

Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Di- und Trichloressigsäuremethylesters

Von

R. SKRABAL

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Eingegangen am 26. 1. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 27. 1. 1938)

Vor zehn Jahren haben A. SKRABAL und M. RÜCKERT¹ auf die Schwierigkeiten hingewiesen, mit welchen die Messungen der Verseifungsgeschwindigkeiten der Chloressigsäureester verbunden sind. Sie bestehen in der *geringen Löslichkeit* dieser Ester und in der *raschen* spontanen oder *Wasserverseifung* neben einer merklichen sauren und einer sehr raschen alkalischen Verseifung. In dem Gebiete der *Meßbarkeit* verlaufen meist *zwei* Verseifungsarten *nebeneinander*, und infolge der raschen Wasserverseifung muß die Analyse des Systems im *reagierenden* Zustande vorgenommen werden.

Eine von C. WAGNER² ersonnene, sinnvolle Meßmethode „macht aus dieser Not eine Tugend“. Sie führt auf das *Prinzip* der bekannten LANDOLTSchen Reaktion zurück; Das Substrat wird mit einem „*Unterschuß*“ an Reagens zur Reaktion gebracht und mit dem Verbrauch des Reagens, das der vorgelegten „*Wegstrecke*“ entspricht, die die zu messende Reaktion zu durchlaufen hat, tritt eine *rapide Änderung* der Konzentration eines Reaktanten ein, welche mit Hilfe eines geeigneten Indikators als „*LANDOLT-Effekt*“ sichtlich gemacht werden kann und also die „*Reaktionszeit*“ zu messen erlaubt, die das reagierende System zur Zurücklegung der Wegstrecke benötigt.

Die Verseifung des *Esters einer starken Säure* ist eine Reaktion, die so eingerichtet werden kann, daß ihr Verlauf mit einer starken Veränderung der Acidität p_H und damit mit einem LANDOLT-Effekt verbunden ist. Denken wir uns etwa den Dichloressigester mit *unterschüssiger* Lauge zusammengebracht, so verläuft als *Bruttoreaktion* zunächst:

¹ A. SKRABAL und M. RÜCKERT, Mh. Chem. 50 (1928) 369 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (Ib) 137 (1928) 845.

² CARL WAGNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 62 (1929) 2873.

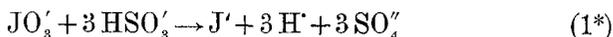


und mit dem Aufbrauch des Alkalis wird letztere von der *Brutto-reaktion*

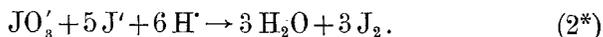


abgelöst. Gleichzeitig ändert sich das p_{H} genau so rapid wie das p_{H} einer Lauge im Äquivalentpunkte der Titration mit einer starken Säure. Der Sprung in der Acidität kann mit Hilfe eines geeigneten Indikators als LANDOLT-Effekt sichtbar gemacht werden. Für das Zustandekommen dieses Effektes ist aber weiters erforderlich, daß die Verseifung des Esters im „*Umschlagspunkte*“ gehörig *rasch* erfolgt, daß also in diesem Zeitpunkte neben der alkalischen Verseifung die *Wasserverseifung* *kommensurabel* ist. Die Gleichzeitigkeit oder die Kommensurabilität der beiden Verseifungsarten, die nach den üblichen Meßmethoden der Esterverseifung die Ermittlung der beiden Verseifungskoeffizienten erschwert, ist im vorliegenden Falle erwünscht, so daß man mit Recht behaupten kann, daß das LANDOLTSche Meßverfahren aus der Not eine Tugend macht.

In einem *sehr wesentlichen Punkte* steht aber die „Esterverseifung nach LANDOLT“ der LANDOLTSchen Originalreaktion³ *nach*. Bei letzterer verläuft als *Eingangsreaktion* oder als Bruttoreaktion *vor* dem Umschlagspunkt:



und als *Ausgangsreaktion* oder als Bruttoreaktion *nach* dem Umschlagspunkte:



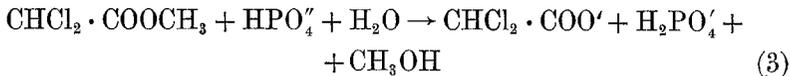
Beide Reaktionen werden durch *Wasserstoffion* und *Jodion* beschleunigt, und da letztere Stoffe nach (1*) *gebildet* werden, ist der Vorgang ein *autokatalytischer*. Die Folge ist ein effektvoller, blitzartiger Umschlag, ein überraschender „LANDOLT-Effekt“, der die LANDOLTSche Reaktion zu einem der schönsten und eindruckvollsten Vorlesungsversuche macht.

Anders bei der Esterverseifung nach (1) und (2). Beide Reaktionen, die bis zum Umschlagspunkt und darüber hinaus noch wesentlich als *alkalische* Verseifungen verlaufen, werden durch das abnehmende p_{H} in ihrer Geschwindigkeit stetig *ge-*

³ Vgl. A. SKRABAL und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. 28 (1922) 224; 30 (1924) 109; 33 (1927) 42.

hemmt. Die Folge ist ein *flauer* LANDOLT-Effekt, eine allmähliche Verfärbung des Indikators. Zur Erkennung des Umschlagspunktes ist daher die Anwendung von *Vergleichsfärbungen* unerlässlich.

Zur *Prüfung des Verfahrens* habe ich zunächst den *Dichlor-essigester*, der bereits von A. SKRABAL und M. RÜCKERT gemessen wurde, in einer Sekundär-Primärphosphatlösung verseift. Die Eingangsreaktion lautete alsdann:



die bis zum Umschlagspunkt alleinige Bruttoreaktion ist.

Bezeichnen a , b , c die Anfangskonzentrationen von Ester, Sekundärphosphat und Primärphosphat, wo $b < a$ sein muß, x die Umsatzvariable der Bruttoreaktion, so gilt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \left[k_w + K \frac{(b-x)}{(c+x)} \right] (a-x) \\ K &= k_a \frac{w}{\delta} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

wo k_w und k_a die Koeffizienten der Wasser- und der alkalischen Verseifung, $w = 10^{-14}$ das Ionenprodukt des Wassers und $\delta = 2 \cdot 10^{-7}$ die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure bedeuten.

Wird diese Gleichung integriert und für die *Reaktionszeit* $t = \tau$ die *Umschlagsbedingung* $x = b$ eingeführt, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} k_w \tau &= \frac{1}{z(a-b) - (a+c)} \left[\frac{z(b+c)}{z-1} \ln \frac{zb+c}{b+c} - (a+c) \ln \frac{a}{a-b} \right] \\ z &= \frac{K}{k_w} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

In dem singulären Falle $z = 1$ wird diese Gleichung von der Form:

$$k_w \tau = K \tau = \frac{1}{b+c} \left[(a+c) \ln \frac{a}{a-b} - b \right] \quad (6)$$

In dem, in einigen Experimenten und Rechnungen aufscheinenden Spezialfall $z = 2$, $c = 0$ und $b = 0.5a$ wird aus (5):

$$k_w \tau = 1 - \ln 2 = 0.3068. \quad (7)$$

Zur Bereitung der Reaktionsgemische wurden die Ester in wasserfreiem Methanol, die übrigen Reagentien (Na_2HPO_4 und KH_2PO_4) in Wasser von 25° gelöst und zur Startzeit die entsprechenden Mengen der beiden Lösungen aus paraffinierten Bechergläsern zusammengeworfen und das Reaktionsgemisch bis

zum Umschlag im 25°-Thermostaten aufbewahrt. Zur Feststellung des Umschlages wurde eine *Vergleichslösung* verwendet, die dieselbe Zusammensetzung aufwies wie die Reaktionslösung im Zeitpunkt des Umschlages. Auch der Gehalt an Methanol und an Indikator war im Reaktionsgemisch und in der Vergleichslösung derselbe. Die absolute Menge des Reaktionsgemisches war immer 100 cm³ und der Gehalt an Methanol stets 10 Volumprocente.

Die Ester stammten aus der Sammlung des Institutes und wurden durch Vakuumdestillation mit Kolonne gereinigt und unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt. Der *Dichloressigsäuremethylester* ging bei 20 mm zwischen 49'8° und 50'0°, der *Trichloressigsäuremethylester* bei 12 mm zwischen 44'5° und 44'6° über.

Der Methylalkohol wurde nach dem Verfahren von N. BJERRUM und L. ZECHMEISTER⁴ mit Magnesium entwässert und zur Befreiung von basischen Verunreinigungen zweimal mit getrockneter

Tabelle 1.

Nummer	a	b	τ	$\kappa=2$	$\kappa=8$
1	0'01	0'002	35	2'58	1'33
2	0'01	0'002	34	2'65	1'37
3	0'01	0'003	59	2'51	1'31
4	0'01	0'003	60	2'47	1'29
5	0'01	0'004	91	2'39	1'27
6	0'01	0'004	91	2'39	1'27
7	0'005	0'005	132	2'32	1'25
				2'47	1'30

Tabelle 2.

Nummer	a	b = c	τ	$\kappa=2$	$\kappa=8$
1	0'01	0'002	59	2'40	1'37
2	0'01	0'002	60	2'36	1'35
3	0'01	0'003	103	2'20	1'28
4	0'01	0'003	101	2'24	1'31
5	0'01	0'004	153	2'17	1'27
6	0'01	0'005	213	2'15	1'28
7	0'005	0'002	150	2'22	1'29
				2'25	1'31

⁴ N. BJERRUM und L. ZECHMEISTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 56 (1923) 894.

Weinsäure destilliert. Die Lösung des Esters in Methanol wurde kurz vor jeder Versuchsreihe bereitet.

Die beiden vorstehenden Tabellen geben die Messungen am *Dichloressigsäureester* wieder. Die Konzentration a , b , c sind Mole je Liter. Bei den Versuchen der ersten Tabelle wurde $c=0$, bei denen der zweiten $c=b$ gewählt. Die Reaktionszeit τ ist in Minuten angegeben. Unter $\alpha=2$ bzw. $\alpha=8$ steht der mit Hilfe dieser α nach (5) berechnete Wert von $10^3 k_w$.

Wie die beiden Tabellen 1 u. 2 zeigen, sind die Reaktionszeiten mit einer Genauigkeit von einigen Minuten oder etwa 2% reproduzierbar. Als Indikator wurden $0,5 \text{ cm}^3$ einer $0,04\%$ igen Lösung von *Methylrot* in Methanol pro 100 cm^3 Reaktionsgemisch verwendet. Die Messungen 5 und 7 in Tabelle 2 sind *Formversuche*⁵. Wie die Formel (5) lehrt, soll an der Reaktionszeit τ nichts geändert werden, wenn für die Konzentrationen a , b , c ein Multiplum genommen wird. In der Tat sind die Reaktionszeiten 153 und 150 in 5 und 7 innerhalb obiger Genauigkeit *identisch*. Eine ähnliche Übereinstimmung zeigen auch die noch folgenden Formversuche. Jedenfalls stimmen die letzteren bei unseren Verseifungen *besser* als bei der nach LANDOLT-Art gemessenen Formaldehyd-Bisulfit-Reaktion⁶).

Im übrigen ist aber die Formel (5) in bezug auf das α *sehr wenig* empfindlich, den die *Konstanz* von k_w wird von der Wahl des α nicht wesentlich beeinflusst. Die LANDOLT-Versuche können daher für die Konstanten der Verseifung lediglich Werte liefern, die nur auf *größenordnungsmäßige Richtigkeit* Anspruch erheben dürfen. Die Lösungen der Tabelle 2 sind *sauerer* als die der Tabelle 1, und weil das aus $\alpha=8$ berechnete k_w in *beiden* Tabellen besser übereinstimmt als das aus $\alpha=2$ berechnete, dürfen wir $\alpha=8$ als den *besseren* Werten hinstellen. Alsdann berechnet sich aus dem $k_w=1,3 \cdot 10^{-3}$ ein $K=0,01$ und somit:

$$k_w = 1,3 \cdot 10^{-3} \quad k_a = 2,2 \cdot 10^5, \quad (8)$$

mit dem Befund von A. SKRABAL und M. RÜCKERT:

$$k_w = 0,92 \cdot 10^{-3} \quad k_a = 1,7 \cdot 10^5 \quad (9)$$

in genügender Übereinstimmung. Letzteres k_a ist wahrscheinlich besser, während das k_w , das bei RÜCKERT aus der Konkurrenz

⁵ Siehe A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Z. Elektrochem. **33** (1927) 46.

⁶ A. SKRABAL und R. SKRABAL, Mh. Chem. **69** (1936) 11 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 145 (1936) 617.

der *sauren* und der Wasserverseifung erschlossen wurde, vielleicht aus den LANDOLT-Versuchen genauer erhältlich ist.

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Messungen am *Trichloressigsäuremethylester*. Die wieder in Minuten angegebene Reaktionszeit ist hier viel kürzer. Sie wurde mit Hilfe einer Stoppuhr abgenommen. Im übrigen ist die Versuchsanordnung die gleiche. Die unter den α stehenden Zahlen sind die Werte von $10^2 k_w$.

Tabelle 3.

Nummer	a	b	τ	$\alpha=0.7$	$\alpha=0.8$	$\alpha=1$
1	0'01	0'002	2'33	5'53	5'32	4'96
2	0'01	0'002	2'28	5'65	5'44	5'07
3	0'01	0'003	3'83	5'48	5'28	4'95
4	0'01	0'004	5'45	5'63	5'43	5'07
5	0'01	0'005	7'75	5'50	5'31	4'99
6	0'005	0'002	5'75	—	—	—
				5'56	5'36	5'01

Die Messungen 4 und 6 sind Formversuche, ebenso 4 und 6 in der folgenden Tabelle

Tabelle 4.

Nummer	a	$b=c$	τ	$\alpha=0.7$	$\alpha=0.8$	$\alpha=1$
1	0'01	0'002	3'25	5'58	5'46	5'21
2	0'01	0'002	3'22	5'63	5'51	5'26
3	0'01	0'003	5'42	5'38	5'26	5'03
4	0'01	0'004	7'58	5'55	5'42	5'19
5	0'01	0'004	7'58	5'55	5'42	5'19
6	0'005	0'002	8'00	—	—	—
				5'54	5'42	5'18

Wieder zeigt sich, daß das Rechenergebnis von der Wahl des α *nicht wesentlich* beeinflußt wird. Nach dem Ausfall der Messungen *beider Tabellen*, liegt das α zwischen 0'7 und 0'8, aber näher dem ersteren Werte. Wählen wir $\alpha=0.73$, so folgt $K=4 \cdot 10^{-2}$ und als Endergebnis:

$$k_w = 5.5 \cdot 10^{-2} \quad k_a = 8 \cdot 10^5, \quad (10)$$

welche Koeffizienten bisher *noch nicht bestimmt* wurden.

In Ansehung der Unempfindlichkeit der Formel (5) haben die nach dem LANDOLT-Verfahren ermittelten Koeffizienten lediglich den Charakter von *Orientierungswerten*. Auf ziffernmäßige Richtigkeit können sie *keinen* Anspruch erheben.

Bessere Resultate sind dann zu erwarten, wenn es gelingen sollte, die Bedingungen herbeizuführen, unter welchen die Hydrolyse nur nach *einer Verseifungsart* erfolgt. In dem Maße, als sich α den Grenzwerten 0 bzw. ∞ nähert, liegen die *Wasserverseifung* bzw. die *alkalische Verseifung* als *isolierte Reaktionen* vor, deren Koeffizienten *genauer* zu ermitteln sind.

Schreiben wir die Gleichung (5) in der *identischen Form*:

$$k_w \tau = \frac{1}{(\alpha + c) - \alpha(a - b)} \left[(\alpha + c) \ln \frac{\alpha}{\alpha - b} - \frac{\alpha(b + c)}{1 - \alpha} \ln \frac{b + c}{\alpha b + c} \right], \quad (11)$$

so werden für kleine Werte von α die α -Glieder verschwindend klein, und im Grenzfall $\alpha = 0$ liegt die *Wasserverseifung isoliert* vor. Alsdann folgt aus (11) die Entartung:

$$k_w \tau = \ln \frac{\alpha}{\alpha - b}. \quad (12)$$

Um diese Gleichung für den *Dichloressigester* im Experimente zu realisieren, müßte man eine Acidität:

$$h \geq 10w \frac{k_a}{k_w} = 10^{-5}$$

wählen. Sie ließe sich mit Hilfe eines Essigsäure-Acetatpuffers, in dem auch die *saure* Verseifung verschwindend langsam geht, leicht herbeiführen. Mit dem Aufbrauch des Acetats würde der Aciditätssprung erfolgen, doch wäre der LANDOLT-Effekt noch wesentlich „*flauer*“ als bei unseren bisherigen Messungen.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse im *anderen Grenzfall* der *isolierten alkalischen Verseifung*. Für sehr große Werte von α degeneriert die Gleichung (5) zu:

$$K \tau = \frac{1}{\alpha - b} \left[(b + c) \ln \frac{\alpha b}{b - c} - (\alpha + c) \ln \frac{\alpha}{\alpha - b} \right]. \quad (13)$$

In einer Borsäure-Boratlösung ($\delta = 6 \cdot 10^{-10}$), in welcher die Reaktion eben noch meßbar ist, ist die *alkalische* Verseifung isoliert. Erst gegen Ende der Reaktion, mit dem Aufbrauch von NaBO_2 , spielt die Wasserverseifung möglicherweise noch mit. Die folgenden Messungen gelten der Überprüfung der Gleichung (13). Das Reaktionsgemisch enthielt abermals 10 Volumprocente Methanol, die Anfangskonzentration von NaBO_2 und HBO_2 sind

mit b und c bezeichnet, und als Indikator wurden $0,5 \text{ cm}^3$ einer $0,1\%$ Lösung von *Bromthymolblau* in Methanol je 100 cm^3 Reaktionsgemisch verwendet. Abermals wurde mit einer Vergleichsfärbung gearbeitet. Die Tabelle 5 gilt dem *Dichloressigsäureester*.

Tabelle 5.

Nummer	a	b	$c=5b$	τ	$K(1)$	$K(2)$	$K(3)$	$K(4)$
1	0'010	0'001	0'005	3'7	0'812	(2'83)	1'02	1'08
2	0'010	0'002	0'010	8'5	0'775	2'75	0'98	1'10
3	0'010	0'003	0'015	13	0'845	3'06	1'07	1'25
4	0'010	0'004	0'020	19	0'869	3'23	1'11	1'33
5	0'005	0'001	0'005	8	0'824	2'92	1'04	1'17
6	0'005	0'002	0'010	23	0'718	2'67	0'92	1'10
					0'807	2'91	1'02	1'17

Die Messungen 2 und 5, sowie 4 und 6 sind Formversuche. Die entsprechenden Reaktionszeiten sind nur annähernd gleich. Die K sind die nach (13) berechneten Koeffizienten. Bei $K(1)$ wurde probeweise $\alpha=700$ gesetzt. Bei $K(2)$ wurde das K aus $k_a=1'7 \cdot 10^5$ zu $K=2'83$ berechnet, letzterer Wert in (13) eingesetzt und hierauf und aus Nr. 1 das α zu $\alpha=5'17 \cdot 10^7$ berechnet. Mit diesem α wurden die Koeffizienten der übrigen Messungen nach (13) berechnet. Diese Berechnung hinsichtlich K ist berechtigt, dagegen wäre der Schluß auf die Größenordnung von α ungerechtfertigt, denn weil α unter dem Logarithmus steht, ändert es sich mit der Wahl des K ganz gewaltig, während umgekehrt das K von dem α nur wenig abhängig ist. Weil die alkalische Verseifung so gut wie isoliert vorliegt, darf aus den Messungen der Tabelle eben *nur* das K ermittelt werden. Das $K(3)$ wurde mit dem Wert $\alpha=2180$ berechnet, der aus $K=2'83$ und $k_w=1'3 \cdot 10^{-3}$ folgt. *Unabhängig* von der Wahl des α , das bei unseren Berechnungen innerhalb vieler *Zehnerpotenzen* variiert, berechnet sich für das K die gleiche *Größenordnung*. Diese steht also ziemlich sicher. Die *ziffermäßige* Berechnung von K hat aber die Kenntnis von α zur Voraussetzung.

Es ist daher erwünscht, die Rechnung von α *unabhängig* zu machen. Das ist grundsätzlich möglich, wenn *nur* alkalische Verseifung als vorliegend angenommen wird. Die Acidität folgt eben noch aus einer quadratischen Gleichung. Wir wollen uns aber zur Vereinfachung mit der *Näherungsgleichung*:

$$h = \frac{\delta(c+x)}{(b-x) + \sqrt{\delta(c+x)}}$$

begnügen, welche die Acidität für den Anfang der Reaktion und für den Umschlagpunkt richtig wiedergibt. Alsdann lautet die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{[(b-x) + \sqrt{\delta(c+x)}]}{(c+x)} (a-x)$$

und ihr Integral — wenn wir den Wurzelausdruck *vernachlässigen*:

$$Kt = \frac{1}{a-b} \left[(b+c) \ln \frac{b}{b-x} - (a+c) \ln \frac{a}{a-x} \right].$$

Im Nenner des ersten Logarithmus steht die laufende Konzentration des *Borations* [BO₂']. Für den *Umschlagpunkt* $x=b$ wird sie *Null*. Wegen der Dissoziation der Borsäure ist sie aber tatsächlich eine *endliche*, und zwar eine *kleine Differenz*:

$$b-x = \sqrt{\delta(b+c)} \approx 0$$

und gehen wir mit diesem Werte in die Gleichung, so wird für $t=\tau$

$$K\tau = \frac{1}{a-b} \left[(b+c) \ln \frac{b}{\sqrt{\delta(b+c)}} - (a+c) \ln \frac{a}{a-b} \right] \quad (14)$$

Diese Beziehung (14) ist also in mehrfacher Hinsicht eine *Näherungsgleichung*, doch soll sie unseren Anforderungen genügen.

Nach dieser, von x *freien* Gleichung (14) wurde das K (4) in Tabelle 5 berechnet. Das derart berechnete K ist nicht nur konstant und zeigt einen ähnlichen Gang wie die mit Hilfe von x berechneten Koeffizienten, sondern es ist auch in Übereinstimmung mit dem K (3). Aus K (4) folgt für die Konstante der alkalischen Verseifung des *dichloressigsauren Methyls*:

$$k_a = 70 \cdot 10^4, \quad (15)$$

also eine ähnliche Größenordnung wie (9).

Die Messungen am *Trichloressigsäuremethylester*, die auf dieselbe Weise durchgeführt wurden, sind in den beiden folgenden Tabellen wiedergegeben.

Die Berechnung von K wurde allein nach (14) vorgenommen.

In Tabelle 6 sind 2 und 6 bzw. 4 und 7, in Tabelle 7 sind 3 und 4 Formversuche. Sie stimmen gut überein. Weniger gut ist die Übereinstimmung der Mittelwerte von K *beider* Tabellen. Mittelt man unter Berücksichtigung der Zahl der Messungen, so

Tabelle 6.

Nummer	a	b	$c=5b$	τ	K
1	0'010	0'001	0'005	0'33	12'2
2	0'010	0'002	0'010	0'67	14'0
3	0'010	0'003	0'015	1'10	14'8
4	0'010	0'004	0'020	1'65	15'3
5	0'010	0'005	0'025	2'50	15'3
6	0'005	0'001	0'005	0'73	12'8
7	0'005	0'002	0'010	1'67	15'2
					14'2

Tabelle 7.

Nummer	a	b	$c=3b$	τ	K
1	0'010	0'002	0'006	0'60	10'6
2	0'010	0'003	0'009	0'93	11'9
3	0'010	0'004	0'012	1'47	11'7
4	0'005	0'002	0'006	1'50	11'5
					11'4

folgt aus den *zwei* Tabellen $K=13'2$ und für die Konstante der alkalischen Verseifung der *Trichloressigsäuremethylesters*:

$$k_a = 7'9 \cdot 10^5 \quad (16)$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis (10).

Alle unsere Koeffizienten sind als *vorläufige Werte* aufzufassen. Das gilt namentlich für die k_w . Vielleicht wird letzterer Koeffizient und die Konstante k_s der *sauren Verseifung* auf konduktometrischem Wege genauer zu bestimmen sein.

In der folgenden Übersicht sind die wahrscheinlich besten Koeffizienten der gechlorten Essigsäuremethylester zusammengestellt. Für k_a des Dichloressigesters wurde das *Mittel* aus (9) und (15) gewählt.

Ester	k_s	k_w	k_a
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_3$. . .	0'00680	—	10'7
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOCH}_3$. .	0'00507	0'0000123	8170'0
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOCH}_3$. .	0'0140	0'0013	120000'0
$\text{CCl}_3 \cdot \text{COOCH}_3$. . .	—	0'055	790000'0

Das k_w des Methylacetats ist noch nicht bekannt, es ist aber sicher von ähnlicher Größenordnung wie das des Äthyl-

acetats⁷ $k_w = 1.48 \cdot 10^{-8}$. Mit der Einführung des *ersten* Chlors steigt es um drei Zehnerpotenzen. Das Chlor in α -Stellung hat etwa dieselbe Wirkung wie der Carbonylsauerstoff. Für den Brenztraubensäureester⁸ ist nämlich ebenfalls $k_w = 1.1 \cdot 10^{-5}$. Ähnlich wirkt sich die Einführung des zweiten Chloratoms aus, der Einfluß des *dritten* ist ein viel *geringerer*. Analog ist die Auswirkung der Chlorsubstitution hinsichtlich der Konstanten der *alkalischen* Verseifung. Der Verlauf der Koeffizienten der *saueren* Verseifung mit zunehmender Chlorsubstitution ist weniger regelmäßig und die Auswirkung eine viel *geringere*. Das noch nicht gemessene k_s des Trichloressigesters dürfte von dem des Diderivates nicht weit entfernt sein. Alsdann kann sich die *sauere* Verseifung gegenüber der Wasserverseifung erst in *stark saurer Lösung*, z. B. in 4/n-Salzsäure, geltend machen, ein Sachverhalt, der zur Auffassung verleiten könnte, daß die Verseifung dieses Esters durch Säuren *nicht* beschleunigt werde. Tatsächlich bestehen hinsichtlich des Phänomens der Verseifung der vier Ester nur graduelle, aber keine prinzipiellen Unterschiede.

Zusammenfassung.

Es wurde die Verseifungsgeschwindigkeit der Methylester der Dichloressigsäure und der Trichloressigsäure, die nach den üblichen Methoden der Esterverseifung nur schwer zu messen ist, nach dem Prinzip der „LANDOLTSchen Reaktion“ kinetisch untersucht. Wird die Lösung des Salzes einer schwachen Säure mit einem Überschuß an Ester versetzt, so tritt mit dem Aufbruch des Verseifungsmittels eine Zunahme der Acidität ein, die als „Umschlag“ mit Hilfe eines geeigneten Indikators beobachtet werden kann. Aus der bis zum Eintritt des Umschlages verstreichenden „Reaktionszeit“ wurden die Koeffizienten der alkalischen Verseifung und der Wasserverseifung der Größenordnung nach festgestellt.

Dem Institutsvorstand, meinem Vater, Prof. Dr. A. SKRABAL, der mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt und beraten hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringen.

⁷ A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Mh. Chem. 53/54 (1929) 562.

⁸ A. SKRABAL, Mh. Chem. 67 (1935) 118.