die Annäherung von k_{ac} an k_2 1% betragen soll. Bei diesem Umsatz — gewöhnlich bricht man in der Kinetik die Messungen schon früher ab — fallen aber die Fehler, die sich aus der Ungenauigkeit in der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ergeben, die »Dosierungsfehler«, sowie die Titrationsfehler, insbesondere die Kohlensäurefehler, auch bei aller Sorgfalt in der Ausführung der Messungen, schon sehr ins Gewicht. Auch die Überprüfung der Reaktion durch Integrierung ändert daran wenig, denn die Werte von k_1 und k_2 , die man bei der Integration benötigt, werden der k_{ac} -Reihe entnommen, und die Übereinstimmung zwischen $(b-u)$ gef. und $(b-u)$ ber. ist ungefähr die gleiche, ob nun der Gang von k_{ac} durch das Konstantenverhältnis n allein oder nebenher auch durch systematische Versuchsfehler bedingt wird. Hieraus folgt, daß k_2 aus der Neutralesterverseifung nur für ein großes n gut zu bestimmen ist. Für ein kleines n ist k_2 und damit auch n nur aus der Halbesterverseifung genau zu ermitteln.

Über diese Sachlage muß Klarheit bestehen, wenn auf den aufgefundenen Konstantenverhältnissen weitergebaut werden soll.

Die Konstantenverhältnisse.

Unsere Versuche in Gemeinschaft mit den älteren Messungen von Knoblauch und Goldschmidt haben ergeben, daß in der Reihe der normalen Homologen der Oxalsäure das Verhältnis $n = k_1 : k_2$ der alkalischen Stufenverseifung mit der Zahl der Glieder der zwischen den beiden Carboxylen sich einschiebenden Methylenkette anfangs rasch abnimmt, um sich dann allmählich dem Grenzwerte 2 zu nähern.

Im Mittel ist, wenn ν die Zahl der Methylengruppen bedeutet:

dann $u/a = 1$, wo k_{ac} bei weitem nicht konstant und überdies ein Vielfaches von k_2 beträgt. Wenn Meyer nichtsdestoweniger Konstanz von k_{ac} erzielt, so gehört diese ebenfalls zu den Unbegreiflichkeiten seiner Versuche.

Ester der Säure	ν	n
Oxalsäure	0	17000
Malonsäure	1	80
Bernsteinsäure	2	7
Glutarsäure	3	6
Adipinsäure	4	—
Pimelinsäure	5	—
Suberinsäure	6	3
Azelainsäure	7	2·9
Sebacinsäure	8	2·8

Aus Stetigkeitsgründen darf angenommen werden, daß die beiden nicht untersuchten Ester der Adipin- und Pimelinsäure in obige Reihe sich einordnen.

Die Methylester verseifen alle durchwegs rascher als die Äthylester. Das hat auch W. Neelmeier¹ gefunden, nur in äthylalkoholischer Lösung reagierten nach seinen Versuchen die Methyl- und Äthylester gleich rasch mit Natron. Man wird ihm recht geben können, wenn er diese Erscheinung auf Umesterung zurückführt (p. 53). Es ist wahrscheinlich, daß die Methylester in der äthylalkoholischen Lösung unter dem Einfluß des Alkalis im ersten, sehr raschen Akte der Reaktion Äthylester und Methylalkohol bilden, worauf dann im zweiten Akte der Äthylester mit meßbarer Geschwindigkeit verseift.

Das Konstantenverhältnis der Stufenfolge aber dürfte bei den Methyl- und Äthylestern dasselbe oder nahezu dasselbe sein. Bei den Estern mit hohem n (Oxalsäure, Malonsäure) scheint das n der Methylester etwas größer zu sein als das der Äthylester, doch sind die Unterschiede derart geringfügig, daß sie in die Versuchsfehler hineinfallen. Mit Sicherheit ist ein Unterschied nicht festzustellen.

Hingegen hat sich überraschenderweise ergeben, daß das Konstantenverhältnis bei ein und demselben Ester mit der Esterkonzentration merklich veränderlich ist, indem es mit der Verdünnung ansteigt, beziehungsweise mit wachsender Esterkonzentration fällt.

¹ W. Neelmeier, Über die Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren. Dissertation, Halle a. S. 1902.

Der Grenzwert, dem sich das Konstantenverhältnis mit zunehmender Konzentration zu nähern scheint, dürfte abermals 2 sein. Die Ester mit großem Konstantenverhältnis bleiben auch bei den höchsten realisierbaren Konzentrationen von diesem Grenzwert noch weit entfernt, die Ester mit kleinem n scheinen ihn aber zu erreichen. Wahrscheinlich dürfte der Grenzwert $n = 2$ im Falle der Azelain- und Sebacinsäureester mit der Konzentration $a = 0.1$ so gut wie erzielt sein. Denn die bei diesen Estern und Konzentrationen gefundenen merklich größeren Werte von n dürften wesentlich durch die weiter oben dargelegten Fehler vorgetäuscht sein. Der Wert $n = 2$ folgt mit Wahrscheinlichkeit aus der Konstanz von k_{ac} zu Anfang der Reaktion (vgl. Versuch 28, 30, 31), wo die Versuchsfehler nur wenig ins Gewicht fallen. Wo hingegen infolge der stärkeren Verdünnung das n von 2 noch merklich entfernt ist, zeigt auch das k_{ac} bereits zu Anfang ein merkliches Gefälle (vgl. den Sebacinesterversuch 29).

Die folgende Übersicht enthält das Beobachtungsmaterial. In der ersten Zeile finden sich die Esterkonzentrationen (0.1 bis 0.002) und unterhalb die bei diesen Konzentrationen und den einzelnen Dicarbonsäureestern ($\nu = 0$ bis 8) gefundenen Konstantenverhältnisse.

ν	0.1	0.04	0.03	0.02	0.01	0.005	0.002
0.....	17000						
1.....	70					90	
2.....	4.7						9.4
3.....					6.1		6.8
6.....			3.1				
7.....	(2)		2.9				
8.....	(2)	2.3		2.8			

Molekularkinetische Erklärungsversuche.

Das Konstantenverhältnis 2 der Stufenfolge ist nach molekularkinetischen Vorstellungen dann vorauszusehen, wenn 1. die beiden reagierenden Gruppen des Moleküls identisch sind, 2. voneinander unbeeinflusst reagieren.¹ Die erste

¹ R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 29 (1908), 83, insbesondere 91; 36 (1915), 471. Hier auch die übrige Literatur.

Bedingung ist mit der Symmetrie der Carbonsäure erfüllt. Die zweite Bedingung, die erfordert, daß die durch das Eintreten der Reaktion nach der ersten Stufe hervorgerufene Veränderung der Molekel die Reaktionsfähigkeit der zweiten Gruppe nicht verändert, ist nach unseren Versuchen und, wie vornherein zu erwarten war, um so besser erfüllt, je größer die räumliche Entfernung der reagierenden Gruppen in der Molekel, oder je länger die Methylenkette, die die beiden Carboxyle miteinander verknüpft. Dem überwiegenden Einfluß der α -Substitution gegenüber dem der β -Substitution entspricht es, daß das Konstantenverhältnis zu Anfang der homologen Reihe am raschesten abfällt.

Neben der innerhalb des Molekelverbandes wachsenden Beeinflussung der beiden reaktionsfähigen Gruppen besteht nach unseren Versuchen außerdem noch eine weitere, extramolekulare zu Recht. Letztere macht sich in entgegengesetztem Sinne geltend. Intramolekulare Entfernung und extramolekulare Annäherung der reaktionsfähigen Gruppen wirken in der nämlichen Richtung, und zwar verringern auf das Konstantenverhältnis.

Man kann sagen, daß das Konstantenverhältnis dem Grenzwert 2 um so näher liegt, je homogener das Reaktionsfeld ist. Denkt man sich die räumliche Entfernung der reagierenden Gruppen innerhalb des Molekülverbandes durch die Länge der Methylenkette fixiert, so wird das Reaktionsfeld um so gleichförmiger, jede Gruppe um so gleichberechtigter und gleichwertiger im Reaktionsverlaufe, je weiter sie im Molekülverbände auseinander und außerhalb desselben näher aneinanderrücken.

Man könnte sich verleiten lassen, aus der Annäherung von n an den Grenzwert, einerseits mit der Natur, andererseits mit der Konzentration des Esters, auf die räumliche Entfernung der reagierenden Gruppen im Molekül zu schließen. Ein solcher Schluß erscheint jedoch nicht gerechtfertigt. Denn die Selbständigkeit der Gruppen, die in dem Grade der Annäherung des Konstantenverhältnisses an den Grenzwert ihren ziffermäßigen Ausdruck findet, ist nicht allein von der Natur des Esters und seiner Konzentration, sondern auch von der

Art der Reaktion und damit auch von der Natur des etwaigen Reaktionspartners abhängig. Bezüglich der sauren Verseifung, für welche ja $n = 2$ gefunden wurde, sind die Gruppen unserer Ester gleichwertig, nicht aber bezüglich der alkalischen. Läßt man aber nur graduelle und keine prinzipiellen Unterschiede gelten, so wird man feststellen können, daß die Gleichwertigkeit der reagierenden Gruppen der Ester mit zunehmender Konzentration und Entfernung im Molekül im allgemeinen gewinnt, bei der sauren Verseifung aber sehr viel früher erreicht wird als bei der alkalischen.

Andere Grundlagen.

Etwas weiter und zu einem größeren Komplex zusammenhängender Erscheinungen gelangt man, wenn man noch andere Gesichtspunkte heranzieht, wie dies gelegentlich schon einmal versucht wurde.¹ Die dort entwickelten Gedankengänge mögen nunmehr weiter verfolgt werden. Vorausgesetzt werden wieder die dynamische Natur des Estergleichgewichtes und zwei Erfahrungssätze: die Parameterregel der Reaktionsgeschwindigkeit² und das Reguliergesetz.³ Erstere ist wahrscheinlich nur ein Ausfluß des letzteren Satzes. Beide Sätze sind das Ergebnis von Experimentaluntersuchungen, ihre strenge Formulierung, die letzten Endes eine mathematische sein wird, steht jedoch noch aus. Um so mehr erfordert ihre Anwendung Intuition und Takt. Aber die Schlüsse, die sich aus ihnen ergeben, lassen sich experimentell überprüfen und also als Arbeitshypothesen verwerten.

Die beiden Erfahrungssätze bedingen, daß die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen sich nach der Seite größerer Geschwindigkeitswerte begrenzen oder — in populärer Sprache — sie bewirken, daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen. Was die Anwendung der Sätze anbelangt, möge folgendes als Richtschnur dienen. Man gehe von einer Reaktion

¹ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 741.

² Ebenda, 37 (1916), 495.

³ Ebenda, 32 (1911), 894.

mit geringer Geschwindigkeit aus. Wenn nun durch Änderung der Parameter der Reaktionsgeschwindigkeit (Natur und Konzentration der Reaktanten, Medium, Natur und Konzentration der Katalysatoren, Temperatur, Belichtung) eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeigeführt wird, so machen sich Einflüsse geltend (Änderung der Konstanten oder der Form des Zeitgesetzes), die dieser Erhöhung entgegenwirken, so daß die tatsächlich zu beobachtende, regulierte Geschwindigkeit hinter derjenigen zurückbleibt, die ohne die Regulierung zu erwarten gewesen wäre. Liegen zwei vergleichbare Reaktionen vor, wie etwa die zweier identischer Gruppen, so wird durch die Regulierung die raschere Reaktion relativ mehr gebremst als die langsamere.

Die Veränderlichkeit der Konstantenverhältnisse.

Ist K die Konstante des Estersäuregleichgewichtes, δ_c die Dissoziationskonstante der Estersäure, δ_1 und δ_2 die der Carbonsäure nach den beiden Stufen, so folgt, wie früher gezeigt wurde,¹ für die Konstantenverhältnisse n und n' der alkalischen Verseifung und Veresterung²

$$nn' = \frac{\delta_c^2}{\delta_1 \delta_2} K. \quad (1)$$

Für die normalen Homologen ist $K = 4$ und mit hinreichender Annäherung $\delta_c = 0.5 \delta_1$, so daß (1) übergeht in

$$nn' = \frac{\delta_1}{\delta_2}$$

oder, wenn $\delta_1 : \delta_2 = \Delta$ gesetzt wird:

$$nn' = \Delta. \quad (2)$$

¹ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 741.

² In der zitierten Arbeit wurden die Konstantenverhältnisse der alkalischen Reaktion mit n_a und n'_a bezeichnet, zum Unterschied von den Konstantenverhältnissen der sauren Reaktion. Weil hier nur von der alkalischen Reaktion die Rede ist, ist der Index als überflüssig weggelassen.

Die Gleichung (2) besagt, daß zwischen den Konstantenverhältnissen der alkalischen Verseifung und Veresterung und dem Verhältnis der Konstanten der stufenweisen Ionisation der Dicarbonsäure ein Zusammenhang besteht. Dieser Zusammenhang besteht auch hinsichtlich der Grenzwerte von n , n' und Δ und hinsichtlich der Momente, welche zur Annäherung an die Grenzwerte führen.

Der Grenzwert von n und n' ist 2 und er erscheint, sowie die beiden reaktionsfähigen Gruppen voneinander unabhängig reagieren. Der Grenzwert von Δ ist 4 und er tritt auf, wenn die Wasserstoffatome der symmetrischen zweibasischen Säure voneinander unabhängig ionisieren.¹ Es ist also

$$\lim n = \lim n' = \lim \sqrt{\Delta} = 2. \quad (3)$$

Sowie n und n' den Grenzwert erreichen, muß nach Gleichung (2) auch $\Delta = 4$ sein.

Unsere Verseifungsversuche mit den Estern der normalen Homologen der Oxalsäure haben ergeben, daß sich das Konstantenverhältnis in der homologen Reihe in demselben Maße dem Grenzwerte 2 nähert, als sich das Δ der Dicarbonsäuren dem Grenzwerte 4 nähert. Die beiden Verhältniszahlen n und Δ sind deutlich symbar und einem starken Abfall von n entspricht immer auch ein starker Abfall von Δ .

Weiters und ganz unerwartet haben unsere Versuche gezeigt, daß das n des Esters auch ein und derselben Carbonsäure veränderlich ist, indem es mit wachsender Konzentration kleiner wird. Es ist deshalb bemerkenswert, daß nach den Messungen von E. E. Chandler² auch das Dissoziationskonstantenverhältnis Δ der Dicarbonsäuren mit der Verdünnung variiert, indem es bei ein und derselben Säure mit wachsender Konzentration abfällt. In neuerer Zeit haben W. Dieckmann und A. Hardt³ dasselbe gefunden.

Sonach scheinen n und Δ sowohl mit zunehmender Homologie als auch zunehmender Konzentration den Grenzwerten

¹ E. Q. Adams, Amer. Chem. Soc. Journ., 38 (1916), 1503.

² Amer. Chem. Soc. Journ., 30 (1908), 694. Vgl. auch Adams, l. c.

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 52 (1919), 1134. Vgl. auch J. Pinnow, *ibid.*, 52 (1919), 1662.

sich zu nähern und sie gleichzeitig zu erreichen. Während aber n und Δ bei den ersten Gliedern der homologen Reihe auch bei den größten realisierbaren Konzentrationen von ihren Grenzwerten noch weit entfernt bleiben, werden diese Grenzwerte bei der Sebacinsäure und der Konzentration 0·1 so gut wie erreicht.

Die folgende Übersicht enthält die für die drei Konzentrationen 0·1, 0·01 und 0·001 geltenden Werte von n , n' und Δ (Chandler). Die Werte von n für die angeführten Konzentrationen wurden aus den beobachteten durch graphische Interpolation gewonnen. Die geschätzten Werte sind eingeklammert. Die Werte n' des Verhältnisses der unmeßbaren alkalischen Stufenveresterung wurden aus n und Δ nach (2) berechnet.

ν	0·1			0·01			0·001		
	n	n'	Δ	n	n'	Δ	n	n'	Δ
0	17000	0·05	930						
1	70	6·6	460	86	7·1	610			780
2	4·7	3·5	16·5	7·5	3·1	23·5	10·2	3·0	30·5
3			7·0	6·1	1·6	9·8	7·1	2·0	14·0
5			4·4			5·9			7·4
6			4·6	(3·8)	(1·7)	6·4			8·1
7	(2)	(2·3)	4·6	3·7	1·7	6·1			7·6
8	(2)	(2·0)	4·1	3·2	2·0	6·5			9·2

Das Verhältnis n' der Veresterung liegt dem Grenzwerte im allgemeinen und unter allen Bedingungen näher als das der Verseifung. Ob n' den Grenzwert zuweilen überschreitet, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, denn die Werte $n' < 2$ unserer Tabelle können sehr wohl durch die Ungenauigkeit von n und Δ gefälscht sein. Bei der Oxalsäure treffen vielleicht auch außerdem die Grundvoraussetzungen $K = 4$ und $\delta_c = 0·5\delta_1$ nur annähernd zu.

Immer ist jedoch bei großem Verhältnis der Verseifungskonstanten das n' klein gegenüber n . Alsdann läßt die Para-

meterregel bezüglich der Veränderlichkeit von n und Δ mit den Parametern in erster Annäherung die Beziehung

$$\frac{n_2}{n_1} \doteq \frac{\Delta_2}{\Delta_1} \quad (4)$$

voraussehen, worin die gleichen Parametern zugehörigen Werte von n und Δ durch den nämlichen Index gekennzeichnet sind.

Diese Beziehung wurde seinerzeit vornächst für den Parameter Temperatur vorausgesagt. Nachdem sich n und Δ nunmehr auch als veränderlich mit der Konzentration erwiesen haben, ist die Beziehung (4) auch hinsichtlich dieses Parameters zu überprüfen. In der Tat ist sie bei den Estern der Malonsäure und Bernsteinsäure gut erfüllt, indem für den Malonsäureester:

$$\frac{86}{70} \doteq \frac{610}{460} \quad \text{oder} \quad 1.2 \doteq 1.3$$

und für den Bernsteinsäureester:

$$\frac{7.5}{4.7} \doteq \frac{23.5}{16.5} \quad \text{oder} \quad 1.6 \doteq 1.4$$

$$\frac{10.2}{7.5} \doteq \frac{30.5}{23.5} \quad \text{oder} \quad 1.4 \doteq 1.3.$$

Dehnt man die Prüfung der Beziehung (4) auch auf die »chemische Natur der Reaktanten« als veränderlichen Parameter aus, so findet man zwar nicht mehr Gleichheit, wohl aber deutliche Symbasie der beiden Quotienten der Gleichung (4).

Vom Standpunkt des Reguliergesetzes ist über die Veränderlichkeit von n mit der Konzentration folgendes zu sagen. Das Verhältnis n ist der Quotient der Geschwindigkeiten zweier vergleichbarer Reaktionen, und zwar derselben Reaktion zweier identischer Gruppen desselben Moleküls. Mit wachsender Konzentration nehmen beide Geschwindigkeiten zu und wenn Regulierung stattfindet, so muß die raschere Reaktion, das ist die Verseifung nach der ersten Stufe, relativ stärker gebremst werden als die langsamere der Verseifung nach der zweiten Stufe. Es ist also zu erwarten, daß n , wenn es nicht konstant ist, mit zunehmender Konzentration kleiner wird. Das Experiment bestätigt dies.

Ist einmal $n = 2$ erreicht, so verseifen beide Gruppen gleich rasch und die Regulierung vermag bei weiterer Erhöhung der Geschwindigkeit beide Gruppengeschwindigkeiten nur mehr in demselben Maße zu bremsen, an dem Verhältnis $n = 2$ also nichts mehr zu ändern.

Ist das Konstantenverhältnis kleiner als 2, was für das n' der alkalischen Veresterung möglich, wenn auch vielleicht nicht sehr wahrscheinlich ist, so wird mit zunehmender Konzentration und wachsender Geschwindigkeit die Reaktion der zweiten Stufe als die raschere relativ mehr gebremst als die der ersten Stufe, das Konstantenverhältnis wird so lange größer, bis es wieder den Wert 2 erreicht hat, worauf es sich nicht mehr weiter zu verändern vermag.

Das Reguliergesetz läßt also 2 als den Grenzwert des Konstantenverhältnisses voraussehen, welchem sich die Stufenreaktion eines Stoffes mit zwei identischen Gruppen mit zunehmender Geschwindigkeit nähert, gleichgültig, ob die Geschwindigkeitserhöhung durch Änderung des einen oder anderen Parameters herbeigeführt wird.

Im Verein mit dem Reguliergesetz vermag die molekularkinetische Deutungsweise alle Erscheinungen zu erklären. Das Konstantenverhältnis 2 fließt aus der kinetischen Vorstellung der unabhängigen, unbeeinflussten Reaktion zweier identischer Gruppen. Diese Voraussetzung für das Eintreffen des einfachen Verhältnisses ist erfahrungsgemäß um so besser erfüllt, je weiter die beiden Gruppen im Verbands des Moleküls voneinander entfernt sind. Das Konstantenverhältnis ist entweder konstant oder veränderlich. Im letzteren Falle erfordert das Reguliergesetz, daß es sich mit zunehmender Geschwindigkeit dem Werte 2 als Grenzwert nähert.

Die Veränderlichkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten.

Das Verhältnis n ist der Quotient zweier Geschwindigkeitskonstanten. Da es sich als veränderlich erwies, so können auch die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung nicht konstant sein. Das Verhältnis Δ ist der Quotient zweier Gleichgewichtskonstanten. Da dieses Verhältnis nicht

konstant, sondern nach den Messungen sowie in Übereinstimmung mit dem Zusammenhang zwischen Δ und n mit der Konzentration variiert, so können auch die Gleichgewichtskonstanten der elektrolytischen Dissoziation nicht konstant sein.

Die Veränderlichkeit der Ionisationskonstanten mit der Konzentration des Elektrolyten geht aus vielen Untersuchungen hervor. Es sei hier u. a. auf die Arbeiten und zusammenfassenden Darstellungen von W. A. Smith,¹ W. D. Bancroft,² R. Wegscheider³ und J. Kendall⁴ verwiesen.

Im folgenden wird nur von der Veränderlichkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten der Verseifung die Rede sein und gezeigt werden, daß sie sich vom Standpunkt des Reguliergesetzes übersehen läßt. Ist aber das Ionisationsgleichgewicht ein dynamisches und die Ionisationskonstante der Quotient von Geschwindigkeitskonstanten, so ist es nicht ausgeschlossen, daß auch die »Anomalie der Elektrolyte« unter das Reguliergesetz fällt. Hinzu kommt, daß die Veresterung einer Säure und die Verseifung ihres Esters einerseits, die Ionisation oder Salzbildung der Säure andererseits nicht nur analoge, sondern in mehrfacher Hinsicht zusammenhängende Erscheinungen sind. Der wichtigste Unterschied ist darin gelegen, daß die Einstellung des Ionisationsgleichgewichtes so gut wie momentan erfolgt, die des Estergleichgewichtes aber Zeit erfordert. Für das Studium der abnormen Erscheinungen vom Standpunkt des Reguliergesetzes, das Zeitphänomene beherrscht, sind daher Verseifung und Veresterung allein geeignet, doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Klärung letzterer Vorgänge auch zur Klärung der Anomalie der Elektrolyte beiträgt.

Was die kinetischen Koeffizienten der alkalischen Esterverseifung im besonderen und im allgemeinen die der Reaktionen überhaupt anbelangt, so kann ihre Prüfung

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 25 (1898), 144 und 193.

² Ebenda, 31 (1899), 188.

³ Ebenda, 69 (1909), 603.

⁴ Journ. Chem. Soc. Lond., 101 (1912), 1275.

auf Konstanz vornehmlich nach zwei Methoden erfolgen: entweder, indem man in einem Versuch den Ablauf der Reaktion zu einem möglichst großen Bruchteil messend verfolgt, oder indem man mehrere Versuche mit stark variierenden Anfangskonzentrationen anstellt. Bei Durchsicht der einschlägigen Literatur ergibt sich, daß beide Methoden mit einiger Wahrscheinlichkeit für die Veränderlichkeit der Koeffizienten zu sprechen scheinen.

Wenn die nach der ersten Methode aufgefundenen Koeffizienten gute Konstanz ergaben, so ist dies sehr häufig und nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß die Reaktionen nur zu einem geringen Bruchteil, mitunter nur 50% und darunter, seltener zu 90% verfolgt, und daß überdies die Koeffizienten nach der etwaige Unregelmäßigkeiten und Gänge abschleifenden Sprungformel berechnet wurden. Es wäre zu wünschen, daß bei Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen auf weitgehenden Ablauf und auf Anwendung der Schrittformel gesehen würde.

Die von Goldschmidt und von uns am Malonsäureester (1. Stufe) vorgenommenen Verseifungen mit Natron haben ein deutliches Gefälle des Koeffizienten ergeben. Auch der nur schwache Anstieg von k_m des Bernsteinesterversuches 19, der wesentlich geringer ist als der, der sich aus dem Konstantenverhältnis und dem Umsatz u berechnet, kann, soweit er nicht auf Versuchsfehlern beruht, im Sinne eines Abfallens von k_1 gedeutet werden. Ebenso zeigen unsere Versuche mit dem Bernsteinsäurehalbester (Versuche 15 bis 18) und einige andere unserer Messungen, daß die Koeffizienten mit fortschreitender Reaktion den Hang zum Fallen haben.

Zur genaueren Überprüfung der Verhältnisse wäre es erforderlich, die Reaktionen zu einem großen Bruchteil des Ablaufes (z. B. 99·99%) zu verfolgen. Leider ist diesem Bestreben durch die geringe Leistungsfähigkeit der analytischen Meßmethoden sowie durch die weiter oben erwähnten Fehler (z. B. Dosierungsfehler), die bei so weitgehendem Ablauf gewaltig ins Gewicht fallen und den Wert solcher Messungen ganz illusorisch zu machen vermögen, ein sehr frühzeitiges Ende gesetzt.

Mehr Aussicht auf Erfolg hat die zweite Methode der Variation der Anfangskonzentrationen. Diesbezügliche Messungen haben wir mit dem Halbester der Bernsteinsäure mit folgendem Ergebnis gemacht:

Anfangskonzentration...	0·02	0·01	0·002
Konstante	3·8	3·3	2·8

Wenn auch dieses Resultat durch Versuchsfehler getrübt und nicht sehr sicher sein mag, so spricht es doch mit einiger Wahrscheinlichkeit ebenfalls dafür, daß die Konstante mit fortschreitender Verdünnung kleiner wird.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kam S. Bugarszky¹ bei seinen ausgedehnten Versuchen mit Methylacetat. Er fand die Zahlen:

Verdünnung in Litern...	20	40	80
Konstante.....	127·2	126·2	124·1

und äußert sich über sie folgendermaßen: »Wenn die Verdünnung im Verhältnis 1:4 variierte, so änderte sich die Affinitätskonstante kaum, indem sie um 2·5% kleiner wurde. Da ein so großer Versuchsfehler nicht ausgeschlossen ist, kann man das obige Gesetz (Unabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten von der Konzentration) als begründet betrachten; wenn wir aber die Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung berücksichtigen, so können wir sagen, daß der Koeffizient die Neigung zu haben scheint, mit größeren Verdünnungen etwas abzunehmen.«

Daß diese Neigung mit der Verdünnung wächst, zeigen sehr deutlich unsere Malonesterversuche, indem das k_m bei den Versuchen mit der Anfangskonzentration $a = 0·1$ konstant ist, beziehungsweise ansteigt, während es bei der 50mal kleineren Konzentration $a = 0·002$ von Anfang an fällt.

Auch dieser Methode sind bei Reaktionen höherer als erster Ordnung Grenzen gesetzt, die in dem zu raschen Verlauf in konzentrierter und in dem zu langsamen in verdünnter

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 8 (1891), 398

Lösung, also in dem Tempo der Reaktion und damit in der Meßbarkeit derselben gelegen sind. Wesentlich weiter nach der Seite konzentrierter Lösungen gelangt man, wenn man einen der Reaktanten in Form eines Puffers anwendet. Dann zeigt sich aber wieder etwas sehr merkwürdiges. Verseift man den Ester in konzentrierterer Lösung mit Soda und in verdünnterer mit Natron, und bezieht man die erhaltenen Konstanten alle auf $[OH'] = 1$, so ergibt sich aus den bisherigen Versuchen folgendes Bild:

Ester	Sodaverseifung	Natronverseifung
Essigsaures Methyl ¹	5·4	10·6
Essigsaures Äthyl ¹	2·7	6·3
Oxalsaures Methyl 2. Stufe....	88·	92·
Malonsaures Äthyl 1. Stufe....	59·	112·4
Malonsaures Äthyl 2. Stufe....	0·88	1·27
Bernsteinsaures Methyl 1. Stufe	12·7	26·
Bernsteinsaures Methyl 2. Stufe	2·7	2·8 bis 3·8
Azelainsaures Methyl 1. Stufe..	2·06	1·24

Der Größenordnung nach herrscht Übereinstimmung, doch sind die Konstanten der Natronverseifung im allgemeinen merklich größer, selten gleich oder kleiner als die der Sodaverseifung. In den letzteren stecken allerdings die Fehler der zur Umrechnung benutzten Hilfsgrößen. Auch das »Medium« und die »Elektrolytwirkung« sind in beiden Fällen verschieden. Doch dürften alle diese möglichen Fehler und Einflüsse nicht hinreichen, die Unterschiede zu erklären. Unter Berücksichtigung der Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird man auch hier sagen können, daß die aus Soda und konzentrierter Esterlösung erhaltenen Konstanten von den aus Natron und verdünnter Esterlösung erhaltenen in der Regel etwas abweichen.

Geht man von der alkalischen Esterverseifung zur sauren über, so ergibt sich auch hier, daß, namentlich bei den höheren Homologen, die Koeffizienten mit fortschreiten-

¹ Literatur bei A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

der Reaktion die Neigung zum Fallen zeigen. Als Beispiel sei ein Versuch von M. H. Palomaa¹ angeführt.

Versuch von M. H. Palomaa.

Saure Verseifung von isobuttersaurem Äthyl bei 25°.



<i>t</i>	(<i>a</i> — <i>x</i>)	10 ⁴ <i>k</i>	10 ⁴ <i>k</i>	10 ⁴ <i>k</i>
0	0·0478	—	—	—
120	0·0436	7·7	7·65	7·65
300	0·0376	8·0	8·22	—
360	0·0364	7·6	5·36	7·53
540	0·0324	7·2	6·46	6·46
1320	0·0192	6·9	6·69	—
1630	0·0162	6·6	5·68	6·42
1850	0·0140	6·6	6·35	6·35
2900	0·0076	6·3	5·80	5·80
3230	0·0064	6·2	5·20	—
4170	0·0038	6·1	5·54	5·45

Die erste Konstantenreihe wurde von Palomaa nach der Sprungformel berechnet, die beiden folgenden von mir nach der Schrittformel, wobei bei Berechnung der dritten Kolumne diejenigen Werte des laufenden Titors, die als sichtlich fehlerhaft aus der Reihe herausfallen, übersprungen wurden. Die Koeffizienten zeigen einen deutlichen und regelmäßigen Gang. Weil er gleich zu Anfang der Reaktion einsetzt, ist es nicht gut zugänglich, ihn etwa auf die Wirkung der Gegenreaktion zurückzuführen, um so weniger, als die Verseifung anderer Ester unter ähnlichen oder für die Gegenreaktion noch günstigeren Bedingungen gangfrei verläuft. Ein gleiches Gefälle wie der Isobuttersäureäthylester zeigt nach den Versuchen von Palomaa die saure Verseifung des *n*-Buttersäuremethylesters.

Ein der Esterverseifung nahe verwandter² Vorgang ist die Hydratisierung der Carbonsäureanhydride in verdünnter wässriger Lösung. Nach den eingehenden Unter-

¹ Annales Acad. Scient. Fennicae. Ser. A, Band 4 (1913), Nr. 2.

² Siehe P. E. Verkade, Chem. Weekblad, 11 (1914); 754, und 15 (1918), p. 203.

suchungen von P. E. Verkade¹ gehorchen die ersten Glieder der homologen Fettsäurereihe dem Gesetze erster Ordnung.² Bei den langsam reagierenden höheren Homologen (Isopropyl-essigsäure, Methyläthyl-essigsäure, Diäthyl-essigsäure) fällt jedoch der Koeffizient erster Ordnung sehr stark ab.

Den Esterverseifungen und Hydratisierungen der Carbonsäureanhydride schließt sich als dritte Klasse von Hydrolysen die der Äther an. Letztere ist bis auf die Zuckerinversion, die man hier einreihen kann, bisher kaum untersucht worden. Um so bemerkenswerter ist es, daß auch diese klassische Reaktion von dem einfachen Gesetze der chemischen Kinetik merkliche Abweichungen zeigt.³

Die hydrolytischen Reaktionen der drei Gruppen von Stoffen mit ätherartig gebundenem Sauerstoffatom zeigen demnach fallweise und mehr oder weniger ausgeprägt Abweichungen von den einfachen Zeitgesetzen.

Unter dem Gesichtswinkel dieser allgemeinen Erfahrung erscheint uns nunmehr das anormale Verhalten der alkylierten Malonester bei der Verseifung gar nicht mehr befremdend. Es findet darin seine zureichende Erklärung, daß die Konstanten k_1 und k_2 der Stufenverseifung nicht mehr konstant sind, sondern mit fortschreitender Reaktion fallen. In dieser Hinsicht verhalten sich aber die alkylierten Malonester grundsätzlich nicht anders wie die übrigen Ester. Der Unterschied ist nur ein gradueller und kein prinzipieller. Während das Gefälle der Konstanten bei der Mehrzahl der bisher untersuchten Ester nicht oder nur andeutungsweise vorhanden ist, tritt es eben bei den alkylierten Malonestern sehr stark in Erscheinung.

¹ Rec. trav. chim. des Pays-Bas, 35 (1915), 79, 299; 36 (1916), 194; 37 (1918), 315.

² Die Geschwindigkeitskonstante ist auch hier von der Anfangskonzentration nicht unabhängig. Vgl. K. J. P. Orton und M. Jones, Journ. Chem. Soc. Lond. 101 (1912), 1708.

³ Literatur bei Jul. Meyer, Zeitschr. für physik. Chemie, 62 (1908), 59, und M. A. Rosanoff und H. M. Potter, Journ. Amer. Chem. Soc., 35 (1913), p. 248.

Der Zusammenhang ist noch ein viel engerer. Nach den Untersuchungen von Palomaa einerseits, Verkade andererseits ist die Anomalie um so eher zu erwarten, je langsamer der betreffende Körper hydrolysiert und je höher er in der Reihe der Homologen gelegen ist. In letzterer Hinsicht ist sie außerdem von der Art der Bindung der reaktionsfähigen Gruppe abhängig. Die reaktionsfähige Gruppe — im Falle der Esterverseifung das Carboxyl — kann nämlich primär, d. h. an CH_2 , sekundär, an CH , oder tertiär, an C , gebunden sein und in derselben Reihenfolge steigt die Anomalie an. Auch unsere Versuche haben ergeben, daß die Anomalie von den Malonestern zu den Monalkylmalonestern, von da zu den Dialkylmalonestern zunimmt.

Letzten Endes scheint es immer die Geschwindigkeit zu sein, die für das Auftreten der Anomalie bestimmend ist. Je langsamer die Reaktion, um so eher ist Anomalie zu beobachten, gleichgültig ob die Langsamkeit durch die Verdünnung, also durch den Parameter »Konzentration«, oder durch die Art der Bindung der reaktionsfähigen Gruppe, also durch den Parameter »Chemische Natur des Reaktanten«¹, oder durch einen anderen Parameter, oder gleichzeitig durch zwei oder mehrere dieser Parameter bedingt ist. So zeigen die langsam verseifenden Dialkylmalonester schon bei den höchsten Konzentrationen Anomalie, die etwas rascher verseifenden Monalkylmalonester ebenfalls, doch weniger ausgeprägt, die am raschesten reagierenden Malonester jedoch erst bei sehr starker Verdünnung und auch da nur andeutungsweise.

Indem die Anomalie durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird, fällt auch sie unter das Reguliergesetz, was zum Schluß noch dargelegt werden soll.

Der Zeitgesetzwechsel.

Nach obigen Erfahrungen ist der Gültigkeitsbereich der einfachen Zeitgesetze, nach welchen die chemischen Reaktionen sehr häufig verlaufen, im allgemeinen ein be-

¹ Vor kurzem hat H. Goldschmidt, Zeitschr., f. physik. Chem. 94 (1920), 233, für die Veresterung gezeigt »daß je verzweigter die Kohlenstoffkette, umso kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit ist«.

grenzter. Es geht also nicht an, aus dem Verlauf einer Reaktion über eine Zehnerpotenz der variablen Konzentration auf ihren Verlauf in abseitsliegenden Konzentrationsgebieten zu schließen. Aus dem Befund, wonach die anfangs konstanten Koeffizienten früher oder später merklich abfallen, folgt, daß die Ordnung der Reaktion mit abnehmender Konzentration und Geschwindigkeit eine höhere wird, denn ein Fallen des Koeffizienten n -ter Ordnung bedeutet im allgemeinen, daß die Reaktion höherer als n -ter Ordnung ist. Die Koeffizienten $(n+1)$ -ter Ordnung werden zwar vornächst noch ansteigen, können jedoch im späteren Verlaufe konstant sein, um schließlich vielleicht abermals durch fallende Werte abgelöst zu werden. Wir beobachten das Phänomen des »Zeitgesetzwechsels«.

Ebensogut wie durch Konzentrationsänderung kann der Zeitgesetzwechsel auch durch die Variation eines anderen Parameters, z. B. des Parameters »Chemische Natur des Reaktanten«, oder durch gleichzeitige Änderung mehrerer Parameter herbeigeführt werden. So hydratisieren nach Verkade die Anhydride der Essigsäure, Propionsäure und der beiden Butter-säuren nach der ersten Ordnung, die langsamer reagierenden Anhydride der Isopropylelessigsäure und Methyläthylelessigsäure in etwas verdünnter Lösung nach der zweiten Ordnung, während das Diäthylelessigsäureanhydrid, das, entsprechend seiner geringen Löslichkeit, in ganz verdünnter Lösung angewandt werden mußte, selbst für die Koeffizienten zweiter Ordnung abfallende Werte ergab.

Sehr viel auffälliger als bei den eben angeführten Beispielen der einfachen Reaktionen der Hydrolyse tritt das Phänomen des Zeitgesetzwechsels bei den Reaktionen der Halogenbleichlaugen in Erscheinung.¹ Mit abnehmender Geschwindigkeit gelangt man hier zu äußerst langsamen Reaktionen von ganz außergewöhnlich hoher (z. B. 13-ter) Ordnung. Eine derart hohe Ordnung bedeutet, daß

¹ Vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911), 167, 185 und 815; 33 (1912), 99; 35 (1914), 697 und 1157; 36 (1915), 211 und 237; 37 (1916), 191 und 535.

die Reaktionsgeschwindigkeit mit den Parametern »Konzentration der Reaktanten« außerordentlich veränderlich ist. Aber auch in anderer Hinsicht zeigen diese Reaktionen gegenüber den gewöhnlichen Reaktionen niederer Ordnung bemerkenswerte Unterschiede. So ist z. B. die »Neutralsalzwirkung« (Elektrolytwirkung) eine abnorm kräftige und ebenso auch die »Temperaturabhängigkeit« eine abnorm starke (z. B. Q_{10} von der Größenordnung 100, gegenüber 2 bis 3 bei gewöhnlichen Reaktionen). Kurz und gut, diese langsamen Reaktionen sind durch eine außergewöhnliche »Parameterempfindlichkeit« charakterisiert.

Bei solchen parameterempfindlichen Reaktionen ist eine »Regulierung der Reaktionsgeschwindigkeit«, wenn eine solche überhaupt besteht, am notwendigsten und daher am ehesten zu gewärtigen. Mit Erhöhung der Konzentration der Reaktanten, der Verminderung der Elektrolytkonzentration und Erhöhung der Temperatur wäre hier ein ungeheures Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Dem wirkt nun in der Tat die Regulierung durch den »Zeitgesetzwechsel«¹ immer derart entgegen, daß die tatsächlich zu beobachtende Geschwindigkeit hinter derjenigen zurückbleibt, die sich nach dem für die langsame Reaktion gültigen Zeitgesetz berechnet.

Man könnte daran denken, den Zeitgesetzwechsel durch Nebenreaktionen verschiedener Ordnung zu erklären. Lägen einfache Nebenreaktionen vor, so müßten mit fortschreitender Verdünnung die Reaktionen niederer Ordnung die Oberhand gewinnen, denn jede Reaktion höherer Ordnung, sie mag noch so rasch verlaufen, muß mit abnehmender Konzentration der Reaktanten von der Nebenreaktion niederer Ordnung eingeholt werden. Der Umsatz würde dann zu Anfang vornehmlich durch die Reaktion höherer Ordnung und mit

¹ Damit ist gemeint, daß die Reaktion beginnt, einem neuen Zeitgesetz zu gehorchen, das von dem ursprünglichen verschieden ist. Die Verschiedenheit kann sich sowohl auf den Koeffizienten als auch — und das ist wohl die Regel — auf die ganze Form (Ordnung) erstrecken. Das neue Zeitgesetz hat seinen eigenen Temperaturquotienten usw. und entspricht einem neuen »Reaktionsmechanismus« oder Reaktionsweg.

abnehmender Konzentration vorwiegend durch die Reaktion niederer Ordnung bestimmt werden. Nach den bisherigen Erfahrungen ist aber gerade das Gegenteil zutreffend. Die Ordnung steigt mit der Verlangsamung der Reaktion und fortschreitendem Umsatz.

Aussichtsvoller ist die Zurückführung des ganzen Erscheinungskomplexes auf ein System von Folge-, Gegen- und Nebenwirkungen (sogenannte Gabelungen). Dieses System von simultanen Reaktionen wird so geartet sein müssen, daß es sich innerhalb eines begrenzten Konzentrationsbereiches (allgemein Parameterbereiches) annähernd wie eine einfache Reaktion verhält. Der Gültigkeitsbereich des einfachen Zeitgesetzes wird in vielen Fällen ein weiter, in einigen anderen Fällen ein sehr enger sein. Letzteres trifft insbesondere für die Reaktionen zu, die, wie die Halogenbleichlaugenreaktionen, gegenüber Parameterveränderungen von einer -- wie man wohl sagen kann -- mimosenhaften Empfindlichkeit sind. Bei diesen Reaktionen wäre es wohl kaum möglich gewesen, einfache Zeitgesetze mit nur einiger Sicherheit aufzuzeigen, wenn letztere nicht gleichzeitig so beschaffen gewesen wären, daß sich aus ihnen eine Anzahl von bekannten Gleichgewichten in Übereinstimmung berechnen ließ, wodurch die angenommenen einfachen Zeitgesetze an Wahrscheinlichkeit außerordentlich gewannen. Einen grundsätzlichen Unterschied zwischen den beiden Typen von Reaktionen wird man jedoch nicht gelten lassen können.¹

Die vorliegenden kinetischen Messungen zeigen, daß die nach den einfachen Zeitgesetzen berechneten »Konstanten«

¹ Als ich gelegentlich des Studiums der verwickelten Halogenbleichlaugenreaktionen den Zeitgesetzwechsel beobachtete, war ich von Anfang an überzeugt, derselben Erscheinung auch bei anderen Reaktionen begegnen zu können. Nichtsdestoweniger war ich nicht wenig überrascht, sie auf dem entlegenen Gebiete der einfachen hydrolytischen Spaltungen wiederzufinden. Es ist mir dabei ähnlich zumute gewesen, wie etwa demjenigen, der auf einer Reise ins ferne Ausland unerwartet einem Bekannten aus der Heimat begegnet und dessen Überraschung darum nicht viel geringer sein wird, weil er von dem Landsmanne weiß, daß dieser viel in der Welt herumkommt (A. S.).

mit fortschreitender Reaktion die Neigung zeigen, zu fallen. Zu Anfang der Reaktion, wo die Geschwindigkeit am größten, sind also auch die Konstanten am größten. Man könnte hierin einen Widerspruch mit dem Reguliergesetz sehen, das verlangt, daß die Reaktion bei größter Geschwindigkeit, also zu Anfang, am stärksten gebremst wird. Ein solcher Schluß wäre nicht gerechtfertigt. Die Koeffizienten sind nur insoweit ein Maß für die Geschwindigkeit, als sie konstant sind, und solange sie es sind, hat auch die Regulierung noch nicht eingesetzt. Hat sie aber eingesetzt, so sind die Koeffizienten nicht mehr konstant und dann auch kein Maß mehr für die Geschwindigkeit.

Mit einem untauglichen Maßstab kann man zwar keine richtigen Messungen machen, doch kann man mit seiner Hilfe immerhin Vergleiche anstellen, indem man ihn in gleicher Weise an die zu vergleichenden Größen anlegt. Solche vergleichbare Größen sind die Gruppengeschwindigkeiten des symmetrischen Diesters. Alsdann verlangt das Reguliergesetz, daß von den »Konstanten« der beiden Gruppenreaktionen die größere mit zunehmender Konzentration oder wachsender Geschwindigkeit langsamer ansteigt oder rascher abfällt als die kleinere. Ist $k_1 \geq 2k_2$, so muß damit $n = k_1:k_2$ mit ansteigender Konzentration kleiner werden oder gleich bleiben, darf aber nicht wachsen, was die Messungen bestätigen.

Ähnliche Überlegungen gelten, wenn nicht ein, sondern zwei oder mehrere Parameter verändert werden. Dies trifft zu bei der Verseifung der Ester einerseits in konzentrierter Lösung mit einem »langsamen Puffer«, andererseits in verdünnter Lösung mit einem »raschen Puffer« oder Natron. Gesetzt, es würde ein Monester, verdünnt mit Natron und konzentriert mit Soda, verseift werden. Im Hinblick auf die Esterkonzentration sollte die Bremsung in der Sodalösung, im Hinblick auf die Raschheit des Verseifungsmittels in der Natronlösung eine stärkere sein. Beide Einflüsse superponieren sich und es kann daher die »Sodakonstante« kleiner oder größer als die »Natronkonstante« gefunden werden. Nach den vorliegenden Messungen ist sie in der Regel kleiner,

woraus hervorgeht, daß der Einfluß der Konzentration meistens überwiegt. Für die Diester ist dann zu erwarten, daß die rasche Verseifung nach der ersten Stufe beim Übergang von der Natronverseifung zur Sodaverseifung stärker gebremst wird als die langsamere Verseifung nach der zweiten Stufe. Unsere weiter oben tabellarisch zusammengestellten Versuche mit den Estern der Malonsäure und Bernsteinsäure liefern den Beleg.

Bei der Mehrzahl der bisher untersuchten Reaktionen zeigte sich das Phänomen des Zeitgesetzwechsels entweder nicht oder nur andeutungsweise, und bis zur Klärung desselben mag vielleicht noch ein langer Weg sein. Am meisten versprechend erscheint mir noch die genaue Untersuchung einfacher Reaktionen, die keinem einfachen Zeitgesetz folgen, also scheinbar »ungeordnet« verlaufen. Solche Reaktionen sind die Verseifung der Ester der alkylierten Malonsäuren und — von den einbasischen — vielleicht die der Isobuttersäure und Trimethylelessigsäure. Ich möchte mir die eingehende Untersuchung dieser Reaktionen gerne vorbehalten.

D. Zusammenfassung.

Es wurden die Ester der symmetrischen Oxalsäurehomologen in wässriger und wässrig-alkoholischer Lösung mit Soda und mit Natron verseift und die Geschwindigkeiten der Stufenreaktionen gemessen.

Die Ester der normalen Säuren von der Oxalsäure bis zur Sebacinsäure zeigen in konzentrierter Lösung normales Verhalten: Die Reaktion ist eine einfache Stufenreaktion zweiter Ordnung. Das Konstantenverhältnis ist bei der Oxalsäure am größten, fällt dann rasch ab und nähert sich mit zunehmender Homologie langsam dem Grenzwerte 2.

Ferner hat sich ergeben, daß das Konstantenverhältnis von der Konzentration nicht unabhängig ist, indem es bei ein und derselben Dicarbonsäure mit wachsender Konzentration kleiner wird, um sich allem Anscheine nach wieder der 2 als Grenzwert zu nähern. Die ersten

Glieder der homologen Reihe bleiben auch bei den höchsten realisierbaren Konzentrationen von dem Grenzwerte weit entfernt, während ihn die höheren Homologen (Azelainsäureester und Sebacinsäureester) so gut wie erreichen.

Sonach verhalten sich die Konstantenverhältnisse der Stufenverseifung genau so wie die Konstantenverhältnisse der elektrolytischen Dissoziation der freien Dicarbonsäuren, welche letztere sich nach den Messungen von Chandler sowohl mit zunehmender Homologie als auch wachsender Konzentration dem Werte 4 als Grenze nähern. Beide Konstantenverhältnisse sind symbar und erreichen ihre Grenzwerte gleichzeitig.

Die beiden Grenzwerte entsprechen der Vorstellung von der unabhängigen, unbeeinflussten Reaktion der zwei reaktionsfähigen identischen Gruppen.

Die Verhältniszahl 2 als Grenze für die kinetischen Konstanten und die Annäherung an diese Grenzzahl mit zunehmender Konzentration und Geschwindigkeit ist vom Standpunkte des »Reguliergesetzes« leicht zu deuten. Das Konstantenverhältnis ist das Verhältnis zweier vergleichbarer Geschwindigkeiten. Wenn letztere der Regulierung unterliegen, so muß mit wachsender Geschwindigkeit die raschere Reaktion relativ mehr gebremst werden als die langsamere, somit das Konstantenverhältnis dem Werte 2 sich nähern. Ist dieser Grenzwert einmal erreicht, so reagieren die beiden Gruppen gleich rasch und die Regulierung vermag von da ab beide Gruppengeschwindigkeiten nur mehr in demselben Maße zu bremsen, an dem Konstantenverhältnis also nichts mehr zu ändern.

Aus der Veränderlichkeit des Konstantenverhältnisses ergibt sich mit Notwendigkeit auch die der Geschwindigkeitskoeffizienten. Tatsächlich zeigen die Verseifungen des Malonsäureesters und Bernsteinsäureesters in verdünnter Lösung ein Abfallen der Konstanten zweiter Ordnung.

Während ein Gang der Koeffizienten bei den normalen Gliedern nur in verdünnter Lösung und auch da nur andeutungsweise wahrzunehmen ist, ist das Gefälle der Koeffizienten bei den Estern der Alkylmalonsäuren derart erheblich, daß

sich die Reaktion nicht mehr als Folgereaktion zweiter Ordnung berechnen läßt. Das Gefälle ist in verdünnter Lösung stärker als in konzentrierter, bei den langsam verseifenden Dialkylmalonestern stärker als bei den etwas rascher verseifenden Monalkylmalonestern, bei letzteren wieder deutlicher als bei den sehr rasch verseifenden Malonestern.

Der Gültigkeitsbereich der einfachen Zeitgesetze ist im allgemeinen ein begrenzter. Die Reaktionen unterliegen einem »Zeitgesetzwechsel«. Das Phänomen des Zeitgesetzwechsels, das bei den verwickelten Reaktionen der Halogenbleichlaugen beobachtet werden konnte, ist auch bei den einfachen hydrolytischen Reaktionen der Stoffe mit einem Äthersauerstoffatom wiederzufinden, was an den eigenen Messungen und an der Hand von Literaturbeispielen dargetan wurde.
