

Über die Hydrolyse des Acetessigesters durch Säuren

Von

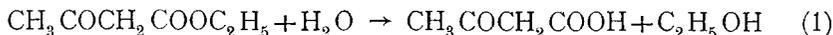
Anton Skrabal, w. M. d. Akad. d. Wiss. und Alfred Zahorka

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1925)

Messungen.

In den Untersuchungen aus unserem Institute über die Verseifung der Ketocarbonsäureester¹ wurde dargetan, warum die saure Hydrolyse des Acetessigesters nicht nach der üblichen Methode gemessen werden kann. Der Grund ist darin gelegen, daß der Vorgang als Folgewirkung:



verläuft und demgemäß die gebildete Carbonsäure kein Maß mehr für den verseiften Ester ist.

Man könnte einen Augenblick daran denken, die unbekannte Geschwindigkeit der Reaktion (1) aus der Kinetik der Folgewirkung zu ermitteln, überzeugt sich aber alsbald, daß dieses Verfahren nur wenig genaue Ergebnisse zu liefern vermöchte. Die Konzentration der Acetessigsäure und damit der »Titer« des Reaktionsgemisches gehen mit der Zeit durch ein Maximum. Bezeichnet hk_s , wo h die Konzentration der Katalysatorsäure (Salzsäure) und k_s die Konstante der sauren Verseifung des Acetessigesters, den Koeffizienten der ersten Reaktion und k den der zweiten, a die Anfangskonzentration des Acetessigesters und c_m die Maximalkonzentration der Acetessigsäure, so ist:²

$$c_m = \frac{a}{1-\alpha} \left[\alpha^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} - \alpha^{\frac{1}{1-\alpha}} \right] = a\alpha^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \quad (3)$$

wo

$$\alpha = \frac{k}{hk_s}. \quad (4)$$

Die Konstante k ist aus den Messungen von E. Widmark³ bekannt. Aus der Dissoziationskonstante der Acetessigsäure folgt,

¹ Monatshefte für Chemie 45 (1924), 141.

² A. Skrabal, Monatshefte für Chemie 37 (1915), 137.

³ Acta med. Scand. 53 (1920), 393.

daß letztere in 0·1 norm. HCl so gut wie undissoziiert, daß also das k das der undissoziierten Acetessigsäure ist. Es ist dann nach Widmark $k = 0\cdot00098$ (25°). Der Wert von k_s ist unbekannt, M. H. Palomaa¹ schätzt ihn zu $k_s = 0\cdot00107$ (25°), was wenigstens der Größenordnung nach sicher stimmt. Alsdann ist nach (3):

$$c_m = 0\cdot0832 a \text{ für } h = 0\cdot1,$$

$$c_m = 0\cdot1428 a \quad \gg \quad h = 0\cdot2.$$

Macht man $a = 0\cdot1$, welcher Betrag nicht wesentlich größer gewählt werden kann, so steigt der Titer für $h = 0\cdot1$ auf 0·1083, für $h = 0\cdot2$ auf 0·2143, also nur um wenige Prozente und nur wenig abhängig von α und damit von hk_s .

Ebenso ungünstig liegen die Verhältnisse für die Ermittlung von α aus dem Zeitpunkt t_m für den Durchgang durch das Maximum. Diese Zeit t_m berechnet sich nach der Formel²

$$t_m = \frac{1}{k - hk_s} \ln \frac{k}{hk_s} \quad (5)$$

zu

$$t_m = 2537 \text{ Minuten für } h = 0\cdot1$$

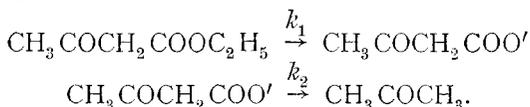
$$t_m = 1986 \quad \gg \quad \gg \quad h = 0\cdot2,$$

also abermals nur wenig abhängig von hk_s .

Die kinetische Analyse der Folgewirkung hätte nur dann Aussicht auf den erwünschten Erfolg, wenn k_s wesentlich größer wäre.

Wir sind daher dazu übergegangen, die Konstante hk_s der Reaktion (1) nach der Formel für monomolekulare Reaktionen aus der Menge des noch vorhandenen Acetessigesters zu berechnen. Die Bestimmung des letzteren ist leicht durchzuführen, indem man in der Analysenprobe die zugegebene Katalysatorsäure, Acetessigsäure und Kohlensäure mit Natronlauge und Phenolphthalein gerade austitriert und den vorhandenen Acetessigester durch Verseifung mit Natron und Rücktitrierung mit Salzsäure bestimmt. Für alle Titrations wählten wir einen Titrerexponenten, der der Azidität einer NaHCO_3 -Lösung entsprach, wodurch unsere Meßergebnisse von dem Kohlensäuregehalt des Reaktionsgemisches und der Verseifungslauge unbeeinflusst blieben, weil die vorhandene Kohlensäure immer zu Bicarbonat titriert wurde.

Für die Beurteilung der Genauigkeit des Analysenverfahrens sind folgende Überlegungen maßgebend. In der zur Bestimmung des Acetessigesters mit Natron versetzten Analysenprobe verlaufen folgende zwei Reaktionen:

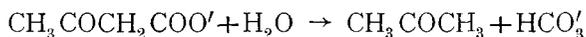


¹ Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom 4, Nr. 2 (1913).

² A. Skrabal, l. c.

Die erste Reaktion ist nach den bekannten Untersuchungen von H. Goldschmidt und Mitarbeitern eine solche erster Ordnung, ihre Geschwindigkeit ist von dem Überschuß an Natron unabhängig. Letzterer würde daher in unseren Messungen gering bemessen, wodurch die Bestimmung des Acetessigesters, der sich als Differenz zweier Titrationswerte berechnet, genauer wurde. Für 25°, bei welcher Temperatur wir die Verseifung des Acetessigesters vornahmen, ist $k_1 = 0.0186$. Die Konstante erster Ordnung der zweiten Reaktion ist nach Widmark $k_2 = 0.00002$.

Titriert man, wie dies bei unseren Messungen immer geschehen, zur Azidät einer NaHCO_3 -Lösung, so ist der Verlauf der zweiten Reaktion, entsprechend der Gleichung:



von keiner Titeränderung begleitet, für das Ergebnis der Messung also belanglos.

Erwägt man aber, daß die Titration einer stärkeren Säure, wie Acetessigsäure, genauer ist als die der schwachen Kohlensäure, so war nichtsdestoweniger die Ketonspaltung des Natriumacetacetats nach Möglichkeit zu vermeiden. Das ist der Fall, wenn man die Verseifung des Acetessigesters der Konzentration a in dem Zeitpunkt unterbricht, wo die Konzentration des Natriumacetacetats durch das Maximum c_m geht. Letzteres folgt wieder aus der Gleichung

$$c_m = a \alpha^{\frac{x}{1-x}},$$

wo $\alpha = k_2 : k_1$, zu $c_m = 0.9928 a$.

In diesem Zeitpunkt ist genügend genau $c_m = a$ und daher mit einem Fehler von weniger als 1⁰/₀ die Menge des gebildeten Natriumacetacetats gleich der Menge des ursprünglich vorhandenen Acetessigesters.

Dieser Zeitpunkt t_m berechnet sich wieder nach der Formel

$$t_m = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

zu $t_m = 368$ Minuten oder rund 6 Stunden.

Nach dieser Überlegung wäre also der Acetessigester zu seiner Verseifung mit einem geringen Überschuß an Natron durch 6 Stunden bei 25° stehen zu lassen und der Überschuß an Lauge nach dieser Zeit mit Salzsäure zu messen.

Berechnet man die Reaktionszeit T der ersten Reaktion für den 99⁰/₀igen Ablauf, so folgt dieselbe nach

$$T = \frac{\ln 100}{k_1}$$

zu $T = 247$ Minuten oder rund 4 Stunden. In diesem Zeitpunkt ist $c = 0.99 a$ oder mit der angestrebten Genauigkeit $c = a$ identisch. Durch weiteres Zuwarten wird also nicht mehr viel gewonnen. Wir haben uns daher bei den Messungen mit einer vierstündigen Wartezeit begnügt.

Wir lassen nunmehr die bei 25° gemachten Messungen folgen. Das verwendete Präparat war Äther acetico-aceticus D. Ap. V. 4 der Firma E. Merck.

In der ersten Spalte findet sich unter $t_2 - t_1$ die Zeitdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen in Minuten.

In der zweiten Spalte steht unter V die zur Austitrierung der vorhandenen Säure erforderlich gewesene Menge an 0.1 norm. NaOH in cm^3 pro $20 cm^3$ des Reaktionsgemisches. Wie ersichtlich, geht dieselbe nach einigen tausend Minuten Reaktionszeit durch ein Maximum, genau so, wie es die Theorie verlangt. Von den oben dargelegten theoretischen Gründen abgesehen, wäre die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus dem V auch deshalb nicht möglich, weil die durch Ketonspaltung sich bildende Kohlensäure nur zu einem Teile durch Evasion verlorenght, zu einem anderen Teile aber einbasisch mittitriert wird.

Unter $(a-x)$ findet sich die in den austitrierten Proben nach der geschilderten Verseifungsmethode bestimmte Konzentration des Acetessigesters in Molen pro Liter.

Der Koeffizient k' ist die mit dekadischen Logarithmen errechnete Konstante erster Ordnung. Auf den natürlichen Logarithmus gebracht und auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure reduziert, folgt für k_s aus dem ersten Versuch $k_s = 0.000982$ und aus dem zweiten $k_s = 0.000995$. Als Generalmittel ergibt sich somit

$$k_s = 0.000989 \quad (25^\circ),$$

in guter Übereinstimmung mit dem von Palomaa geschätzten Werte 0.00107 .

1. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	$a - x$	$10^5 k'$
—	18.50	0.2233	—
2880	21.20	0.1743	3.74
1360	20.79	0.1545	3.85
1450	20.95	0.1360	3.82
1440	20.35	0.1208	3.58
1510	20.15	0.1058	3.81
1440	19.61	0.0933	3.79
1450	19.44	0.0823	3.76
1445	19.33	0.0723	3.90
1465	19.22	0.0635	3.84
			3.788

2. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	$a - x$	$10^5 k'$
—	36.44	0.2228	—
1510	41.39	0.1714	7.54
1265	43.10	0.1364	7.83
1450	41.66	0.1046	7.96
1410	40.15	0.0810	7.87
1420	39.11	0.0631	7.64
			7.75

Theoretischer Teil.¹

Seit der Entdeckung des Acetessigesters durch Geuther 1863 hat dieser Stoff die Chemiker noch nie zur Ruhe kommen lassen und sie immer wieder vor neue Probleme gestellt. Ein solches Problem bot auch die Kinetik seiner Verseifung, das aber nunmehr in seinen hauptsächlichsten Zügen als gelöst bezeichnet werden kann.

Die Sonderheiten, die der Acetessigester gegenüber anderen Carbonsäureestern bei seiner Verseifung aufweist, sind durch zwei Momente bedingt: durch seine schwache Säurenatur (Konstante der elektrolytischen Dissoziation $2 \cdot 10^{-11}$) und den auf den Verseifungsvorgang folgenden Spaltungsvorgang der Acetessigsäure.

Für die Verseifung des Acetessigesters in stark saurer Lösung ist seine Säurenatur belanglos, dagegen ist die der Verseifung folgende Ketonspaltung der Acetessigsäure die Ursache, daß die Verseifungsgeschwindigkeit nicht nach der üblichen Methode — Titration der gebildeten Karbonsäure — gemessen werden kann. Sie kann aber, wie soeben gezeigt worden ist, aus der zeitlichen Abnahme des Acetessigesters ermittelt werden. Die Messung ergibt für die Konstante der sauren Verseifung

$$k_s = 0.000989,$$

also die Größenordnung 10^{-3} , die man bei der Mehrzahl der Carbonsäureester findet.

Obiger Wert gilt für 25° und die Minute als Zeiteinheit. Diese Temperatur und Zeiteinheit gelten auch für die im folgenden angeführten Geschwindigkeitskoeffizienten.

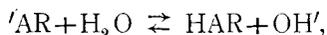
Was die alkalische Verseifung des Acetessigesters anlangt, so liegen hier die ausgezeichneten Untersuchungen von Heinr. Goldschmidt und seinen Schülern² vor. Sie haben ergeben, daß Acetessigester und Natron in der Weise miteinander unter Bildung von Natriumacetacetat reagieren, daß der im Unterschuß vorhandene und also den Umsatz bestimmende Stoff nach der ersten Ordnung verschwindet. Für die monomolekulare Konstante wurde gefunden:

$$k_1 = 0.0186.$$

¹ Von A. Skrabal.

² H. Goldschmidt und L. Oslan, Ber. chem. Ges. 32 (1899), 3390 und 33 (1900), 1140; H. Goldschmidt und V. Scholz, Ber. chem. Ges. 40 (1907), 624

Goldschmidt erklärt dieses Phänomen in der Weise, daß er annimmt, daß der undissoziierte Acetessigester nach dem gewöhnlichen Zeitgesetz der alkalischen Esterverseifung mit Hydroxylon reagiert und daß diesem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang das Gleichgewicht



wo HAR den Acetessigester und 'AR sein Anion bedeutet, vorlagert ist.

Aus dieser Annahme über den Mechanismus der Reaktion und der Dissoziationskonstanten $2 \cdot 10^{-11}$ für HAR folgt dann für die Konstante der alkalischen Verseifung des undissoziierten Acetessigesters:

$$k_a = 28 \cdot 6.$$

Der Auffassung von Goldschmidt hat sich auch G. Ljunggren¹ angeschlossen und das experimentelle Material durch eine sehr genaue Messung der alkalischen Verseifung des acetessigsäuren Methyls, die dem gleichen Gesetze unterliegt, bereichert.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in der Regel mehrdeutig, worauf H. Goldschmidt² selbst, vor allem aber R. Wegscheider³ wiederholt aufmerksam gemacht hat. So ließe sich der experimentelle Befund von Goldschmidt und Ljunggren auch durch die Annahme deuten, daß das Anion 'AR, der Natracetessigester, monomolekular spontan und unbeeinflußt von der Azidität und Alkalinität seiner Lösung in Natriumacetacetat und Alkohol zerfällt. Gegen diese Annahme spricht aber der Umstand, daß sich nach ihr 'AR so ganz anders verhalten würde als die übrigen Ester und Esteranionen, deren Verseifungsgeschwindigkeit der Hydronylionkonzentration proportional ist.

Zugunsten der Goldschmidt'schen Deutung des aufgefundenen Zeitgesetzes sprechen nicht nur der Umstand, daß sich nach ihr der Acetessigester gegenüber Alkali genau so verhält wie die übrigen Carbonsäureester, sondern als weiteres Moment auch die numerischen Werte von k_a für den undissoziierten Acetessigester HAR einerseits und sein Anion 'AR andererseits in ihrem Zusammenhang mit anderen, bei der Esterverseifung gemachten Erfahrungen.

Die Konstante der alkalischen Verseifung $k_a = 28 \cdot 6$ des undissoziierten Esters fällt nämlich hinein in die beiden Konstanten k_a für Brenztraubensäureester und Lävulinsäureester:

¹ Ber. chem. Ges. 56 (1923), 2469.

² Zeitschr. f. Elektrochemie 11 (1905), 5.

³ Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900), 513; 36 (1901), 543; 39 (1902), 257; 41 (1902), 62. Monatsschr. f. Chem. 21 (1900), 693. Zeitschr. f. Elektrochemie 14 (1908), 133.

Ester	k_a
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$	110.000
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	28·6
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	7·7

und diese drei Werte von k_a stimmen mit allen Beobachtungen, die man ansonsten über den Einfluß der α -, β - und γ -Substitution gemacht hat.

Was die Konstante k_a der alkalischen Verseifung des Anions AR oder des Natracetessigesters anlangt, so liegen keine Messungen vor, doch läßt sich auf der Basis der Goldschmidt'schen Theorie des Verseifungsvorganges eine obere Grenze für dieses k_a leicht errechnen. Nach letzterer Theorie ist selbst in den alkalischsten Lösungen die Verseifung des Natracetessigesters langsam gegenüber der Verseifung des freien Acetessigesters. In diesen Lösungen betrug bei Goldschmidt der Überschuß an Natron gegenüber Acetessigester 0·2 Mole NaOH pro Liter. Hieraus, aus der Dissoziationskonstante $2\cdot 10^{-11}$ des Acetessigesters und dem Ionenprodukt des Wassers folgt für $[\text{HAR}]:[\text{AR}]$ das Verhältnis 1:300. Nimmt man nun an, daß bei diesem Verhältnis die Verseifung des Anions keine 10⁰/₀ von der des undissoziierten Esters ausmacht, so ergibt sich für die Konstante der alkalischen Verseifung des Natracetessigesters als obere Grenze:

$$k_a \leq 0\cdot 0095.$$

Das Carbäthoxyl des Acetessigesters würde somit mehr als 2800mal so rasch durch Alkali verseifen als das des Natracetessigesters. Das steht im Einklang mit allen unseren bisherigen Erfahrungen über die alkalische Verseifung von Estern und Esteranionen. So verseift das Carbmethoxyl des Oxalesters 8000mal, das des Malonesters rund 50mal so rasch als das des betreffenden Esteranions.

Ist also das experimentell aufgefundene Zeitgesetz mehrdeutig, so steht kein anderer Weg offen als der, die einzelnen Deutungen hinsichtlich ihrer Übereinstimmung mit andern Erfahrungstatsachen zu prüfen und sich für jene Deutung zu entscheiden, welche sich mit diesen Tatsachen am besten verträgt. Die im gegebenen Falle durchgeführte Prüfung entscheidet zugunsten der von Goldschmidt aufgestellten Theorie der alkalischen Acetessigesterverseifung.

Vor kurzem haben sich H. von Euler und A. Ölander¹ für eine andere Deutung der Goldschmidt'schen Meßergebnisse ausgesprochen. Ihre Ausführungen erscheinen mir nicht überzeugend und überdies auch nicht ganz klar. Man wird daher die in Aussicht gestellten weiteren Veröffentlichungen abwarten müssen, bevor man zu ihrer Theorie Stellung nimmt.

Vor einiger Zeit ist eine Experimentalarbeit von Paul Großmann² erschienen, die sich unter andern auch mit der alkalischen Verseifung des Acetessig-

¹ Zeitschr. f. anorg. Chem. 147 (1925), 295 insbes. 307, Fußnote 3.

² Zeitschr. f. physik. Chem. 109 (1924), 305.

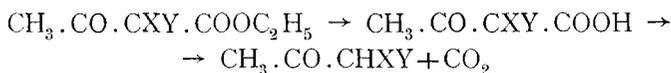
esters befaßt. Ohne von der einschlägigen Literatur Notiz zu nehmen — der Name H. Goldschmidt ist in der Abhandlung nirgends zu finden — schließt der Verfasser a priori, »daß die Reaktion nicht monomolekular sein kann, da sowohl die Natronlauge wie der Ester die Konzentration ändern«, und sagt dann weiters, »daß eine bimolekulare Reaktion vorzuliegen scheint«. Ich habe die Messungen von P. Großmann, die nicht den Eindruck großer Präzision erwecken, monomolekular durchgerechnet und finde, unter Weglassung der sichtlich fehlerhaften Werte, für 25° im Mittel ein k_1 , das mit dem $k_1 = 0.0186$ von Goldschmidt gut übereinstimmt, und aus den 35°-Versuchen im Durchschnitt $k_1 = 0.051$ (35°).

Die Spaltung der Acetessigsäure spielt bei der alkalischen Verseifung ihres Esters eine untergeordnete Rolle, was darin seinen Grund hat, daß die Ketonspaltung in saurer Lösung sehr viel rascher vor sich geht als in alkalischer. Die Kinetik der Ketonspaltung ist von E. Widmark mit dem Ergebnis untersucht worden, daß die Geschwindigkeit dieser Spaltung an sich eine von der Azidität unbeeinflusste ist, und daß die Wirkung der Azidität darauf zurückzuführen ist, daß die undissoziierte Acetessigsäure rund 50mal rascher spaltet als ihr Anion.

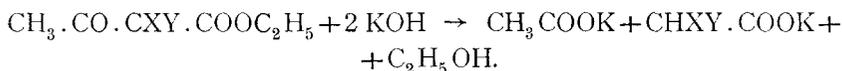
Der Ketonspaltung steht bekanntlich die Säurespaltung zur Seite. Weil letztere mit zunehmender Alkalinität die Oberhand gewinnt, habe ich früher geschlossen, daß die Säurespaltung eine durch Hydroxylion beschleunigte Reaktion sein müsse.

Es sind aber noch zwei andere Erklärungen denkbar. Zunächst wäre es möglich, daß die Säurespaltung gar nicht an dem Verseifungsprodukt, sondern an dem unverseiften Acetessigester, beziehungsweise seinen Derivaten, statthat. Diese Auffassung führt auf J. Wislicenus¹ zurück.

Nach Wislicenus erfolgt die Ketonspaltung an dem Verseifungsprodukt, entsprechend dem Schema:



die Säurespaltung an dem unverseiften Ester:



Vor kurzem haben aber H. von Euler und A. Ölander² experimentell gezeigt, daß auch die Acetessigsäure selbst der Säurespaltung unterliegt, und zwar in sehr stark alkalischer Lösung (2- bis 13-normal). Sie bringen diesen Tatbestand mit der zweibasischen Dissoziation der Acetessigsäure in Zusammenhang. Während der Acetessigester eine einbasische Säure (Konstante $2 \cdot 10^{-11}$) ist, ist die Acetessigsäure zweibasisch. Für die erste Konstante fanden E. Widmark und Mitarbeiter $3 \cdot 16 \cdot 10^{-4}$, für die zweite Euler und Ölander als vorläufigen Wert $2 \cdot 10^{-13}$.

¹ Lieb. Ann. Chem. 190 (1878), 257.

² Zeitschr. anorg. Chem. 147 (1925), 295. Hier auch die ganze Literatur über die Spaltung der Acetessigsäure.

Das Gesamtphänomen läßt sich dann in der Weise erklären, daß die undissoziierte Acetessigsäure H_2A und ihr primäres Anion HA' der Ketonspaltung, das sekundäre Anion A'' der Säurespaltung unterliegt. Alle drei Vorgänge sind monomolekular und vom Säuregrade unabhängig.

Zum Schlusse will ich noch den Einwendungen begegnen, die die Herren S. C. J. Olivier und G. Berger gegen meine Kritik¹ ihrer Arbeit² vor kurzem gemacht haben.³ Im allgemeinen sind derartige Polemiken unfruchtbar, unsere Auffassungen haben aber soviel Berührungspunkte, daß ich hoffen kann, daß wir ins reine kommen werden. Zur Vereinfachung des Verfahrens will ich meine Anschauung und die Bemerkungen, die ich zu den Arbeiten und Äußerungen von Olivier und Berger zu machen habe, punktweise vorbringen.

1. Im Anschluß an ältere Arbeiten über Esterverseifung, namentlich von R. Wegscheider,⁴ vertrete ich den Standpunkt, daß das Zeitgesetz

$$\frac{dx}{dt} = (k_w + k_s[H^+] + k_a[OH']) (a-x) = k(a-x)$$

ein sehr allgemein gültiges Zeitgesetz ist, dem nicht nur die Ester, Säureanhydride und Äther bei ihrer Verseifung,⁵ sondern auch viele andere Reaktionen in wässrigem Medium gehorchen.⁶ Nur die absoluten und relativen Werte von k_w , k_s und k_a sind in den einzelnen Fällen verschieden.

2. Es besteht somit die Aufgabe, die drei Konstanten k_w , k_s und k_a der unkatalysierten Reaktion oder »Wasserverseifung«, der sauren Verseifung und der alkalischen Verseifung aus kinetischen Messungen *ihrem Zahlenwerte nach* festzustellen. Die Aufgabe ist in bezug auf alle Konstanten nicht immer lösbar. Ist nämlich in dem Ausdruck

$$k = k_w + k_s[H^+] + k_a[OH']$$

eines der drei Glieder unter allen experimentell realisierbaren Verhältnissen der Azidität verschwindend klein gegenüber den anderen, so ist es prinzipiell unmöglich, die Konstante dieses Gliedes zu ermitteln.

Die Konstanten, die gemessen werden können, sollen aber festgestellt werden. Namentlich ist es leicht, hohe Werte von k_s und k_a nach den seit Jahren an unserem Institut geübten Puffermethoden zu messen. Die von Olivier und Berger 1925 hervorgehobenen Schwierigkeiten, die die Messung von k_a rasch alkalisch verseifender Ester bieten sollen, vermag ich daher nicht anzuerkennen.

¹ Monatsh. f. Chem. 45 (1924), 141.

² Rec. trav. chim. 41 (1922), 637. Wird als »Olivier und Berger 1922« bezeichnet.

³ Rec. trav. chim. 44 (1925), 643. Als »Olivier und Berger 1925« bezeichnet.

⁴ Zeitschr. physik. Chem. 41 (1902), 52.

⁵ A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. f. Chem. 42 (1921), 9 bes. 30.

⁶ A. Skrabal, Almanach der Akad. der Wiss. Wien 75 (1925).

3. Die von Olivier und Berger 1925 angestellten Rechnungen und ihre Ergebnisse sind nicht neu, sie finden sich unter anderem auch in meinen Arbeiten.¹ Neu ist nur die Reduktion von k auf die Minimalgeschwindigkeit k_{\min} als Einheit und die Reduktion von $[H^+]$ auf die Azidität der Minimalgeschwindigkeit. Aber auch diese Reduktionen bieten nichts neues in Ansehung des Olivier und Berger vorschwebenden Zieles: Nachweis des Gliedes k_w . Nach wie vor liegt eine Wasserverseifung vor, wenn sich in dem Gebiete der Azidität, in welchem die Verseifung gemessen wird, der Verseifungsvorgang ohne das Glied k_w mathematisch nicht beschreiben läßt. Insbesondere ist es ganz selbstverständlich, daß für die Verseifung des Benzylchlorids, die in dem Gebiet $[H^+] = 0.0112$ bis $[H^+] = 0.536$ ein $k = \text{konstant}$ ergibt, das $k = k_w$ ist, was keines umständlichen Beweises bedarf.

4. Die von Olivier und Berger 1925 angeführten Arbeiten über Verseifung von Mineralsäureestern und noch andere sind mir sehr wohl bekannt. Sie stehen aber an Zahl zurück gegenüber den Arbeiten über Carbonsäureester. Das Verhältnis verschiebt sich noch mehr zuungunsten der Mineralsäureester, wenn man nur jene Arbeiten berücksichtigt, die zu numerischen Werten der drei typischen Verseifungskonstanten geführt haben. Ich muß daher dabei bleiben, daß über Carbonsäureester mehr experimentelles Material vorliegt als über Mineralsäureester.

5. Der Verseifung der Trichloressigsäureester folgt die Spaltung der Trichloressigsäure, welche letztere Reaktion wiederholt gemessen wurde,² als Folgewirkung. Wir haben diese Spaltung auch bei der Hydrolyse des $CCl_3COOC_2H_5$ in 50%igem Aceton, selbst bei 25°, aus der Titerabnahme feststellen können, die nach einigen Tagen zu beobachten war. Es wäre Sache von Olivier und Berger gewesen, in ihren Arbeiten von 1922 und 1924 den Nachweis zu erbringen, daß diese Folgewirkung unter den von ihnen gewählten Bedingungen und bei der Kürze der beobachteten Reaktionszeit (300 Minuten) für den Verseifungsvorgang belanglos ist. Nachdem sie diesen Nachweis 1925 nachgeholt und experimentell belegt haben, ziehe ich meine Bedenken zurück und halte durch ihre Messungen am Trichloressigester das Bestehen einer Wasserverseifung neben einer sauren Verseifung für erwiesen.

Unter der weitgehenden »Mineralisierung« habe ich tatsächlich etwas anderes verstanden als den Umstand, daß sich die Trichloressigsäure hinsichtlich ihrer Stärke den starken Mineralsäuren nähert, sondern vielmehr die Tatsache, daß die typischen organischen Eigenschaften mehr oder weniger zurücktreten und den anorganischen oder mineralischen Platz machen, wenn man in den Stammsubstanzen der organischen Chemie, den Kohlenwasserstoffen, weitestgehend Substitutionen vornimmt, wie z. B. $CH_4 \rightarrow CCl_4$, $CH_4 \rightarrow CO_2$, $CH_4 \rightarrow CO(NH_2)_2$, $CH_3CH_3 \rightarrow CCl_3COOH$ usw. Das nur nebenbei, weil ganz belanglos für den Kernpunkt der Streitfragen.

¹ Monatsh. f. Chem. 42 (1921), 31; Zeitschr. f. physik. Chem. 111 (1924), 116.

² Vgl. unter anderem W. Timofeew und L. Kobosew, Journ. russ. phys. chem. Ges. 36 (1904), 255 nach Phys. chem. Zentralbl. 1 (1904), 455 und R. C. Banerji und N. R. Dhar, Zeitschr. anorg. Chem. 134 (1924), 172.

6. An dem Brenztraubensäureester haben wir gezeigt, daß seine Verseifung durch Wasser allein dem Hauptumsatze nach als eine saure Verseifung dargestellt werden kann. Wir hielten unsere Messungen und Berechnungen für zu ungenau, um aus ihnen zu Anfang der Reaktion auf das Bestehen einer Wasserverseifung schließen zu können, daß $k_w = 0$, haben wir nicht gesagt. Olivier und Berger 1925 operieren mit unseren Meßresultaten und kommen im wesentlichen zu dem Schlusse, daß sie zu ungenau sind, um aus ihnen auf das Bestehen keiner Wasserverseifung schließen zu können. Einen Unterschied in diesen beiden Schlußweisen vermag ich nicht zu ersehen.

7. Wogegen ich Stellung genommen habe, war die Gleichsetzung von »Wasserverseifung« mit »Verseifung durch Wasser allein«. Unter Hinweis auf ältere Arbeiten habe ich dargetan, daß sich die Verseifung durch Wasser allein sehr häufig lediglich durch die Glieder $k_s[H^+]$ und $k_a[OH^-]$, also ohne das Glied k_w , mathematisch genügend genau beschreiben läßt. In neuerer Zeit hat A. B. Manning¹ in einer vorbildlichen Arbeit am Ameisensäureäthylester gezeigt, daß sich seine Verseifung durch Wasser allein als eine saure Verseifung repräsentiert. Der von ihm gefundene Wert $k_s = 0.185$ stimmt auch überein mit dem Wert $k_s = 0.187$, den M. H. Palomaa² in salzsaurer Lösung gefunden hat.

Mit der »Wasserverseifung« steht die Sache so. Ist k_w sehr viel größer als $2\sqrt{w k_s k_a}$ — wo w das Ionenprodukt des Wassers bedeutet —, so ist die Wasserverseifung sehr leicht festzustellen (Beispiel: Benzylchlorid). Ist k_w verschwindend klein gegenüber $2\sqrt{w k_s k_a}$, so kann es gar nicht gemessen werden, auch wenn es endlich, von Null verschieden ist. Bei Estern mit hohen Werten von k_s und k_a , die also sauer und alkalisch sehr rasch verseifen, kann das k_w sogar einen sehr beträchtlichen Wert haben und dennoch unmeßbar klein sein. Sind schließlich k_w und $2\sqrt{w k_s k_a}$ von gleicher Größenordnung, so vermögen wir den Wert von k_w nur aus Präzisionsmessungen bei der Azidität des Verseifungsminimums, d. i. bei $[H^+] = \sqrt{w k_s^{-1} k_a}$, zu ermitteln. Dieser letztere Fall ist experimentell der heikelste, um ihn zu erledigen, muß man entweder k_s und k_a kennen, oder, was auf dasselbe hinausläuft, die Azidität des Verseifungsminimums aufsuchen. Nur dieser letztere Fall bietet experimentelle Schwierigkeiten, von ihm habe ich gesagt, daß seine Erledigung die Kenntnis von k_s und k_a zur Voraussetzung hat, woran die theoretischen Erörterungen von Olivier und Berger 1925 nichts zu ändern vermögen.

Ganz und gar unzulässig ist es aber, lediglich aus der langsameren oder rascheren Verseifung durch Wasser allein auf den Wert der Konstante k_w der Wasserverseifung zu schließen. Das machen aber Olivier und Berger, und zwar in ganz ausgedehntem Maße, bei der experimentellen Begründung ihrer Verseifungstheorie.

Nach der Theorie von Olivier und Berger soll das Verhältnis $k_w : k_s$ bei den einzelnen Estern mit zunehmender Säurestärke der Säurekomponente und zunehmender Negativität der Alkoholkomponente des Esters wachsen.

¹ Journ. Chem. Soc. 119 (1921), 2079.

² Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. 4 (1913), Nr. 2.

Olivier und Berger 1922 und 1925 sehen eine Stütze ihrer Theorie in dem von J. J. Sudborough geprüften Verhalten der Äthylester der Propionsäure, Lävulinsäure und Brenztraubensäure bei der Verseifung durch Wasser allein einerseits und durch Säuren andererseits. Nun ist nach allem, was wir wissen, die Verseifung der genannten Ester durch Wasser allein dem Hauptumsatze nach sicher eine saure Verseifung, ihre Geschwindigkeit daher nicht k_n , sondern $[H^+]k_s$, welches Produkt wir mit (k_n) bezeichnen wollen. Ist x die Umsatzvariable der Reaktion oder die gebildete Carbonsäure und δ die Dissoziationskonstante der letzteren, so ist mit genügender Annäherung $[H^+] = \sqrt{\delta x}$, daher $(k_n) = k_s \sqrt{\delta x}$ und $(k_n):k_s = \sqrt{\delta x}$. Damit stimmen auch die experimentellen Befunde gut überein, namentlich wenn man berücksichtigt, daß das x in den einzelnen Versuchen nicht gleich ist. Daß $\sqrt{\delta x}$ mit δ wächst, kann aber doch unmöglich als experimentelle Bestätigung einer Theorie angesehen werden.

Etwas vorsichtiger geht bereits G. Berger¹ zu Werke, indem er zur Ermittlung der »reinen, nichtkatalysierten Verseifungsgeschwindigkeit« die bei Abwesenheit einer Katalysatorsäure gefundene Konstante auf die Zeit Null extrapoliert. Selbstverständlich wird auch damit nicht k_n , sondern wieder eine Größe gemessen, die ich mit (k_n) bezeichnen will und die mit dem k_n sehr häufig nichts zu tun hat. Sie ist $(k_n) = k_n + k_s[H^+] + k_a[OH^-]$ zur Nullzeit und wird im höchsten Maße von den unvermeidlichen Verunreinigungen in sehr unkontrollierbarer Weise abhängig sein. Da kein Stoff von seinen Zersetzungsprodukten absolut frei ist, die von Berger untersuchten 20 Ester wenigstens Spuren ihres Alkohols und ihrer Carbonsäure enthalten mußten, die untersuchten Ester aber alle saure Verseifung zeigen, so ist in dem Ausdruck für (k_n) hauptsächlich das zweite Glied geschwindigkeitsbestimmend. Es kann daher nicht überraschen, daß $(k_n):k_s$ mit der Stärke der Carbonsäure und der Negativität des Alkohols der 20 Ester ansteigend gefunden wurde.

Angenommen — aber nicht zugegeben —, daß in den Berger'schen Versuchen sowohl das Lösungsmittel (wässriger Alkohol) als auch die Ester absolut rein waren, so führt auch hier die Extrapolation auf die Nullzeit nicht zu dem Werte k_n , sondern zu jenem (k_n) , das der Azidität der reinen Esterlösung entspricht. Da die Ester selbst alle schwache Säurenatur besitzen, die bei den einzelnen Estern sicher sehr variiert, so führt die Extrapolation nicht einmal zu Geschwindigkeitswerten für gleiche Azidität.

Man kann daher nicht sagen, daß Olivier und Berger, was die Ester mit geringer Wasserverseifung anlangt, irgendwelchen experimentellen Beitrag zur Stützung ihrer Theorie geliefert haben.

Berger 1924 verweist auch auf die Schwierigkeiten, die die exakte Durchrechnung von Verseifungsversuchen in nichtwässrigem Medium bietet. Dieser Schwierigkeiten bin ich mir seit jeher bewußt gewesen und das war der Grund, warum ich meine Messungen, die ebenfalls der Theorie des Verseifungsvorganges gelten, auf wässrige Lösungen erstreckte und die Unannehmlichkeiten der letzteren, vor allem die geringe Wasserlöslichkeit der Ester, mit in den Kauf nahm.

8. Die Verseifungstheorie von Olivier und Berger nahm von folgender These ihren Ausgang: »Die Hydrolyse von Estern, die sich von starken Säuren herleiten, wird durch Wasserstoffion nicht katalysiert.« Unter den starken Säuren verstehen Olivier und Berger solche, »von welchen man keine Dissoziationskonstante berechnen kann«, die also dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz nicht gehorchen. Ich muß hier noch einmal betonen, daß ich diese These nicht angefochten habe. Wogegen ich mich gewendet habe, das war die Verallgemeinerung der These.

¹ Rec. Trav. chim. 43 (1924), 163. Als »Berger 1924« bezeichnet.

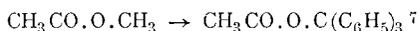
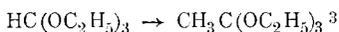
Eine solche Verallgemeinerung haben aber Olivier und Berger im Sinne. Das geht ganz deutlich aus folgenden Bemerkungen von Berger 1924 hervor: »Es lag an der Hand zu erwarten, daß die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen auch bei den übrigen Estern von der Stärke der Säure des Esters abhängen würde, was schon Olivier und Berger 1922 vermutet und an der Hand von Literaturbeispielen wahrscheinlich gemacht«. Und ferner: »Es ergibt sich also die Beziehung, daß die durch Wasserstoffionen verursachte Beschleunigung der Esterseifung mit der Stärke der Säure des Esters fällt.«

Gegen diese Verallgemeinerung der ursprünglichen These habe ich geltend gemacht, daß man zyklische Ester, wie die Lactide und β -Lactone, kennt, die durch einen relativ hohen Wert von k_w ausgezeichnet sind, deren Verseifung durch Wasserstoffion also nicht oder nur wenig beschleunigt wird, obwohl sie sich von schwachen Säuren herleiten. Auf diese meine Einwendung haben Olivier und Berger 1925 gar nicht reagiert.

9. Der Theorie von Olivier und Berger will ich nun meine Auffassung gegenüberstellen. Sie fußt auf einer breiteren Basis, indem neben den Estern auch die Äther und Säureanhydride mit einbezogen werden. Dabei kann ich mich auf P. E. Verkade¹ berufen, dessen Anschauung auch von Berger 1924 geteilt zu werden scheint.

Ich habe nun gezeigt, daß, während die absoluten Werte von k_w , k_s , k_a bei den verschiedenen Stoffen mit Äthersauerstoff in sehr uneinheitlicher Weise mit der chemischen Konstitution und der Säurestärke der Komponenten variieren, das k_w im Verhältnis zu k_s und k_a gewinnt, wenn in die verseifende Molekel raumerfüllende Gruppen eingeführt werden, durch Ringschluß eine Spannung erzeugt, in schon bestehenden Ringen durch Änderung des Ringeschlusses die Spannung erhöht oder durch Substitution eine Doppelbindung hergestellt wird.² Diese Maßnahmen sind namentlich dann besonders wirksam, wenn durch sie ein Kohlenstoffatom betroffen wird, das den Äthersauerstoff trägt.

Hier einige Beispiele:



¹ Chem. Weekblad 11 (1914), 754.

² Zeitschr. f. physik. Chem. 111 (1924), 104.

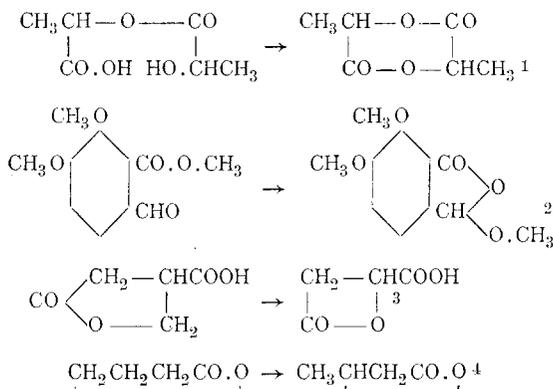
³ A. Skrabal und M. Baltadschiewa, Monatsh. f. Chem. 45 (1924), 19.

⁴ » » » » » » » » » 45 (1924), 95.

⁵ A. Skrabal, E. Brunner und H. Airoldi, Zeitschr. physik. Chem. 111 (1924), 109.

⁶ A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. 43 (1922), 493. Hier auch die übrige Literatur.

⁷ M. Gomberg und G. T. Davis, Ber. chem. Ges 36 (1903), 3924.



Die linksstehenden Stoffe zeigen entweder keine meßbare Wasserverseifung oder nur eine sehr langsame, die rechtsstehenden hingegen eine sehr erhebliche, der hohe Wert ihres k_w geht entweder aus den vorliegenden Messungen oder ganz unzweideutig aus ihrem qualitativen Verhalten hervor.

Nach meiner Theorie sollen die Verhältnisse $k_w:k_s$ und $k_w:k_a$ bei den rechtsstehenden Stoffen größer sein als bei den linksstehenden derselben Zeile. Weil das k_w der letzteren infolge seiner Kleinheit noch nicht gemessen wurde, ist eine zahlenmäßige Überprüfung meiner Auffassung dermalen noch nicht durchführbar.

Nur in dem Falle Äthylacetat \rightarrow Essigsäureanhydrid ist dies einigermaßen möglich. Neuere Messungen von K. G. Karlsson⁵ haben es wahrscheinlich gemacht, daß Äthylacetat ein k_w von der Größenordnung der Minimalgeschwindigkeit $2\sqrt{nk_s k_a} = 4 \cdot 2 \cdot 10^{-8}$ hat, woraus für das Verhältnis $k_w:k_a$, wieder der Größenordnung nach, $6 \cdot 27 \cdot 10^{-9}$ folgt. Vom Acetanhydrid hingegen kennt man nur die Konstante der Wasserverseifung $k_w = 0.19$. Was die alkalische Verseifung anlangt, läßt sich aber als obere Grenze $k_a \leq 4 \cdot 4 \cdot 10^6$ ermitteln,⁶ woraus für das Verhältnis folgt $k_w:k_a \cong 4 \cdot 32 \cdot 10^{-8}$, also tatsächlich größer als $6 \cdot 27 \cdot 10^{-9}$ beim Äthylacetat. Auch für das k_s des Anhydrids läßt sich eine obere Grenze gewinnen. Aus ihr ergibt sich, daß $k_w:k_s$ beim Acetanhydrid selbst der Größenordnung nach sehr viel größer ist als beim Äthylacetat.

¹ O. Ringer und A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. 43 (1922), 507.

² R. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 13 (1892), 252 und 702; E. Erdmann, Ber. chem. Ges. 31 (1898), 356.

³ B. Holmberg, Journ. f. prakt. Chem. [2] 87 (1913), 456 und 88 (1913), 553. Hj. Johansson, Zeitschr. physik. Chem. 79 (1912), 621 und 81 (1913), 573. B. Holmberg, Svensk. Kemisk Tidskrift 30 (1918), 190 und 215. In unseren Einheiten und für 25° ist für die Paraconsäure $k_s = 0.00883$ und $k_a = 43$. Aus den Versuchen von Holmberg berechne ich für das β -Lacton der inaktiven Äpfelsäure $k_w = 0.00035$ und $k_s = 0.00096$, seine alkalische Verseifung ist sehr rasch.

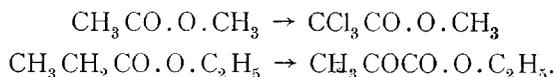
⁴ Hj. Johansson, Kungl. Fysiog. Sällsk. Handl. N. F., Bd. 27, Nr. 8 nach Chem. Centralbl. 1916, II, 557. Hj. Johansson und H. Sebelius, Ber. deutsch. chem. Ges. 51 (1918), 480. Hj. Johansson und S. M. Hagman, Ber. chem. Ges. 55 (1922), 647.

⁵ Zeitschr. anorg. Chem. 145 (1925), 1. Vgl. auch H. von Euler und A. Ölander, Zeitsch. f. anorg. Chem. 147 (1925), 295. Fußnote.

⁶ A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. 43 (1922), 493.

Die rechtsstehenden, durch erhebliche Wasserverseifung gekennzeichneten Molekeln stellen gegenüber den linksstehenden Zustände höherer intramolekularer Spannung vor. Damit laufen auch die Affinitätsverhältnisse parallel. Die Verseifung der rechtsstehenden Stoffe ist affiner, weniger reversibel, als die der linksstehenden. In der Tat ist die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids in viel geringerem Maße umkehrbar als die des Äthylacetats und dasselbe gilt für Lactid und Lactylmilchsäure. Am deutlichsten zeigen sich aber die Unterschiede bei den Lactonen. Während die Hydrolyse der β -Lactone, wie Lactoäpfelsäure und β -Butyrolacton, keine Anzeichen einer Umkehrbarkeit zeigt, ist die der γ -Lactone, wie Paraconsäure und γ -Butyrolacton, im höchsten Maße reversibel.

10. Die mit der Einführung raumerfüllender Gruppen oder Herstellung von Doppelbindungen verknüpfte Spannungserhöhung wird sich in ihrer Auswirkung auf den Verseifungsvorgang weniger geltend machen, wenn durch sie ein Kohlenstoffatom betroffen wird, das sich in β -Stellung zum Äthersauerstoff befindet:



Nichtsdestoweniger haben wir auch in diesem Falle ein Ansteigen, wenn auch ein geringeres, der Verhältnisse $k_w:k_a$ und $k_w:k_s$ zu erwarten.

Daß das letztere Verhältnis beim Trichloressigsäuremethylester größer ist als beim Essigsäuremethylester, erscheint durch die Messungen von Karlsson einerseits, Olivier und Berger andererseits so gut wie sichergestellt. Was das zweite Beispiel anlangt, so haben wir keine Kenntnis von k_w beim Propionsäure- und Brenztraubensäureester. Olivier und Berger 1925 haben Messungen am Brenztraubenester in Aussicht gestellt.

11. Die »Spannungstheorie« vermag die Erscheinungen auf dem ganzen weiten Gebiete der Stoffe mit Äthersauerstoff zu erklären. Auf der anderen Seite ist aber nicht zu verkennen — und darin stimme ich mit Olivier und Berger überein —, daß die Ester sehr starker Säuren durch relativ hohe Werte der Konstante der Wasserverseifung gekennzeichnet sind. Die Brücke, die von der »Spannungstheorie« zur »Säuretheorie« von Olivier und Berger führt, sehe ich in der Werner'schen Koordinationslehre. Nach letzterer sind die starken Säuren, wie die starken Elektrolyte überhaupt, dadurch charakterisiert, daß sich die ionogen gebundenen Atome und Atomgruppen in der zweiten Sphäre um das Zentralatom befinden. Nur dann, wenn die raumerfüllenden Liganden alle Koordinationsstellen bereits besetzt haben, werden weitere Atome und Atomgruppen ionogen gebunden. In diesem Sinne wird man sowohl die gelösten starken Säuren als auch ihre Ester als Molekülgebilde mit starker intramolekularer Spannung

auffassen können, die sich bei den starken Säuren in ihrer Ionisation, bei ihren Estern in der relativ raschen Wasserverseifung auswirkt.

12. Zusammenfassend ist also folgendes zu sagen: Sowohl die »Säuretheorie« von Olivier und Berger als auch meine »Spannungstheorie« wollen Auskunft geben über die relativen Werte der unkatalysierten Verseifungsgeschwindigkeit, das sind die Verhältnisse $k_w:k_s$ und $k_w:k_a$. Die Säuretheorie bringt letztere mit der Säurestärke der Esterkomponenten, die Spannungstheorie mit der intramolekularen Spannung der verseifenden Molekel in Zusammenhang. Die Säuretheorie erklärt die Erscheinungen bei der Verseifung der Ester starker Säuren, versagt aber in all den nicht seltenen Fällen, wo Abkömmlinge schwacher Säuren durch rasche Wasserverseifung ausgezeichnet sind. Die Spannungstheorie demhingegen erklärt die Erscheinungen auf dem ganzen weiten Gebiete der Verseifung der Stoffe mit Äthersauerstoff und im Verein mit der Koordinationslehre auch die rasche Wasserverseifung der Ester starker Säuren.

In formaler Hinsicht wäre noch zu bemerken, daß Olivier und Berger bei der zahlenmäßigen Überprüfung ihrer Theorie ziemlich willkürlich vorgehen, während ich für die Konstante k_w nur den wirklichen Koeffizienten der unkatalysierten Reaktion oder Wasserverseifung gelten lasse.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Geschwindigkeit der sauren Verseifung des Acetessigsäureäthylesters aus der zeitlichen Abnahme der Esterkonzentration gemessen und für 25° und die Minute $k_s = 0.000989$ gefunden.

2. Es wird die Theorie der alkalischen Verseifung des Acetessigesters und die Theorie der Keton- und Säurespaltung besprochen.

3. Im Anschluß an eine von S. C. J. Olivier und G. Berger geübte Kritik wird die Frage erörtert, wann das Phänomen der unkatalysierten oder der Wasserverseifung zu beobachten ist.
