

Die Dynamik des Malonsäureestergleichgewichtes

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Anton Matievic

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1924)

Vor einiger Zeit wurde an unserem Institut die Dynamik des Oxalsäureestergleichgewichtes untersucht und sowohl für die stufenweise Bildung des Esters wie für seine stufenweise Verseifung das vereinfachende Konstantenverhältnis gefunden.¹ Im folgenden wird gezeigt, daß das gleiche für die Malonsäure zutrifft. Gegenüber den Messungen von A. Kailan² sind unsere Versuche dadurch gekennzeichnet, daß sie bei konstanter Wasser- und Alkoholkonzentration durchgeführt wurden, womit die Reaktion in eine solche erster Ordnung mit Folge- und Gegenwirkung überging. Sie entsprechen der von M. H. Palomaa³ getroffenen Versuchsanordnung.

Bezeichnen k und k' die Konstanten der Verseifung und Veresterung nach der zweiten Stufe, so gilt bei dem vereinfachenden Konstantenverhältnis

$$k+k' = \frac{1}{t_2-t_1} \ln \frac{U-u_1}{U-u_2}$$

wo u_1 und u_2 die den Zeiten t_1 und t_2 zugehörigen Titeränderungen und U die Titeränderung zur Zeit ∞ bedeuten. Nach dieser Gleichung prüft man $k+k'$ auf seine Konstanz. Aus dem Werte von $k+k'$ berechnet sich k und damit auch k' nach

$$U = \frac{2Ak}{k+k'}$$

wo A die Anfangskonzentration des Esters, $2A$ also die der verseifbaren Gruppen ist.

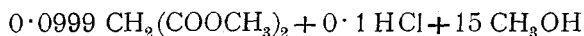
Die Messungen wurden bei 25° gemacht. Die angegebenen Mengen bedeuten Mole pro Liter, t die Zeit in Minuten, T der Titer der Lösungen in Äquivalenten pro Liter. Es wurde durch Titration von 20 cm³ Probe mit Zehntelbaryt und Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

¹ A. Skrabal und D. Mrazek, Monatsh. f. Chem., 39 (1918), 495 und 697. Bezüglich der Berechnung der Versuche sei ein- für allemal auf die letztere der beiden Arbeiten verwiesen.

² Zeitschr. f. physik. Chemie, 85 (1913), 706.

³ Annales acad. scient fennicae Ser. A. Tom X. No. 16.

1. Versuch.



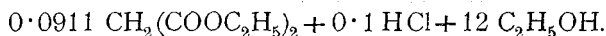
t	T	$U-u$	$10^4(k+k')$
0	0·10220	0·05130	—
564	0·10983	0·04367	2·85
1486	0·11874	0·03476	2·46
2842	0·13003	0·02347	2·90
4301	0·13659	0·01691	2·25
5885	0·14179	0·01171	2·32
13076	0·15213	0·00137	2·96
∞	0·15350	0	—

Mittel ... 2·62

$$k = 0\cdot70\cdot10^{-4}$$

$$k' = 1\cdot92\cdot10^{-4}$$

2. Versuch.



t	T	$U-u$	$10^4(k+k')$
0	0·10051	0·06894	—
550	0·10384	0·06561	0·893
1485	0·10912	0·06033	0·903
2836	0·11591	0·05354	0·884
4296	0·12247	0·04698	0·898
5880	0·12873	0·04072	0·905
7741	0·13469	0·03476	0·805
10125	0·14143	0·02802	0·905
15969	0·15283	0·01662	0·893
∞	0·16945	0	—

Mittel ... 0·891

$$k = 0\cdot34\cdot10^{-4}$$

$$k' = 0\cdot55\cdot10^{-4}$$

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Werte von k und k' in ihrer Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration. Das erste Wertepaar ist dem Versuch 1 entnommen, das zweite einer Messung von Palomaa. Letzterer Forscher hat mit 50 volumprozentigem Methylalkohol gearbeitet, was ungefähr 12·4 Mole CH_3OH pro Liter entspricht. Der letzte Wert von k ist der Hydrolyse in wässrigem Medium. Er ist der oben zitierten Arbeit aus unserem Institut entnommen. Alle Konstanten sind auf $[\text{HCl}] = 1$ bezogen.

CH_3OH	15	12·4	0
$10^3 k$	0·70	0·85	1·06
$10^3 k'$	1·92	1·70	—

In gleicher Weise folgt für die Äthylversuche:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12	0
$10^3 k$	0·34	1·04
$10^3 k'$	0·55	—

Für den Methylester ergibt sich somit für die Gleichgewichtskonstante der »Gesamtveresterung« aus unserem Versuch:

$$\Omega_0 = \frac{1.92}{0.70} \cdot \frac{22.9}{15} = 4.2,$$

aus den Messungen von Palomaa:

$$\Omega_0 = \frac{1.70}{0.85} \cdot \frac{31.6}{12.4} = 5.1.$$

Die Übereinstimmung ist eine genügende, wenn man berücksichtigt, daß die Konzentrationen von Alkohol und Wasser nicht ganz sicher stehen.

Für den Malonsäureäthylester berechnet sich aus unserem Versuch:

$$\Omega_0 = \frac{0.55}{0.34} \cdot \frac{17.6}{12} = 2.4.$$

Mit Methylalkohol verestert somit Malonsäure vollkommener als mit Äthylalkohol. Das gleiche wurde auch bei der Oxalsäure gefunden. Mit demselben Alkohol verestert Malonsäure vollkommener als Oxalsäure. Unter vergleichbaren Bestimmungen verestern und verseifen letztere Säure und ihre Ester aber rascher als Malonsäure und ihre Ester.

Aus der Gleichgewichtskonstanten der Gesamtveresterung ergeben sich die der Veresterung nach den beiden Stufen in bekannter Weise nach $\Omega_1 = 2 \Omega_0$ und $\Omega_2 = 0.5 \Omega_0$.

In unseren Koeffizienten k und k' der Verseifung und Veresterung ist der etwaige Einfluß konstanter Konzentrationen enthalten. In der Tat ist k der Wasser-, k' der Alkoholkonzentration, wenn auch nicht proportional, so doch symbat. Weil aber in den Koeffizienten auch die Mediumwirkung enthalten ist, so ist aus der mangelnden Proportionalität kein Schluß auf die Ordnung der Reaktionen hinsichtlich Wasser, beziehungsweise Alkohol zulässig.

Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit des Methyl- und Äthylesters der Malonsäure in wässrigalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure als Katalysator bei 25° gemessen, sowohl für die Verseifung wie für die gegenläufige Veresterung das vereinfachende Konstantenverhältnis festgestellt, und das Estergleichgewicht aus den kinetischen Daten berechnet.