

# Über die Hydrolyse des Lactids der Milchsäure

Von

Otto Ringer und k. M. Akad. Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1922)

Grundsätzlich geht die Verseifung eines Esters nach drei Nebenwirkungen vor sich, die wir kurz als alkalische Verseifung, saure Verseifung und Wasserverseifung bezeichnen können.<sup>1</sup>

Während nun bei Sulfonsäureestern und Mineralsäureestern Wasserverseifung gelegentlich nachgewiesen werden konnte,<sup>2</sup> liegt die Sache bei den Carbonsäureestern in der Regel so, daß der Zeitvorgang durch die saure und alkalische Verseifung allein dargestellt werden kann. Eine bemerkenswerte Abweichung von der Regel haben H. Johansson und H. Sebelius bei der Hydrolyse von  $\beta$ -Lactonen<sup>3</sup> und Lactiden<sup>4</sup> aufgezeigt.

Hinsichtlich der Lactide haben die genannten Forscher die saure Verseifung und Wasserverseifung messen und eine sehr rasche alkalische Verseifung feststellen können, welche letztere auch aus verschiedenen Angaben der älteren Literatur hervorgeht.<sup>5</sup> Gelänge es, diese rasche Reaktion zu messen, so wäre in der Verseifung der Lactide ein Fall vorgelegen, wo alle drei Geschwindigkeitskonstanten ziffermäßig angebar wären.

---

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und O. Ringer, Monatshefte für Chemie, *42* (1921), 9, insbesondere 26.

<sup>2</sup> Literatur bei R. Wegscheider, Ber. chem. Ges. *52* (1919), 235. Siehe ferner S. C. I. Olivier und G. Berger, Rec. trav. *41* (1922), 637.

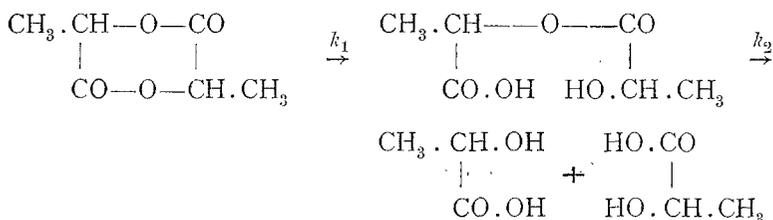
<sup>3</sup> Ber. chem. Ges. *51* (1918), 480. — Kunigl. Fysiografiska Sällsk. Handl. N. F. Bd. 27, nach Chem. Centralbl. 1916 II, 557. — H. Johansson und S. M. Hagman, Ber. chem. Ges. *55* (1922), 647.

<sup>4</sup> Ber. chem. Ges. *52* (1919), 745.

<sup>5</sup> Vgl. J. Wislicenus, Lieb. Ann. *167* (1873), 302.

Wir haben diese Messung vorgenommen und wollen über dieselbe sowie über die stufenweise Verseifung des leicht zugänglichen Lactids der Milchsäure überhaupt berichten.

Die Hydrolyse des Milchsäurelactids verläuft nach dem Schema



und führt nach der ersten Verseifungsstufe zu Lactylmilchsäure und nach der zweiten zu Milchsäure.

Die Reaktion der zweiten Stufe verläuft nach der gewöhnlichen Regel der Carbonsäureesterverseifung. Bezeichnet man durch die Indexe  $a$ ,  $s$ ,  $w$  den Typus der Verseifung, so handelt es sich um die Aufgabe, die Zahlenwerte von  $k_{1a}$ ,  $k_{1s}$ ,  $k_{1w}$ ,  $k_{2a}$ ,  $k_{2s}$  zu ermitteln, wo die mit  $a$  und  $s$  indizierten Konstanten die Werte von  $k$  für  $[\text{OH}'] = 1$ , beziehungsweise  $[\text{H}'] = 1$  bedeuten. Unsere Resultate gelten für  $25^\circ$ , bei welcher Temperatur wir die Hydrolyse gemessen haben.

### Die Präparate.

Das verwendete Lactid wurde nach J. Wislicenus<sup>1</sup> dargestellt, indem durch officinelle Milchsäure von der Dichte 1.21 längere Zeit bei  $150^\circ$  trockene Luft durchgeleitet und dann im Vakuum überdestilliert wurde. Das Destillat wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol und Waschen mit trockenem Äther gereinigt. Das Präparat zeigte bei der Aufnahme der Zeit-Abkühlungskurve den Haltepunkt bei  $121.8^\circ$ .

Zur Messung von  $k_{2a}$  wurde jenes Gemisch von Milchsäure und Lactylmilchsäure benützt, das in Form eines dicken, gelblichen Syrups entsteht, wenn man längere Zeit bei Wasserbadtemperatur trockene Luft durch Milchsäure leitet.<sup>2</sup>

Um den Gehalt dieses Syrups an beiden Säuren zu ermitteln, wurde eine gewogene Menge in Wasser gelöst und mit Baryt und Phenolphthalein titriert. Der Verbrauch entspricht der Summe beider Säuren. Hierauf wurde ein Überschuß an Baryt hinzugefügt und einige Zeit stehen gelassen, wobei die Lactylmilchsäure verseift, so daß nach dem hierauf erfolgten Zurücktitrieren mit Salzsäure der Mehrverbrauch an Lauge dem Gehalt an Lactylmilchsäure allein entsprach. Für ein Präparat wurden derart  $87.86\%$  Lactylmilchsäure und  $12.12\%$  Milchsäure gefunden. Ein anderes ergab  $73.65\%$  Lactylmilchsäure und  $25.65\%$  Milchsäure.

<sup>1</sup> L. c. Vgl. auch L. Vanino, Präparative Chemie, Bd. 2 (Stuttgart 1914), 163.

<sup>2</sup> E. Jungfleisch und M. Godchot, Compt. rend. 140 (1905), 502.

Der Analysenberechnung liegt die Annahme zugrunde, daß in dem Syrup nur jeng beiden Säuren zugegen sind. Es ist nun nach den ziemlich spärlich hierüber vorliegenden Angaben der präparativen Literatur nicht unwahrscheinlich, daß in diesen Syrupen auch etwas Lactid vorhanden ist. Da dieses sowie die Lactylmilchsäure zwei Äquivalente Lauge verbraucht, und zwar das erste — dank seiner überaus raschen alkalischen Verseifung — bei der ersten Titrierung, das zweite bei der Titrierung mit dem Laugenüberschuß, so müßte es in der für die Lactylmilchsäure gefundenen Zahl enthalten sein.

Die kinetischen Versuche in der von uns getroffenen Einrichtung bleiben von dieser Möglichkeit vollkommen unberührt, da etwa vorhandenes Lactid zu Beginn der Reaktion augenblicklich zu Lactylmilchsäure verseifen müßte, so daß immer nur die Verseifungsgeschwindigkeit  $k_{2a}$  der letzteren gemessen werden konnte.

### Die Stärke der Lactylmilchsäure.

Unsere Kenntnisse über die Lactylmilchsäure oder das gewöhnliche Milchsäureanhydrid ( $C_6H_{10}O_5 = 2 C_3H_6O_3 - H_2O$ ) sind äußerst spärlich, was in der Schwierigkeit der Reindarstellung dieses Stoffes seine Erklärung hat. Nach dem Ausfall unserer Messungen ist es aber ein leichtes, vom reinen Lactid ausgehend, eine reine Lösung der Lactylmilchsäure zu erzeugen und mit ihrer Hilfe die elektrolytische Dissoziation der Lactylmilchsäure zu messen. Weil die Kenntnis derselben für unsere Meßmethoden der Verseifungsgeschwindigkeit von Belang war, haben wir die Konstante der elektrolytischen Dissoziation auf kolorimetrischem Wege annähernd ermittelt.

Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene geringe Menge des Lactids in einigen Tropfen Aceton gelöst und die Lösung mit Phenolphthalein und 0·1 norm. Natron bis zur bleibenden Rötung titriert. Dank der raschen alkalischen Verseifung des Lactids zu Lactylmilchsäure läßt sich das Lactid ähnlich wie die Oxalsäureester wie eine freie einbasische Säure ziemlich genau titrieren. Zur ausgetitrierten Lösung wurde nun die gleiche Menge in wenig Aceton gelösten Lactides gegeben und das Ganze mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, worauf in 6  $cm^3$  die Azidität nach der vereinfachten Indikatorenmethode von L. Michaelis<sup>1</sup> gemessen wurde.

In der Lösung, die anfänglich lactylmilchsäures Natrium neben Lactid enthält, unterliegt das letztere der Wasserverseifung zu Lactylmilchsäure. An der zunehmenden Azidität ließ sich das Tempo der Hydrolyse verfolgen und Übereinstimmung mit der Berechnung aus unseren Zeitversuchen feststellen.

Nach rund 16 Stunden war die Reaktion so gut wie zu Ende und in der Lösung, die nunmehr je 0·01715 Mole Lactylmilchsäure

<sup>1</sup> Deutsche medicin. Wochenschrift, 1921, Nr. 17 und Nr. 24. Theorie der Methode siehe Biochem. Zeitschr. 109 (1920), 165, und 119 (1921), 307.

und Lactyllactat pro Liter gelöst enthielt, wurde  $-\log[H^+] = 3.05$  gefunden. Hieraus berechnet sich für die Dissoziationskonstante der Lactylmilchsäure:

$$\underline{9.9 \times 10^{-4}}$$

Die Lactylmilchsäure ist demgemäß siebenmal so stark als die Milchsäure. Ungefähr das gleiche Verhältnis fand B. Holmberg<sup>1</sup> für Acetylglykolsäure und Glykolsäure. Es ist bekannt, daß die im alkoholischen Hydroxyl veresterten (acylierten) Oxycarbonsäuren stärkere Säuren sind als die betreffenden Stammsäuren.

### Verseifung des Lactids durch Wasser allein.

Wie eingangs bemerkt, wurde diese Reaktion sowie die Verseifung bei Gegenwart von Salzsäure als Katalysator bereits von Johansson und Sebelius gemessen. In experimenteller Hinsicht war von diesen Forschern der Schwierigkeit zu begegnen, die darin liegt, daß der Reaktionsfortschritt wegen der raschen alkalischen Verseifung nicht durch Titration mit Alkali und Phenolphthalein gemessen werden kann. Sie haben nach einem Ausweg gesucht und ihn in der Anwendung der Mohr'schen Methode zur Bestimmung von Säuren durch Zusatz von Jodid+Jodat und Titration des gebildeten Jods mit Thiosulfat gefunden.

In Ausübung dieses Verfahrens muß an zwei verschiedenen gerichteten Fehlern vorbeigegangen und getrachtet werden, durch Kompensation beider Fehler ungefähr richtige Analysenergebnisse zu erhalten. Die Reaktion zwischen Säure und Jodid-Jodat verläuft nur bei starken Säuren momentan, bei schwächeren Säuren, wie der zu bestimmenden Lactylmilchsäure, braucht sie Zeit. Es sollte also mit der Titration des Jods zugewartet werden, um einen fehlerhaften Minderverbrauch zu vermeiden. Während des Zuwartens verläuft aber die Wasserverseifung, die nicht gebremst wird, weiter. Aber nicht nur die letztere, sondern auch die alkalische Verseifung geht, wie noch gezeigt werden wird, in der durch Jodid-Jodat basisfizierte Lösung meßbar vor sich. Beide Erscheinungen bedingen einen fehlerhaften Mehrverbrauch an Thiosulfat. Man muß also nach der Wartezeit suchen, bei welcher sich beide Fehler ungefähr kompensieren. Die genannten Forscher haben eine bestimmte Jodid-Jodatkonzentration, Wartezeit und Titrierzeit eingehalten.

Als weit exakter ist eine Methode hinzustellen, die die Schwierigkeit durch Anwendung einer schwachen Base zu Titration und eines entsprechenden, nach der sauren Seite gelegenen Titrirexponenten umgeht, wie sie u. a. von A. Kailan, M. H. Palomaa und wiederholt auch an unserem Institut geübt

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 84 (1913), 455.

wurde. Das Hindernis, das einst in der Titration schwacher Säuren mit schwachen Basen erblickt worden wäre, besteht nach der Ausbildung der Titriermethode durch N. Bjerrum nicht mehr, wenn man mit bestimmten, besten Titrierexponenten arbeitet. Im gegebenen Falle kommt aber noch in Betracht, daß auch die Endfärbung des sauren Titrierexponenten infolge der unaufhaltbaren Wasserverseifung und der auch bei diesem Titrierexponenten noch merklichen alkalischen Verseifung nur ganz kurze Zeit anhält. Wir mußten daher auf einen bestimmten Titrierexponenten verzichten und uns eines »Signalindikators«<sup>1</sup> bedienen und haben als solchen wieder Alizarin benützt. Ad hoc gemachte Versuche mit Vergleichslösungen ergaben für diesen Indikator und seine gewählte Konzentration ein Umschlagsintervall von  $p = 6$  bis  $p = 6.8$  ( $p = -\log [H']$ ) und sein in die Augen springender Umschlag von Blaußbräunlichgelb in Lila liegt somit — wie sich durch Rechnung oder graphische Darstellung leicht zeigen läßt — dem besten Titrierexponenten sehr nahe.

Schließlich haben wir noch in einem Punkte die Analysenmethode vervollkommt. Als bald wiederzugebende Messungen haben gezeigt, daß Aceton die Geschwindigkeit der Wasserverseifung erheblich hemmt. Wir haben daher vor Beginn der Titration zur Bremsung der Reaktion der zu titrierenden Lösung etwa ein Drittel ihres Volumens an Aceton zugesetzt.

Das Lactid ist in Wasser ziemlich schwer und sehr langsam löslich. Wir haben den Kunstgriff angewandt, den auch Johansson und Sebelius benutzten, um es in wässrige Lösung zu bringen. Die eingewogene Menge wurde zunächst in Aceton gelöst, was leicht und rasch geschieht, und dann erst wurde mit Wasser verdünnt. Es hat sich gezeigt, daß bei der angewandten Lactidkonzentration eben eine Acetonmenge zur Inlösunghaltung des Lactids genügt, welche nach der Verdünnung mit Wasser zu einer Lösung führt, die 2.5 Volumprozent Aceton enthält. Diese Konzentration wurde der Vergleichbarkeit hinsichtlich der Mediumwirkung bei allen Versuchen eingehalten. Wenn also bei den Lactidverseifungen von »wässriger Lösung« die Rede ist, so ist immer die wässrige Lösung mit 2.5 Volumprozent Aceton gemeint.

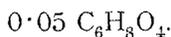
Die folgenden Versuche wurden mit einem Reaktionsvolumen von  $500 \text{ cm}^3$  ausgeführt. Zur Analyse wurden  $25 \text{ cm}^3$  mit  $0.1 \text{ n. NH}_3$  titriert, wobei bei den ersten Proben, welche nur wenig von der im Laufe der Reaktion sich bildenden Lactylmilchsäure enthielten, vor der Titration zur Verringerung der Alkalität im Titrationsendpunkte und an der Einflußstelle der Maßlösung etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugefügt wurde. Der Kopf der Versuche gibt wieder Grammformelgewichte pro Liter an. Die laufende Konzentration ( $a-x$ ) ist in Molen pro Liter, die Zeit  $t$  in Minuten angegeben. Integriert wurde wie immer

---

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und G. Muhry, Monatshefte für Chemie, 42 (1921), 49.

von Intervall zu Intervall (Schrittformel). Die berechnete Konstante  $k_1$  ist die der ersten Ordnung.

## 1. Versuch.



$t$	$a-x$	$k_1$
0	0.04629	—
23	0.04075	0.00553
52	0.03516	0.00509
130	0.02355	0.00514
185	0.01782	0.00507
276	0.01118	0.00513
370	0.00690	0.00513
496	0.00359	0.00519

Die Wiederholung des Versuches ergab das gleiche Bild des Konstantenganges. Der erste, beziehungsweise die ersten Werte der Konstanten sind wesentlich größer als die folgenden. Dasselbe zeigen die Messungen von Johansson und Sebelius. Sie haben die Vermutung ausgesprochen, daß zu Anfang der Reaktion die Verseifung zu einem merklichen Bruchteile noch eine alkalische ist. Der von uns im folgenden ermittelte Wert von  $k_{1a}$  liefert die ziffermäßige Bestätigung für diese Vermutung. Im späteren Verlaufe steigen die Konstanten ganz schwach an. Diese Erscheinung ist auf die neben der Wasserverseifung einherlaufende, durch die gebildete Lactylmilchsäure autokatalytisch beschleunigte saure Verseifung zurückzuführen. Für Lösungen mittelstarker Säuren gilt bekanntlich in Annäherung

$$[\text{H}^+] = \sqrt{kx},$$

wo hier  $k = 9.9 \times 10^{-4}$  die Dissoziationskonstante und  $x$  die Konzentration der im Zuge der Reaktion gebildeten Lactylmilchsäure ist.

Unser Ansatz

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

ist aber in erster Annäherung erfüllt. Der etwas genauere Ansatz würde zu lauten haben:

$$\frac{dx}{dt} = \left( k_{1w} + \frac{n}{\sqrt{kx}} k_{1a} + \sqrt{kx} k_{1s} \right) (a-x),$$

wo  $n = 10^{-14}$  das Ionenprodukt des Wassers bedeutet. Die Auswertung der drei Konstanten aus dieser Gleichung würde jedoch nur der Größenordnung nach stimmende Werte zu liefern vermögen.

Als ein Beitrag zur Mediumwirkung sei ein Versuch angeführt, der sich von dem vorhergehenden durch einen höheren Acetongehalt des Lösungsmittels unterscheidet.

## 2. Versuch.

0·1 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> in 30-volumprozentigem Aceton.

$t$	$a-x$	$k_1$
0	0·08984	—
21	0·08654	0·00178
72	0·07996	0·00155
160	0·06992	0·00152
232	0·06272	0·00151
359	0·05168	0·00152
513	0·03946	0·00175
643	0·03158	0·00171

Die »Wasserkonzentration« beträgt hier rund 0·7 von der des Versuches 1. Bezieht man auf gleiche Wasserkonzentration, so hat man den gefundenen Wert der Konstante durch 0·7 zu dividieren. Das gibt für die mittleren Werte der Konstanten 0·0022, während im 1. Versuch 0·0051 gefunden wurde. Der Aceton verringert demnach die Geschwindigkeit nicht nur durch Verringerung der aktiven Masse des die Hydrolyse bewirkenden Wassers, sondern es ist auch gegenüber dem Wasser ein »langsamerer Medium«. Hiervon wurde, wie schon bemerkt, bei der Analyse Gebrauch gemacht.

Nach einem ganz vorläufigen Versuch wurde gefunden, daß Alkohol vielleicht noch im stärkeren Maße als Aceton verzögert. Die Auffindung solcher langsamer Medien ist für das kinetische Studium der Wasserverseifung von ganz eminenter Bedeutung, weil sie die Analysierbarkeit ermöglicht. Sie ist aber auch dann sehr wertvoll, wenn neben einer sehr raschen Wasserverseifung das Bestehen einer sauren oder alkalischen Verseifung nachgewiesen werden soll.<sup>1</sup>

## Stufenweise Verseifung des Lactids durch Säuren.

Bei Gegenwart starker Säuren verläuft nicht nur die Verseifung des Lactids zu Lactylmilchsäure, sondern auch die der letzteren zu Milchsäure mit meßbarer Geschwindigkeit. Bezeichnet  $x$  die Umsatzvariable der ersten Reaktion,  $y$  die der zweiten, so ist  $u = x + y$  der durch Titration feststellbare Gesamtumsatz. Bezüglich der Berechnung der Stufenkonstanten  $k_1$  und  $k_2$  aus  $u$ , beziehungsweise den »Konstanten nach Äquivalenten«  $k_{ac}$  und den »Konstanten nach Molen«  $k_m$  sei auf die grundlegende Arbeit von R. Wegscheider<sup>2</sup> und die Arbeiten aus unserem Institut verwiesen.<sup>3</sup>

Im vorliegenden Falle sind die Stufenkonstanten Aggregate der Form:

$$k_1 = k_{1w} + [H^+]k_{1s},$$

$$k_2 = [H^+]k_{2s}.$$

<sup>1</sup> Vgl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit A. Skrabal's über die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 471.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 29; 50 (1919), 363; 41 (1920), 339.

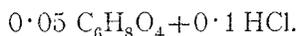
Wenn diese Aggregate konstant sein sollen, so muß  $[H^+]$  während des ganzen Reaktionsverlaufes konstant sein. Bei den von uns gewählten Konzentrationen 0·1 und 0·05 der Katalysatorsäure (Salzsäure) ist diese Bedingung genügend genau erfüllt, was aus den Dissoziationskonstanten der Lactylmilchsäure ( $9\cdot9 \times 10^{-4}$ ) und Milchsäure ( $1\cdot38 \times 10^{-4}$ ) hervorgeht. Es wird also der Verseifungsvorgang durch die entstehenden Säuren nicht merklich autokatalytisch beschleunigt.

Dann handelt es sich darum, die Werte von  $k_{1w}$  und  $k_{1s}$  festzulegen. Die Wasserverseifung, deren Konstante  $k_{1w}$  auch für die Ermittlung der Konstante  $k_{1a}$  der alkalischen Verseifung dem Werte nach bekannt sein mußte, läßt sich bei keiner Versuchsanordnung vollkommen isolieren. Immer gehen neben der Wasserverseifung entweder die saure oder die alkalische oder — wie in den Versuchen 1 und 2 — beide im merklichen Ausmaße einher. Es kann also  $k_{1w}$  nur aus einer Nebenwirkung ermittelt werden. Soll es aus unserem  $k_1$  der sauren Verseifung neben  $k_{1s}$  berechnet werden, so muß das  $[H^+]$  so gewählt werden, daß  $k_{1w}$  und  $[H^+]k_{1s}$  von gleicher Größenordnung sind. Auch diese Bedingung ist bei unseren Versuchsanordnungen erfüllt. Sie sind die einfachsten und günstigsten hinsichtlich des verfolgten Zweckes.

Was die Titrationsmethode anlangt, so wurde sie in der ersten Hälfte der Reaktion in der vorhin beschriebenen Weise mit Ammoniak und Alizarin durchgeführt, in der zweiten Hälfte der Reaktion, wo praktisch die zweite Stufe der Reaktion allein verläuft, wurde wie gewöhnlich mit Baryt und Phenolphthalein titriert. Zur Analyse wurden  $25 \text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches genommen.

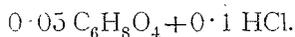
Obwohl die Reaktion, namentlich die des Versuches 3, sehr weit verfolgt wurde, ist von einem Abfall von  $k_{ac}$  gegen Ende nichts zu bemerken.

### 3. Versuch.



$t$	$u$	$10^3 k_{ac}$	$10^3 k_m$
0	0·0111*	—	—
11	0·0173*	6·57	15·8
31	0·0258*	5·42	15·0
54	0·0332	4·57	15·9
123	0·0444	2·66	15·9
214	0·0496	1·08	
1507	0·0610*	0·198	
2831	0·0698*	0·193	
4207	0·0775*	0·214	
8802	0·0909*	0·197	
16985	0·0983*	0·205	

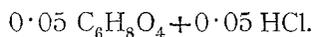
## 4. Versuch.



$t$	$u$	$10^3 k_{ae}$	$10^3 k_m$
0	0.0135 <sup>+</sup>	—	—
20	0.0235 <sup>+</sup>	7.88	16.0
42	0.0310 <sup>+</sup>	4.70	15.1
60	0.0372	3.91	16.5
98	0.0427	2.86	17.6
141	0.0471	1.86	21.5
429	0.0531 <sup>*</sup>	0.418	
2978	0.0715 <sup>+</sup>	0.196	
3200	0.0728 <sup>+</sup>	0.209	
4542	0.0789 <sup>+</sup>	0.189	
6036	0.0845 <sup>+</sup>	0.207	

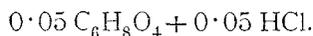
Eine Gegenwirkung, wie eine solche bei den  $\gamma$ -Lactonen<sup>1</sup> und den Carbonsäurealkylestern in der Regel zu beobachten ist, ist hier nicht festzustellen. Die Hydrolyse ist eine sehr vollkommene.

## 5. Versuch.



$t$	$u$	$10^3 k_{ae}$	$10^3 k_m$
0	0.01212 <sup>*</sup>	—	—
23	0.02010 <sup>*</sup>	4.15	10.3
54	0.02841 <sup>*</sup>	3.54	10.5
103	0.03693	2.58	10.2
210	0.04634	1.51	11.9
236	0.04750	0.841	
1764	0.05820 <sup>+</sup>	0.149	
4431	0.06800 <sup>*</sup>	0.100	
7080	0.07590 <sup>*</sup>	0.107	
13284	0.08730 <sup>*</sup>	0.103	

## 6. Versuch.



$t$	$u$	$10^3 k_{ae}$	$10^3 k_m$
0	0.00734 <sup>*</sup>	—	—
10	0.01148 <sup>+</sup>	4.58	10.2
26	0.01739 <sup>+</sup>	4.30	10.4
42	0.02183 <sup>*</sup>	3.45	9.1
67	0.02805 <sup>*</sup>	3.33	10.0
90	0.03284	2.92	10.7
117	0.03745	2.64	11.6
144	0.04116	2.26	13.0
1167	0.05800 <sup>+</sup>	0.330	
2316	0.06290 <sup>*</sup>	0.108	
9827	0.08250 <sup>*</sup>	0.100	
14217	0.08870 <sup>*</sup>	0.100	

<sup>1</sup> H. Johansson und H. Sebelius, Ber. chem. Ges. 51 (1918), 480. Vgl. hierzu A. Kailan, Zeitschr. für physik. Chemie, 94 (1920), 111.

Das  $k_1$  wurde aus den Anfangswerten von  $k_m$  ermittelt, aber nicht bloß aus den in den Tabellen angegebenen  $k_m$ , sondern aus sämtlichen Kombinationen der mit einem Sternchen bezeichneten Messungen.<sup>1</sup> Aus allen 19 Werten von  $k_m = k_1$  wurde sodann nach der Methode der kleinsten Quadrate  $k_{1w}$  und  $k_{1s}$  berechnet. Hier das Ergebnis:

$$\underline{k_{1w} = 0.00459,}$$

$$\underline{k_{1s} = 0.1088.}$$

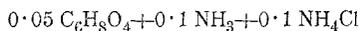
Zur Berechnung von  $k_{2s}$  aus den  $k_{ac}$  wurden wieder sämtliche Kombinationen aus den mit einem Sternchen bezeichneten Endwerten von  $u$  benutzt. Das Generalmittel für die auf die Konzentrations-einheit der Katalysatorsäure bezogene Konstante ist:

$$\underline{k_{2s} = 0.00203.}$$

Johansson und Sebelius fanden für 19.8° die Werte  $k_{1w} = 0.00313$  und  $k_{1s} = 0.0611$ . Sie sind mit unseren nicht ohne-witers vergleichbar, weil bei den genannten Autoren Angaben über die Acetonkonzentration fehlen. Da aber anzunehmen ist, daß auch sie mit möglichst kleinen Mengen Aceton auszukommen gesucht hatten, so kann man immerhin aus ihren und unseren Meßresultaten den Temperatureinfluß berechnen. Für die Wasserverseifung ( $k_{1w}$ ) ergibt sich  $Q_{10} = 2.1$  und für die saure Verseifung ( $k_{1s}$ )  $Q_{10} = 3.0$ , also die gewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Reaktions-geschwindigkeit.

### Die alkalische Verseifung des Lactids nach der ersten Stufe.

Ein Vorversuch in einem Ammoniakpuffer mit einer Versuchsanordnung



wies durch einen unmeßbar raschen Verlauf darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindig-keit der alkalischen Verseifung des Lactids zu Lactylmilchsäure in die Reihe der größten analogen bisher gemessenen gehört.

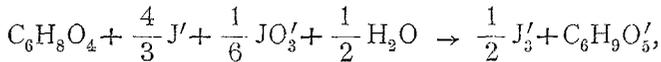
Der weniger alkalische Puffer aus primärem und sekundärem Phosphat war aus titrimetrischen Gründen nicht anwendbar. Es müßte zu primärem Phosphat, also auf den Titrierexponenten 4.33 titriert werden. Letzterer liegt aber dem Stärke-exponenten 3.0 der Lactylmilchsäure zu nahe.

Hingegen ergaben Vorversuche die Brauchbarkeit des kine-tischen Jodid-Jodatpuffers. Bezüglich der Theorie und An-wendung dieses Puffers sei auf die seinerzeitige Arbeit<sup>2</sup> verwiesen.

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 1195.

<sup>2</sup> A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 159.

Hier und dort wird auch die gleiche Bezeichnungsweise gebraucht. Der Bruttovorgang verläuft nach



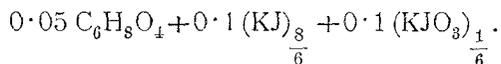
also unter Bildung des Lactylmilchsäureanions, was aus der Azidität der Versuche ( $[\text{H}'] = z$  von der Größenordnung  $10^{-6}$ ) einerseits und der Dissoziationskonstante der Lactylmilchsäure andererseits hervorgeht.

Auch hier ergibt die Messung zunächst den Wert des Aggregats

$$\frac{nv}{z} k_{1a} + k_{1v},$$

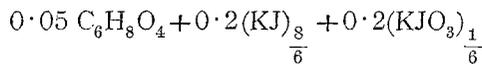
aus welchem das gesuchte  $k_{1a}$  unter Benutzung von  $n = 10^{-14}$  und  $k_{1v} = 0.00459$  berechnet wurde.

#### 7. Versuch.



$t$	$x$	$10^6 z$	$10^{-5} k_{1a}$
0	0.01162	—	—
21	0.01807	2.880	12.0
35	0.02173	2.917	12.0
54	0.02603	2.932	12.0
120	0.03647	2.863	11.7
161	0.04034	2.601	(9.4)
223	0.04402	2.267	(7.1)
323	0.04685	1.703	(3.1)

#### 8. Versuch.



$t$	$x$	$10^6 z$	$10^{-5} k_{1a}$
0	0.01091	—	—
13	0.01540	0.940	4.5
26	0.02009	0.928	4.7
47	0.02505	0.882	4.4
70	0.03007	0.844	4.4
96	0.03457	0.782	4.1
130	0.03895	0.703	(3.7)
172	0.04278	0.614	(3.6)
251	0.04658	0.463	(2.2)

Der Versuch 8 wurde wiederholt und führte zu ungefähr demselben Ergebnis. Die Koeffizienten sind anfangs konstant, später fallen sie. Ähnliches wurde schon früher einmal gefunden und zu deuten versucht.<sup>1</sup> Die möglichen Störungen sind zu Beginn der Reaktion am geringsten und daher sollen nur die Anfangswerte berücksichtigt werden.

Die Konstanten beider Versuche stimmen statt auch dem Zahlenwerte nach nur in der Größenordnung überein. Analoges wurde seinerzeit beobachtet. Jedenfalls ist zu berücksichtigen, daß die Salzkonzentration und damit das Medium bei den beiden Versuchen nicht gleich sind. Im gegebenen Falle kommt noch hinzu, daß sich die Konstante  $k_{1a}$  als Differenz, daher nicht genau ermittelt.

Nach der ganzen Sachlage war eine Kontrolle unseres Resultats erwünscht. Wir haben daher noch einen Versuch in einem Ammoniakpuffer, unbekümmert um die Möglichkeit einer etwaigen teilweisen Amidbildung, welche Möglichkeit bei Anwendung von Ammoniak als verseifendes Agens immer besteht, durchgeführt. Um die Geschwindigkeit in das Gebiet der Meßbarkeit zu bringen, mußte das Verhältnis von Ammonsalz zu Ammoniak 40 : 1 gewählt werden.

Ein solches Gemisch hat natürlich nicht mehr die Eigenschaften eines guten Puffers; auch ist die Geschwindigkeit in ihm immer noch so groß, daß die Reaktion in wenigen Minuten praktisch zu Ende ist. Der Versuch sollte auch nicht zur exakten Bestimmung des Zahlenwertes von  $k_{1a}$ , sondern nur zu dessen annähernden Überprüfung unter gänzlich anderen Versuchsbedingungen dienen.

Vom Reaktionsgemisch wurden mittels eines Hebers je 100  $cm^3$  entnommen, zur Bremsung die Proben in überschüssige Salzsäure gegossen, worauf der Säureüberschuß mit 0·01 norm. Baryt und Alizarin zurückgemessen wurde.

Werden Lactid und Ammoniak in äquivalenten Mengen genommen, bezeichnet  $a$  die Anfangskonzentration von beiden,  $c$  die Konzentration des Ammonsalzes, die konstant gesetzt werden kann, und  $k$  die Dissoziationskonstante des Ammoniaks, so gilt

$$\frac{dx}{dt} = k_{1a} \frac{k}{c} (a-x)^2 + k_{1w} (a-x).$$

Die Auswertung von  $k_{1a}$  aus dem komplizierten Integralausdruck dieser Gleichung würde sich angesichts der geringen Genauigkeit der Meßmethode nicht rechtfertigen lassen. Glücklicherweise lehrt die Einsetzung der speziellen Werte in obige Differentialgleichung, daß das zweite Glied gegenüber dem ersten vernachlässigt werden kann.

<sup>1</sup> A. Skrabal und A. Sperk, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 191.

Es gilt also mit genügender Annäherung

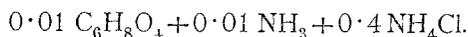
$$\frac{dx}{dt} = k_{1a} \frac{k}{c} (a-x)^2,$$

woraus sich durch Integration ergibt:

$$k_{1a}k = \frac{c}{t_2 - t_1} \left( \frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right),$$

wonach sich die gesuchte Konstante direkt berechnen läßt.

### 9. Versuch.



$t$	$a-x$	$k_{1a}k$
0	0.003738	—
3	0.002232	23
7	0.001541	20

Mittel. . . . 21

Hieraus folgt unter Benutzung von  $k = 1.8 \times 10^{-5}$  für die gesuchte Konstante  $k_{1a} = 1.2 \times 10^6$ , also derselbe Wert wie im Versuch 7. Es kann daher

$$\underline{k_{1a} = 1.2 \times 10^6}$$

der Größenordnung nach als sichergestellt gelten.

Die alkalische Verseifung des Lactids nach der ersten Stufe erfolgt demgemäß ungefähr ebenso rasch wie die der Oxalsäureester nach der ersten Stufe. Von allen bisher untersuchten alkalischen Verseifungen ist aber die des Oxalesters die rascheste.

An der Hand der drei Konstanten der Lactidverseifung nach der ersten Stufe ist das Ergebnis des Versuches 1 leicht zu deuten. Zu Anfang ist die Lösung neutral, die Verseifung ist im wesentlichen nur eine alkalische, und es sollte — in der Bezeichnungsweise des Versuches 1 —  $k_1 = 0.125$  gefunden werden. Das aber nur ganz zu Anfang der Reaktion, zur »Mischzeit«. Praktisch ist dieser Anfangswert natürlich nicht faßbar. Das Reaktionsgemisch ist zu Anfang in bezug auf  $[\text{H}^+]$  sehr schlecht gepuffert, mit der Bildung der Lactylmilchsäure steigt  $[\text{H}^+]$  ebenso rapid, wie  $[\text{OH}^+]k_{1a}$  fällt.

Unter Heranziehung der Dissoziationskonstante der Lactylmilchsäure, deren Konzentration durch  $x$  gegeben ist, berechnet sich für den Gang von

$$k_1 = [\text{OH}^+]k_{1a} + [\text{H}^+]k_{1s} + k_{1w}$$

mit fortschreitendem Umsatz folgendes:

$x$	$[\text{OH}^-]k_{1a}$	$k_{1w}$	$[\text{H}^+]k_{1s}$	$k_1$
0·00001	0·00120	0·00459	0	0·00579
0·0001	0·00013	0·00459	0·00001	0·00473
0·001	0·00002	0·00459	0·00007	0·00468
0·01	0	0·00459	0·00029	0·00488
0·025		0·00459	0·00049	0·00508
0·04		0·00459	0·00064	0·00523

Das ist dasselbe Bild, das auch die Messung ergeben hat. Man sieht, daß für keinen Wert von  $x$ , beziehungsweise  $[\text{H}^+]$  die Wasser-verseifung isoliert verläuft. Immer ist dieselbe durch die anderen Verseifungen mehr oder weniger überdeckt. In erster Annäherung aber ist  $k_1$  konstant, was auch der Versuch gezeigt hat, und zwar ungefähr gleich  $k_{1w}$ .

### Die alkalische Verseifung der Lactylmilchsäure.

Gegenüber der alkalischen Verseifung des Lactids nach der ersten Stufe verläuft diese Reaktion relativ derart langsam, daß die Lactidverseifung rechnerisch praktisch wie eine einstufige Reaktion behandelt werden konnte.

Zur Untersuchung der alkalischen Verseifung des Lactids nach der zweiten Stufe, der Verseifung der Lactylmilchsäure, wurde der im präparativen Teil erwähnte Syrup verwendet.

Die ersten Versuche wurden mit Baryt als verseifendes Agens gemacht. Zur Lösung des Syrups wurde eine Menge von Barytflauge hinzugefügt, die zur Neutralisation der vorhandenen Milchsäure und Lactylmilchsäure sowie zur Verseifung des lactylmilchsäuren Salzes eben hinreichte. Weil in Laugenlösungen die Verseifung sehr rasch ging, wurde in verdünnter Lösung gearbeitet, zur Analyse mit Salzsäure fixiert und der Säureüberschuß mit 0·01norm. Baryt und Phenolphthalein zurückgemessen.

Die Berechnung der Konstante erfolgte nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_2 a(a-x)^2,$$

beziehungsweise

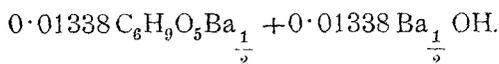
$$k_2 a = \frac{1}{t_2 - t_1} \left( \frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right).$$

Die Konstanz der Koeffizienten ist entsprechend der geringen Meßgenauigkeit keine sehr gute. Sie sind aber gangfrei und schwanken um einen Mittelwert.

Als Generalmittel aus diesem und zwei weiteren Versuchen wurde gefunden:

$$\underline{k_2 a = 19\cdot5.}$$

## 10. Versuch.



$t$	$a-x$	$k_2 a$
0	0·006992	—
1·5	0·005964	21·2
3·5	0·004642	20·4
5·5	0·003956	18·7
9·0	0·003172	17·9
15·5	0·002324	17·7
25·0	0·001638	19·0
46·0	0·000903	23·6

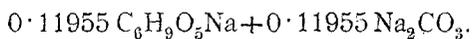
Dann wurde ein Versuch mit Soda gemacht. Die Lösung des Syrups wurde mit Natron gerade neutralisiert und dann mit der dem vorhandenen lactylmilchsauren Natrium äquivalenten Menge Soda versetzt. Bezüglich dieser Verseifungsmethode sei auf eine frühere Arbeit verwiesen.<sup>1</sup> Bezeichnet  $w = 10^{-14}$  das Ionenprodukt des Wassers und  $k$  die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure, so gilt

$$\frac{dx}{dt} = k_2 a \frac{w}{k} \frac{(a-x)^2}{x}$$

oder

$$k_2 a \frac{w}{k} = \frac{1}{t_2 - t_1} \left\{ a \left( \frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right) - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} \right\}.$$

## 11. Versuch.



$t$	$a-x$	$k_2 a \frac{w}{k}$
0	0·09382	—
11	0·09008	0·00108
48	0·08140	0·00108
281	0·05818	0·00108
463	0·05020	0·00111

Mittel . . . . . 0·00109

Verwendet man für  $k$  den Wert  $6\cdot0 \times 10^{-11}$ , so berechnet sich

$$\underline{k_2 a = 6\cdot54.}$$

Dieser Wert ist wesentlich kleiner als der bei der Verseifung in verdünnterer Lösung mit Barytlaug gefundene  $k_2 a = 19\cdot5$ . Ähn-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

liches wurde auch bei anderen Estern beobachtet. Bezüglich eines Erklärungsversuches dieser merkwürdigen Erscheinung sei auf Früheres verwiesen.<sup>1</sup>

Was die Konstantenverhältnisse  $n = k_1:k_2$  der zweistufigen Lactidverseifung anlangt, so gilt, wenn für  $k_{2a}$  der Laugenwert benutzt wird, für die saure Verseifung

$$n = 53 \cdot 6$$

und für die alkalische Verseifung

$$n = 61500,$$

während für die Wasserverseifung, wegen der Unmeßbarkeit von  $k_{2w}$ , das Verhältnis  $n$  nicht ziffermäßig angegeben werden kann. Wenn das  $k_{2w}$  selbst bei der Minimumsgeschwindigkeit, deren Azidität aus

$$[H^+] = \sqrt{w \frac{k_{2a}}{k_{2s}}} = 9 \cdot 8 \times 10^{-6}$$

folgt, gegenüber  $2[H^+]k_{2s} = 2[OH^-]k_{2a}$  klein sein sollte, was nicht unwahrscheinlich ist, so ergäbe sich für das Konstantenverhältnis der Wasserverseifung als untere Grenze:

$$n > 115000.$$

Liegt eine Estersäure oder allgemein ein Stoff mit einer verseifbaren Gruppe und einem ionisierbaren Wasserstoffatom vor, so ist nach früher<sup>2</sup> dargelegten Gesichtspunkten zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit der undissoziierten Molekel und ihres Ions zu unterscheiden, im vorliegenden Falle zwischen den Verseifungsgeschwindigkeiten der Lactylmilchsäure und des Lactylmilchsäureanions. Das gibt, entsprechend den drei Verseifungstypen, sechs Konstante der zweiten Stufe und ebenso sechs Verhältnisse  $n = k_1:k_2$ . Von den von uns gemessenen Konstanten  $k_{2s}$  und  $k_{2a}$  gilt die erste für die undissoziierte Lactylmilchsäure und die zweite für ihr Anion.

Unsere Meßergebnisse kommen einer neuerlichen Widerlegung der Julius Meyer'schen Theorie gleich. Nach dieser Hypothese<sup>3</sup> sollen bei Stoffen mit symmetrischer Anordnung der reaktionsfähigen Gruppen die Konstanten der Stufenfolge sich so verhalten wie die Zahl der noch vorhandenen Gruppen, soweit diese einfache

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 374. Vgl. auch die von dem einen von uns (A. S.) ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit über die Landolt'sche Reaktion in der Zeitschr. für Elektrochemie.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 42 (1921), 47.

<sup>3</sup> Über ihre geschichtliche Entwicklung siehe R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 481.

Beziehung nicht durch elektrostatische Wirkungen der miteinander reagierenden Stoffe gestört wird.

Das Lactid ist ein ringförmiger symmetrischer Ester mit zwei reaktionsfähigen Gruppen und seine saure Verseifung erfolgt unter den uns vorgelegenen Bedingungen über undissoziierte Lactylmilchsäure als Zwischenstufe. Elektrostatische Wirkungen liegen also nicht vor und dennoch ist das Konstantenverhältnis nicht  $n = 2$ , sondern von der Größenordnung  $n = 50$ .

Noch grasser liegt die Sache bei der Wasserverseifung. Hier erfolgt die Verseifung durch Wasser allein — unkatalysiert durch irgendwelche Ionen —, elektrostatische Wechselwirkungen bestehen nicht und dennoch ist das Konstantenverhältnis nicht 2, sondern von der Größenordnung  $n > 10^5$ . Selbst wenn man obige Berechnung der unteren Grenze fallen läßt, ist  $n$  immer noch sehr viel größer als 2.

Die experimentellen Erfahrungen sprechen vielmehr dafür, daß die kinetische Reaktionstendenz mit der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel im Grenzfall proportional, im allgemeinen aber stärker als dieser Zahl entsprechend ansteigt.<sup>1</sup>

### Zusammenfassung.

In Ergänzung einer kinetischen Untersuchung von H. Johanson und H. Sebelius wurde die Geschwindigkeit der stufenweisen Verseifung des Lactids der Milchsäure bei 25° und in wässriger Lösung gemessen. Für die Minute als Zeiteinheit wurden folgende Geschwindigkeiten gefunden:

	Alkalische Verseifung	Saure Verseifung	Wasser- verseifung
Erste Stufe....	1200000	0·1088	0·00459
Zweite » ....	19·5	0·00203	—

Die alkalische Verseifung des Lactids zu Lactylmilchsäure erfolgt der Größenordnung nach ebenso rasch wie die des Oxal säuremethylesters nach der ersten Verseifungsstufe.

Die Konstante der elektrolytischen Dissoziation der Lactylmilchsäure wurde zu  $9·9 \times 10^{-4}$  (Zimmertemperatur) ermittelt.

<sup>1</sup> Vgl. Monatshefte für Chemie, 42 (1921), 47, und Zeitschr. für physik. Chemie, 99 (1921), 290.