

# Zur Hydratisierungsgeschwindigkeit des Essigsäureanhydrids

Von

Anton Skrabal

k. M. Akad.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1922)

Die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Säureanhydride<sup>1</sup> wurde bereits nach mannigfachen, teils chemischen, teils physikalischen Methoden gemessen.

In der Mehrzahl der Untersuchungen wurde der Reaktionsfortschritt aus der Zunahme der elektrolytischen Leitfähigkeit ermittelt. Als Erster hat dies G. L. Voerman getan. A. Benrath hat diese und andere Reaktionen an den Dichteänderungen gemessen.

A. und L. Lumière und H. Barbier bestimmten auf analytischem Wege das noch unveränderte Anhydrid durch Fällung mit Anilin als Acetanilid und im Filtrat die gebildete Essigsäure durch Titration. M. G. Edwards und K. J. P. Orton haben an Stelle des Anilins das 2, 4-Dichloranilin benutzt und das gebildete Anilid nach einem jodometrischen Verfahren bestimmt, worauf K. J. P. Orton

---

<sup>1</sup> Menschutkin und Wassiljew, Journ. russ. phys. chem. Ges. 21 (1889), 192. — A. und L. Lumière und H. Barbier, Bull. Soc. chim. [3] 33 (1905), 783, und [3], 35 (1906), 625. — E. van de Stadt, Zeitschr. physik. Chemie, 41 (1902), 353. — G. L. Voerman, Rec. trav. 23 (1904), 265. — J. Böeseken, A. Schweitzer und G. F. van der Want, Rec. trav. 31 (1912), 86. — P. E. Verkade, Rec. trav. 35 (1915), 79 und 299; 36 (1916), 194; 37 (1917), 315. — A. Benrath, Zeitschr. physik. Chemie, 67 (1909), 501. — A. C. D. Rivett und N. V. Sidgwick, Journ. Chem. Soc. Lond. 97 (1910), 732 und 1677. — S. Deakin und A. C. D. Rivett, Journ. Chem. Soc. Lond. 101 (1912), 127. — B. H. Wilsdon und N. V. Sidgwick, Journ. Chem. Soc. Lond. 103 (1913), 1959 und 107 (1915), 679. — M. G. Edwards und K. J. P. Orton, Journ. Chem. Soc. Lond. 99 (1911), 1181. — K. J. P. Orton und M. Jones, Journ. Chem. Soc. Lond. 101 (1912), 1181.

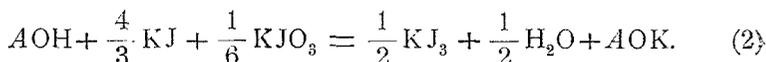
und M. Jones mit Hilfe dieser Analysenmethode die Hydrolyse des Acetanhydrids gemessen haben.

Im folgenden soll ein neues Verfahren beschrieben und geprüft werden, das man als ein kinetisches bezeichnen kann, weil die zu messende Reaktion unbekannter Geschwindigkeit mit einer zweiten Reaktion bekannter Geschwindigkeit gekoppelt wird, wobei die beiden Reaktionen zueinander im Verhältnis von Reaktion und Folgereaktion stehen.

Bringt man nämlich das Anhydrid in wässriger Lösung mit Kaliumjodid und Kaliumjodat zusammen, so verläuft



wo  $A$  ein Acyl, hier Acetyl, bedeutet, und als Folgereaktion



Die zweite Reaktion, die in der chemischen Statik und Dynamik einer so gut wie unbegrenzten Anwendbarkeit fähig ist, wurde von S. Dushman<sup>1</sup> zuerst kinetisch gemessen, ist also bekannter Geschwindigkeit und soll als Dushman'sche Reaktion bezeichnet werden.

Sie verläuft bei einigermaßen erheblichen Konzentrationen von Jodid und Jodat mit größter Geschwindigkeit und wird erst dann meßbar langsam, wenn die Konzentration des Wasserstoffions im Zuge der Reaktion auf eine Größenordnung gebracht worden ist, die nur wenig abseits von der »neutralen Reaktion« liegt. Die Wasserstoffionkonzentration ist alsdann verschwindend klein gegenüber den Konzentrationen der übrigen Reaktionspartner, sie kann durch letztere mit Hilfe von Geschwindigkeitskonstanten oder Gleichgewichtskonstanten definiert werden, und der Bruttovorgang oder die Bruttovorgänge können durch Reaktionsgleichungen stöchiometrisch beschrieben werden, die frei von Wasserstoffion sind.

In Anlehnung an eine schon früher einmal gebrauchte Bezeichnungsweise sollen die Wasserstoffionkonzentration mit  $z$ , die Geschwindigkeitskonstante und die Umsatzvariable der ersten Reaktion mit  $K$ , beziehungsweise  $y$ , die entsprechenden Größen der zweiten Reaktion mit  $k$ , beziehungsweise  $x$  bezeichnet werden. Zur Vereinfachung der Rechenarbeit sollen Jodid und Jodat in äquivalenten Mengen angenommen werden. Schließlich soll  $a$  die Anfangskonzentration des Anhydrids und  $b$  die des Jodids und Jodats sein.

<sup>1</sup> Journ. of phys. Chem. 8 (1904), 453. Vgl. hierzu auch die von mir ungefähr gleichzeitig in der Zeitschr. f. Elektrochemie erscheinende Arbeit über die Landolt'sche Reaktion.

Dann gelten die Differentialgleichungen:

$$\frac{dy}{dt} = K(a-y), \quad (3)$$

$$\frac{dx}{dt} = kz^2(b-x)^3, \quad (4)$$

wo  $z$  im allgemeinen eine Funktion ist, deren Wert aber, wenn die Reaktion einmal im Gange ist, nur wenig variiert und von Schritt zu Schritt als konstant angenommen werden kann.

Gleichung (3) enthält das bereits bekannte Meßergebnis, wonach die Hydratisierungsgeschwindigkeit in verdünnter wässriger Lösung der Anhydridkonzentration proportional ist.  $K$  kann entweder konstant oder eine Funktion von  $z$  sein, worüber das Experiment zu entscheiden haben wird.

Gleichung (4) ist das Zeitgesetz der Dushman'schen Reaktion. Durch Zusatz eines geeigneten Wasserstoffionpuffers kann man die Reaktion hemmen, das gebildete Jod  $x$  titrieren und aus  $t$ ,  $x$ ,  $b$  und dem bekannten Wert von  $k$  das  $z$  berechnen.

Gefragt ist nach dem  $K$ . Um dieses berechnen zu können, braucht man das  $y$ . Letzteres steht aber in einer einfachen Beziehung zu  $x$  und  $z$ , welche wir beide kennen.

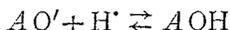
Das  $y$ , die gebildete Essigsäure, setzt sich nämlich zusammen aus dem gebildeten Acetation und der gebildeten undissoziierten Säure, also:

$$y = [AO'] + [AOH].$$

Aus der Kleinheit von  $z = [H^*]$  folgt nun, daß die Menge  $x$  des freien Jods gleich ist der Menge des Acetations. Setzen wir noch  $[AOH] = u$ , so ist

$$y = x + u.$$

Weil sich ferner erfahrungsgemäß das Gleichgewicht



mit überragender Geschwindigkeit einstellt, so muß gelten:

$$\frac{[H^*][AO']}{[AOH]} = \frac{zx}{u} = \delta,$$

wenn  $\delta$  die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist.

Setzen wir hieraus den Wert von  $u$  in  $y = x + u$  ein, so wird

$$y = \frac{\delta + z}{\delta} \cdot x. \quad (5)$$

Wir vermögen also aus dem Umsatz  $x$  der Reaktion (2) und dem  $z$  den Umsatz  $y$  der Reaktion (1) zu berechnen.

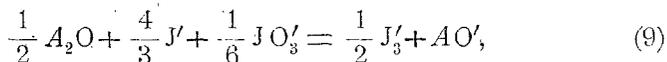
Der Gang der Ermittlung von  $K$  ist somit der folgende. Die Messung der Reaktion (2) liefert uns je eine Reihe zusammengehöriger Werte von  $t$  und  $x$ . Aus diesen berechnen wir das jeweilige  $z$  aus dem Integral der Gleichung (4):

$$kz^2 = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{(b - x_2)^2} - \frac{1}{(b - x_1)^2} \right\}, \quad (6)$$

aus dem  $z$  und dem  $x$  das  $y$  nach (5), und aus dem  $y$  und dem  $t$  das  $K$  nach der integrierten Gleichung (3):

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - y_1}{a - y_2}. \quad (7)$$

Die Stöchiometrie des Gesamtvorganges läßt sich durch folgende zwei Bruttogleichungen darstellen:



entsprechend dem Schema zweier Nebenwirkungen, deren Umsatzvariable  $u$  und  $x$  jedoch voneinander nicht unabhängig, sondern durch die Beziehung  $u\delta = zx$  verknüpft sind. Gemessen wird der Umsatz  $x$ , gefragt wird nach dem Gesamtumsatz  $y = u + x$ , der sich aus dem  $x$  nach (5) ergibt.

Hinsichtlich der größenordnungsmäßigen Beziehung zwischen dem Gesamtumsatz  $y$  und dem meßbaren Umsatz  $x$  sind drei Fälle ins Auge zu fassen:

1. Das  $u$  ist gegenüber  $x$  klein und kann vernachlässigt werden, womit  $y = x$  wird: Gleichung (9) allein genügt für die Darstellung der Stöchiometrie des Vorganges. Dies trifft zu, wenn die Dissoziationskonstante  $\delta$  der sich bildenden Säure genügend groß und ihre Bildungsgeschwindigkeit genügend klein ist.

Dieser Fall ist der günstigste für die Messung. Er ließ sich bereits wiederholt realisieren.<sup>1</sup>

2. Die simultanen Werte von  $u$  und  $x$  sind von gleicher Größenordnung. Dieser Fall, der bei der Hydratisierung des Essigsäureanhydrids verwirklicht ist, ist natürlich weniger günstig, weil die Hilfsgrößen  $\delta$  und  $z$  mit allen ihren Fehlern in die Berechnung von  $y$  nach (5) eingehen. Namentlich wird man berücksichtigen

<sup>1</sup> A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 159. — A. Skrabal und A. Sperk, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 191. — Ferner die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit von O. Ringer und A. Skrabal über die Hydrolyse des Lactids der Milchsäure.

müssen, daß sich das  $a-y$ , aus welchem man nach (7) die Geschwindigkeitskonstante  $K$  berechnet, gegen Ende der Reaktion als kleine Differenz, also ungenau, darstellt. Man wird daher häufig nur den Anfang der Reaktion benutzen können.

3. Das  $u$  ist groß gegenüber  $x$  und daher annähernd  $y = u$ . Die Hauptmenge des hydrolysierenden Stoffes reagiert nach (8). Dieser Fall, der um so eher verwirklicht sein wird, je schwächer die Säure ist und je rascher sie sich bildet, stellt die Grenze für die Anwendbarkeit der Methode dar.

Verwendet man zur Messung an Stelle des Reinanhydrids  $A_2O$  ein Mischanhydrid  $AOA'$  oder das innere Anhydrid einer zweibasischen Säure (Bernsteinsäure, Kampfersäure), so gelten ganz analoge Betrachtungen. Beispielsweise ist für eine zweibasische Säure für (5) zu setzen:

$$y = \frac{2\{z^2 + (z + \delta_2)\delta_1\}}{(z + 2\delta_2)\delta_1} x,$$

wo  $\delta_1$  und  $\delta_2$  die beiden Dissoziationskonstanten sind. Es kommen also in rechnerischer Hinsicht keine weiteren Schwierigkeiten mehr hinzu.

Hinsichtlich der experimentellen Durchführung der Messungen ist folgendes zu sagen.

Die meisten Anhydride lösen sich nur langsam in Wasser, während welcher Zeit ihre Hydratisierung vorwärts schreitet und alsbald ihr praktisches Ende erreicht. Es wurde daher das Anhydrid zunächst in etwas Aceton gelöst und die entsprechende Menge dieser acetonischen Lösung der im Thermostaten vorgewärmten (vorgekühlten) wässrigen Lösung des Jodid-Jodats zugesetzt, worauf dem Reaktionsgemisch sofort die erste Probe zur Analyse entnommen wurde. Die Mengen wurden derart bemessen, daß, wenn nicht anders angegeben, das Reaktionsgemisch 2·5 Volumprozent Aceton enthielt.

Bezüglich der Fixier- und Titriermethode sei auf eine frühere Arbeit<sup>1</sup> verwiesen. Die Zeit  $t$  ist in Minuten angegeben.

Schließlich ist noch einiges über die Festlegung der Anfangskonzentration (Mischzeitkonzentration)  $a$  des Anhydrids zu sagen. Ist das Anhydrid fest und nichtflüchtig, so ist es am nahelegendsten, es durch genaue Einwage zu dosieren. Bei Flüssigkeiten ist diese Arbeit etwas umständlich. Es wurde daher vorgezogen, den genauen Wert von  $a$  aus dem Jodtiter für die Zeit Unendlich, also aus dem Endtiter des Reaktionsgemisches festzulegen.

Die Erreichung dieses Endtiters erfordert Zeit, die aber im Hinblick auf die hohe Ordnung mit den Konzentrationen ganz

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 159.

ungeheuer stark variiert. Denken wir uns eine starke Säure mit der äquivalenten Menge Jodid-Jodat versetzt, so gilt

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^5,$$

wo  $k$  für die Minute, die Temperatur  $25^\circ$  und das jodometrische Äquivalent pro Liter als Konzentrationseinheit den Wert  $6 \times 10^{10}$  hat. Setzt man  $a-x = u$ , so ergibt die Integration unserer Gleichung

$$t = \frac{1}{4k} \left\{ \frac{1}{u^4} - \frac{1}{u_0^4} \right\},$$

wo  $u_0$  der Anfangswert der Säure und  $u$  der zur Zeit  $t$  ist. Sind  $u$  und  $u_0$  der Größenordnung nach verschieden, was bei genauen Analysen notwendig der Fall ist, so kann das zweite Glied ohne Fehler vernachlässigt werden, so daß wird:

$$t = \frac{1}{4ku^4}.$$

Das gibt für  $u = 10^{-4}$  eine Reaktionszeit von  $t = 4 \times 10^4$  Minuten, für  $u = 10^{-3}$  aber nur mehr 4 Minuten.

Verwendet man aber einen Überschuß an Jodid-Jodat, so ist auch für  $u = 10^{-4}$  die Reaktionszeit eine sehr kurze, wovon man sich durch Rechnung leicht überzeugen kann.

Viel langsamer geht natürlich die Reaktion mit schwachen Säuren. Beispielsweise ist für Essigsäure und äquivalente Mengen von Jodid-Jodat:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^5}{x^2},$$

wo  $k = 6 \times 10^{10} \times (1.8 \times 10^{-5})^2 = 20$ , oder, wenn  $a-x = u$  gesetzt und integriert wird:

$$kt = \frac{a^2}{4} \left( \frac{1}{u^4} - \frac{1}{u_0^4} \right) - \frac{2a}{3} \left( \frac{1}{u^3} - \frac{1}{u_0^3} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{u^2} - \frac{1}{u_0^2} \right).$$

Für kleine Werte von  $u$  kann wieder mit genügender Annäherung gesetzt werden:

$$t = \frac{a^2}{4ku^4}$$

Beispielsweise ist für  $a = 0.1$  und  $u = 10^{-1}$   $t = 10^{12}$  Minuten und für  $u = 10^{-3}$  immer noch  $t = 10^8$  Minuten oder 70.000 Tage, also eine Zeit, die nicht abgewartet werden kann.

Anders, wenn wir Jodid-Jodat im Überschuß nehmen. Wählen wir letzteren so groß, daß die Konzentration von Jodid und Jodat konstant gleich  $b$  gesetzt werden kann, so gilt:

$$\frac{dx}{dt} = kb^3 \frac{(a-x)^2}{x^2},$$

oder  $a-x = u$  gesetzt und integriert:

$$kb^3 t = a^2 \left( \frac{1}{u} - \frac{1}{u_0} \right) - 2a \ln \frac{u_0}{u} + (u_0 - u)$$

und in genügender Annäherung:

$$t = \frac{a^2}{kb^3 u}.$$

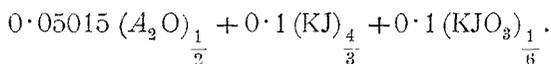
Dann ist für  $a = 0.1$ ,  $b = 1$  und  $u = 10^{-4}$  nur mehr  $t = 5$  Minuten. Bei gehörigem Jodid-Jodatüberschuß geht also die Reaktion auch mit schwachen Säuren alsbald zu Ende.

Es wurde daher die Anfangskonzentration so bestimmt, daß eine Probe des Reaktionsgemisches in einer Stöpselflasche mit einer reichlichen Menge Jodid-Jodat versetzt und nach 24 Stunden titriert wurde.

Die hier durchgeführten einfachen Berechnungen bestätigen die von den Analytikern gemachten empirischen Erfahrungen und die in den Lehrbüchern der Maßanalyse zu findenden Rezepte.

Ich lasse nunmehr die Messungen folgen. Die Versuche wurden bei  $25^\circ$  gemacht. Die Lösungen enthielten  $2.5\%$  (Volumprozent) Aceton. Für  $k$ , beziehungsweise  $\delta$  wurden die Werte benutzt  $k = 6 \times 10^{10}$  und  $\delta = 1.8 \times 10^{-5}$ .

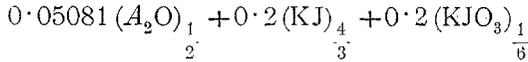
### 1. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b-x$	$10^6 z$	$y$	$a-y$	$K$
—	0.09336	—	0.01011	0.04004	—
1.5	0.08713	9.66	0.01959	0.03056	0.18
1	0.08367	9.66	0.02486	0.02529	0.19
2	0.07812	9.40	0.03300	0.01715	0.19
4	0.07058	8.76	(0.04335)		
7	0.06357	7.45	(0.05110)		
14	0.05781	5.55	(0.05484)		
$\infty$	0.04935				

Mittel . . . 0.19

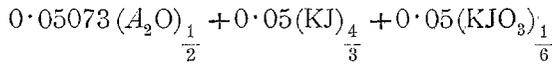
## 2. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b-x$	$10^6 z$	$y$	$a-y$	$K$
—	0·19076	—	0·01114	0·03967	—
1	0·18505	3·80	0·01802	0·03279	0·19
1	0·18024	3·63	0·02364	0·02717	0·19
1·5	0·17435	3·45	0·03043	0·02038	0·19
2	0·16850	3·10	0·03678	0·01403	0·19
2	0·16430	2·75	0·04101	0·00980	0·18
5	0·15802	2·23	0·04704	0·00377	0·19
∞	0·14919				

Mittel.... 0·19

## 3. Versuch.



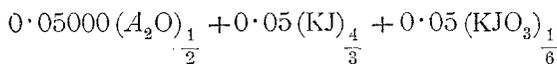
$t_2 - t_1$	$b-x$	$10^6 z$	$y$	$a-y$	$K$
—	0·04496	—	0·01158	0·03915	—
1	0·04220	23·6	0·01792	0·03281	0·18
1	0·03975	24·4	0·02355	0·02718	0·19
1	0·03791	22·9	0·02777	0·02296	0·17
2	0·03454	24·4	0·03551	0·01522	0·21
2	0·03199	24·1	(0·04137)		
6	0·02711	(23·1)	(0·05147)		

Mittel.... 24·0

Mittel.... 0·19

Die nächsten zwei Messungen wurden bei 15° angestellt. Bei Versuch 4 betrug der Acetongehalt wieder 2·5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, bei Versuch 5 aber 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

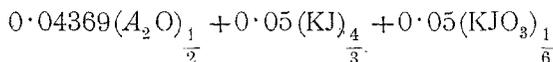
## 4. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b-x$	$10^6 z$	$y$	$a-y$	$K$
—	0·04566	—	0·00923	0·04077	—
1	0·04382	20·7	0·01314	0·03686	0·101
1·5	0·04146	20·6	0·01816	0·03184	0·098
1·5	0·03941	20·8	0·02252	0·02748	0·098

Mittel.... 0·10

## 5. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - x$	$10^6 z$	$y$	$a - y$	$K$
—	0·04940	—	0·00112	0·04257	—
1	0·04806	15·5	0·00360	0·04009	0·060
2	0·04555	15·9	0·00827	0·03542	0·062
2	0·04353	15·4	0·01203	0·03166	0·056
2	0·04153	16·5	0·01575	0·02794	0·062
2	0·03998	15·4	0·01864	0·02505	0·054
5	0·03650	16·1	0·02511	0·01858	0·060
	Mittel . . . .	15·8		Mittel . . . .	0·059

Für die Berechnung der Versuche bei 15° wurden benutzt  $k = 4\cdot8 \times 10^{10}$  und  $\delta = 1\cdot84 \times 10^{-5}$ .

Die Messungen bei 25° ergeben übereinstimmend  $K = 0\cdot19$ . Diese Konstante ist ein Aggregat der Form:

$$K = \frac{w}{z} k_a + z k_s + k_w,$$

wo  $w$  das Ionenprodukt des Wassers  $w = 10^{-14}$  und  $k_a$ ,  $k_s$ ,  $k_w$  die Konstanten der alkalischen, sauren und der Wasserverseifung sind.<sup>1</sup> Weil das  $K$  konstant ist, obwohl die Azidität in den drei Versuchen um eine ganze Zehnerpotenz variiert, geht hieraus hervor, daß in dem Ausdruck für  $K$  die ersten zwei Glieder gegenüber dem letzten klein sind. Die gemessene Konstante ist also die der Wasserverseifung:

$$\underline{k_w = 0\cdot19} \quad (25^\circ).$$

Die Kleinheit von  $z k_s$  gegenüber  $k_w$  war nach den bisherigen Meßergebnissen vorauszusehen. Nicht vorauszusehen war die des ersten Gliedes des Aggregates. Nehmen wir für  $K$  eine Genauigkeit von 10% an, also  $K = 0\cdot19 \pm 0\cdot02$ , so folgt als obere Grenze für  $k_a$ :

$$\frac{w}{z} k_a \leq 0\cdot02,$$

und wenn wir für  $z$  den kleinsten Wert unserer Versuche einsetzen ( $z = 2\cdot2 \times 10^{-6}$ ):

$$\underline{k_a \leq 4\cdot4 \times 10^6} \quad (25^\circ).$$

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 42 (1921), 26.

Die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung des Essigsäureanhydrids kann daher keine wesentlich größere sein als die der rasch alkalisch verseifenden Ester (Oxalsäureester und Lactid nach der ersten Stufe und Oxamidsäureester).

Die Schwierigkeiten, die die Messung der alkalischen Verseifung des Acetanhydrids bietet, sind also nicht in der Größe von  $k_a$ , sondern in der Größe von  $k_w$  gelegen. Es wäre ein leichtes, die Acidität durch Verringerung der Konzentration des Anhydrids und Erhöhung der des Jodid-Jodats so weit zu verringern, daß das erste Glied des Aggregats gegenüber  $k_w$  nicht mehr verschwindend ist. Weil aber die Halbwertszeit für die Wasserverseifung allein nur 3·6 Minuten beträgt, so würde man alsbald an die Grenze der Meßbarkeit gelangen.

Günstiger liegen die Aussichten bei Säureanhydriden mit langsamer Wasserverseifung. Ein solches Anhydrid ist das der Kampfersäure. Für letzteres fanden Wilsdon und Sidgwick, daß es bei 25° durch 0·005-norm. Alkali 10.000mal rascher hydrolysiert als durch Wasser allein. Hieraus und aus  $k_w = 0·0218$  folgt für  $k_a$  der Größenordnung nach  $k_a = 4 \times 10^4$ . Diese Geschwindigkeit ist etwa 40mal so groß als die der alkalischen Verseifung der Ameisensäureester, aber 100mal kleiner als die des Oxalsäureesters.

Der von mir ermittelte Wert  $k_w = 0·19$  ist in Übereinstimmung mit den bisher festgelegten Werten für das Essigsäureanhydrid. Da letztere in einem sehr wesentlich saurerem Medium gemessen wurden, folgt, daß über einen sehr weiten Bereich der Azidität  $zk_s$  und  $\frac{w}{z}k_a$  klein gegenüber  $k_w$  sind.

Bei Vergleichung der  $k_w$  verschiedener Autoren ist zu berücksichtigen, daß nach den Beobachtungen von Rivett und Sidgwick sowie von Orton und Jones das  $k_w$  mit der Anfangskonzentration des Anhydrids merklich variiert. Auch in dieser Hinsicht erinnert die Hydratisierung der Anhydride an die Verseifung der Ester.<sup>1</sup>

Aus dem  $k_w = 0·19$  für 25° und dem  $k_w = 0·10$  für 15° des Versuches 4 folgt für den Temperaturquotienten der Wasserverseifung

$$\underline{Q_{10} = 1·9,}$$

abermals in Übereinstimmung mit älteren Messungen.

Der Vergleich der Resultate der Versuche 4 und 5 lehrt, daß die Konstante der Wasserverseifung durch Aceton herabgedrückt wird. Würde die verzögernde Wirkung des Acetons lediglich auf die Verminderung der aktiven Masse des Wassers zurückzuführen sein, so müßte, weil nach den Messungen von

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 339.

Benrath und von Orton und Jones das Wasser nach der ersten Konzentrationspotenz die Hydrolysegeschwindigkeit beeinflusst, für die verzögernde Wirkung das Verhältnis  $975:900 = 1.08$  gefunden werden. Experimentell wurde  $0.10:0.059 = 1.7$  gefunden. Das Aceton zeigt also neben seiner Wirkung als Verdünnungsmittel auch Mediumwirkung, es ist gegenüber Wasser das »langsamere Medium«. Das nämliche hat sich bei der Wasserverseifung des Lactids gezeigt.<sup>1</sup>

Von den drei Konstanten  $k_a$ ,  $k_s$ ,  $k_w$  scheint vor allem die Konstante der Wasserverseifung durch Aceton verkleinert zu werden. Hinsichtlich der Relation  $k_s:k_w$  ergibt sich dies aus den Messungen von Orton und Jones, wonach Säuren sehr wirksame Katalysatoren in wasserarmen Medien, aber nur schwache Katalysatoren in Wasser sind. Sollte auch die Relation  $k_a:k_w$  durch Aceton zugunsten des  $k_a$  verschoben werden, so hätte man in der Anwendung stark acetonischer Lösungen ein Hilfsmittel, um eine meßbare alkalische Verseifung der Carbonsäureanhydride durchzuführen. Ich möchte hierauf noch einmal zurückkommen.

Vergleicht man die Hydrolyse der Säureanhydride mit der der ganz ähnlich konstituierten Ester und Äther — alle drei Stoffklassen weisen ja die Atomgruppierung C—O—C auf, welches Gerüst durch die Verseifung gesprengt wird —, so fällt vor allem die rasche Wasserverseifung bei den Anhydriden auf. Was die am besten untersuchte Stoffklasse der Ester anlangt, so zeigen nur die Lactide und  $\beta$ -Lactone im sehr merklichen Ausmaße das Phänomen der Wasserverseifung oder unkatalysierten Hydrolyse.

Es liegt der Gedanke nahe, die Geschwindigkeit der Wasserverseifung mit dem Grade der Reversibilität der Hydrolyse in Zusammenhang zu bringen: Die Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser allein ist um so größer, je irreversibler die Hydrolyse verläuft.

Bei den Säureanhydriden ist im wässrigen Medium nicht nur die Geschwindigkeit der Wasserverseifung eine sehr große, sondern auch der Ablauf der Reaktion ein sehr vollkommener. In nichtwässrigen Medien, wo die Geschwindigkeit der Wasserverseifung stark zurückgeht, dürften sich auch Anzeichen der Reversibilität der Hydrolyse geltend machen.

Bei den Alkylestern der Carbonsäuren ist eine merkliche Wasserverseifung in der Regel nicht festzustellen, der Vorgang der Hydrolyse auch in stark wässrigen Medien deutlich reversibel.

Am schönsten zeigt sich aber der Zusammenhang bei den zyklischen Estern, den Lactonen und Lactiden.

---

<sup>1</sup> Vgl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit von O. Ringer und A. Skrabal.

Bei den  $\gamma$ -Lactonen ist eine Wasserverseifung nicht feststellbar und die Hydrolyse eine sehr unvollkommene. Die Reaktion führt alsbald zum Stillstand, der einem Gleichgewicht entspricht, das auch von der Gegenseite erreicht zu werden vermag.<sup>1</sup>

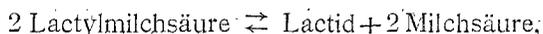
Die Hydrolyse der  $\beta$ -Lactone in sauren Lösungen ist hingegen eine reine Wasserverseifung, für die saure Verseifung liegen ebenso wie bei den Säureanhydriden nur Andeutungen vor. Im Zusammenhang damit verläuft die Hydrolyse sehr vollkommen, Anzeichen der Reversibilität sind nicht vorhanden.<sup>2</sup>

Was die Lactide anlangt, so ist zu berücksichtigen, daß ihre Hydrolyse eine Stufenreaktion ist. Beispielsweise gilt für das Lactid der Milchsäure das Stufenschema:



Die Reaktion der ersten Stufe ist durch eine merkliche Wasserverseifung gekennzeichnet, die der zweiten Stufe läßt ebenso wie die der gewöhnlichen Ester keine Wasserverseifung erkennen.<sup>3</sup> Daraus folgt, daß die erste Reaktion irreversibel, die zweite reversibel verläuft. Die Reversibilität der zweiten Reaktion ist einem jedem Analytiker geläufige Tatsache: Konzentriertere Lösungen von Milchsäure enthalten immer Lactylmilchsäure. Hingegen ist bei einigermaßen namhaften Wassermengen die erste Reaktion nicht umkehrbar. Ihre Reversibilität dürfte sich ebenso wie die der Hydrolyse der Säureanhydride erst in nichtwässrigen Medien und bei höheren Temperaturen geltend machen.

Hieraus folgt für das Estersäuregleichgewicht:<sup>4</sup>



daß es stark nach der Seite der Lactylmilchsäure gelegen sein muß.

Was schließlich die Hydrolyse der Äther betrifft, so ist vorauszuschicken, daß die einfachsten Vertreter dieser Stoffklasse bisher kaum untersucht worden sind. Genauer untersucht sind nur die Äther der Geminalalkohole oder Geminole.<sup>5</sup>

Als Reaktion eines Äthers eines mehrwertigen Alkohols verläuft die Hydrolyse der Geminoläther wieder stufenweise. Hinsichtlich der Geschwindigkeiten des Stufenschemas wurde die Hydrolyse der Acetale näher studiert.

<sup>1</sup> Vgl. P. Henry, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 10 (1899), 96. — H. Johansson und H. Sehefius, *Ber. chem. Ges.*, 51 (1918), 480. — A. Kailan, *Zeitschr. physik. Chemie*, 94 (1920), 111.

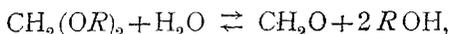
<sup>2</sup> H. Johansson und S. M. Hagman, *Ber. chem. Ges.* 55 (1922), 647.

<sup>3</sup> Vgl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit über die Lactidhydrolyse.

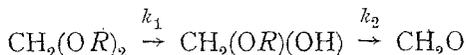
<sup>4</sup> Vgl. A. Skrabal, *Monatshefte für Chemie*, 39 (1918), 741.

<sup>5</sup> A. Skrabal und A. Schiffrer, *Zeitschr. physik. Chemie*, 99 (1921), 290.

Die Hydrolyse der Alkylacetale, beispielsweise die der Methylendialkyläther nach

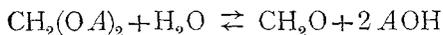


verläuft merklich reversibel.<sup>1</sup> Was das Stufenschema

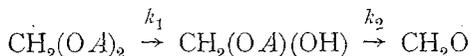


anlangt, so ist die Reaktion der ersten Stufe eine saure Verseifung ohne merkliche Wasserverseifung, die der zweiten Stufe eine rasche, durch  $\text{H}'$  und  $\text{OH}'$  unkatalysierte Reaktion. Demgemäß verläuft die erste Reaktion unvollkommen, die zweite sehr vollkommen. Im Hydrolysegleichgewicht können daher neben Vollacetal, Aldehyd und Alkohol nur geringe Mengen des Halbacetals vorhanden sein.

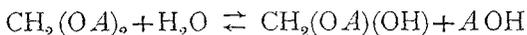
Die Hydrolyse der Acylacetale, die Esternatur aufweisen, verläuft auch in saurer Lösung nach



sehr vollkommen. Daher vermag man aus Aldehyden und Carbonsäuren keine Acylacetale darzustellen, man muß zu diesem Zwecke zu den Säureanhydriden seine Zuflucht nehmen. Hinsichtlich des Stufenschemas:



gilt, daß die erste Reaktion ein durch  $\text{H}'$  und  $\text{OH}'$  katalysierter Vorgang ohne merkliche Wasserverseifung, die zweite ein rascher, unkatalysierter Vorgang ist. Der letztere Vorgang verläuft hier derart vollkommen, daß das Halbacetal aus dem ersten Gleichgewicht



so gründlich herausgenommen wird, daß die Reaktion der Hydrolyse des Vollacetats zu Aldehyd und Carbonsäure so gut wie irreversibel verläuft.

Sowohl für die Alkylacetale wie für die Acylacetale muß das »Halbacetalgleichgewicht«



sehr weit im Sinne des Pfeiles  $\rightarrow$  gelegen sein. Im Einklang hiemit stehen die präparativen Erfahrungen.

<sup>1</sup> M. Delépine, Ann. de chim. et phys. [7], 23 (1901), 378 und 482.

Die Verhältnisse bei den Acetalen entsprechen einer Umkehrung der für die Lactide geltenden Verhältnisse. Aus der Größe und den Beziehungen der drei kinetischen Konstanten  $k_a$ ,  $k_s$ ,  $k_w$  zueinander vermag man auf Gleichgewichtslagen zu schließen und umgekehrt. Alkalische Verseifung wird man beobachten, wenn im Zuge der Hydrolyse Säuren entstehen, saure Verseifung, wenn sich Alkohole bilden. Weil aber die Alkohole schwache Säurenatur, die Carbonsäuren schwache Alkoholnatur besitzen, liegen die Dinge nicht grundsätzlich, sondern nur graduell verschieden. Wasserverseifung ist dann zu beobachten, wenn die Reaktion der Hydrolyse eine sehr vollkommene, mit starker Affinitätsäußerung verbundene ist.

### Zusammenfassung.

Es wurde die Hydratisierungsgeschwindigkeit des Essigsäureanhydrids nach einer neuen Methode gemessen, indem die Hydrolyse des Acetanhydrids mit der Reaktion der Jodbildung aus Jodid und Jodat gekoppelt wurde. Zwischen den Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen und der elektrolitischen Dissoziationskonstante der Essigsäure bestehen formelmäßige Beziehungen, so daß aus der Geschwindigkeit der Jodbildung die der Hydratisierung berechnet werden kann, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Jodid-Jodatreaktion und die Dissoziationskonstante der Essigsäure bekannt sind.

Auf diese Weise wurde in Übereinstimmung mit bisherigen Messungen für 25° und die Minute als Zeiteinheit gefunden:

$$k_w = 0.19.$$

Diese Konstante ist innerhalb einer ganzen Zehnerpotenz von  $[H^+]$  unabhängig, woraus sich ergibt, daß sie die Konstante der Wasserverseifung ist.

Für die Konstante der alkalischen Verseifung des Acetanhydrids wurde

$$k_a \leq 4.4 \times 10^6$$

als obere Grenze ermittelt.

Die Geschwindigkeit der Wasserverseifung wird durch Aceton verzögert. Die Wirkung des Acetons ist eine Mediumwirkung.

Es wurde an Beispielen der Hydrolyse von Stoffen mit ätherartig gebundenem Sauerstoff gezeigt, daß neben der durch Wasserstoffion oder Hydroxylion katalysierten Verseifung eine merkliche Verseifung durch Wasser allein (unkatalysierte Verseifung oder Wasserverseifung) immer dann vorzuliegen scheint, wenn der Vorgang der Hydrolyse sehr vollkommen, also nicht merklich reversibel abläuft.