

# Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Mono- und Dichloressigsäureesters

Von

Anton Skrabal, w. M. d. Akad. d. Wiss., und Maria Rückert

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester läßt sich in verdünnter (elektrolytarmer) wässriger Lösung mit großer Genauigkeit durch die Zeitgleichung

$$\frac{dx}{dt} = (k_w + k_s h + k_a i) (a - x) \quad (1)$$

beschreiben, wo  $h = [H']$ ,  $i = [OH']$  und  $h i = w$  das Ionenprodukt des Wassers bedeutet.

Die „Verseifungskurve“ des Esters ist durch zwei Verhältniszahlen charakterisiert<sup>1</sup>. Das Verhältnis  $k_a : k_s$  der Konstanten der alkalischen und der sauren Verseifung bedingt die Azidität  $h_0$  des Verseifungsminimums:

$$h_0 = \sqrt{\frac{k_a}{k_s} w} \quad (2)$$

und die Verhältniszahl:

$$\nu = \frac{k_w}{2 \sqrt{k_a k_s w}} \quad (3)$$

die stärkere oder geringere Einbnung der Verseifungskurve im Verseifungsminimum. Für die Konstante  $k_0$  der Minimumgeschwindigkeit gilt schließlich

$$k_0 = k_w + 2 \sqrt{k_a k_s w} = k_w + k_s h_0 + k_a i_0, \quad (4)$$

wo  $h_0 i_0 = w$  und  $k_s h_0 = k_a i_0$ .

Aufgabe der kinetischen Untersuchung ist die Messung aller drei Konstanten  $k_w$ ,  $k_s$ ,  $k_a$ . Die geringeren oder größeren Schwierigkeiten, die sich der Lösung dieser Aufgabe entgegenstellen, sind wesentlich von dem Zahlenwert von  $\nu$  abhängig. Ist  $\nu$  klein gegenüber 1, so sind  $k_s$  und  $k_a$  leicht, dagegen  $k_w$  schwer zu messen oder so gut wie unmeßbar. Ein Beispiel ist das Äthylacetat<sup>2</sup>. Ist hingegen  $\nu$  sehr groß gegenüber 1, so ist  $k_w$  relativ leicht, dafür sind aber  $k_s$  und  $k_a$  schwierig zu messen. Das ist der Fall beim Trichloressigester<sup>3</sup>.

Anfangs hatten wir die Absicht, die Verseifung des Trichloressigesters zu untersuchen. Zu den Schwierigkeiten, die in dem hohen Werte von  $\nu$  ihre Ursache haben, gesellt sich noch

<sup>1</sup> A. Skrabal, Zeitschr. Elektrochem. 33, 322 (1927).

<sup>2</sup> A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. f. Ch. 48, 466 (1927).

<sup>3</sup> A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. f. Chem. 46, 567 (1925).

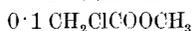
die geringe Wasserlöslichkeit dieses Esters. Wir haben uns daher als Vorarbeit zu diesen Messungen den Estern der Mono- und Dichloressigsäure zugewandt. Wegen der besseren Wasserlöslichkeit haben wir die Methylester der beiden Säuren gewählt.

Die Verseifung der Ester der gechlorten Essigsäuren wurde schon vor vielen Jahren von J. J. Sudborough und M. E. Feilmann<sup>4</sup> untersucht, doch haben diese älteren Arbeiten zu keinen Geschwindigkeitskonstanten geführt. Auf neuere Messungen wird noch zurückgekommen werden.

Die Verseifung der gechlorten Carbonsäureester ist von zahlreichen Neben- und Folgereaktionen begleitet<sup>5</sup>. Glücklicherweise verlaufen sie in wässriger Lösung gegenüber der Verseifung derart langsam, daß sie die Meßergebnisse nicht oder nicht wesentlich beeinflussen.

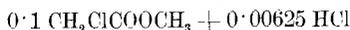
Alle unsere Messungen wurden bei 25° gemacht. Die folgenden Versuche zeigen die Verseifung des Methylmonochloracetats in wässriger Salzsäure bei zunehmender HCl-Konzentration. Wegen der raschen alkalischen Verseifung des Esters wurde mit 0·1 n. Ammoniak und mit Alizarin als „Signalindikator“<sup>6</sup> titriert. Der laufende Titer des Reaktionsgemisches ist mit  $T$ , die mit dekadischen Logarithmen und mit der Minute als Zeiteinheit berechnete monomolekulare Konstante ist mit  $k'$  bezeichnet.

## 1. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$a - x$	$10^4 k'$
—	0·00006	0·09994	—
1440	0·00224	0·07795	0·067
1440	0·00506	0·09494	0·089
1440	0·00820	0·09180	0·102
1500	0·01186	0·08814	0·117
1390	0·01564	0·08436	0·137
1460	0·01982	0·08018	0·151
1460	0·02418	0·07582	0·166
1385	0·02810	0·07190	0·167

## 2. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$a - x$	$10^4 k'$
—	0·00666	0·09959	—
1360	0·01298	0·09327	0 210

<sup>4</sup> Chem. Centralbl. 1898, I, 321.

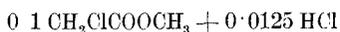
<sup>5</sup> Vgl. unter anderem G. Senter, Ber. chem. Ges. 45, 2318 (1912); Zeitschr. physik. Chem. 70, 511 (1910). B. Holmberg, Zeitschr. physik. Chem. 79, 147 (1912); 80, 573 (1912); 84, 451 (1913). Journ. prakt. Chem. [2] 87, 456 (1913); 88, 553 (1913). Kungl. Tekniska Högskolan, Skrifter 1917; Svensk. Kemisk Tidskrift 30, 190 u. 215 (1918). H. Euler, Ber. chem. Ges. 39, 2726 (1906). H. Euler u. H. Cassel, Zeitschr. physik. Chem. 84, 371 (1913). Hj. Johansson, Zeitschr. physik. Chem. 79, 621 (1912), 81, 573 (1913); Ber. chem. Ges. 48, 1262 (1915). W. A. Druschel u. G. S. Simpson-Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 2453 (1917). B. Holmberg, Ber. chem. Ges. 60, 2185, 2194, 2198 (1927).

<sup>6</sup> Vgl. A. Skrabal u. G. Muhry, Monatsh. f. Ch. 42, 49 (1921).

(Zu 2. Versuch.)

$t_2 - t_1$	$T$	$a-x$	$10^4 k^1$
2870	0·02640	0·07985	0·235
2880	0·03954	0·06671	0·271
5760	0·06304	0·04321	0·329
2970	0·07196	0·03429	0·335
5760	0·08502	0·02123	0·361

3. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$a-x$	$10^4 k'$
—	0·01304	0·09946	—
2870	0·03420	0·07830	0·362
2850	0·05192	0·06058	0·391
5770	0·07898	0·03352	0·446
2880	0·08790	0·02460	0·467
2880	0·09454	0·01796	0·474
2880	0·09974	0·01276	0·516

4. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$a-x$	$10^4 k'$
—	0·02526	0·09974	—
2820	0·05836	0·06664	0·621
2880	0·08232	0·04268	0·672
2880	0·09792	0·02708	0·686
2970	0·10838	0·01662	0·714
2850	0·11464	0·01036	0·720

5. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$a-x$	$10^4 k'$
—	0·05910	0·09090	—
1440	0·08724	0·06276	1·11
1440	0·10664	0·04336	1·11
1060	0·11728	0·03272	1·15
1500	0·12804	0·02196	1·16

6. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$a-x$	$10^4 k'$
—	0·10064	0·09936	—
452	0·12080	0·07920	2·18
1090	0·15440	0·04560	2·20
1440	0·17800	0·02200	2·20
1410	0·18920	0·01080	2·19
			<hr/> 2·19

## 7. Versuch.



$t_2 - t_1$	$T$	$a - x$	$10^4 k'$
—	0.20100	0.09900	—
298	0.22680	0.07320	4.40
1125	0.27680	0.02320	4.44
480	0.28560	0.01440	4.32
1080	0.29520	0.00480	4.42
			4.39

Bei geringer Konzentration  $s$  der Katalysatorsäure zeigen die monomolekularen Konstanten einen Anstieg: Die Reaktion ist eine autokatalytische. Ab  $s = 0.1$  sind die Koeffizienten so gut wie konstant: Die Reaktion wird durch die im Zuge der Verseifung freiwerdende Monochloressigsäure nicht mehr beschleunigt. Berechnet man nach der Formel

$$h = s - \frac{1}{2}(s + \varepsilon) + \sqrt{\frac{1}{4}(s + \varepsilon)^2 + \varepsilon x} \quad (5)$$

wo  $x$  die Umsatzvariable der Reaktion und  $\varepsilon = 1.6 \cdot 10^{-3}$  die (klassische) Dissoziationskonstante der Monochloressigsäure<sup>7</sup> bedeutet, das  $h$ , so zeigt sich in der Tat, daß für  $s \geq 0.1$  und  $x \leq 0.1$  genügend genau  $h = s$  ist.

Wir haben daher in den Versuchen 6 und 7 die Konzentration  $h = s = \text{konstant}$ , und weil das  $k'$  diesem  $h$  sehr genau proportional ist, verläuft hier die saure Verseifung isoliert.

Berechnen wir aus diesen beiden Versuchen die Konstante der sauren Verseifung, so bekommen wir:

$$k_s = 2 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 303 \cdot 10 = 0.00507 \quad (6)$$

Der Berechnung der Konstante  $k_w$  der Wasserverseifung aus den Versuchen 1—4 dient folgende Tabelle:

Tabelle 1.

$s$	0	0.00625	0.0125	0.025
$x$	0.02	0.05	0.05	0.05
$h$	0.00491	0.0121	0.01684	0.02769
$10^4 k'$	0.160	0.331	0.448	0.675
$10^4 h k_s'$	0.108	0.266	0.371	0.609
$10^4 k_w'$	0.052	0.065	0.077	0.066

Hier bedeutet  $h$  die aus  $s$  und  $x$  nach Formel (5) berechnete Wasserstoffionkonzentration,  $k'$  die für die Umsatzvariable  $x$  graphisch interpolierte Konstante,  $h k_s'$  der auf die saure Verseifung ( $10^4 k_s' = 22$ ) entfallende Anteil von  $k'$  und  $k_w' = k' - h k_s'$  die Konstante der Wasserverseifung. Durch die Strich-

<sup>7</sup> W. Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chem., 3, 170 (1889). Vgl. auch H. M. Dawson und J. S. Carter, Journ. Chem. Soc. 2282 (1926), und H. S. Harned und J. G. Hawkins, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 85 (1928).

lierung der  $k$  ist angedeutet, daß die betreffenden Konstanten mit dekadischen Logarithmen berechnet sind. Als Mittelwert aus allen vier Messungen folgt somit:

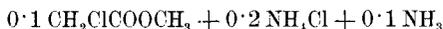
$$k_w = 0.065 \cdot 10^{-4} \cdot 2.303 = 1.5 \cdot 10^{-5}.$$

Für die Azidität  $h_1$  des Krümmungspunktes I der Verseifungskurve<sup>8</sup> ergibt sich  $h_1 = k_w : k_s = 0.00296$ . Die Aziditäten der Versuche 1 bis 4 sind alle in der Nähe von  $h_1$ , daher verlaufen in diesen Messungen Wasserverseifung und saure Verseifung im kommensurablen Ausmaße nebeneinander.

Zur Messung der alkalischen Verseifung des Esters, die eine sehr rasche ist, erwies sich ein Ammoniak-Ammonsalzpuffer als geeignet. In letzterem verläuft die Verseifung noch immer derart lebhaft, daß Nebenreaktionen (Amin- und Amidbildung) kaum in Betracht kommen.

Zur Analyse wurden 50 cm<sup>3</sup> Probe mit 0.1 n. HCl und Alizarin rasch titriert.

8. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$K$	$t_2 - t_1$	$a - x$	$K$
—	0.08432	—	10	0.02994	0.158
7	0.06262	0.134	10	0.02542	0.162
8	0.04704	0.163	40	0.01618	0.157
10	0.03638	0.161	35	0.01236	0.156

Ein zweiter analoger Versuch aber mit 0.1 NH<sub>4</sub>Cl ergab für die Konstante im Mittel  $K = 0.138$ .

Bedeutet  $a$  die Anfangskonzentration von Ester und Ammoniak und  $c$  die von Ammonsalz, so gilt

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a-x)^2}{c+x}$$

oder integriert

$$K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ (a+c) \left[ \frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right] - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} \right\} \quad (7)$$

Das Generalmittel beider Versuche ist  $K = 0.147$ , woraus sich, wenn wir die Dissoziationskonstante des Ammoniaks mit  $1.8 \cdot 10^{-5}$  in Rechnung setzen, für die Konstante der alkalischen Verseifung ergibt:

$$k_u = \frac{0.147}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 8170 \quad (8)$$

Aus diesem Werte folgt, daß das Produkt  $ik_u$  während des ganzen Verlaufes der Reaktion des Versuches 8 groß ist gegenüber  $k_w$ , daß also in Versuch 8 die alkalische Verseifung isoliert ist. Damit in Übereinstimmung ist die Konstanz von  $K$ .

<sup>8</sup> Siehe A. Skrabal, Zeitschr. f. Elektrochem. 33, 322 (1927).

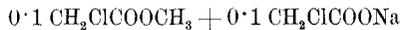
Nachdem wir in den Messungen 6 und 7 die saure, in dem Versuch 8 die alkalische Verseifung isoliert vorliegen haben, wäre auch die Isolierung der Wasserverseifung anzustreben. Theoretisch ist dies noch ganz gut möglich, denn nach Formel (4) ist die Minimalgeschwindigkeit

$$k_0 = 1.5 \cdot 10^{-5} + 0.129 \cdot 10^{-5}$$

ziemlich genau  $k_0 = k_{cs}$ , und die Azidität des Stabilitätsmaximums nach Formel (2)  $h_0 = 1.27 \cdot 10^{-4}$  wäre mit Hilfe eines Essigsäure-Acetat- oder eines ähnlichen Puffers leicht herzustellen. Praktisch scheidet der Versuch an den analytischen Schwierigkeiten, denn bei einem derartigen Reaktionsgemisch müßte man zur Titration einen Indikator anwenden, bei dessen Umschlagspunkt die alkalische Verseifung des Esters so rasch verläuft, daß der Titrationsendpunkt kaum zu beobachten wäre. Eine geeignete Analysenmethode müßte erst eronnen werden.

In dem folgenden Zeitversuch ist zu Anfang der Reaktion das Stabilitätsmaximum, gegen Ende die Azidität des Krümmungspunktes I, wo also die Umsätze nach der Wasserverseifung und der sauren Verseifung ungefähr gleich sind, verwirklicht.

#### 9. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^6 h'$	$10^4 h$	$10^6 h k_s'$	$10^6 k'$ ber.
—	0.09960	—	—	—	—
8380	0.08878	5.97	0.929	0.49	5.77
8615	0.07776	6.69	2.68	1.41	(6.69)
8545	0.06650	7.94	4.46	2.35	7.63
8700	0.05590	8.67	6.21	3.28	8.56
8650	0.04636	9.39	7.82	4.12	9.40
8665	0.03762	10.48	9.31	4.91	10.19
8605	0.03034	10.85	10.56	5.57	(10.85)

Das Reaktionsgemisch des Versuches wurde aus den Lösungen von 0.2 Molen Ester und 0.1 NaOH bereitet. Wegen der raschen alkalischen Verseifung des Esters bildet sich sofort das Gemisch obiger Zusammensetzung. Zur Analyse wurden die Proben wieder mit Ammoniak und Alizarin titriert.

Die Azidität läßt sich für die einzelnen Intervalle mit genügender Genauigkeit nach  $h = 0.016 x$  berechnen, wo  $x$  die intervallweise gemittelte Umsatzvariable oder die gebildete Chlor-essigsäure ist. Aus je zwei zusammengehörigen Werten von  $h'$  und  $h$  läßt sich  $k_w'$  und  $k_s'$  berechnen. Das ist für die Werte der dritten und letzten Horizontalreihe geschehen. Die berechneten Zahlen sind  $k_w' = 5.28 \cdot 10^{-6}$  und  $k_s' = 5.28 \cdot 10^{-3}$ . Mit diesen Werten und denen von  $h$  wurden die Kolonnen  $h k_s'$  und  $h'$  berechnet. Wie ersichtlich, stimmen die berechneten Koeffizienten  $k'$  mit den beobachteten gut überein. Zu Anfang des Versuches

liegt also vorwiegend Wasserverseifung vor, gegen Ende verlaufen Wasserverseifung und saure Verseifung ungefähr gleich rasch.

Obiger Wert von  $k_s'$  ist wenig genau und nicht so sicher wie die Konstante der sauren Verseifung, die sich aus den Versuchen 6 und 7 ergibt, wo die saure Hydrolyse isoliert vorliegt. Dagegen ist das  $k_w'$  aus Versuch 9 am genauesten auszuwerten. Benutzen wir für die Auswertung die drei Anfangswerte in Kombination mit den Zahlen der untersten Horizontalreihe, so erhalten wir für  $10^6 k_w'$  die Werte 5·50, 5·28 und 5·41. Nehmen wir zur Mittelung noch das  $k_w'$  der Tabelle 1 für  $s = 0$  hinzu, so bekommen wir für die Konstante der Wasserverseifung

$$k_w = 1 \cdot 23 \cdot 10^{-5} \tag{9}$$

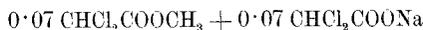
als wahrscheinlichsten Wert.

Sehr viel schwieriger ist die Messung der Verseifung des Dichloressigsäuremethylesters. Hier sind die absoluten und relativen Werte der drei Konstanten derartige, daß keine der drei Verseifungsarten isoliert zu werden vermag: Immer verlaufen zwei Verseifungsvorgänge im kommensurablen Maße nebeneinander. Dazu kommt noch, daß die Konstante  $k_w$  derart groß ist, daß während der Titration der Analysenproben die Verseifung merklich weiterverläuft. Es erfolgt also die Analyse in einer unfixierten Probe. Um dieser Fehlerquelle nach Tunlichkeit zu begegnen, mußte man möglichst rasch titrieren und Analyse und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches derart einrichten, daß die Analysenzeit möglichst kurz war. Schließlich ist der Ester wenig und nur langsam löslich. Während der Auflösung des Esters läuft dessen Verseifung weitgehend ab. Um die Auflöszeit zu verkürzen, wurde der Ester zunächst in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung zur wässrigen Lösung der übrigen Reaktionspartner gegossen und durch kräftiges Durchschütteln die ausgeschiedene Estermilch in Lösung gebracht, worauf sofort die erste Analysenprobe gezogen wurde. Die angewandte Alkoholmenge betrug immer 10 cm<sup>3</sup> Alkohol auf 1 l des Reaktionsgemisches.

Aus allen diesen Gründen können unsere im folgenden aufgedeckten Geschwindigkeitskonstanten nur Anspruch auf größenordnungsmäßige Richtigkeit erheben. Sie sind Orientierungswerte, die später einmal durch genauere, nach besonderen Methoden gewonnene Werte ersetzt werden sollen.

Die folgenden Messungen gelten der Ermittlung von  $k_w$  und  $k_s$ . Zur Titration wurde wieder Ammoniak und Alizarin benutzt.

10. Versuch.

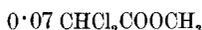


$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 k'$	$h$	$10^4 k'$ ber.
—	0·06996	—	—	—
150	0·06020	4·31	0·00203	4·11

## (Zu 10. Versuch.)

$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 k'$	$h$	$10^4 k'$ ber.
90	0·05488	4·47	0·00499	4·29
190	0·04472	4·68	0·00789	4·47
160	0·03678	5·32	0·01115	4·67
815	0·01218	5·88	0·01665	5·01

## 11. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 k'$	$h$	$10^4 k'$ ber.
—	0·06890	—	—	—
112	0·06176	4·24	0·00437	4·26
120	0·05468	4·41	0·00984	4·59
155	0·04562	5·07	0·01521	4·92
90	0·04072	5·49	0·01935	5·17
945	0·01118	5·94	0·02816	5·71
455	0·00540	6·44	0·03591	6·18

## 12. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 k'$	$h$	$10^4 k'$ ber.
—	0·06918	—	—	—
92	0·05966	7·00	0·00508	7·19
55	0·05430	7·42	0·01302	7·41
105	0·04536	7·44	0·02017	7·60
150	0·03474	7·73	0·02995	7·84
140	0·02640	8·51	0·03998	8·08
1055	0·00306	8·87	0·05527	8·41

## 13. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 k'$	$h$	$10^4 k'$ ber.
—	0·06866	—	—	—
80	0·05788	9·27	0·1022	10·22
120	0·04432	9·66	0·1061	10·46
130	0·03294	9·91	0·1098	10·68
220	0·01958	10·27	0·1134	10·90
860	0·00202	11·47	0·1177	11·16

Die monomolekularen Konstanten zeigen alle einen Anstieg, die Reaktion wird also durch die freiwerdende Dichloressigsäure (Konzentration  $x$ ) autokatalytisch beschleunigt. Zur Berechnung dieser Beschleunigung wurden aus den intervallweise gemittelten  $x$  die zugehörigen  $h$  berechnet, u. zw. bei Versuch 10 nach

$$h = -\frac{\sigma + \delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{\sigma + \delta}{2}\right)^2 + \delta x} \quad (10)$$

wo  $\sigma = 0\cdot07$  die Konzentration des Natriumdichloracetats bedeutet, und bei Versuch 11 bis 13 nach Formel (5). Die Dissoziationskonstante  $\delta$  der Dichloressigsäure<sup>9</sup> wurde zu  $\delta = 0\cdot05$  gewählt.

<sup>9</sup> Vgl. E. Schreiner, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 122, 201 (1922).

Die Berechtigung der intervallweisen Konstantsetzung von  $h$  folgt daraus, daß für kleine Beträge von  $h$ , wo  $h$  stark variiert, das  $k'$  hauptsächlich durch  $k_w'$ , das von  $h$  unabhängig ist, bestimmt wird, während für große Werte von  $h$ , wo  $k'$  vorwiegend  $hk_s'$  gleich ist, das  $h$  in guter Annäherung konstant ist.

Aus je zwei Wertepaaren  $k'$  und  $h'$  der Versuche 10—13 lassen sich  $k_w'$  und  $k_s'$  berechnen. Um schädliche Differenzen zu vermeiden, darf man nur zwei stark verschiedene Wertepaare zu einem System von zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten kombinieren. Zur Auswertung von  $k_w'$  bzw.  $k_s'$  wird man ferner nur jene  $k'$ -Aggregate heranziehen dürfen, bei welchen  $k_w'$ , bzw.  $hk_s'$  dominiert. Unter Berücksichtigung dieser Regeln wird man berechnen dürfen:

1. Aus einem der schwach sauren Versuche (10 und 11) das  $k_w'$ .

2. Aus zweien der stark sauren Versuche (12 und 13) das  $k_s'$ .

3. Aus der Kombination eines schwach sauren mit einem stark sauren Versuch das  $k_w'$  und das  $k_s'$ .

Auf diese Weise haben wir berechnet für  $10^4 k_w'$ :

3·87, 4·93, 3·88, 4·09, 4·08, 3·96, 3·85, 3·94, 3·70, 4·18, 4·20, 4·18, 4·05

und für  $10^3 k_s'$  die Werte:

6·85, 4·87, 4·88, 6·38, 5·66, 6·79, 7·17, 6·19, 5·35, 6·47, 6·43.

Die Übereinstimmung ist eine genügende. Durch Mittelung aller dieser Werte ergibt sich:

$$k_w = 3.99 \cdot 2.30 \cdot 10^{-4} = 9.20 \cdot 10^{-4} \quad (11)$$

$$k_s = 6.09 \cdot 2.30 \cdot 10^{-3} = 14.03 \cdot 10^{-3} \quad (12)$$

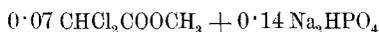
Um die saure Verseifung zu isolieren, müßten wir gemäß der Beziehung  $hk_s \geq 10 k_w$  eine Azidität  $h \geq 0.657$  anwenden. Bei einer derartigen Katalysatorsäurekonzentration würde sich aber die Umsatzvariable  $x$  aus dem laufenden Titer als sehr kleine Differenz ganz und gar ungenau ergeben. Die Unmöglichkeit, das System zu fixieren, macht einen solchen Versuch vollkommen illusorisch.

Dagegen wäre es nach den Werten von  $k_w$  und  $k_s$  und des später anzugebenden  $k_a$  sehr leicht, die Wasserseifung zu isolieren. Die Schwierigkeiten sind hier analytischer Natur und von der gleichen Art wie beim Monochloressigester.

Um die Leistungsfähigkeit unserer Konstanten  $k_w$  (11) und  $k_s$  (12) darzutun, haben wir aus ihnen und den zugehörigen  $h$  die Konstanten  $k'$  in den Versuchen 10 bis 13 intervallweise berechnet. Die Übereinstimmung ist eine genügende, namentlich wenn man berücksichtigt, daß die Azidität um mehr als das 50fache variiert.

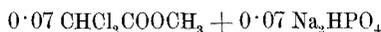
Die alkalische Verseifung ließ sich mit Hilfe von Sekundärphosphat messen. Zur Titration des letzteren zu Primärphosphat diente Salzsäure und Methylorange als Indikator. Wegen der Wasserverseifung mußte wieder möglichst rasch titriert werden.

## 14. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$100 k'$	$100 K$	$100 Kb$
—	0.05724	—	—	—
10	0.03654	1.95	0.94	0.11
15	0.02264	1.38	1.32	0.13
10	0.01684	1.29	1.67	0.15
20	0.01000	1.13	1.79	0.15

## 15. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$100 k'$	$100 K$	$100 Kb$
—	0.05870	—	—	—
5	0.05016	1.36	0.90	0.049
5	0.04422	1.09	1.23	0.059
10	0.03688	0.79	1.33	0.054
15	0.02934	0.66	1.73	0.056
20	0.02352	0.48	1.84	0.048

Wenn eine alkalische Verseifung vorläge, so müßte gemäß

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a-x)(b-x)}{x} \quad (13)$$

oder integriert:

$$K = \frac{1}{(t_2 - t_1)(b-a)} \left\{ a \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} - b \ln \frac{b-x_1}{b-x_2} \right\} \quad (14)$$

wo  $a$  die Anfangskonzentration des Esters und  $b$  die des Sekundärphosphats ist, das  $K$  konstant sein.

Wird, wie in Versuch 15, das  $b = a$  gewählt, so tritt an Stelle von (14) das Integral:

$$K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ a \left( \frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right) - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} \right\} \quad (15)$$

In den beiden Versuchen zeigt das  $K$  einen deutlich ansteigenden Gang. In den beiden Messungen liegt also die alkalische Verseifung nicht isoliert vor. Würde eine reine Wasserverseifung vorliegen, so würde die aus  $(a-x)$  monomolekular berechnete Konstante  $k'$  konstant sein müssen. Sie zeigt tatsächlich ein sehr starkes Gefälle.

Somit verläuft vorwiegend alkalische Verseifung neben Wasserverseifung, letztere in geringerem Ausmaße. Zu

Anfang überwiegt die alkalische Verseifung. Im Einklang damit steht, daß die Anfangswerte von  $K$  in beiden Messungen ungefähr gleich sind, während die Anfangswerte von  $k'$  in den beiden Versuchen sehr verschieden sind. Weil die alkalische Verseifung mit abnehmendem Sekundärphosphat und zunehmendem Primärphosphat rasch langsamer wird, wächst mit fortschreitender Reaktion relativ der Umsatz nach der Wasserseifung. Der Anstieg von  $K$  ist auf die zunehmende Wasserverseifung zurückzuführen. Würde man die Reaktion sehr weitgehend ablaufen lassen, was wegen der geringen Genauigkeit der Meßergebnisse praktisch nicht zugänglich ist, so würde man aus den Endwerten von  $k'$  das  $k_w$ , aus den Anfangswerten von  $K$  das  $k_a$  berechnen können.

Für den Gesamtverlauf der Reaktion gilt somit wieder das Schema einer Nebenwirkung:

$$\frac{dx}{dt} = \left[ k_w + K \frac{(b-x)}{x} \right] (a-x) \tag{16}$$

oder integriert:

$$\left. \begin{aligned} (K - k_w) (R - a) &= \frac{1}{t_2 - t_1} \left\{ a \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} - R \ln \frac{R-x_1}{R-x_2} \right\} \\ R &= \frac{Kb}{K - k_w} \end{aligned} \right\} \tag{17}$$

Dieses Integral ist in dem singulären Falle  $k_w = K$  nicht zu gebrauchen. Für  $k_w = K$  gilt die Gleichung:

$$Kb = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ a \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} - (x_2 - x_1) \right\} \tag{18}$$

welche am raschesten aus (16) durch Integration erhalten werden kann.

Es ist ersichtlich, daß (17) für ein  $k_w \ll K$  in Gleichung (14) übergeht. Aus Gleichung (17), die in Bezug auf die Geschwindigkeitskonstanten implizit ist, hätten wir nun an der Hand der Meßergebnisse  $K$  und  $k_w$  auszuwerten. Diese Gleichung ist, namentlich für  $b = a$ , nicht frei von schädlichen Differenzen, und die Meßergebnisse sind zu wenig genau, um an sie Gleichung (17) anzulegen. Wenn wir uns mit der größenordnungsmäßigen Ermittlung von  $K$  begnügen, genügt es, gemäß dem Gange von 100  $k'$  und 100  $K$ , in roher Approximation  $k_w = K$  zu setzen, um dafür  $K$  nach Gleichung (18) explizit berechnen zu können. Nach dieser Gleichung (18) wurde das 100  $Kb$  in Versuch 14 und 15 berechnet. Die vereinfachende Annahme rechtfertigt sich in dreifacher Weise: Einmal ist das  $Kb$  tatsächlich genügend konstant, dann ist es ziemlich genau dem  $b$  ( $b = 0.14$ , bzw.  $b = 0.07$ ) proportional, und schließlich ist das aus beiden Messungen gemittelte  $K = 0.00858$  etwas kleiner als 0.009, welchen Wert wir nach Versuch 15 auf Grund des Ganges des nach (14), bzw. (15) berechneten  $K$  als obere Grenze anzunehmen haben.

Rechnen wir noch unter Benutzung von  $w = 10^{-14}$  und  $2 \cdot 10^{-7}$  für die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure unser  $K$  auf  $[\text{OH}'] = 1$  um, so bekommen wir für die Konstante der alkalischen Verseifung:

$$k_a = 1 \cdot 7 \cdot 10^5 \quad (19)$$

Infolge dieses hohen Wertes von  $k_a$  ist es theoretisch sehr leicht möglich, die alkalische Verseifung zu isolieren. Wir kämen aber dann in einen Bereich zu großer Geschwindigkeit, mit der unsere geringe Meßgenauigkeit nicht mehr verträglich ist.

Wir stellen in Tabelle 2 die drei Konstanten unserer Ester mit denen einiger anderer Ester vergleichsweise zusammen. Der Wert von  $k_w$  für Äthylacetat ist den Messungen von K. G. Karlsson<sup>10</sup> entnommen. Die Tabelle enthält dann noch die Minimalgeschwindigkeit (4), die Verhältniszahl  $\nu$  (3) und die Aziditäten des Stabilitätsmaximums, der beiden Krümmungspunkte und den Stabilitätsbereich der Verseifungskurve, die vier letzteren Größen in der Sörensen'schen Zählung. Die Geschwindigkeitskonstanten gelten für 25° und die Minute.

Die Aziditäten  $h_1$  und  $h_2$  der beiden Krümmungspunkte der Verseifungskurve sind durch die Beziehungen<sup>11</sup> definiert:

$$h_1 = \frac{k_w}{k_s} \quad h_2 = \frac{k_a w}{k_w} \quad \left. \vphantom{\frac{k_w}{k_s}} \right\} \quad (20)$$

der Stabilitätsbereich  $s$  durch die Gleichung:

$$s = pH_2 - pH_1 = \log h_1 - \log h_2 \quad (21)$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß für  $\nu < 0.5$  der Stabilitätsbereich negativ wird. Ein solcher Stabilitätsbereich ist im allgemeinen experimentell nicht zu beobachten. Er ließe sich nur dann experimentell realisieren, wenn man eine der beiden (saure, bzw. alkalische) Verseifungen oder die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes  $\text{H} + \text{OH}' \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  durch negative Katalysatoren unterdrücken könnte.

Tabelle 2.

		$10^4 k_w$	$10^3 k_s$	$k_a$		
1	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	0.000092	0.658	6.46		
2	$\text{CH}_3\text{COOCH}:\text{CH}_2$	0.068	0.813	620.00		
3	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	—	0.680	10.74		
4	$\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_3$	0.123	0.507	8170.00		
5	$\text{CHCl}_2\text{COOCH}_3$	9.2	1.40	170000.00		
	$10^4 k_0$	$\nu$	$pH_0$	$pH_1$	$pH_2$	$s$
1	0.000504	0.223	5.50	5.85	5.15	— 0.70
2	0.0725	15.15	4.56	3.08	6.04	2.96
3	—	—	5.40	—	—	—
4	0.136	9.56	3.90	2.62	5.18	2.56
5	9.30	74.9	3.46	1.18	5.73	4.55

<sup>10</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie 145, 1 (1925).<sup>11</sup> Vgl. A. Skrabal. Zeitschr. f. Elektrochemie 33, 322 (1927).

Die Konstante  $k_w$  des Methylacetats ist noch nicht bekannt, sie ist aber sicher von ähnlicher Größenordnung wie die des Äthylacetats. Unsere Tabelle zeigt alsdann, daß mit der Einführung von Chlor in die Molekel des Essigesters sowohl  $k_a$  als auch  $k_w$  stark ansteigt und daß die Einführung des ersten Chloratoms sich stärker auswirkt als die des zweiten, der Schritt vom Essigester zum Monochloressigestersomit ein weiterer ist als der vom Monochloressigesters zum Dichloressigesters. Ganz anders ist die Auswirkung der Chlorsubstitution auf die Konstante  $k_s$  der sauren Verseifung. Während die Einführung des ersten Chloratoms eine Verzögerung der sauren Verseifung nach sich führt, ist die Einführung eines weiteren Chloratoms von einer sehr merklichen Beschleunigung begleitet.

Ähnliche Beobachtungen haben auch andere Autoren gemacht, die die saure Verseifung chlor-, brom- und cyan-substituierter Ester gemessen haben. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß die diesbezüglichen Zahlen, namentlich die der dichlorsubstituierten Ester, wegen der Nichtberücksichtigung der Wasserverseifung einmal eine kleine Korrektur erfahren werden.

Wir geben die Meßergebnisse dieser Autoren in unseren Einheiten in den Tabellen 3 und 4 wieder.

Tabelle 3.

Ester	$k_s$ bei 40°	Autor
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0·0262	R. Löwenherz <sup>12</sup>
$\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$	0·0152	"
$\text{CHCl}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0·0244	"
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0·0201	W. A. Drushel u. J. W. Hill <sup>13</sup>
$\text{CH}_2\text{ClCOO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0·0119	" "
$\text{CH}_2\text{BrCOO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0·0153	" "
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	0·0283	F. Bürki <sup>14</sup>
$\text{CH}_3\text{CHClCOOCH}_3$	0·0101	"
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOCH}_3$	0·0243	"

Die Messungen der Tabelle 4 sind alle von W. A. Drushel<sup>15</sup>. Die mit einem \* bezeichneten Werte gelten nicht für 50°, sondern für 45°.

Was den Einfluß der Halogen- und Cyansubstitution auf die Konstanten der sauren und alkalischen Verseifung betrifft, so bestätigen obige Zahlen die von uns wiederholt dargelegten Regelmäßigkeiten<sup>16</sup>. An sich scheint die Sub-

<sup>12</sup> Zeitschr. für physikal. Chemie 15, 338 (1894).

<sup>13</sup> Amer. Journ. Science (Sill.) [4] 30, 72 (1910).

<sup>14</sup> Helv. Chim. Acta 1, 231 (1918).

<sup>15</sup> Amer. Journ. Science (Sill.) 33, 27 (192); 34, 69 (1912); 37, 514 (1914).

<sup>16</sup> Vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatsh. f. Ch. 45, 148 (1924); 47, 30 und 43 (1926).

stitution in dem Säureradikal die Verseifung immer zu hemmen, soweit sie die elektrolytische Dissoziationskonstante der dem Ester zugrunde liegenden Karbonsäure erhöht, begünstigt sie die Verseifung. Bei der sauren Verseifung überwiegt in der Regel der hemmende, bei der alkalischen der beschleunigende Einfluß der Substitution. Die monosubstituierten Ester verseifen daher sauer langsamer, alkalisch rascher als die Ester der Stammsäuren. Bei den am  $\alpha$ -Kohlenstoff halogendisubstituierten Estern tritt auch bei der sauren Verseifung der beschleunigende Einfluß der Substitution hervor. Diese Ester verseifen daher durch Säuren rascher als die monosubstituierten.

Tabelle 4.

Ester / $10^3 k_s$ für:	25°	35°	50°
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	6·77	15·93	49·69
$\text{CH}_3\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$	4·58	9·17	32·12
$\text{CH}_3(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$	1·025	2·31	7·69
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	7·04	17·7	53·38
$\text{CH}_3\text{CHClCOOC}_2\text{H}_5$	2·85	5·69	18·74
$\text{CH}_3\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5$	2·11	3·89	9·25
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$	0·914	2·27	4·54*
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0·975	2·39	8·61
$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0·815	2·16	5·45
$\text{CH}_2(\text{CN})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	1·30	3·34	7·42*

Die Wasserverseifung kann im allgemeinen nur dann beobachtet werden, wenn  $k_w$  gehörig groß ist gegenüber  $2 \sqrt{k_a k_s}$ . Wenn dieser Wurzelausdruck hohe Werte besitzt, so kann  $k_w$  sehr groß und dennoch unmeßbar klein sein. Hinsichtlich der Wasserverseifung werden daher die Ester sachgemäß durch die Verhältniszahl  $\nu$  charakterisiert. Aus dem Werte von  $\nu$  folgt wieder der Stabilitätsbereich  $s$  des Esters. Ist  $\nu \approx 0\cdot5$ , so ist  $s$  negativ oder Null, und die Verseifungskurve zeigt ein scharfes Verseifungsminimum. In dem Maße, als sich  $\nu$  über  $0\cdot5$  erhebt, tritt an Stelle des letzteren der Stabilitätsbereich der Verseifungskurve.

Wir haben nun gezeigt, daß die Zahl  $\nu$  wächst, wenn in die verseifende Molekel durch Einführung raumerfüllender Gruppen, durch Herstellung von Doppelbindungen oder durch Ringschluß Spannungen erzeugt werden<sup>17</sup>. Die Zahlen der Tabelle 2 bestätigen diese „Spannungstheorie“.

Bei den Essigsäureestern des Methyl- und Äthylalkohols ist das  $\nu$  klein und der Stabilitätsbereich negativ, die Verseifungskurve zeigt ein scharfes Minimum. Durch Monochlorsubstitution im Acyl, noch mehr durch Herstellung einer Doppelbindung im Alkyl in  $\alpha$ -Position zum Äther-

<sup>17</sup> A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. f. Ch. 46, 571 (1925).

sauerstoff, steigt die Spannung in der verseifenden Molekel und damit der Wert von  $\nu$  derart, daß ein Stabilitätsbereich auftritt, der 2,5, bzw. 3 Einheiten der Sörensen'schen Skala umfaßt. Im Methylchloroacetat ist der Spannungszustand am größten, das  $\nu$  erreicht den hohen Wert von 75 und der Stabilitätsbereich 4,5 Einheiten.

Wir haben die Wasserverseifung mit einem Sicherheitsventil verglichen<sup>18</sup>, das sich in dem Maße öffnet, als durch Einführung von Substituenten in die verseifende Molekel die Werte von  $k_s$  und  $k_a$  erhöht werden. In einer Reihe vergleichbarer Ester steigt mit wachsendem  $2\sqrt{k_a k_s w}$  auch der Wert von  $\nu$ , so daß wir schließlich zu Estern gelangen, bei welchen nur mehr das  $k_w$ , nicht aber  $k_s$  und  $k_a$  meßbar sind.

Eine der wichtigsten Aufgaben der chemischen Kinetik ist die Aufdeckung des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit. Mit der Veränderung der Konstitution ändern sich aber nicht nur die absoluten, sondern auch die relativen Werte der drei Konstanten  $k_w$ ,  $k_s$  und  $k_a$ . Um möglichst viel vergleichbare Konstanten zu bekommen, empfiehlt es sich, die Messungen bei 25° und im wässrigen Medium zu machen<sup>19</sup>.

### Zusammenfassung.

Es wurden die Konstanten  $k_w$ ,  $k_s$  und  $k_a$  der Wasserverseifung, der sauren und der alkalischen Verseifung der Methylester der Mono- und Dichloressigsäure bei 25° in wässriger Lösung gemessen.

Wegen der mit der Messung verbundenen Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten sind namentlich die Konstanten für Dichloressigester vorläufige Meßergebnisse, die später einmal durch genauere Werte zu ersetzen sein werden. Für die Minute als Zeiteinheit lauten die Geschwindigkeitskonstanten:

<sup>18</sup> Vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Zeitschr. f. physikal. Ch. *III*, 104 (1924); Monatsh. f. Ch. *45*, 23 und 103 (1924); Zeitschr. f. Elektroch. *33*, 343 (1927).

<sup>19</sup> Vgl. A. Skrabal, Zeitschr. f. Elektroch. *33*, 340 (1928); Note 18. Unter Hinweis auf die Fußnote von H. Olsson in Zeitschr. f. physikal. Ch. *133*, 235 (1928), möchte ich bemerken, daß ich bereits gesagt habe, daß gegen die Einschließung der Temperatur von 25° nichts einzuwenden ist. Herr Olsson hat aber einzelne seiner Messungen nur jenseits dieser Temperatur gemacht, so daß z. B. M. H. Palomaa und A. Juvala, B. *61*, 1770 (1928), gezwungen waren, seine Konstanten auf 25° zu extrapolieren. Daß Herr Olsson die Umesterung berücksichtigt hat, war mir bekannt. Wegen dieser Erscheinung hat er aber in Wasser-Äthylalkohol eben nur Äthylester gemessen und er hätte auch andere Alkylester heranziehen können, wenn er sich ausschließlich wässriger Lösungen bedient hätte. Warum ich letzteres Medium als Normalmedium propagiere, hat auch darin seine Begründung, daß für Ester, deren Verseifung nur mit Puffern gemessen werden kann, vorläufig nur wässrige Lösungen in Betracht kommen und daß mit dem Medium nicht nur die Absolutwerte, sondern auch die Relativwerte von  $k_w$ ,  $k_s$  und  $k_a$  und damit die Verhältniszahl  $\nu$  variieren.

	$k_{iv}$	$k_s$	$k_a$
$\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_3$	0·0000123	0·00507	8170
$\text{CHCl}_2\text{COOCH}_3$	0·00092	0·0140	170000

Im Zusammenhalt mit den Konstanten von Methylacetat bestätigen obige Werte die seinerzeit dargelegten Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution einerseits und den absoluten und relativen Werten der Verseifungskonstanten anderseits.

Die Untersuchung ist gleichzeitig eine Vorarbeit zur Messung des Trichloressigsäureesters, über die wir später berichten wollen.

---