Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthokohlensäureäthyläthers

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Milka Baltadschiewa

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1924)

Nach dem Ausfall unserer Untersuchungen über die Hydrolyse der alkylierten Orthocarbonsäuren[1] stand zu erwarten, daß die hypothetische Orthokohlensäure $C(OH)_4$, deren Existenz in den wässerigen Lösungen von CO_2 von E. Wilke[2] angenommen wird,[3] keine Säure, sondern ein vierwertiger Alkohol ist. Diese Auffassung, die ja gar nicht befremdet und sich durch zahlreiche Analogien aus der Reihe der anorganischen »Orthosäuren« belegen läßt, findet wieder ihre experimentelle Stütze in dem Verhalten des orthokohlensauren Äthyls bei der Hydrolyse. Nach diesem Verhalten gehört das $C(OC_2H_5)_4$ nicht in die Gruppe der Ester, sondern in die der Äther, die Muttersubstanz $C(OH)_4$ daher in die Klasse der Alkohole. Strukturchemisch ist das $C(OH)_4$ nicht nur das einfachste, sondern gleichzeitig auch das einzige Quadrigeminol.[4] Es ist daher grundsätzlich richtig, wenn die Stoffe $C(OH)_4$, $CH(OH)_3$, $CH_3C(OH)_3$, $CH_2(OH)_2$, $CH_3CH(OH)_2$ usw. und ihre Derivate bei den mehrwertigen Alkoholen abgehandelt werden, was u. a. auch in dem klassischen Lehrbuch der organischen Chemie von Meyer-Jacobson geschehen ist.

Die Hydrolyse des Orthokohlensäureäthyläthers läßt sich durch folgendes Stufenschema kinetisch beschreiben:

$$C(OC_2H_5)_4 + H_2O \rightarrow CO(OC_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5OH \qquad (1)$$

$$CO(OC_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,C_2H_5OH \qquad (2)$$

Die Reaktion (2) wurde bereits untersucht.[5] Die Messungen haben ergeben, daß diese Hydrolyse weder durch Wasser allein noch unter dem Einfluß von Wasserstoffion mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht. Die Kohlensäureester unterliegen

---

[1] Siehe Monatsh. f. Chem., *42* (1921), 9 und die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit über den Orthoessigsäureäther.

[2] Zeitschr. f. anorg. Chem., *119* (1921), 365.

[3] Vgl. hingegen A. Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chem., *121* (1922), 211.

[4] Über diese Nomenklatur siehe Zeitschr. f. physik. Chem., *99* (1921), 308.

[5] A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., *38* (1917), 305.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

daher weder einer saueren noch einer Wasserverseifung, jedenfalls nicht im Betrage der sonst bisher vorgefundenen Größenordnungen.

Dagegen geht die Reaktion (2) unter dem Einfluß von Hydroxylion mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich. Wir haben diese seinerzeit mit Hilfe von Soda durchgeführten Messungen wiederholt, weil wir seither viele praktische Erfahrungen in der Durchführung solcher alkalischer Verseifungen gewonnen haben.

Die alkalische Verseifung der Kohlensäureester.

Mit Natriumcarbonat durchgeführt, ist die Bruttogleichung der Reaktion

$$R_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + 2\,ROH \tag{3}$$

Ist die Geschwindigkeit der Hydroxylionkonzentration proportional, so lautet die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{(a-x)\,(b-x)}{x}, \tag{4}$$

wo a die Anfangskonzentration des Esters und b die der Soda ist, oder integriert

$$k = \frac{1}{(t_2-t_1)\,(b-a)}\left[a\,\ln\frac{a-x_1}{a-x_2} - b\,\ln\frac{b-x_1}{b-x_2}\right], \tag{5}$$

oder für äquivalente Mengen von Ester und Soda

$$k = \frac{1}{t_2-t_1}\left\{a\left[\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1}\right] - \ln\frac{a-x_1}{a-x_2}\right\}. \tag{6}$$

Die Formel (5) ist für kleine Werte von $(b-a)$ in dieser Form nicht zu gebrauchen, sondern in eine Reihenentwicklung zu bringen. Aber auch bei größeren Werten von $(b-a)$ ist sie gegen »Dosierungsfehler« äußerst empfindlich, namentlich gegen Ende der Reaktion, und insbesondere, wenn der im Überschuß vorhandene Stoff durch Analyse ermittelt wird, weil sich alsdann die maßgebende Konzentration $a-x$ als kleine Differenz ermittelt.

Formel (6) ist viel weniger empfindlich. Dosierungsfehler machen sich erst gegen Ende der Reaktion, bei Formel (5) schon zu Anfang merklich geltend.

Ein in der Kinetik der Reaktionen höherer Ordnung viel zu wenig beachtetes Prinzip lautet dahin, variable Konzentrationen entweder groß und damit konstant zu machen, oder sie in äquivalenten Mengen zur Reaktion zu bringen.

Die folgenden und alle übrigen Messungen wurden bei 25° angestellt. Die Titration der Soda wurde genau wie seinerzeit

beim Weinsäureester vorgenommen.[1] Zur raschen Auflösung des Esters wurde dieser zunächst in säurefreiem Aceton gelöst. Letzteres wurde so bemessen, daß das schließliche Reaktionsgemisch 2·5 Volumprozente Aceton enthielt.

1. Versuch.

$0 \cdot 1195\ CO(OCH_3)_2 + 0 \cdot 1195\ Na_2CO_3$.

$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 k$
—	0·0982	—
30	0·0912	6·3
60	0·0834	5·5
70	0·0762	6·4
80	0·0712	5·4
140	0·0635	6·4
210	0·0567	5·4
840	0·0425	5·0
	Mittel...	5·8

Seinerzeit wurde für $10^4 k$ nach einem viel weniger genauen Titrationsverfahren der etwas kleinere Wert 4·5 gefunden. Auf $[OH'] = 1$ unter Benutzung von 6.10^{-11} für die zweite Säurekonstante der Kohlensäure umgerechnet, ergibt sich aus unserem Versuch für die Konstante der alkalischen Verseifung des Methylcarbonats

$$k = 5 \cdot 8.10^{-4}.2.6.10^{-11}.10^{14} = 7 \cdot 0.$$

2. Versuch.

$0 \cdot 0829\ CO(OC_2H_5)_2 + 0 \cdot 0829\ Na_2CO_3$.

$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 k$
—	0·0790	—
70	0·0710	1·7
60	0·0678	1·4
250	0·0598	1·5
160	0·0571	1·1
870	0·0466	1·4
520	0·0426	1·5
910	0·0382	1·3
1410	0·0328	1·4
	Mittel...	1·4

[1] A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. f. Chem., *40* (1919), 363.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

3. Versuch.

$0 \cdot 0828\ CO(OC_2H_5)_2 + 0 \cdot 1866\ Na_2CO_3$.

$t_2 - t_1$	$b-x$	$a-x$	$10^4\,k$
—	0·1816	0·0778	—
50	0·1742	0·0704	1·0
110	0·1648	0·0610	1·3
130	0·1594	0·0556	1·1
270	0·1500	0·0462	1·4
900	0·1376	0·0338	1·0
530	0·1316	0·5278	1·4
960	0·1240	0·0202	1·5
1460	0·1192	0·0154	1·0
		Mittel...	1·2

Zur möglichsten Vermeidung von Dosierfehlern wurde die Mischzeitkonzentration der Soda in Versuch 3 nicht aus der Einwage berechnet, sondern aus dem »Methylorangetiter« des Reaktionsgemisches, der nach Gleichung (3) konstant, also vom Fortschritt der Reaktion unabhängig ist. Weiters wäre es erwünscht gewesen, das $(b-a)$ aus $(b-x)$ für $t = \infty$ zu ermitteln. Das geht hier leider nicht an, weil Bicarbonatlösungen langsam CO_2 abgeben, was ein zu hohes $b-x = b-a$ vortäuschen würde. Schließlich sei noch bemerkt, daß man praktisch das $a-x$ aus dem durch Titration gefundenen $(b-x)$ am raschesten nach $(a-x) = (b-x) - (b-a)$ berechnet.

Der Mittelwert der k der beiden Versuche 2 und 3 ist mit dem seinerzeit gefundenen Wert $k = 1 \cdot 3 . 10^{-4}$ identisch.

Für die Konstante der alkalischen Verseifung des Äthylcarbonats folgt

$$k = 1 \cdot 3 . 10^{-4} . 2 . 6 . 10^{-11} . 10^{14} = \mathbf{1 \cdot 6}.$$

Der Methylester verseift sonach rund viermal so rasch als der Äthylester. Für die alkalische Verseifung der Carbonsäureester ist dieses Verhältnis merklich kleiner.[1]

Dies steht sehr wahrscheinlich mit der geminalen Bindung der Alkoxyle im Kohlensäureester im Zusammenhang, denn für die erste Verseifungsstufe ist dieses Verhältnis beim Oxalester 3·2, beim Malonester nur mehr 1·3.

Überdies scheint auch die Stärke der Carbonsäure für dieses Verhältnis bestimmend zu sein, doch ist das vorliegende experimentelle Material noch viel zu gering und unsicher, um Schlußziehungen zu erlauben.

---

[1] Vgl. die Zusammenstellung bei A. Skrabal und A. Matievic, Monatsh. f. Chem., *39* (1918), 765.

Die Reaktion des Orthokohlensäureäthyläthers mit Natronlauge.

Das verwendete Material war, wie vorhin die beiden Kohlensäureester, ein Kahlbaum'sches Präparat. Die Kochpunkte aller Präparate stimmten mit den Angaben in der Literatur.

Das Äthylorthocarbonat erfährt in alkalischer Lösung einen langsamen Zerfall. Zwischengebildeter Kohlensäureester muß dabei in so gut wie momentaner Reaktion zu Natriumcarbonat weiterverseifen, so daß sich der Vorgang durch eine einzige Bruttoreaktion

$$C(OC_2H_5)_4 + 2\,NaOH + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + 4\,C_2H_5OH \qquad (7)$$

und damit durch eine einzige Umsatzvariable stöchiometrisch beschreiben läßt.

Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Titration des nach (7) gebildeten Carbonats zu Bicarbonat gemessen. Der verwendete Titrierexponent war 8·4. Als Maßlösung diente 0·1 norm. Essigsäure. Der Verbrauch an letzterer in Kubikzentimetern pro 100 cm^3 Probe ist unter V angegeben. Zur raschen Lösung des Orthoäthers wurde wie oben vorgegangen. Zeiteinheit ist wieder die Minute.

4. Versuch.

$0{\cdot}02073\ C(OC_2H_5)_4 + 0{\cdot}06\ NaOH.$

t_2-t_1	V	$a-x$	$10^4\,k'$
—	58·30	0·01903	—
120	57·50	0·01823	1·56
233	56·15	0·01688	1·43
112	55·42	0·01615	1·72
968	50·71	0·01144	1·54
440	49·11	0·00984	1·49
1032	46·45	0·00718	1·32
1453	43·84	0·00457	1·31
		Mittel...	1·48

Ein zweiter Versuch ergab dasselbe. Der nach

$$k' = \frac{1}{t_2-t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2} \qquad (8)$$

berechnete monomolekulare Koeffizient zeigt genügende Konstanz, namentlich wenn man bedenkt, daß sich $a-x$ als kleine Differenz berechnet und daß die Meßmethode an sich analytische »Feinarbeit« erfordert. Die Titration ist insbesondere wegen der geringen Konzentration des Orthoäthers, der in Wasser nur wenig löslich ist, eine sehr subtile. Was die Berechnung des Versuches anlangt,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

so geht sie daraus hervor, daß zwei NaOH zwei Säureäquivalente, das entstehende, eine Na_2CO_3 bei dem gewählten Titrierexponenten hingegen nur ein Äquivalent verbraucht, so daß nach Gleichung (7) für ein Mol Orthoäther ein Äquivalent verschwindet.

Das k' ist konstant, obwohl NaOH im Verlaufe der Reaktion von 0·06 auf zirka 0·02 sinkt. Die beobachtete Reaktion ist daher von [OH'] und [H·] unabhängig, d. h. sie ist eine Wasserverseifung. Die Konstante der Wasserverseifung des Orthokohlensäureäthyläthers ergibt sich aus Versuch 4 zu

$$k_{IV} = 2 \cdot 3.1 \cdot 48.10^{-4} = 3 \cdot 4.10^{-4}.$$

Voraussetzung für unsere Berechnung ist, daß diese Geschwindigkeit gering ist gegenüber der Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung des Äthylcarbonats. Letztere beträgt im ungünstigsten Falle 1·6.0·02 = 0·032, ist also tatsächlich groß gegenüber 0·00034. Die Wasserverseifung des Orthoäthers ist somit in Versuch 4 bloßgelegt.

Die sauere Verseifung des Orthokohlensäureäthyläthers.

Für diese Reaktion war wieder eine große Geschwindigkeit vorauszusehen. Wir haben sie daher zunächst in einer Primär-Sekundärphosphatlösung zu messen versucht. In einer solchen Lösung steht die Verseifung des Äthylcarbonats still, so daß die Reaktion (1) allein verlaufen mußte. Die Umsatzvariable x war aus der Menge des gebildeten Äthylcarbonats zu ermitteln. Dies konnte durch Verseifung des Esters mit Natronlauge und Rücktitration zu Bicarbonat geschehen.

Zu diesem Behufe wurden dem Reaktionskolben 100 cm^3 Probe mit Hilfe einer Hebervorrichtung entnommen. Die Probe wurde mit 40 cm^3 zirka 0·25 norm. NaOH versetzt (Zeitablesung), worauf nach 100 Minuten mit 0·2 norm. Essigsäure zurückgemessen wurde. Titrierexponent 8·4. Lauge und Wartezeit waren so bemessen, daß einerseits $(C_2H_5)_2CO_3$ verseifen, andrerseits $C(OC_2H_5)_4$ während der Wartezeit durch Wasserverseifung nur unwesentlich Kohlensäureester nachbilden konnte. Zwischen den beiden entgegengesetzt gerichteten Fehlern mußte der Durchgang gesucht werden. Da beide in Betracht kommenden Geschwindigkeiten bekannt sind, konnten geeignete Bedingungen errechnet werden.

5. Versuch.

$$0 \cdot 02223\ C(OC_2H_5)_4 + 0 \cdot 001\ KH_2PO_4 + 0 \cdot 004\ Na_2HPO_4,$$

$$40\ cm^3\ NaOH = 49 \cdot 05\ cm^3\ 0 \cdot 2\ \text{norm.}\ C_2H_4O_2.$$

t_2-t_1	V	Δ	T		$a-x$	$10^4 k'$
—	47·40	1·65	0·00330	0·00230	0·01993	—
330	44·80	4·25	0·00850	0·00750	0·01473	3·98

Unter V findet sich der Verbrauch an 0·2 norm. Essigsäure. Zieht man diesen von dem Titerwert 49·05 der vorgelegten Lauge, die wieder mit demselben Titrierexponenten 8·4 gemessen wurde, ab, so ergibt sich Δ, ein Maß für den Reaktionsfortschritt. Unter dem »Titer« T findet sich das Δ auf Literäquivalente umgerechnet. Bringt man von T die Menge des KH_2PO_4, das bei dem gewählten Titrierexponenten zu Sekundärphosphat titriert wird, also ein Äquivalent verbraucht, in Abzug, so resultiert die Umsatzvariable x, aus welcher sich dann die laufende Konzentration $a-x$ des Orthoäthers ergibt.

Aus dem gefundenen k' berechnet sich die Konstante k erster Ordnung zu

$$k = 2 \cdot 3.3 \cdot 98 . 10^{-4} = 9 \cdot 15 . 10^{-4},$$

somit von derselben Größenordnung wie die Konstante $k_w = 3 \cdot 4 . 10^{-4}$ der Wasserverseifung. Neben der saueren Verseifung läuft also unter den Bedingungen unseres Versuches die Wasserverseifung einher. Der auf die sauere Verseifung entfallende Anteil beträgt

$$9 \cdot 15 . 10^{-4} - 3 \cdot 4 . 10^{-4} = 5 \cdot 75 . 10^{-4},$$

woraus sich unter Benutzung von $2 . 10^{-7}$ für die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure, für die Konstante der saueren Verseifung des Orthokohlensäureäthyläthers ergibt:

$$k_s = \frac{5 \cdot 75 . 10^{-4}}{0 \cdot 5 . 10^{-7}} = \mathbf{1 \cdot 2 . 10^{4}}.$$

Unser weiteres Bestreben mußte dahin gerichtet sein, durch Anwendung eines saureren Puffers die sauere Verseifung in meßbarem Ausmaße zu isolieren. Aus dem bekannten k_w und dem vorläufigen Werte von k_s läßt sich leicht errechnen, daß durch Anwendung einer Essigsäure-Acetatlösung das angestrebte Ziel erreicht werden kann.

Der Versuch 6 wurde genau so gemacht wie der vorhergehende, die Zeichen V, Δ, T haben dieselbe Bedeutung, doch wurde die Messung zur Kontrolle auf folgende Weise überprüft.

Das Δ, aus welchem sich T und damit x berechnet, ergibt sich immer als kleine Differenz und daher ungenau. Der hieraus fließende Fehler läßt sich so umgehen, daß man in den austitrierten Proben das vorhandene $NaHCO_3$, das von dem hydrolysierten $C(OC_2H_5)_4$ herrührt, gesondert bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden die austitrierten Proben mit einer Bariumchloridlösung versetzt und zur Absetzung des sich nach

$$2\,NaHCO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\,NaCl + H_2O + CO_2$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bildenden Niederschlages von $BaCO_3$ stehen gelassen. Der Niederschlag wurde dann auf einem Filter gesammelt, mit dem Filter in eine gemessene Menge 0·1 norm. HCl gebracht, zur Auflösung und Vertreibung von CO_2 aufgekocht und mit Baryt zurücktitriert. Von den gefundenen Werten mußte der Betrag in Abzug gebracht werden, der von dem Kohlensäuregehalt der 40 cm^3 NaOH herrührt. Zu diesem Behufe wurden in einer Blindprobe 40 cm^3 NaOH mit 0·2 norm. Essigsäure austitriert und das verbleibende $NaHCO_3$ in gleicher Weise mit $BaCl_2$ bestimmt. Der derart korrigierte Gehalt der austitrierten Proben an $NaHCO_3$, in Kubikzentimetern 0·1 norm. Lösung angegeben, findet sich unter *B* in der Tabelle. Er ist direkt proportional der Umsatzvariablen.

6. Versuch.

$$0{\cdot}02052\ C(OC_2H_5)_4 + 0{\cdot}001\ HC_2H_3O_2 + 0{\cdot}01\ NaC_2H_3O_2.$$

$$40\ cm^3 = 50{\cdot}54\ cm^3\ 0{\cdot}2\ \text{norm.}\ C_2H_4O_2.$$

t_2-t_1	V	T	$a-x$	$10^2\,k'$	B	$a-x$	$10^2\,k'$
—	48·79	0·00350	0·01802	—	0·93	0·01959	—
5	47·70	0·00568	0·01584	1·12	3·22	0·01730	1·08
5	46·90	0·00728	0·01424	0·93	4·90	0·01562	0·89
5	46·40	0·00828	0·01324	0·63	5·96	0·01456	0·63
15	43·65	0·01378	0·00774	1·55	11·99	0·00833	1·54
20	42·20	0·01668	0·00484	1·02	15·05	0·00547	0·97
20	41·52	0·01804	0·00348	0·72	16·53	0·00399	0·69
			Mittel.	0·99		Mittel...	0·97

Die Wiederholung des Versuches ergab dasselbe Bild und die nämlichen Mittelwerte für die Konstante. Entsprechend der Schwierigkeit der Analyse — sie ist hier noch eine subtilere Angelegenheit wie bei Versuch 4 — ist der Koeffizient erster Ordnung nur in ganz roher Annäherung konstant, doch zeigt er keinen Gang, sondern die Aufeinanderfolge zu hoher und zu niedriger Werte, wie dies bei Titrationsfehlern der Fall ist. Allein im Hinblick auf den Umstand, daß sich der »Verbrauch« *V*, aus welchem sich der Umsatz berechnet, bei weitgehendem Reaktionsablauf nur um zirka 15% ändert, konnte keine bessere Konstanz erwartet werden. Die Brauchbarkeit der Analysenwerte geht aber aus der Übereinstimmung des aus *V* mit dem aus *B* berechneten Koeffizienten hervor. Die bei *V* gemachten Titrationsfehler gehen nach der Sachlage in das Ergebnis der an sich genaueren Titration *B* ein, daher die annähernde Gleichheit der korrespondierenden Werte von k'.

Als Mittel aus beiden Reihen k' ergibt sich für den Koeffizienten erster Ordnung

$$2{\cdot}3.0{\cdot}98.10^{-2} = 2{\cdot}25.10^{-2}.$$

Diese Zahl ist groß gegenüber dem Koeffizienten der Wasserverseifung $k_w = 3 \cdot 4.10^{-4}$, was besagt, daß in Versuch 6 die sauere Verseifung isoliert verläuft.

Rechnet man noch unter Benutzung von $1 \cdot 8.10^{-5}$ für die Dissoziationskonstante der Essigsäure auf $[H^{\cdot}] = 1$ um, so ergibt sich für die Konstante der saueren Verseifung des Orthokohlensäureäthyläthers

$$k_s = \frac{2 \cdot 25 \ 10^{-2}}{1 \cdot 8.10^{-6}} = 1 \cdot 2.10^4$$

in bester Übereinstimmung mit unserem vorläufigen Wert aus dem Phosphatversuch, was um so bemerkenswerter ist, als die Wasserstoffionkonzentration im Essigsäureversuch 36 mal so groß als in Versuch 5 ist. Diese Übereinstimmung spricht besonders deutlich für das Vorliegen einer saueren Verseifung.

Theoretisches.

Dem Vergleich des Äthers der Orthokohlensäure mit den Äthern der Orthocarbonsäuren dient folgende Übersicht, in welcher die Konstanten, da es sich um die Äther verschiedenwertiger Alkohole handelt, auf ein Äthersauerstoffatom reduziert wurden.

	k_s	k_w
$CH(OC_2H_5)_3$	23000	klein, nicht gemessen
$CH_3C(OC_2H_5)_3$	333000	0·00019
$C(OC_2H_5)_4$	3000	0·000085

Nach den an anderer Stelle[1] gegebenen Regeln der Ätherverseifung sollte sowohl der Orthoessigäther wie der Orthokohlensäureäther rascher hydrolysieren als der Orthoameisenäther. Weil aber bei den beiden ersteren Äthern die Wasserverseifung mitbestimmend in Erscheinung tritt, ist das k_s beim Orthoessigäther nur wenig größer,[2] beim Orthokohlensäureäther sogar kleiner als beim Orthoameisenäther.

Vielleicht hätte man auch erwarten dürfen, daß der Orthokohlensäureäther rascher hydrolysiert als der Orthoessigäther. Offenbar ist aber der Ersatz des H im $CH(OC_2H_5)_3$, das bereits drei Äthoxyle hat, durch ein viertes Äthoxyl kinetisch weniger wirksam als die Tertiärisierung des die verseifbaren Äthoxyle tragenden Kohlenstoffatoms durch Ersatz des H im $CH(OC_2H_5)_3$ durch ein Methyl.

[1] A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. physik. Chem., *99* (1921), 308.

[2] Wenig größer etwa im Vergleich mit $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$ und $CH_3CH(OC_2H_5)_2$, welche Acetale nach neuen, noch unveröffentlichten Messungen aus unserem Institute Gruppengeschwindigkeiten haben von $k_s = 7 \cdot 5.10^4$, beziehungsweise $k_s = 30$, oder im Vergleich mit $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ und $CH_2(OC_2H_5)_2$ mit den Konstanten $k_s = 30$, beziehungsweise $k_s = 0 \cdot 00468$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es mögen aber auch strukturchemische Momente für die relative Stabilität des $C(OC_2H_5)_4$ bestimmend sein. Ein solches Moment könnte der hohe Symmetriegrad der Molekel $C(OC_2H_5)_4$ sein, oder sterische Momente, die es nach sich führen, daß das hydrolysierende Agens an die angreifbaren Stellen in $CH_3C(OC_2H_5)_3$ leichter heran kann als in $C(OC_2H_5)_4$, oder daß in ersterer Molekel eine größere Spannung besteht als in letzterer.

Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthokohlensäureäthyläthers gemessen, die nach dem Schema verläuft:

$$C(OC_2H_5)_4 + H_2O \rightarrow CO(OC_2H_5)_2 + 2\,C_2H_5OH \qquad (1)$$

$$CO(OC_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,C_2H_5OH. \qquad (2)$$

Die erste Reaktion geht nach der Differentialgleichung einer Nebenwirkung vor sich:

$$\frac{dx}{dt} = k_w(a-x) + k_s[H^{\cdot}](a-x).$$

Das k_w wurde in natronalkalischer Lösung, das k_s in einer Essigsäure-Acetatlösung gemessen. Für 25° und die Minute als Zeiteinheit wurde gefunden

$$k_w = 3 \cdot 4 . 10^{-4}$$

$$k_s = 1 \cdot 2 . 10^{1}.$$

Die zweite Reaktion geht nur unter dem Einfluß von Hydroxylion meßbar vor sich, entspricht also einer alkalischen Verseifung. In Nachprüfung älterer Messungen aus unserem Institut wurde gefunden $k_a = 1 \cdot 6$ für Kohlensäureäthylester und $k_a = 7 \cdot 0$ für Kohlensäuremethylester.

Unsere Arbeit wurde durch Unterstützung seitens eines Freundes unseres Institutes wesentlich gefördert. Wir sagen ihm für seine Hilfe besten Dank.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Skrabal Anton, Baltadschiewa Milka

Artikel/Article: Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthokohlensäureäthyläthers. 95-104