

Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Stearolaktons mit alkoholischer Lauge

Von

Anton Kailan und Alfred Blumenstock

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1927)

Dem einen von uns (Blumenstock) ist es, wie er vor kurzem¹ zeigen konnte, gelungen, das Stearolakton in genügender Ausbeute und Reinheit durch Verbesserung der bisherigen Darstellungsmethoden zu erhalten.

Nunmehr sollte nicht nur die Verseifungsgeschwindigkeit, sondern auch die Bildungsgeschwindigkeit dieses wichtigen Laktons gemessen werden.

Indessen erhält man bei dem Versuche, die freie Oxystearinsäure durch Verseifung des Laktons mit der berechneten Alkalimenge, Zusatz der äquivalenten Salzsäuremenge und rasches Ausäthern darzustellen, nicht die Oxysäure, sondern immer wieder das Lakton. Aus diesem Grunde konnte nur die Verseifungsgeschwindigkeit gemessen werden, und zwar wurde sie sowohl in sehr wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol mit Natriumhydroxyd, beziehungsweise Natriumalkoholat bestimmt.

Die Messungen wurden wie folgt ausgeführt. Das Lakton wurde in geeichte und gedämpfte 35-cm³-Kolben eingewogen. Da die Löslichkeit des Laktons in Alkohol verhältnismäßig gering ist, wurde bei absolutem Alkohol die Konzentration von 0·025 Molen, bei wasserreicherem Alkohol die von 0·021 Molen nicht überschritten. Die Dichte des verwendeten, über Kalk getrockneten lufthaltigen Alkohols war im

Mittel $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0\cdot78532$. Da nun das spezifische Gewicht des lufthaltigen absoluten

Alkohols nach den Messungen von Osborne und Mc. Kelvy² 0·78506 beträgt und das von luftfreiem 0·78514, was in guter Übereinstimmung steht mit dem gleichfalls für luftfreien absoluten Alkohol von A. Kailan³ gefundenen und durch kinetische Messungen kontrollierten Wert 0·78513, andererseits Zusatz von 0·1 Gewichtsprozenten Wasser das spezifische Gewicht des Alkohols um 31 Einheiten der fünften Stelle erhöht, so entspricht obiger Wert einem Wassergehalt von 0·084 Gewichtsprozenten, das sind 0·0365 Mole pro Liter bei 25°. Die zur Verseifung dienende alkoholische Lauge wurde durch Eintragen von Natrium in diesen Alkohol bei Siedetemperatur⁴ hergestellt und für jeden Versuch aus einer geeichten Pipette die nötige Menge zugesetzt. Bei den Versuchen mit wasserreichem Alkohol wurde gleichfalls obiger wasserarme Alkohol verwendet und eine gewogene Menge Leitfähigkeitswasser aus einer Meßpipette in den Reaktionskolben zufließen gelassen.

¹ Wiener Akad. Ber. IIb, 134, 333 (1925); Monatshefte für Chemie, 46, 333 (1925).

² Bull. Bur. Stand., 9, 332, 367, 409, 474, Wash. 1913.

³ Ber., 44, 2881 (1911).

⁴ Vgl. Küster, Zeitschr. für anorg. Chemie, 13, 134 (1897).

Die Versuche wurden nun derart ausgeführt, daß in die mit Lakton beschickten Kolben Alkohol, beziehungsweise Wasser und alkoholische Natronlauge bis etwas unterhalb der Marke gegossen wurde. Nach 3 bis 4 Minuten wurde, nachdem angenommen werden konnte, daß das Reaktionsgemisch 25° erreicht hatte, genau bis zur Marke, ohne das Kölbchen herauszunehmen, angefüllt und durchgemischt. Zur Zeit t wurde dem Reaktionskolben mit einer geeichten 5-cm³-Pipette eine Probe entnommen und rasch titriert. Die Zeit t (in Stunden) wurde hiebei von dem Moment an gerechnet, da die Hälfte der Lauge bis zu dem, da die Hälfte der alkoholischen Salzsäure, mit der mit Rücksicht auf die Unlöslichkeit des Laktons in stark verdünntem Alkohol titriert wurde, zugeflossen war. Auch wurde während des Titrierens vermieden, das Kölbchen mit Wasser nachzuspülen. Die Stärke der verwendeten Salzsäure war für die Versuche: 1, 2, 0·01122 norm. 3, 4, 5, 7, 10, 11, 0·01374 norm. 3, 6 9, 12, 0·01412 norm.

In den nachstehenden Tabellen bedeuten a die Anfangskonzentration des Laktons, b die Summe der Anfangskonzentrationen von Natriumhydroxyd und Natriumäthylat in Molen pro Liter, A und B die Anzahl Kubikzentimeter obiger Salzsäure, die äquivalent waren der in 5 cm³ des Reaktionsgemisches ursprünglich enthaltenen Lakton-, beziehungsweise Alkalimenge. Unter x , beziehungsweise X sind die Konzentrationen des nach t Stunden vorhandenen Natriumsalzes der Oxystearinsäure in Molen pro Liter, beziehungsweise Kubikzentimetern äquivalenter Salzsäure für 5 cm³ Mischung angegeben. Ferner ist w_0 die Anfangskonzentration des Wassers in Molen pro Liter, wie sie sich bloß aus dem Wassergehalte des verwendeten Alkohols und der etwa zugesetzten Wassermenge ergab, also ohne Rücksicht auf die Veränderung der Wasserkonzentration durch das Auflösen von Natrium. Es wurde somit so gerechnet, als ob alles Natron als Natriumäthylat vorhanden gewesen wäre. Der dadurch bedingte Fehler bei der Wasserkonzentration ist indessen bei den Versuchen mit wasserreicherem Alkohol gänzlich zu vernachlässigen und selbst bei denen in wasserarmem noch relativ gering, da ja auch in letzterem Falle die Wasserkonzentration — in Molen — selbst zu Versuchsbeginn um die Hälfte größer war als die Natronmenge, von der doch hier weitaus der größte Teil als Äthylat und nur wenig als Hydroxyd vorhanden sein mußte.

Bei den Versuchen mit wasserreicherem Alkohol wurde nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

gerechnet.

Die Mittelwerte der Konstanten und der mittleren Wasserkonzentrationen $w_m = w_0 - \frac{x}{2}$ wurden unter Berücksichtigung des Gewichtes p jeder Einzelbestimmung berechnet. Unter der Voraussetzung, daß die Fehler bei der Zeitbestimmung vernachlässigt werden können und die Titrationsfehler im ganzen Verlaufe der gleichen Versuchsreihe gleich bleiben, ist dieses Gewicht für bimolekulare Reaktionen $p_2 = t^2(a-x)^2(b-x)^2$, für die später zu besprechenden trimolekularen $p_3 = t^2(a-x)^2(b-x)^2(w-x)^2$.

a) Messungen in wasserarmem Alkohol.

Ähnlich wie dies von verschiedenen Autoren bei der Esterverseifung mit Natriumäthylat und Natriumhydroxyd beobachtet worden ist,¹ zeigen auch bei der Laktonverseifung, allerdings hier nur in sehr wasserarmem Alkohol, die nach der Gleichung für

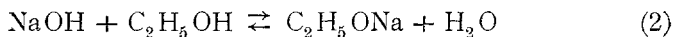
¹ Vgl. R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 36, 549 (1915).

monomolekulare Reaktionen berechneten Koeffizienten einen stark abfallenden Gang. Da ein solcher in wasserreicherem Alkohol — schon von 1·6 Molen Wasser pro Liter aufwärts — nicht mehr vorhanden war, konnte er nicht dadurch erklärt werden, daß die Reaktion in bezug auf das Laktone oder das Alkali (Hydroxyd oder Äthylat) höherer als erster Ordnung war oder daß sie sich wie bei der Verseifung des phtalestersäuren Natriums durch weingeistiges Natrium — die bei 1·6 Molen Wasser pro Liter für die bimolekulare Konstante einen sehr stark absteigenden Gang außer bei großem Alkali- oder Esterüberschuß aufweist¹ — nur zwischen den undissoziierten Molekeln abspielt. Es lag daher nahe, den Grund für das Auftreten des absteigenden Ganges in sehr wasserarmem Alkohol in der Nichtberücksichtigung der Abnahme der Konzentration des Wassers zu suchen, die im Verlaufe der Reaktion eintritt. Denn soweit die Verseifung des Laktone zu oxystearensäurem Natrium durch Natriumäthylat erfolgt, muß sich ja das Wasser direkt an der Reaktion beteiligen, soweit die Verseifung aber durch das Hydroxyd erfolgt, indirekt, da das Gleichgewicht zwischen letzterem und dem Äthylat sich immer wieder rasch einstellen muß.

Es ist daher auch hier ebenso wie bekanntlich bei der Ester- oder Laktoneverseifung durch weingeistiges Natron bei Anwesenheit von so viel Wasser, daß die Änderung von dessen Konzentration vernachlässigt werden kann, eine kinetische Entscheidung darüber, welche der beiden Reaktionen überwiegt, nicht möglich. Denn bezeichnet man mit h_t die Gesamtkonzentration an Natriumhydroxyd (dissoziiert und undissoziiert) nach t Stunden, so haben wir im ersteren Falle

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) h_t \quad (1)$$

Da aber wegen der Reaktion



$$h_t \cdot K = (b - x - h_t) (w_0 - x), \quad (3)$$

so wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{K} \cdot (a - x) (b - x - h_t) (w_0 - x) \quad (4)$$

Reagieren dagegen Natriumäthylat und Wasser mit dem Laktone, so erhalten wir eine Geschwindigkeitsgleichung von der gleichen² Form wie (4) nämlich

¹ Ebenda, 566. Nimmt man übrigens ungefähr gleiche Dissoziationskonstanten für Natrium-Hydroxyd-, Äthylat und -Oxystearat an, so würde im Verlaufe der Reaktion die Na-Konzentration auch ungefähr unverändert, daher die OC_2H_5^- , beziehungsweise OH^- -Konzentration proportional der der ungespaltenen NaOH - oder NaOC_2H_5 -Molekeln bleiben und die Entscheidung, ob das ungespaltene Natron oder seine Anionen allein reagieren, wäre dann bei gleicher Anfangskonzentration des Natrons unmöglich.

² Schon Wegscheider (l. c.) hat für die ganz analoge Esterverseifung durch Alkalien gezeigt, daß »die Form der Geschwindigkeitsgleichungen dadurch nicht geändert wird, daß nicht NaOH oder NaOC_2H_5 allein, sondern beide (und zwar mit verschiedenen Geschwindigkeitskoeffizienten) an der Reaktion beteiligt sind.«

$$\frac{dx}{dt} = k'_3 (a - x) (b - x - h_i) (w_0 - x). \quad (5)$$

Die Versuchsreihen wurden nun nicht nach diesen Formeln berechnet, da das zur Ermittlung der h_i nötige K ja nicht bekannt ist, sondern unter der Annahme, als würde alles Natron in Form von Natriumäthylat vorhanden sein und daher natürlich nur dieses und Wasser mit dem Lakton reagieren.

Es wurde also nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x) (b - x) (w_0 - x) \quad (6)$$

gerechnet. Selbst für den offenbar gar nicht in Betracht kommenden Fall, daß die Laktonverseifung nur durch Natriumäthylat und Wasser und nicht auch durch Natriumhydroxyd — dissoziiert oder nicht — bewirkt würde, wären übrigens die richtigen Geschwindigkeitskoeffizienten die k'_3 [Gleichung (5)] und nicht die k_3 .

Für die Gleichung (6) findet man durch Integration zwischen den Grenzen 0 und t :

$$k_3 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(b-a)(w_0-a)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(a-b)(w_0-b)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(a-w_0)(b-w_0)} \ln \frac{w_0}{w_0-x} \right]. \quad (7)$$

In den gleichen Versuchsreihen zeigen nun die k_3 -Werte im allgemeinen keinen Gang, sondern nur starke Schwankungen, die sich indessen noch als innerhalb der möglichen Messungsfehlergrenzen liegend erweisen. Stellt man die Mittelwerte der drei Versuche mit sehr wasserarmem Alkohol zusammen, so erhält man

Tabellennummer	b	a	w_0	$k_3 m \cdot 0 \cdot 4343$
1	0·02425	0·0207	0·036	90
2	0·02425	0·0212	0·036	95
3	0·02425	0·0202	0·036	46

Der Mittelwert der k_3 beträgt $77 \cdot 2 \cdot 3 = 177$.

b) Messungen in wasserreicherem Alkohol.

1. Mit 1·63 Molen Wasser.

Im Gegensatz zu den in absolutem Alkohol ausgeführten Messungen zeigen hier die Koeffizienten für bimolekulare Reaktionen keinen Abfall, weil die Konzentration des ursprünglich im Alkohol vorhandenen Wassers so groß ist, daß sie im Verlaufe der Reaktion praktisch unverändert bleibt. Als Mittelwerte findet man:

Tabellennummer	<i>b</i>	<i>a</i>	$k_{2m} \cdot 0 \cdot 4343$
4	0·02425	0·02022	36
5	0·02425	0·02124	43
6	0·02261	0·01962	42

Die drei unter denselben Bedingungen ausgeführten Versuche ergeben im Mittel $40 \cdot 2 \cdot 3 = 92$.

2. Mit 3·17 Molen Wasser.

Tabellennummer	<i>b</i>	<i>a</i>	$k_{2m} \cdot 0 \cdot 4343$
7	0·02425	0·02061	114
8	0·02261	0·02066	86
9	0·02261	0·01992	93

k_{2m} im Mittel ergibt $98 \cdot 2 \cdot 3 = 225$. Die k_{2m} sind rund doppelt so hoch wie diejenigen mit 1·63 Molen Wasser.

3. Mit 4·80 Molen Wasser.

Tabellennummer	<i>b</i>	<i>a</i>	$k_{2m} \cdot 0 \cdot 4343$
10	0·02425	0·02127	152
11	0·02425	0·02144	136
12	0·02261	0·02009	126

k_{2m} im Mittel ergibt $138 \cdot 2 \cdot 3 = 317$. Innerhalb der Versuchsreihen zeigt sich ein Ansteigen der k_2 -Werte. Sie sind rund dreimal so groß wie bei den Versuchen mit 1·63 Molen Wasser. Berücksichtigt man auch im wasserreicheren Alkohol die Beteiligung des Wassers an der Reaktion und nimmt daher letztere trimolekular an, so wird $k_2 = k_3 w_m$, daher

w_m	0·025	1·63	3·17	4·80
$0 \cdot 4343 \frac{k_2}{w_m} = 0 \cdot 4343 k_3 \dots$	77	25	31	29

Die so erhaltenen Werte fallen zunächst stark ab, was vielleicht auf die mediumändernde Wirkung des anfänglichen Wasserzusatzes zurückzuführen ist, vielleicht auch auf eine teilweise Verseifung durch Natriumäthylat in wasserarmem Alkohol und bleiben zwischen $w = 1 \cdot 6$ und $4 \cdot 8$ angenähert konstant.

Versuchsreihen.¹

a) Messungen in wasserarmem Alkohol,¹

Tabelle 1.

$a = 0 \cdot 0207$; $b = 0 \cdot 02425$; $w_0 = 0 \cdot 036$; $A = 9 \cdot 22$; $B = 10 \cdot 80$.

<i>t</i>	<i>B - X</i>	<i>a - x</i>	<i>b - x</i>	$w_0 - x$	$k_3 \cdot 0 \cdot 4343$
1·22	8·41	0·0153	0·0189	0·0306	133
4·45	6·52	0·0111	0·0146	0·0264	102

¹ Ausgeführt von Alfred Blumenstock.

(Zu Tabelle 1.)

t	$B - X$	$a - x$	$b - x$	$w_0 - x$	$k_3 \cdot 0.4343$
6.61	6.30	0.0106	0.0142	0.0259	88
23.83	3.70	0.0048	0.0083	0.0201	73
Mittelwert:					90
arithm. Mittel:					99

Tabelle 2.

 $a = 0.02120$; $b = 0.02425$; $w_0 = 0.036$; $A = 9.44$; $B = 10.80$.

t	$B - X$	$a - x$	$b - x$	$w_0 - x$	$0.4343 \cdot k_3$
5.2	6.30	0.0111	0.01415	0.0259	100
29.0	3.26	0.0043	0.0073	0.0191	82
71.2	1.71	0.00078	0.0038	0.0156	160
Mittelwert:					95
arithm. Mittel:					114

Tabelle 3.

 $a = 0.02016$; $b = 0.02425$; $w_0 = 0.036$; $A = 7.34$; $B = 8.83$.

t	$B - X$	$a - x$	$b - x$	$w_0 - x$	$0.4343 \cdot k_3$
0.67	7.50	0.0165	0.0206	0.0323	181
5.68	6.90	0.0149	0.0189	0.0307	26
23.05	3.41	0.0053	0.0094	0.0211	71
72.13	2.19	0.0019	0.0060	0.0178	67
Mittelwert:					46
arithm. Mittel:					86

b) Messungen in wasserreicherem Alkohol.

1. $w_0 = 1.63$.

Tabelle 4.

 $a = 0.02022$; $b = 0.02425$;
 $A = 7.36$; $B = 8.83$; $w_m = 1.623$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.13	7.15	40
0.36	5.85	32
0.60	3.12	82
1.77	2.90	32
5.20	1.55	58
Mittelwert:		36
arithm. Mittel:		49

Tabelle 5.

 $a = 0.02124$; $b = 0.02425$;
 $A = 7.73$; $B = 8.83$; $w_m = 1.626$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.14	7.00	39
0.27	5.79	42
0.63	4.00	44
1.03	2.96	47
2.77	1.91	46
Mittelwert:		43
arithm. Mittel:		44

2. $w_0 = 3.182$.

Tabelle 6.

 $a = 0.01962$; $b = 0.02261$;
 $A = 6.95$; $B = 8.01$; $w_m = 1.627$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.17	6.40	34
0.47	4.30	44

Tabelle 7.

 $a = 0.02061$; $b = 0.02425$;
 $A = 7.50$; $B = 8.83$; $w_m = 3.174$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.17	5.84	116
0.27	4.45	116

(Zu Tabelle 6.)

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.78	3.21	48
1.61	2.16	48
	Mittelwert:	42
	arithm. Mittel:	44

(Zu Tabelle 7.)

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.70	2.62	105
1.03	2.09	106
	Mittelwert:	114
	arithm. Mittel:	111

Tabelle 8.

$a = 0.02006$; $b = 0.02261$;
 $A = 7.10$; $B = 8.01$; $w_m = 3.172$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.20	4.81	76
0.50	2.71	99
0.91	1.99	92
1.68	1.39	96
4.02	1.00	97
	Mittelwert:	86
	arithm. Mittel:	92

Tabelle 9.

$a = 0.01992$; $b = 0.02261$;
 $A = 7.06$; $B = 8.01$; $w_m = 3.174$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.23	4.00	102
0.35	3.56	85
0.64	2.48	90
1.23	1.62	95
	Mittelwert:	93
	arithm. Mittel:	93

3. $w_0 = 4.813$.

Tabelle 10.

$a = 0.02127$; $b = 0.02425$;
 $A = 7.75$; $B = 8.83$; $w_m = 4.803$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.28	3.22	145
0.38	2.57	159
0.63	1.90	164
1.55	1.18	220
	Mittelwert:	152
	arithm. Mittel:	172

Tabelle 11.

$a = 0.02144$; $b = 0.02425$;
 $A = 7.80$; $B = 8.83$; $w_m = 4.803$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.13	5.00	128
0.30	3.15	141
0.69	1.70	181
	Mittelwert:	136
	arithm. Mittel:	150

Tabelle 12.

$a = 0.02009$; $b = 0.02261$; $A = 7.10$; $B = 8.01$; $w_m = 4.803$.

t	$B - X$	$0.4343 \cdot k_2$
0.25	3.94	100
0.42	2.33	156
0.58	1.88	162
0.91	1.37	184
1.50	1.09	193
2.05	1.00	192

Mittelwert: 126
 arithm. Mittel: 164

Zusammenfassung.

Nur in wasserreicherem Äthylalkohol behalten die nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen für die Spaltungsgeschwindigkeit des Stearolaktone ($\frac{1}{40}$ Mol pro Liter) mit der äquivalenten Menge Natronlauge, beziehungsweise Natriumalkoholat berechneten Koeffizienten wenigstens angenähert ihren Wert bei, während sie in Alkohol, dessen Wassergehalt schon zu Versuchsbeginn nur etwa $0\cdot036$ Mole im Liter beträgt, sehr stark sinken. Im letzteren Falle stimmen die unter Berücksichtigung der Beteiligung des Wassers an der Reaktion berechneten trimolekularen Koeffizienten wenigstens angenähert untereinander überein. Wenn der mittlere Wassergehalt des Alkohols von $\frac{1}{40}$ auf $1\cdot6$ Mole pro Liter steigt, so fallen diese trimolekularen Koeffizienten auf ein Drittel ab. Dies kann auf den mediumändernden Einfluß des Wassers zurückzuführen sein oder auch auf Verschiebung des Verhältnisses zwischen den NaOH - und den NaOC_2H_5 -Konzentrationen und der durch sie hervorgerufenen Verseifung. Bei Erhöhung des Wassergehaltes von $1\cdot6$ auf $4\cdot8$ Mole behalten die trimolekularen Koeffizienten innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit ihren Wert bei.
