

Zur Hydrolysegeschwindigkeit der einfachen Äther

Von

ANTON SKRABAL,

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

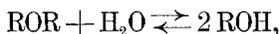
und

ALFRED ZAHORKA

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1933)

Wie alle Organooxyde¹ werden auch die einfachen Äther durch Wasser *hydrolysiert*, u. zw. zerfallen die *Reinäther* nach:



die *Mischäther* nach der Reaktionsgleichung:



unter Bildung von *zwei* Molekülen Alkohol. Die Reaktion führt zu einem *Gleichgewichte*, das dem Estergleichgewichte, z. B.



vollkommen analog ist. Während aber das Estergleichgewicht und die Geschwindigkeit seiner Einstellung im wesentlichen seit langem bekannt sind — das Estergleichgewicht stand an der Wiege der chemischen Statik und Dynamik² —, weiß man vom Äthergleichgewicht aus der klassischen Zeit bloß, daß seine Einstellung durch Säuren beschleunigt wird³. Was die *Geschwindigkeit* der beiden inversen, zu dem Äthergleichgewicht führenden Reaktionen anlangt, so liegt nur eine einzige Arbeit aus der neueren Zeit vor⁴. Sie betrifft die Reaktion von links nach rechts, die *Hydrolysegeschwindigkeit*, die am *Äthyläther* gemessen wurde. Die Reaktion wird durch Säuren katalysiert und verläuft sehr langsam. Die *Konstante der sauren Verseifung*, der auf $[\text{H}^+] = 1$ bezogene Geschwindigkeitskoeffizient, beträgt nach den Messun-

¹ Siehe A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 322.

² Siehe W. OSTWALD, Lehrb. allg. Chem., 2. Aufl. (Leipzig 1896—1902), II, 2, S. 76, 258 und 260.

³ E. MITSCHERLICH, Pogg. Ann. 31, 1834, S. 273.

⁴ A. SKRABAL und H. AIROLDI, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 13, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 13.

gen $k_s = 9 \cdot 10^{-5}$ (Minute als Zeiteinheit) bei 98°. Die Langsamkeit der Reaktion sowie die Schwierigkeiten, mit welchen die Messung des Reaktionsfortschrittes verbunden ist, sind die Ursache, warum die Hydrolyse der einfachen Äther bisher noch nicht untersucht wurde. Auch der eben angeführte Koeffizient ist *nur ein Orientierungswert*.

Die vorliegende Arbeit hat die Aufdeckung der Beziehung, die zwischen den Hydrolysegeschwindigkeiten (H. G.) der Reinäther und Mischäther in wässriger Lösung besteht, zum Gegenstande. Da nach den bei den Azetalen gemachten Erfahrungen zu erwarten stand, daß die Äther sekundärer Alkohole rascher hydrolysieren als die der primären, wurden als Reinäther *Diäthyläther* und *Diisopropyläther* und als Mischäther *Isopropyläthyläther* gewählt. Infolge der Langsamkeit der Reaktion mußte bei *höherer Temperatur* gearbeitet werden. Um die Meßergebnisse mit den H. G. der anderen Organooxyde vergleichen zu können, die bei 25° untersucht wurden, mußte auf letztere Temperatur extrapoliert werden. Zur Ermöglichung einer genauen Extrapolation wurde die H. G. bei *vier* um je 10° auseinanderliegenden Temperaturen gemessen.

Bei der Langsamkeit einzelner der zu messenden Hydrolysen⁵ war, wenn man die *Versuchszeit nicht auf viele Jahre erstrecken* wollte, ein weitgehender Reaktionsablauf *nicht* zu erwarten. Da einerseits der Reaktionsfortschritt durch Bestimmung des gebildeten Alkohols gemessen wurde, andererseits bei geringem Ablauf schon sehr kleine Mengen gewisser Verunreinigungen einen Reaktionsfortschritt vortäuschen können, so mußten die untersuchten Äther nicht nur von Alkoholen, sondern auch von allen Verunreinigungen, welche unter dem Einfluß von Säuren verhältnismäßig rasch zu Alkoholen verseifen (Ester, Azetale, Ketale, Enoläther), weitgehendst befreit werden. Bei der Darstellung der Äther wurde daher weniger auf gute Ausbeute als vielmehr auf größtmöglichste Reinheit der Präparate gesehen.

Darstellung der Rohäther.

Diäthyläther: Als Rohäther wurde Aether sulfuricus der Österreichischen Heilmittelstelle verwendet. Seine Reinigung erfolgte nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren.

⁵ Wie aus dem folgenden experimentellen Material hervorgeht, liegen die Halbwertszeiten der von uns gemessenen Reaktionen zwischen 8 Tagen und 60 Jahren.

Isopropyläthyläther: Der Rohäther wurde nach G. CHANCEL⁶ gewonnen, indem 120 g Ätznatron „in Plätzchen“ mit 400 cm³ Isopropylalkohol durch vier Tage stehengelassen wurden, bis sich die Plätzchen zu Alkoholat umwandelten. (Wendet man weniger Alkohol an, so erstarrt das Gemisch zu einer nahezu festen Masse, welche unverändertes Ätznatron einschließt.) In die entstandene breiige Masse wurden 220 g Äthylbromid eingetragen, gut durchgeschüttelt und sodann wurde durch zwei Tage am Rückflußkühler gekocht. Das lange Kochen hatte lediglich den Zweck, das noch unveränderte Äthylbromid durch die Lauge zu zersetzen, um einen von Äthylbromid freien Rohäther zu erhalten. Nach Abdestillieren des Mischäthers wurde dieser durch wiederholtes Fraktionieren (Aufsatzkolonne) vom Isopropylalkohol befreit. Ausbeute an Rohäther 80—85% des angewandten Äthylbromids.

Diisopropyläther: Er wurde nach J. B. SENDERENS⁷ dargestellt, indem 150 cm³ Isopropylalkohol und 150 cm³ H₂S₄O 4 H₂O durch drei Stunden unter Rückfluß gekocht wurden. Hernach wurde abdestilliert, wobei gleichzeitig durch einen Trichter ein Gemisch von 150 cm³ Isopropylalkohol und 15 cm³ konz. H₂SO₄ zutropfen gelassen wurde. Wenn die Temperatur so hoch gestiegen war, daß Kohlenwasserstoffbildung und brenzliche Zersetzung eintrat (zirka 125°), wurde die Destillation unterbrochen. Das Destillat bestand aus etwa 40% Äther und 60% Alkohol und wurde unter Verwendung einer Kolonne mehrmals fraktioniert. Ausbeute an Rohäther 30—35% des angewandten Alkohols.

Reinigung der Rohäther.

Zur Befreiung der Rohäther von den oben erwähnten, leicht verseifbaren Verunreinigungen wurden die Rohäther unter fünfmaligem Säurewechsel durch 24 Stunden mit *m*-H₂SO₄ geschüttelt. Dadurch wurden alle Verunreinigungen, deren saure Hydrolysenkonstante größer als 0.002 ist, zu 99% verseift. Zur Entfernung der Wasser-Alkohol-Reste wurden die Äther fünfmal mit gesättigter Chlorkalziumlösung ausgeschüttelt und hierauf mit gepulvertem wasserfreiem Chlorkalzium so lange getrocknet, bis nach dem letzten Chlorkalziumwechsel dieses durch zwei Tage unverändert blieb. Hierauf wurden die Äther so lange mit flüssigem Kaliumnatrium behandelt, bis letzteres durch zwei Tage blank blieb.

Es konnte die Beobachtung gemacht werden, daß unbeschadet der sorgfältigen Befreiung der Äther von Alkohol der Gehalt an letzterem nach dem Ausfall der noch zu erwähnenden Analyse immer noch einige Hundertel Prozente betrug. Der Mischäther, der zur Entfernung allfälliger Reste von Äthylbromid durch 70 Stunden mit Kaliumnatrium gekocht wurde, zeigte nach dieser Behandlung noch 0.03% Alkohol. Ein Äthyläther anderer Provenienz, der über ein halbes Jahr über Natriumkalium gestanden war und aus einem peinlichst reinen Kolben und Kühler destilliert wurde, zeigte den nämlichen Alkoholgehalt. Diese Alkoholmengen konnten aber in den Kauf genommen werden.

⁶ G. CHANCEL, Liebigs Ann. 151, 1869, S. 305.

⁷ J. B. SENDERENS, Compt. rend. 179, 1924, S. 1015.

Die der Untersuchung zugeführten reinen Äther zeigten folgende Siedepunkte: Äthyläther 33.6° bei 728 *mm*, Isopropyläthyläther 51.3—51.8° bei 730 *mm* und Isopropyläther 67.2° bei 728 *mm*⁸.

Die Bereitung der Reaktionsgemische.

Als Katalysatorsäure wurden Benzolsulfonsäure oder *p*-Toluolsulfonsäure verwendet, die in einnormaler Lösung vorrätig gehalten wurden.

Zur Einwägung der Propyläther wurden kleine, sehr dünnwandige Glasröhrchen hergestellt, deren eines Ende rundgeschmolzen, deren anderes zu einem 3 *cm* langen Röhrchen ausgezogen wurde. Nach genauer Austarierung dieser Röhrchen wurden sie aus einer Meßpipette mit Hilfe eines Kapillartrichters mit der gewünschten Äthermenge gefüllt, das ausgezogene Ende zugeschmolzen und das gefüllte Röhrchen gewogen. Nach dem Einpipettieren der Katalysatorsäure in einen Maßkolben und Auffüllen des letzteren mit Wasser zu etwa drei Viertel seines Inhaltes wurde das Röhrchen mit dem Äther in den Maßkolben gebracht, letzterer gut verschlossen und durch kräftiges Schütteln das Röhrchen zertrümmert. Nach dem Auflösen der aufschwimmenden Äthertröpfchen wurden mit einem Glasstab die Reste des Röhrchens zerdrückt, um sicher zu gehen, daß aller eingewogener Äther gelöst ist. Hernach wurde bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Der Äthyläther mußte wegen der erforderlichen hohen Konzentration auf andere Weise eingewogen werden. Mittels einer geeigneten Auslaufpipette wurde der Äther direkt in die im Maßkolben befindliche und mit Wasser verdünnte Katalysatorsäure gebracht. Hernach wurde zur Auflösung des Äthers geschüttelt und der Maßkolben zur Marke aufgefüllt. Zur Gewichtsbestimmung der Äthermenge wurde gleich darauf aus derselben Pipette und unter genauer Einhaltung derselben Auslaufzeit die gleiche Äthermenge in ein tariertes Kölbchen gebracht und letzteres nach dem Verschließen mit einem Korke gewogen. Vergleichswägungen zeigten Differenzen von nur einigen *mg*, was bei einer Einwaage von etwa 10 *g* Äther in die zulässige Fehlergrenze fällt.

In Ansehung der hohen Reaktionstemperatur und der langen Versuchszeit wurden von den Reaktionsgemischen je zirka 12 *cm*³ in kleine, mit CO₂ gefüllte Bombenröhrchen abgehebert. Diese waren für die Versuche bei 85—98° aus altem böhmischem Kaliglas von 1 *mm* Wandstärke und 11 *mm* lichte Weite, bei den Versuchen bei 55—75° aus Phiolaxglas geblasen. Einschmelzröhrchen gleicher Abmessung aus Apparateglas konnten dem Ätherdampfdruck bei 95° nicht standhalten und explodierten. Also war ein erheblicher Ätherdampfdruck in der Gasphase, was bei Ermittlung der Hydrolysekonstanten zu berücksichtigen gewesen wäre. Um diesen Fehler nach Tunlichkeit zu vermindern und ihn konstant zu halten, wurde der Dampfraum stark verkleinert und in allen Röhrchen

⁸ Vgl. auch A. ZANDER, Liebigs Ann. 214, 1882, S. 164 und G. MAC DONALD BENNETT und W. G. PHILIP, Journ. Chem. Soc. London 1928, 1930.

gleich groß gewählt, indem jedes Röhrchen 12 cm^3 Reaktionsgemisch und 2 cm^3 Gasraum enthielt.

Die beschickten Bombenröhrchen wurden in kleine Drahtkörbchen gepackt, in einem Topf auf die Reaktionstemperatur gebracht und in den Thermostaten versenkt, u. zw. bis *unter* die Ölschichte, die sich über dem Heißwasser des Thermostaten befand, so daß die Bombenröhrchen *vollständig* von dem Wärmebade umgeben waren.

Zur *Analyse und Kontrolle derselben* wurden jeweils *zwei* Röhrchen dem Thermostaten gleichzeitig entnommen und sofort in fließendes Leitungswasser gebracht (Fixierzeit). Nach erfolgter Abkühlung wurden die Röhrchen gut durchgeschüttelt, die Kappen abgesprengt und gemessene Volumen zur Parallelanalyse in die Einfülltrichter der Alkoholbestimmungsapparaturen einpipettiert. Die zur Neutralisation der Katalysatorsäure erforderliche $5\text{-}n\text{-NaOH}$ war im Einfülltrichter vorgelegt. Aus den Parallelanalysen, die innerhalb der normalen Analysenfehler gleiche Resultate zeitigten, wurde der Mittelwert genommen. Die durchschnittlichen Differenzen bei den Parallelbestimmungen gingen über den Tropfenfehler nicht hinaus.

Die Analysenmethode.

Über die außerordentlichen Schwierigkeiten, die die Bestimmung *kleiner* Alkoholmengen neben *viel* Wasser und Äther bereitet, wurde schon seinerzeit berichtet⁹. Wir haben es daher lebhaft begrüßt, als 1926 von WALDEMAR M. FISCHER und ARVID SCHMIDT¹⁰ eine mikroanalytische Alkoholbestimmungsmethode erschien. Diese sinnvolle Methode fußt darauf, daß der Alkohol durch Salpetrigsäure verestert, das Alkylnitrit ausgeblasen, durch Säure verseift und unter einem die gebildete Salpetrigsäure jodometrisch bestimmt wird. Die angestellten Probeanalysen mit der FISCHERSCHEM Apparatur ergaben jedoch keine zufriedenstellenden Resultate. Die Analysenausfälle wiesen auf apparative Mängel hin, weshalb die Apparatur wesentlich abgeändert werden mußte. Die nunmehr erzielten Resultate waren zwar noch um einige Procente zu tief, doch zeigte sich strenge Proportionalität zwischen Alkoholkonzentration und Thiosulfatverbrauch, wodurch die Brauchbarkeit des Verfahrens für unsere Zwecke gegeben erschien. Sie folgt auch aus der guten Konstanz der errechneten Geschwindigkeitskoeffizienten. Über die Verbesserung dieser eleganten Methode wird der eine von uns (A. Z.) an anderer Stelle eingehend berichten. Hier sei nur erwähnt, daß sich die Mikro-Veresterungsmethode bei der Bestimmung auch kleiner Mengen der oben erwähnten Alkohole neben viel Äther und Wasser bewährt hat, nur erfordert die Bestimmung der höheren Alkohole eine längere Analysendauer.

⁹ A. SKRABAL und H. AIROLDI, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 13, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 13.

¹⁰ W. M. FISCHER und A. SCHMIDT, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 679.

Die Messungen.

Die Konstante k der *sauren Verseifung der Äther* wurde nach der „Schrittformel“:

$$k = \frac{1}{s(t_2 - t_1)} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

berechnet, wo s die Konzentration der Katalysatorsäure bedeutet. Die Zeit t ist in den Messungen in Minuten angegeben. Die Einheit der Anfangskonzentration a und der Umsatzvariablen x ist ein Mol Äther bzw. zwei Mole Alkohol je l.

Bei den Messungen der *langsamen Reaktionen* ist der Ablauf gering und daher $(a-x)$ *nahezu konstant*. Obige Formel ist dann nicht brauchbar, wohl aber die Gleichung:

$$k = \frac{1}{s(t_2 - t_1)a} \left[(x_2 - x_1) + \frac{1}{2a}(x_2^2 - x_1^2) + \frac{1}{3a^2}(x_2^3 - x_1^3) + \dots \right]$$

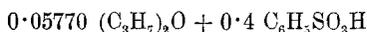
die aus der obigen durch Reihenentwicklung hervorgeht. Wenn diese Reihe so stark konvergiert, daß sie mit dem ersten Gliede abgebrochen werden kann, so liegt *konstante Geschwindigkeit*¹¹ vor. Kann man mit dem dritten Gliede noch nicht abbrechen, so berechnet sich das k rascher und genügend genau nach der *ersten* Formel. Nach ihr wurde die H. G. des Isopropyläthers und des Mischäthers berechnet. Bei der Berechnung der H. G. des Äthyläthers mußte die *Reihenformel* herangezogen werden. Dieser Äther hydrolysiert auch bei höherer Temperatur derart langsam, daß zur Erzielung eines meßbaren Umsatzes das a so groß (zirka 0.5) gewählt werden mußte, daß $(a-x)$ nahezu konstant blieb.

Zur *ersten Orientierung* wurden zunächst Messungen im „Siedetopfe“ vorgenommen. Bei der langen Meßdauer war die Barometerstandveränderung erheblich und damit auch die Schwankung des Siedepunktes des Wasserbades. Im Durchschnitt betrug die Badtemperatur 98.6°.

Der Kopf der Versuche gibt die Zusammensetzung der Reaktionsgemische in Grammformelgewichten pro l an. Unter V findet sich der Verbrauch in cm^3 n/50 Thiosulfatlösung pro $8 cm^3$ Reaktionslösung angeführt. Aus ihm berechnet sich die Umsatzvariable x nach $V = 800 x$.

¹¹ Vgl. R. H. CLARK, J. phys. Chem. 10, 1906, S. 679 und 11, 1907 S. 353; W. LASH MILLER, Trans. Roy. Soc. of Canada 1909; A. SKRABAL und S. R. WEBERITSCH, Monatsh. Chem. 36, 1915, S. 220, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 124, 1915, S. 220.

0·4157 (C ₂ H ₅) ₂ O + 0·4 C ₆ H ₅ SO ₃ H				0·1346 C ₃ H ₇ OC ₂ H ₅ + 0·4 C ₆ H ₅ SO ₃ H			
$t_2 - t_1$	V	x	$10^6 k$	$t_2 - t_1$	V	$a - x$	$10^6 k$
—	0·12	0·00015	—	—	0·14	0·13443	—
2460	1·80	0·00225	(5·16)	1500	2·96	0·13090	44·3
2820	3·42	0·00427	4·35	1055	4·85	0·12854	43·1
2855	5·04	0·00630	4·34	480	5·28	0·12800	(22·0)
2815	6·61	0·00826	4·25	720	6·57	0·12639	43·9
3055	8·27	0·01034	4·19	850	8·03	0·12456	42·9
2995	10·00	0·01250	4·46	675	9·19	0·12311	43·3
1510	10·88	0·01360	4·54	570	10·16	0·12190	43·4
			4·35				43·5



$t_2 - t_1$	V	$a - x$	$10^6 k$
—	0·18	0·05548	—
900	2·42	0·05268	144
600	3·81	0·05094	140
815	5·60	0·04870	138
720	7·20	0·04670	146
720	8·76	0·04475	148
850	10·54	0·04253	149
			144

Die eingeklammerten Werte sind fehlerhaft und wurden von der Mittelung ausgeschlossen. Die Fehler sind auf Störungen in der Temperaturregulierung zurückzuführen. Es ist ein Vorteil der Berechnung der Konstanten nach der „Schrittformel“¹², daß vorübergehende Störungen die Weiterverfolgung des Reaktionsverlaufes nicht unmöglich machen. Die Messungen am Äthyläther fallen fast ganz in die *Vorperiode*¹³ der Reaktion. Die gefundene Konstante ist wesentlich kleiner als der an unserem Institute 1924 gemessene Wert, welcher in Ansehung der primitiven Analyse-methode von damals nur die Bedeutung eines Orientierungswertes hat. Die H. G. der drei Äther stehen zueinander im Verhältnis 1 : 10 : 33.

Die bei *verschiedenen Temperaturen* — ϑ in °C — durchgeführten Messungen wurden in Thermostaten gemacht, die in

¹² A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 1193, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 123, 1914, S. 1193.

¹³ Vgl. A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 1045.

einem eigenen *Thermostatenraum*¹⁴ untergebracht waren. Als Katalysator diente *p*-Toluolsulfonsäure. Die Einrichtung der Meßversuche und ihr Ergebnis bringen wir im Interesse der Raumsparnis in *zwei Tabellen*, die ohneweiters verständlich sind.

Vers.-Nr.	Äther	ϑ	s	α	V
1	(C ₂ H ₅) ₂ O	65	0·5	0·4820	2000 <i>x</i>
2		75	0·5	0·4820	2000 <i>x</i>
3		85	0·5	0·4914	1000 <i>x</i>
4		95	0·5	0·4775	1000 <i>x</i>
5	C ₂ H ₅ OC ₃ H ₇	55	0·5	0·2005	2000 <i>x</i>
6		65	0·5	0·13300	2000 <i>x</i>
7		75	0·5	0·13304	1000 <i>x</i>
8		85	0·5	0·12071	800 <i>x</i>
9	(C ₃ H ₇) ₂ O	55	0·5	0·05788	2000 <i>x</i>
10		65	0·5	0·06282	2000 <i>x</i>
11		65	0·5	0·05721	2000 <i>x</i>
12		75	0·5	0·05765	1000 <i>x</i>
13		85	0·5	0·05627	600 <i>x</i>
14		85	0·25	0·06224	1000 <i>x</i>

1	$t_2 - t_1$	—	41760	50390	51530	40320	46400	45790	35940	40290	
	V	0·44	1·36	2·33	3·39	4·30	5·14	6·13	6·42	7·76	
	$10^8 k$	—	4·58	4·04	4·28	4·65	3·77	4·56	4·53	4·36	4·35
2	$t_2 - t_1$	—	10070	10060	10110	10090	10040	8670	11940	24030	
	V	0·44	1·40	2·38	3·34	4·32	5·26	6·12	7·24	9·56	
	$10^7 k$	—	1·98	2·03	1·98	2·02	1·95	2·07	1·96	2·02	2·00
3	$t_2 - t_1$	—	10275	6800	4330	10090	5790	5760	5730		
	V	0·19	2·11	3·31	4·14	6·07	7·18	8·35	9·39		
	$10^7 k$	—	7·62	7·20	7·86	7·87	7·91	8·40	7·51	7·76	

¹⁴ Unsere Versuche zur Messung langsamer Reaktionen, deren Beobachtung auf Monate und Jahre ausgedehnt werden mußte, reichen weit zurück. Sie hatten darunter zu leiden, daß während der kalten Winter Nächte, insbesondere der Weihnachtsferien, die Heizung, während der heißen Hochsommertage die Kühlvorrichtung der Thermostaten nicht nachkommen konnte, so daß unsere viele Mühe vergeblich blieb. Erst die Verwendung eines eigenen *Thermostatenraumes*, dessen Raumtemperatur *automatisch dauernd reguliert* wird, hat Wandel geschaffen. Die Durchführung unserer Experimente war nur möglich durch das besondere Entgegenkommen der Unterrichtsverwaltung, welche mir in vollem Verständnis für den Wert wissenschaftlicher Arbeit die für die Errichtung des Thermostatenraumes erforderlichen Mittel in Form einer außerordentlichen Dotation zur Verfügung gestellt hat. Ich möchte diese Gelegenheit wahrnehmen, um dem Unterrichtsministerium und für sein Eintreten dem Referenten, Herrn Sektionschef Dr. ALFRED MAJER, meinen Dank zu sagen.

Um die technischen Einrichtungen des Thermostatenraumes hat sich mein Assistent, Herr Privatdozent Dr. A. ROLLETT, verdient gemacht. Er wird über dieselben gelegentlich selbst berichten. (A. S.)

4	$t_2 - t_1$	—	2515	3170	2525	2890	1530	2805		
	V	0·49	2·08	4·04	5·61	7·41	8·35	10·09		
	$10^6 k$	—	2·65	2·60	2·63	2·63	2·64	2·65	2·63	
5	$t_2 - t_1$	—	38550	46020	66280	67700	47685	45885	40410	
	V	0·24	0·78	1·46	2·42	3·40	4·10	4·76	5·34	
	$10^6 k$	—	6·97	7·43	7·23	7·27	7·44	7·28	7·16	7·25
6	$t_2 - t_1$	—	24730	21340	34545	33145	20470	25290	46050	
	V	0·16	1·39	2·46	4·04	5·70	6·84	8·09	10·44	
	$10^7 k$	—	3·78	3·75	3·49	3·83	4·27	3·86	3·96	3·85
7	$t_2 - t_1$	—	10080	10015	11280	13225	10185	19790	15775	
	V	0·08	1·28	2·46	3·86	5·42	6·61	8·85	10·67	
	$10^6 k$	—	1·796	1·804	(1·908)	1·836	1·840	1·808	1·840	1·821
8	$t_2 - t_1$	—	4135	5420	4680	6790	5800	4320		
	V	0·13	1·43	3·38	4·90	7·10	8·92	10·27		
	$10^6 k$	—	6·59	7·65	7·03	7·15	7·07	7·19	7·11	
9	$t_2 - t_1$	—	40680	47140	63780	60060	50730	50440	45680	
	V	0·67	1·43	2·34	3·45	4·44	5·36	6·22	6·99	
	$10^7 k$	—	3·34	3·32	3·08	2·96	3·27	3·11	3·08	3·12
10	$t_2 - t_1$	—	25965	—	9960	10065	15870	15480		
	V	1·84	4·53	4·82	5·76	6·66	8·15	9·64		
	$10^6 k$	—	1·70	—	1·57	1·50	1·60	1·64	1·60	
11	$t_2 - t_1$	—	22715	13290	11220	11510	33430			
	V	0·62	2·58	3·90	4·84	5·88	8·65			
	$10^6 k$	—	1·53	1·79	1·52	1·66	1·55	1·61		
12	$t_2 - t_1$	—	6050	5480	7450	7215	5795	5470	5760	7220
	V	0·29	1·50	2·58	4·05	5·40	6·75	7·67	8·72	9·98
	$10^6 k$	—	7·05	7·08	7·27	7·06	(9·24)	6·67	7·37	7·23
										7·10
13	$t_2 - t_1$	—	4605	2940	3915	4330	4300	5770		
	V	0·12	2·10	3·32	4·84	6·44	7·93	9·79		
	$10^6 k$	—	2·634	2·668	2·613	2·632	2·556	2·590	2·616	
14	$t_2 - t_1$	—	2825	2880	2930	4330	2900	2840	4370	3170
	V	0·71	1·82	2·97	4·16	5·82	6·86	7·90	9·39	10·48
	$10^6 k$	—	2·580	2·670	2·766	2·680	2·566	2·670	2·546	2·638

Die *Mittelwerte* der Konstanten der einzelnen Versuche sind *fett gedruckt*. Die Beobachtungen der langsamen Reaktionen erstreckten sich auf einen Zeitraum von mehr als *acht Monaten*. Die Bedingungen der beiden letzten Meßversuche sind bis auf die Konzentration der Katalysatorsäure gleich. Letztere ist in Versuch 14 halb so groß als in Versuch 13. Die Gleichheit der Konstante in beiden Versuchen beweist, daß die Ätherhydrolyse vom Charakter einer *sauren Verseifung* ist. Die Konstanz der Koeffizienten ist in Ansehung der Subtilität der Messungen eine befriedigende. Sie macht es wahrscheinlich, daß die von uns gemessene Reaktion der Hydrolyse weit ab vom Gleichgewichte und frei von Nebenreaktionen (Olefinbildung, Veresterung des entstehenden Alkohols durch die Katalysatorsäure) verlief.

Die Meßergebnisse.

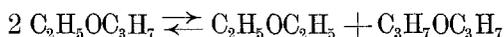
Wir stellen die gemessenen *Konstanten der sauren Verseifung* der drei Äther zusammen. In der folgenden Übersicht ist der Wert von $10^6 k$ angegeben.

§	55	65	75	85	95
$C_2H_5OC_2H_5$	—	0·0435	0·200	0·776	2·63
$C_2H_5OCH(CH_3)_2$	0·0725	0·385	1·821	7·11	—
$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	0·312	1·605	7·10	26·16	—

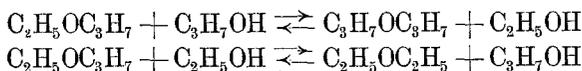
Der Temperaturquotient Q_{10} ist bei den drei Äthern der folgende:

	55—65	65—75	75—85	85—95
$C_2H_5OC_2H_5$	—	4·60	3·89	3·39
$C_2H_5OCH(CH_3)_2$	5·31	4·73	3·90	—
$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	5·14	4·42	3·68	—

Das Q_{10} fällt regelmäßig mit der Temperatur, verhält sich also wie die Mehrzahl der genauer untersuchten Fälle. Es ist ferner relativ groß und erinnert in dieser Hinsicht an das Q_{10} vieler *monomolekularer Reaktionen*, das bei letzteren größer sein soll als bei höher molekularen¹⁵. Das Q_{10} des *langsam* hydrolysierten Äthyläthers ist *größer* als das des *raschen* Isopropyläthers. Auch das stimmt mit den allgemeinen Erfahrungen¹⁶. Dagegen ist das Q_{10} des Mischäthers, der mit einer mittleren Geschwindigkeit reagiert, wider Erwarten *größer* als das des Äthyläthers. Man könnte hier an eine *Nebenreaktion*:



die neben der *Hauptreaktion*, der Hydrolyse des Mischäthers, einhergeht und in der Folge von der *Hydrolyse der beiden Reinäther* begleitet wird, denken. Zu diesen vier Reaktionen kämen dann noch die beiden „Umätherungsreaktionen“:



die den bekannten „Umesterungen“ analog sind. Es ist nicht gut anzunehmen, daß die Geschwindigkeiten der sechs Simultanreak-

¹⁵ H. v. HALBAN, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 2417; Z. physikal. Chem. 67, 1909, S. 129. Vgl. dagegen N. DHAR, Journ. Chem. Soc. London 111, 1917, S. 707.

¹⁶ A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 495, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 125, 1916, S. 495; A. LAMBLE und W. C. Mc C. LEWIS, Journ. Chem. Soc. London 105, 1914, S. 2330; J. A. HAWKINS, Journ. Chem. Soc. London 121, 1922, S. 1170.

tionen derart gegeneinander abgestimmt sind, daß nach unserer Rechnung „Konstante“ herauskommen, obwohl vom Reaktionsverlauf nur etwa 10% und weniger durchgemessen worden sind. Aber auch die allgemeinen Experimentalerfahrungen sprechen *nicht* für einen merklichen Umsatz nach den drei angeführten Gleichungen¹⁷.

Die Konstanten der Hydrolyse der drei Äther lassen sich durch folgende *Temperaturfunktionen* darstellen¹⁸:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \log k = -\frac{14535}{T} - 0.057476 T + 55.069$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_7 \log k = -\frac{13445.6}{T} - 0.048120 T + 49.6355$$

$$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7 \log k = -\frac{14592}{T} - 0.060150 T + 57.711$$

welche die *Extrapolationen* erlauben:

	ϑ	25	75	125
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	k	$0.146 \cdot 10^{-10}$	$0.199 \cdot 10^{-6}$	$0.471 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_7$	k	$1.50 \cdot 10^{-10}$	$1.79 \cdot 10^{-6}$	$5.02 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$	k	$6.59 \cdot 10^{-10}$	$7.03 \cdot 10^{-6}$	$12.8 \cdot 10^{-4}$

Die Werte für $\vartheta = 25$ dienen dem *Vergleiche mit anderen ätherartigen Verbindungen*, deren saure Hydrolyse bei dieser Temperatur gemessen wurde. Der *kleinste*, bisher gemessene Wert von k_s ist der des Äthyläthers $k_s = 1.46 \cdot 10^{-11}$. Er entspricht für eine *normalsaure* Lösung einer *Halbwertszeit* von $4.75 \cdot 10^{10}$ Minuten oder 90.300 Jahren und für eine *neutrale* Lösung ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$) einer solchen von $9 \cdot 10^{11}$ Jahren. Diese Zahlen sind der quantitative Ausdruck für die bekannte *Beständigkeit dieses Äthers*. Noch etwas langsamer wird voraussichtlich der Dimethyläther hydrolysieren. *Sehr rasch* hydrolysieren die Ketale¹⁹ und die Orthokarbonsäureäther. Für den Orthoessigsäureäther²⁰ $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wurde die Konstante $k_s = 1 \cdot 10^6$ oder, wenn wir des Vergleiches halber auf *einen* Äthersauerstoff reduzieren, $k_s^1 = 3.3 \cdot 10^5$ ge-

¹⁷ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 322.

¹⁸ Vgl. die gleichzeitig erscheinende Arbeit.

¹⁹ A. SKRABAL und F. BILGER, Z. physikal. Chem. 130, 1927, S. 29.

²⁰ A. SKRABAL und M. BALTADSCHEWA, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 19, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 19; J. N. BRÖNSTED und W. F. K. WYNNE-JONES, Trans. Faraday Soc. 25, 1929, S. 59; vgl. auch J. N. BRÖNSTED und C. GROVE, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, S. 1394.

funden. Das entspricht für eine *neutrale* Lösung einer Halbwertszeit von 21 Minuten. Somit bewegen sich die Konstanten der sauren H. G. nach den bisherigen Messungen in einem Intervall von 16 Zehnerpotenzen. Es dürfte auch durch kommende Messungen nicht sehr wesentlich erweitert werden. In dieses Intervall fallen *quantitative Unterschiede*, die so gewaltig sind, daß sie *qualitative Verschiedenheit* vortäuschen. Würden wir im Besitze genauer Temperaturfunktionen für die Reaktionsgeschwindigkeit sein, so könnten wir die Temperatur berechnen, bei welcher der Äthyläther ebenso rasch hydrolysiert wie der Orthoessigsäureäther bei 25°. Angenommen, diese Temperatur wäre 500°. Bezeichnen wir alle die Momente, die, wie chemische Natur der Reaktanten, Temperatur, Medium usw., die Geschwindigkeit bestimmen, als die *Parameter* der Reaktionsgeschwindigkeit²¹, so würde nach Obigem die Veränderung des *chemischen* Parameters nach $(C_2H_5)_2O \rightarrow CH_3C(OC_2H_5)_3$ bei der *konstanten* Temperatur von 25° hinsichtlich der damit verbundenen Änderung der H. G. von gleichem Effekt sein wie die Änderung 25° \rightarrow 500° des Temperaturparameters bei *konstantem chemischem* Parameter $(C_2H_5OC_2H_5)$.

Wir können somit die *Reaktionsfähigkeit*, deren kinetisches Maß die Reaktionsgeschwindigkeit ist, sowohl durch die *Geschwindigkeitskoeffizienten bei konstanter Temperatur*, als auch durch die *Temperaturen konstanter Geschwindigkeit* charakterisieren. In beiden Fällen ist das Maß der Reaktionsfähigkeit *kein absolutes*, denn das Ergebnis wird — wegen der *Verschiedenheit* der einzelnen Funktionen $\ln k = F(T)$ hinsichtlich der Form und der Konstantenwerte — im ersten Falle von der Wahl der konstanten Temperatur, im zweiten Falle von der Wahl der konstanten Geschwindigkeit abhängen. Mit anderen Worten: Wir beschreiben *nicht* die Mannigfaltigkeit der Beziehungen in ihrer *Gesamtheit*, sondern nur *einen Querschnitt* durch diese Mannigfaltigkeit. Hierauf müssen wir Bedacht nehmen, wenn wir die Beziehungen zwischen *Reaktionsfähigkeit und chemischer Konstitution* darstellen.

Ein *praktisches Maß* für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ist der *Temperaturquotient* pro 10° C, welcher im allgemeinen mit der Temperatur variiert. Bei *starker* Temperaturabhängigkeit berechnet man richtiger nicht die „integralen Temperaturquotienten“ Q_{10} , sondern die „dif-

ferentialen Temperaturquotienten“ q_{10} , die für einen „Temperaturpunkt“ gelten²¹. Sie sind für unsere drei Äther in dem zulässigen Extrapolationsbereich:

§		25°	75°	125°
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	q_{10}	11·53	4·221	2·202
C ₂ H ₅ OC ₃ H ₇	q_{10}	10·78	4·257	2·331
C ₃ H ₇ OC ₃ H ₇	q_{10}	11·01	4·013	2·089

Das q_{10} ändert sich von Äther zu Äther, also mit dem chemischen Parameter, nur wenig, dagegen stark mit der Temperatur. Das ist in Einklang mit der „Parameterregel“, denn die *Geschwindigkeit* ändert sich in den Vertikalreihen um etwas mehr als *eine* Zehnerpotenz, in den Horizontalreihen um etwa *sechs* Zehnerpotenzen. In Übereinstimmung mit dieser Regel hat auch der „langsame“ Äthyläther ein *größeres* q_{10} als der „raschere“ Isopropyläther. Was den *Mischäther* anlangt, so zeigt die Übersicht, daß seine H. G. bei tiefer Temperatur eine geringere, bei höherer Temperatur eine stärkere Temperaturabhängigkeit aufweist als *beide* Reinäther. Hieraus folgt, daß die Beziehungen zwischen den H. G. der Reinäther und des Mischäthers, von welchen Beziehungen gleich die Rede sein wird, mit der *Temperatur veränderlich* sind.

Sehr häufig stellt man die Reaktionsgeschwindigkeit nach:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} - J$$

als Funktion der *Aktivierungswärme* E dar. Weil unsere k dieser Temperaturfunktion *nicht* folgen, sind E und J mit der Temperatur *variabel*, doch lassen sich die für eine *bestimmte* Temperatur geltenden Werte von E und J leicht berechnen²². Nach neueren Untersuchungen²³ soll zwischen E und J die Beziehung gelten:

$$E = cJ$$

wo c eine Größe ist, die für *Reaktionen gleichen Typus konstant* ist. Inwieweit diese Beziehung bei unseren drei Äthern erfüllt ist, zeigt die Tabelle.

²¹ Vgl. A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 495, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 125, 1916, S. 495.

²² Vgl. die gleichzeitig erscheinende Arbeit.

²³ Siehe J. K. SYRKIN, Z. anorg. Chem. 199, 1931, S. 28 und W. A. HOLZSCHMIDT, Z. anorg. Chem. 200, 1931, S. 82. In diesen Arbeiten auch die übrige Literatur. Ferner M. J. POLISSAR, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, S. 3105.

Äther	θ	55	65	75	85	95	Mittel
$C_2H_5OC_2H_5$	$10^{-2}E$	—	364	346	327	308	—
	J	—	37·4	34·7	32·0	29·4	—
	c	—	974	998	1024	1050	1011
$C_2H_5OC_3H_7$	$10^{-2}E$	378	363	348	318	—	—
	J	41·6	39·4	37·2	32·9	—	—
	c	908	923	937	967	—	934
$C_3H_7OC_3H_7$	$10^{-2}E$	371	353	334	315	—	—
	J	42·0	39·3	36·5	33·7	—	—
	c	883	899	915	933	—	908

Das $c = E : J$ ist somit *nicht* konstant, obwohl unsere Reaktionen zweifellos von gleichem Typus sind, sondern steigt bei allen drei Äthern mit der Temperatur und vom Isopropyläther über den Mischäther zum Äthyläther. In roher Annäherung kann aber c als konstant gelten und seine Größenordnung stimmt mit der bei anderen monomolekularen Reaktionen gefundenen überein. Möglicherweise gilt die *Konstanz* von c nur für Reaktionen mit *konstantem* E und J , deren k also der ARRHENIUSSCHEM Gleichung gehorcht.

Die Untersuchung der *sauren Verseifung der Alkylazetale* hat ergeben, daß die Konstante k der H. G. eines Azetals durch die Formel dargestellt werden kann:

$$k = k_0 q p, \quad (1)$$

wo k_0 eine *Konstante* ist und q und p *Faktoren* sind, die für den Aldehyd (Keton) bzw. Alkohol, also für die *Azetalkomponenten*, *charakteristisch* sind. Obwohl die Gleichung (1) nur ein *Grenzesetz* ist, vermag sie die Geschwindigkeit der Azetalhydrolyse, die nach den bisherigen Messungen 12 Zehnerpotenzen umfaßt, wenigstens größenordnungsmäßig richtig wiederzugeben. Auch bei den *zyklischen Azetalen* hat sich die Formel (1) innerhalb gewisser Grenzen bewährt²⁴.

Auf Grund dieser Erfahrungen, die in der Formel (1) ihren mathematischen Ausdruck finden, konnte erwartet werden, daß zwischen der Konstante k_m der sauren Hydrolyse des *Mischäthers* und den Konstanten k_r und k_q der beiden *Reinäther* die Beziehung bestünde:

²⁴ R. LEUTNER, Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 317, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 237.

$$k_m = \sqrt{k_r k_q}, \quad (2)$$

welche besagt, daß die Hydrolysekonstante des Mischäthers gleich ist dem *geometrischen Mittel* (G. M.) aus den Konstanten der beiden Reinäther.

Würden die reaktionsfähigen Gruppen der Organooxyde mit Geschwindigkeiten reagieren, die *keiner* Beeinflussung unterliegen, so wäre die Beziehung zu erwarten:

$$k_m = \frac{1}{2} (k_r + k_q), \quad (3)$$

die besagt, daß die H. G. des Mischäthers gleich ist dem *arithmetischen Mittel* (A. M.) aus den H. G. der beiden Reinäther.

Die Gleichung (3) entspricht einem *idealen Grenzfall*, der in der *Wirklichkeit nur selten realisiert sein wird*. Er würde besagen, daß *jede* reaktionsfähige Gruppe in *allen* Verbindungen dieser Gruppe mit *derselben konstanten Gruppengeschwindigkeit* reagiert. Würde k_a die konstante Gruppengeschwindigkeit des Äthoxyls und k_i die des Isopropoxyls bedeuten, so würde für die beiden Reinäther gelten:

$$\left. \begin{aligned} k_r &= 2 k_a \\ k_q &= 2 k_i \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

und für den Mischäther:

$$k_m = k_a + k_i = \frac{1}{2} (k_r + k_q), \quad (5)$$

identisch mit (3). Im allgemeinen findet *Beeinflussung der reaktionsfähigen Gruppen* durch den Liganden statt, an welchen die reaktionsfähige Gruppe gebunden ist²⁵. Setzen wir den beeinflussenden Liganden als geklammerten Index der beeinflussten Gruppengeschwindigkeit bei, so ist die *Geschwindigkeit der drei Äther im allgemeinen*:

$$\left. \begin{aligned} k_r &= 2 k_{a(a)} \\ k_q &= 2 k_{i(i)} \\ k_m &= k_{a(i)} + k_{i(a)} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

und die Beziehung (3) ist *nur dann* erfüllt, wenn:

$$k_{a(i)} + k_{i(a)} = k_{a(a)} + k_{i(i)}. \quad (7)$$

²⁵ So gibt es zwar *generelle* Methoden zur analytischen Bestimmung des Methoxyls in organischen Substanzen, doch ist die „Leichtigkeit“, mit welcher die Methoxylbestimmung in den einzelnen Methoxylverbindungen erfolgt, von Fall zu Fall sehr *verschieden*, was jedem Analytiker wohl bekannt ist.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Organooxyde setzt sich somit *immer* aus mehr oder weniger *beeinflussten Gruppengeschwindigkeiten* zusammen. Die gemessene Konstante der Hydrolyse ist die *Summe* derartiger Gruppengeschwindigkeiten. In den „Reinoxyden“ sind die reaktionsfähigen Gruppen *identisch* und ihre Gruppengeschwindigkeiten folgen aus den beiden ersten Gleichungen in (6). In den „Mischoxyden“ sind die reaktionsfähigen Gruppen *ungleich*, und die Messung der H. G. des Mischoxydes ergibt immer nur die *Summe* der Gruppengeschwindigkeiten. Auf Grund von Überlegungen lassen sich jedoch in den Mischverbindungen die *einzelnen* Gruppengeschwindigkeiten wenigstens *annähernd ermitteln* ²⁶.

Prüfen wir unsere *drei Äther* hinsichtlich der Beziehungen (2) und (3), so ergibt sich folgendes Bild:

§	25	75	125
k_m	$1 \cdot 50 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 79 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 02 \cdot 10^{-4}$
G. M.	$0 \cdot 98 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 18 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 45 \cdot 10^{-4}$
A. M.	$3 \cdot 37 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 61 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 64 \cdot 10^{-4}$

Die Hydrolysekonstante des *Mischäthers* ist somit *größer* als das G. M. und *kleiner* als das A. M. aus den Konstanten der *beiden Reinäther*. Wenn wir *nicht* die extrapolierten Werte benutzen, sondern die bei 65°, 75° und 85° *gemessenen*, so bekommen wir dasselbe. Wir haben also bei unseren drei Äthern die Beziehung:

$$\sqrt{k_r k_q} < k_m < \frac{1}{2}(k_r + k_q),$$

also einen Fall, der *zwischen* den Beziehungen (2) und (3) liegt. Somit reagieren die reaktionsfähigen Gruppen im Mischäther in Summe mit einer *kleineren* Geschwindigkeit als in den Reinäthern.

Vergleicht man die Geschwindigkeit des Mischoxydes XOY mit den H. G. der beiden Reinoxyde XOX und YOY, so lassen die bisherigen Erfahrungen *mehrere Möglichkeiten* erkennen.

Sind die beiden Gruppen X und Y chemisch *ähnliche* Gruppen, also *beide* Alkyle oder *beide* Azyle, so besteht die Beziehung:

$$\sqrt{k_r k_q} \leq k_m \leq \frac{1}{2}(k_r + k_q). \quad (8)$$

So gilt nach den Messungen von P. E. VERKADE ²⁷ für die

²⁶ Vgl. A. SKRABAL und M. BELAVIĆ, Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 456.

²⁷ P. E. VERKADE, Rec. Trav. chim. 35, 1915, S. 79 und 299; vgl. ferner M. KILPATRICK jr. und MARY L. KILPATRICK, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, S. 1418.

Konstante k_w der *Wasserverseifung* des *Mischanhydrides* der Essigsäure und Propionsäure bei 25°:

k_w	G. M.	A. M.
0·1206	0·1186	0·1249

Die H. G. des Mischanhydrides liegt *zwischen* dem G. M. und dem A. M. der Reinanhydride, und zwar dem G. M. *näher* als dem A. M.

Was unsere drei Äther betrifft, so liegt die Hydrolysekonstante k_s des Mischäthers bei *tiefer* Temperatur dem G. M., bei *höherer* Temperatur dem A. M. aus den Konstanten der Reinäther näher. Ob mit sinkender Temperatur das G. M. und mit steigender das A. M. *erreicht* wird, läßt sich *nicht* sagen, weil eine weitergehende Extrapolation als die vorgenommene unzulässig ist. Die *Annäherung* der Konstante des Mischäthers mit steigender Temperatur und wachsender Geschwindigkeit an das A. M. bedeutet, daß die Beeinflussbarkeit der reagierenden Gruppen *abnimmt*. Das kann sowohl durch die Abnahme der Reaktionswiderstände mit steigender Temperatur, als auch im Sinne der Parameterregel erklärt werden, weil nach letzterer *rasche* Reaktionen *weniger* beeinflussbar sind als *langsame*.

Werden in dem *Mischäther* die beiden Alkyle einander *ähnlicher* — beispielsweise sind Äthyl und *n*-Propyl einander ähnlicher als Äthyl und Isopropyl — so gelten in der Beziehung (8) die *Gleichheitszeichen* immer besser und besser, und sind schließlich die beiden Alkyle *identisch*, so gelten die Gleichheitszeichen *streng*. Dann liegt eben ein *Reinäther* vor, k_r und k_o sind identisch und ebenso sind das G. M. und A. M. identisch. Das gleiche gilt natürlich auch für die Mischanhydride. Die Beziehung $k_m \geq \sqrt{k_r k_o}$ konnte seinerzeit auf Grund der bei den Azetalen gemachten Erfahrungen *vorausgesagt* werden.

Anders liegt die Sache bei den Mischoxyden *XOY*, deren Gruppen *X* und *Y* *chemisch stark verschieden* sind. Das trifft für die *Ester der Karbonsäuren* zu, wo *X* ein *Alkyl* und *Y* ein *Azyl* ist. Was die Beziehungen der Hydrolysekonstanten der Ester zu den der betreffenden Reinäther und Reinanhydride anlangt, so sind nach den bisherigen Erfahrungen *mehrere Fälle* möglich.

Aus der Beziehung (8) wird unter *Weglassung* der Gleichheitszeichen, welch letztere einem bei den Estern nicht gut möglichen Grenzfall entsprechen, die Beziehung:

$$\sqrt{k_r k_e} < k_m < \frac{1}{2} (k_r + k_e). \quad (9)$$

Da die Ester im allgemeinen auf *drei Wegen* hydrolysieren, sind die Beziehungen an der Hand der Konstanten k_s der *sauren* Verseifung, der Konstanten k_a der *alkalischen* Verseifung und der Konstanten k_w der *Wasserverseifung* zu prüfen.

Die Beziehungen (9) sind beim Äthylazetat verwirklicht²⁸. Für 25° gelten hier die Werte:

	(C ₂ H ₅) ₂ O	(CH ₃ CO) ₂ O	CH ₃ COOC ₂ H ₅	G. M.	A. M.
k_s	1·46 · 10 ⁻¹¹	0·39	6·58 · 10 ⁻³	2·38 · 10 ⁻⁶	0·198
k_a	0	4·4 · 10 ⁶	6·46	0	2·2 · 10 ⁶
k_w	0	0·19	1·48 · 10 ⁻⁸	0	0·095

Die 0 bedeutet lediglich, daß die betreffende Größe *sehr klein* ist. Für diese kleinen Werte lassen sich mitunter *obere* Grenzen gewinnen. So geht aus älteren Beobachtungen von A. LIEBEN²⁹ hervor, daß die Verseifung des Äthyläthers in Wasser eine *saure* Verseifung ist. Hieraus folgt für das k_w des Äthyläthers:

$$k_w < 10^{-7} \cdot 1 \cdot 46 \cdot 10^{-11} = 1 \cdot 46 \cdot 10^{-18}.$$

Somit verseift das Äthylazetat nach *allen drei Verseifungswegen* rascher als das G. M. und langsamer als das A. M. aus den betreffenden Verseifungskonstanten des Äthyläthers und des Azetanhydrides.

Eine *andere Beziehung* ist:

$$\sqrt{k_r k_e} > k_m < \frac{1}{2} (k_r + k_e). \quad (10)$$

Nach den Messungen am Vinylazetat³⁰ und dem im Gange befindlichen an den Vinyläthern ist diese Beziehung bei der *sauren Verseifung* des *Vinylazetats* realisiert.

Schließlich ist noch die *Beziehung* möglich:

$$\sqrt{k_r k_e} < k_m > \frac{1}{2} (k_r + k_e). \quad (11)$$

Einen *Ester*, der dieser Beziehung unterliegt, vermögen wir *nicht* anzuführen, liegen doch nur wenige Untersuchungen vor, die für die Aufdeckung der gesuchten Beziehungen geeignet sind.

²⁸ A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 562, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Supplement 1929, S. 562.

²⁹ A. LIEBEN, Ann. Chem. 165, 1873, S. 134.

³⁰ A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 459, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 459.

Dagegen gibt es Alkylazylacetale oder Ätherester, die den Estern nahestehen, bei welchen die Beziehung (11) realisiert ist. So verseift das Äthoxymethylacetat sauer *rascher* als der A. M. aus den Konstanten k_s des Diäthylformals und des Methylendiazetats³¹.

Für die Gleichung (7) tritt somit im allgemeinen die *Ungleichung*:

$$k_{a(i)} + k_{i(a)} \neq k_{a(a)} + k_{i(i)}, \quad (12)$$

die besagt, daß die *Gruppengeschwindigkeiten* in den Mischorganooxyden *andere* sind als in den Reinorganooxyden. Es ist also $k_{a(i)}$ von $k_{a(a)}$ und $k_{i(a)}$ von $k_{i(i)}$ *verschieden*. Weil in den Organooxyden beide an den Äthersauerstoff gebundenen Gruppen sowohl reaktionsfähig als auch reaktionsbeeinflussend sind, so muß, nach dem Grundsatz: keine Aktion ohne Reaktion, die *gegenseitige* Beeinflussung zu einer *Angleichung der Gruppengeschwindigkeiten* führen. In bezug auf die Reaktionsfähigkeit bei der Verseifung ist daher in den *Estern* das Alkyl „azylartiger“ als in den Äthern und das Azyl „alkylartiger“ als in den Säureanhydriden³². Die *Angleichung* hat ihre *Grenze* erreicht, wenn $k_{a(i)} = k_{i(a)}$. Auf der *anderen* Seite stehen die *Grenzbeziehungen* $k_{a(i)} = k_{a(a)}$ und $k_{i(a)} = k_{i(i)}$, die zutreffen würden, wenn die reaktionsfähigen Gruppen *unbeeinflusst* reagieren. Nach dem Ausfall unserer Messungen an den *Äthern* gelten letztere Grenzbeziehungen möglicherweise bei hoher Temperatur. Bei den Estern sind sie wegen der Ungleichartigkeit von Alkyl und Azyl *unwahrscheinlich*. Die Gruppengeschwindigkeiten der Ester werden im allgemeinen dem *Grenzfalle* $k_{a(i)} = k_{i(a)}$ *näher* liegen.

Die an den hydrolysierenden Estern, Äthern und Karbonsäureanhydriden, deren Geschwindigkeiten häufig nur unter Aufwand von vielem Scharfsinn und in sehr mühevollen und zeitraubenden Experimenten ziffernmäßig festgestellt werden konnten, gewonnenen Erfahrungen führen somit zur *Einsicht*, daß die schon von J. H. VAN 'T HOFF aufgeworfene Frage, ob die *verseifende Estermolekel* an der ätherartigen oder an der anhydridischen Bindestelle aufgespalten wird, dahin zu beantworten ist, daß die *Aufspaltung im allgemeinen an beiden Bindestellen* erfolgt. Denn

³¹ Literatur bei A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 322. Siehe auch die ausgezeichnete Literaturübersicht über die Esterverseifung bei HUGO OLSSON, Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution (Lund 1927).

³² Vgl. A. SKRABAL und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 42, 1921, S. 26; 47, 1926, S. 34, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 130, 1921, S. 26; 135, 1926, S. 34 und Z. physikal. Chem. 103, 1923, S. 456.

letzteres muß nach Obigem zutreffen, wenn $k_{a(i)}$ und $k_{i(a)}$ von ähnlicher Größenordnung sind.

Diese hier noch einmal dargelegten Schlußfolgerungen bezeichnet W. HÜCKEL³³ als „recht schematisch“ und sagt von ihnen „daß man in sie zum mindesten sehr erheblichen Zweifel setzen darf“. Einen Weg, auf dem eine Lösung der Frage möglich erscheint, sieht W. HÜCKEL in der Methode von B. HOLMBERG der Verseifung der Ester von Alkoholen, deren hydroxyltragendes Kohlenstoffatom asymmetrisch ist.

Aus dem von HÜCKEL angeführten Tatbestand, wonach bei der Verseifung von Karbonsäureestern obiger Art „niemals“ Konfigurationswechsel festgestellt werden konnte, während bei der Verseifung der Sulfonsäureester Konfigurationswechsel (WALDENSCHE Umkehrung oder teilweise oder völlige Razemisierung) möglich ist, schließt W. HÜCKEL, daß die Aufspaltung der Karbonsäureester *nur* an der anhydridischen Bindestelle erfolgt, dagegen die Ätherbindung *nicht* berührt wird, während umgekehrt die Sulfonsäureester *nur* an der ätherischen Bindung angegriffen werden³⁴.

Zum *Tatbestand* wollen wir hinzufügen, daß B. HOLMBERG³⁵ bei der Verseifung der Äpfel- β -laktonsäure, also einem *Karbonsäureester*, Konfigurationswechsel beobachten konnte. Wenn diese Beobachtung richtig ist — sie wurde unseres Wissens *nicht* widerlegt —, so ist das Verhalten der Karbonsäureester *nicht* so einheitlich, als HÜCKEL hinstellt, und zwischen den Estern der Karbonsäuren und Sulfonsäuren nur ein gradueller und kein prinzipieller Unterschied, auch hinsichtlich der Angriffsstelle bei der Verseifung.

Mit HÜCKEL sind wir der Meinung, daß ein *möglicher* Konfigurationswechsel ebensowohl eintreten als auch ausbleiben kann. Im Hinblick hierauf sagen wohl nur die Versuche mit *positivem* Ausfall (eintretendem Konfigurationswechsel) etwas Bestimmtes aus und nicht die mit *negativem*, selbst wenn letzere Versuche zahlreich sind. Hält man sich ferner vor Augen, „daß man die WALDENSCHE *Umkehrung* theoretisch noch gar nicht beherrscht“³⁶, so läßt sich — wenn man von der Äpfel- β -laktonsäure absieht — aus den *Umkehrversuchen* hinsichtlich der Angriffsstelle bei der Verseifung über die Karbonsäureester *überhaupt nichts Bestimmtes* aussagen, über die Sulfonsäureester, daß ihre Spaltung — soweit Konfigurationswechsel beobachtet wurde — *auch* an der ätherischen Bindestelle erfolgen *muß* und an der anhydridischen erfolgen *kann*.

Es liegt uns ferne, die Beweiskraft der Umkehrversuche zu schmälern. Wir wenden uns bloß gegen ihre Überschätzung und gegen die Unter-

³³ W. HÜCKEL, O. NEUNHOEFFER, A. GERCKE und E. FRANK, Liebigs Ann. 477, 1930, S. 99. Die Dissertation von E. FRANK steht uns leider nicht zur Verfügung. Siehe auch H. L. PFLUGER, Dissertation, New York 1933.

³⁴ W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie, I (Leipzig 1931), S. 288; W. HÜCKEL, Z. ang. Chem. 39, 1926, S. 842.

³⁵ B. HOLMBERG, J. prakt. Chem. [2] 88, 1913, S. 553; vgl. auch R. KUHN und F. EBEL, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 919.

³⁶ Vgl. auch R. KUHN und F. EBEL, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2088 und K. FREUDENBERG und A. NOË, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2399.

schätzung der Bedeutung unserer *quantitativen* Messungen. Die Erfahrung hat bisher immer gelehrt, daß es nur förderlich ist, wenn die Lösung eines Problems von *mehreren* Seiten aus in Angriff genommen wird.

Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit von Diäthyläther, Äthylisopropyläther und Diisopropyläther in dem Temperaturgebiet von 55—95° C in wässriger Lösung mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator gemessen. Die Ermittlung des Reaktionsfortschrittes erfolgte durch analytische Bestimmung des bei der Hydrolyse gebildeten Alkohols nach der Methode von WALDEMAR M. FISCHER und ARVIN SCHMIDT mit einer wesentlich abgeänderten Apparatur. Die Hydrolyse der Äther erwies sich als eine saure Verseifung. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der drei Äther verhalten sich rund wie 1 : 10 : 33. Die Temperaturfunktionen der letzteren wurden ermittelt und mit Hilfe derselben wurden die Geschwindigkeiten für 25° und 125° durch Extrapolation berechnet. Die Halbwertszeit der Äthylätherhydrolyse bei 25° und für eine normal-saure Lösung beträgt 90.300 Jahre. Es ist das die langsamste saure Hydrolyse, die bisher gemessen werden konnte. Die rascheste bisher gemessene ist die des Orthoessigsäureäthyläthers. Sie verläuft 10¹⁶mal rascher als die Äthylätherhydrolyse.

Was die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Äthylisopropyläthers anlangt, so liegt die Konstante dieses Mischäthers zwischen dem geometrischen und dem arithmetischen Mittel aus den Konstanten der beiden Reinäther. Bei tieferer Temperatur liegt sie dem geometrischen, bei höherer Temperatur dem arithmetischen Mittel näher.

Die Messungen an den Äthern bestätigen die bisherigen Erfahrungen, wonach sich in den hydrolysierenden Organooxyden die reaktionsfähigen Gruppen gegenseitig beeinflussen. Die *Hydrolysekonstante* k des Organooxydes ist die *Summe* aus den beiden beeinflussten *Gruppengeschwindigkeiten*. Bezeichnet in letzteren der ungeklammerte Index die reaktionsfähige Gruppe, der geklammerte die beeinflussende Gruppe, so ist die Geschwindigkeitskonstante der beiden Reinoxide *AOA* und *JOJ*:

$$k_r = 2 k_{a(a)}$$

$$k_o = 2 k_{i(i)}$$

und die des Mischoxydes *AOJ*:

$$k_m = k_{a(i)} + k_{i(a)}.$$

Bezüglich der vier Gruppengeschwindigkeiten gilt im allgemeinen die *Ungleichung*:

$$k_{a(i)} + k_{i(a)} = k_{a(a)} + k_{i(i)},$$

welche *zwei Grenzfälle* erkennen läßt. Sind *A* und *J* chemisch ähnlich und die Temperatur entsprechend hoch, so ist $k_{a(i)} = k_{a(a)}$ und $k_{i(a)} = k_{i(i)}$ und daher:

$$k_m = \frac{1}{2}(k_r + k_q).$$

Dieser Grenzfall ist bei den Äthern mit ähnlichen Alkylen und bei hoher Temperatur annähernd realisiert. Die reaktionsfähigen Gruppen reagieren in den Reinoxiden und dem Mischoxyd mit *derselben* Geschwindigkeit, und obige Ungleichung geht in eine Gleichung über.

Der andere Grenzfall ist $k_{a(i)} = k_{i(a)}$. Er ist um so besser verwirklicht, je tiefer die Temperatur und je ungleichartiger die Gruppen *A* und *J* sind. Alsdann ist:

$$k_m \leq \frac{1}{2}(k_r + k_q),$$

und zwar gilt in der Regel das *obere* Zeichen: Die Geschwindigkeit des Mischoxydes ist *kleiner* als das arithmetische Mittel aus den Geschwindigkeiten der beiden Reinoxide. Der zweite Grenzfall $k_{a(i)} = k_{i(a)}$ ist mehr oder weniger bei den Karbonsäureestern realisiert. Die Alkyle und Azyle reagieren in den Estern mit wesentlich anderen Geschwindigkeiten als in den entsprechenden Äthern und Karbonsäureanhydriden.