

Verhalten der Acetpersäure in natronalkalischen Lösungen

Von Prof. Dr.-Ing. J. D'ANS und Dr.-Ing. J. MATTNER

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

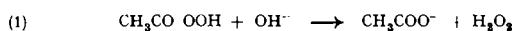
Acetpersäure erleidet in verdünnter Natronlauge Hydrolyse in Wasserstoffperoxyd und Acetat. Durch Nebenreaktionen geht aktiver Sauerstoff verloren; Magnesiumhydroxyd und andere Stoffe verhindern diesen Verlust. Festes Magnesiumhydroxyd beschleunigt die Hydrolyse.

Während von aromatischen Persäuren Salze existieren, sind von Acetpersäure und den meisten anderen aliphatischen Persäuren bisher keine sicher erhalten worden. Der Säurecharakter der Acetpersäure ist nur schwach ausgeprägt. Die Persäuren verhalten sich in vieler Beziehung mehr wie „Wasserstoffperoxyd-Ester“ der zugrunde liegenden Säure.

Acetpersäure zersetzt sich in verdünnter Natronlauge ziemlich rasch, wobei im allgemeinen Sauerstoff entwickelt wird. Eine Lösung von Acetpersäure (0,015 n) in Natronlauge (0,5 n) verlor z. B. bei 12° C schon in 1/2 h die Hälfte ihres Persäure-Gehalts. Es zeigte sich, daß Nebenreaktionen, die den Verlust an aktivem Sauerstoff bedingen, von Verunreinigungen katalytisch beschleunigt werden. Durch Ausfällen von Magnesiumhydroxyd (Zugabe einiger Tropfen Magnesiumsulfat-Lösung) in der alkalischen Lösung konnten die Katalysatoren so weit entfernt werden, daß ein Verlust an aktivem Sauerstoff während der Versuche kaum mehr eintrat. (Magnesiumhydroxyd als Stabilisator alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösungen wird z. B. von Pierron¹⁾ und der Scheideanstalt²⁾ angegeben).

Reaktionen in der alkalischen Acetpersäure-Lösung

Es konnte nachgewiesen werden, daß die Grundreaktion eine glatte Hydrolyse der Acetpersäure ist.



Die Reaktion ist in alkalischen, verdünnten Lösungen praktisch nicht reversibel. Sie ist offenbar dimolekular, bei höheren Konzentrationen an Lauge wird sie jedoch, wie zu erwarten ist, pseudomonomolekular.

In 0,9 n Natronlauge bei 12° C und Zusatz von etwa 1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 800 ml Reaktionsflüssigkeit errechnete sich die scheinbare Geschwindigkeitskonstante K_1 zu ca. 0,025. Die Versuchsdauer betrug 2 h, die Anfangskonzentration an Acetpersäure war 0,0065 n.

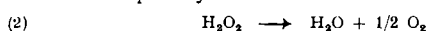
Eine Erhöhung der Alkali-Konzentration beschleunigt die Verseifung.

Festes Magnesiumhydroxyd katalysiert die Hydrolyse der Acetpersäure, ohne Sauerstoffverlust zu verursachen. Die Beschleunigung nimmt zu mit steigender Menge an festem Hydroxyd. Die Katalyse ist also eine heterogene Oberflächenkatalyse. Vom Magnesiumhydroxyd abfiltrierte Lösung zeigt normale Hydrolysegeschwindigkeit. Dies ist das erste uns bekannte Beispiel für die Beschleunigung einer derartigen Hydrolyse durch ein festes Hydroxyd. Bei der Verseifung von Essigester ist Magnesiumhydroxyd unwirksam.

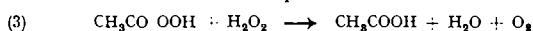
Das Magnesiumhydroxyd wirkt demnach einerseits den Katalysatoren entgegen, die einen Verlust an Aktivsauerstoff herbeiführen, und andererseits katalysiert es die Hydrolyse der Acetpersäure im alkalischen Medium.

Das gebildete Wasserstoffperoxyd zersetzt sich in der alkalischen Lösung beträchtlich, wenn die verwandten Lösungen nicht besonders gereinigt wurden. Eine rasche Zersetzung kann man künstlich z. B. durch Zusatz von etwas Permanganat hervorrufen, das sofort in den katalytisch wirkenden Braunstein übergeht. Braunstein gehört zu den Stoffen, deren Wirkung durch Magnesiumhydroxyd nicht ausgeschaltet werden kann.

Wir haben also als zweite katalytische Reaktion den Zerfall des Wasserstoffperoxyds nach:



Unter geeigneten Bedingungen wurde eine Oxydation des bei der Hydrolyse der Persäure gebildeten Wasserstoffperoxyds durch noch vorhandene Acetpersäure beobachtet:



Bei idealem Verlauf müßte die Geschwindigkeit des Acetpersäure-Zerfalls gegenüber der reinen Hydrolyse gerade verdoppelt sein, wenn alles gebildete Wasserstoffperoxyd sofort oxydiert würde.

Während eines Hydrolyseversuchs wurde das gebildete Wasserstoffperoxyd durch Permanganat-Zusatz (Braunstein-Bildung) zerstört. Von dem Zeitpunkt des Zusatzes an nimmt die Persäure-Konzentration langsamer ab, weil das Wasserstoffperoxyd der Reaktion mit Persäure durch Zersetzung an MnO_2 weitgehend entzogen wird. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Verlangsamung der Persäure-Zersetzung z. T. auf eine hemmende Wirkung des Braunsteins auf Stoffe, die die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Persäure katalysieren, sowie auf eine eventuelle direkte Zersetzung der Acetpersäure (s. u.) zurückgeführt werden könnte.

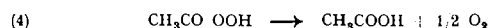
Eine Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Acetpersäure wird durch den Umstand bestätigt, daß ein willkürlicher Zusatz von Wasserstoffperoxyd zu einer alkalischen Persäurelösung die Konzentrationsabnahme der Persäure beschleunigt.

Wie schon erwähnt wurde, tritt nach Reinigung der Lösung durch Ausfällen von Magnesiumhydroxyd kein wesentlicher Verlust an aktivem Sauerstoff mehr ein. Es findet also auch keine Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Persäure mehr statt. Da jetzt die Abnahme der Persäure-Konzentration langsamer verläuft als ohne Magnesiumhydroxyd, so muß eine Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Acetpersäure oder bzw. und eine direkte Zersetzung der Persäure (s. u.) verhindert worden sein. Dies ist als weiterer Beweis für die Existenz derartigen Reaktionen zu werten.

Da eine beschleunigende Wirkung des Braunsteins auf die Umsetzung H_2O_2 -Persäure nicht festgestellt werden konnte, müssen als Katalysatoren spezifisch wirkende Stoffe dienen.

In saurem Medium ist eine Reaktion zwischen Persäuren und Wasserstoffperoxyd schon mehrfach beschrieben worden^{3, 4)}.

Endlich haben wir Andeutungen für eine vierte katalytisch ausgelöste Reaktion, die direkte Zersetzung der Acetpersäure, etwa nach der Gleichung



Durchführung der Versuche

Auszugsweise sollen die wichtigsten Versuche wiedergegeben werden, die wir als Beweis für die obigen Reaktionen ansehen. Um die Reaktion 4) aufzuklären, sind neuerdings Versuche unternommen worden.

Der Gehalt an Acetpersäure und Wasserstoffperoxyd nebeneinander wurde nach der bewährten Methode von D'Ans und Kneip⁵⁾ bestimmt. Die alkalische Reaktionsflüssigkeit wurde in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegeben, das Wasserstoffperoxyd mit Permanganat und nach sofortiger Zugabe von Kaliumjodid die Persäure jodometrisch mit Thio-sulfat titriert.

Die benötigte Acetpersäurelösung wurde nach früher von uns⁶⁾ beschriebenen Verfahren hergestellt.

Hydrolyse

Die Reinheit der Lösungen spielt für die Versuche eine große Rolle. Der Verlust an aktivem Sauerstoff war z. B. im destillierten Wasser der Institutsanlage größer (geringer Kupfergehalt!) als in Berliner Leitungswasser. Destillierte man das dest. Wasser der Institutsanlage nochmals über eine wirksame Kolonne, so nimmt seine katalytische Wirkung auf die Reaktionen, die einen Verlust an aktivem Sauerstoff zur Folge haben, wesentlich ab. Wird in der verwendeten Lauge Magnesiumhydroxyd ausgefällt, so ist eine derart gereinigte Lösung auch nach dem Filtrieren oder Dekantieren praktisch inaktiv. Die Hydrolyse der Acetpersäure verläuft dann so, daß der Abnahme des Persäure-Gehalts die Zunahme des Wasserstoffperoxyd-Gehaltes fast genau äquivalent ist.

³⁾ Palme, Ztschr. f. anorg. Chem. 112, 99 [1920].

⁴⁾ A. Rius y Miro, Ann. soc. espanola Fis. Quím. (2) 18, 35—43; Chem. Ztbl. 111, 764 [1921].

⁵⁾ Kneip, Dissert. Rostock 1915.

⁶⁾ J. D'Ans u. J. Mattner, Chemiker-Ztg. 74, 30, 435.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France 16, 754—758 [1949].

²⁾ DRP. 284761.

In Bild 1 und Tabelle 1 sind die Verhältnisse in gewöhnlichem destilliertem Wasser (Versuch I), nach Fällungsreinigung mit Magnesiumhydroxyd (Versuch II) und nach 3-facher Destillation des Wassers der Institutsanlage über eine Kolonne (Versuch III) dargestellt.

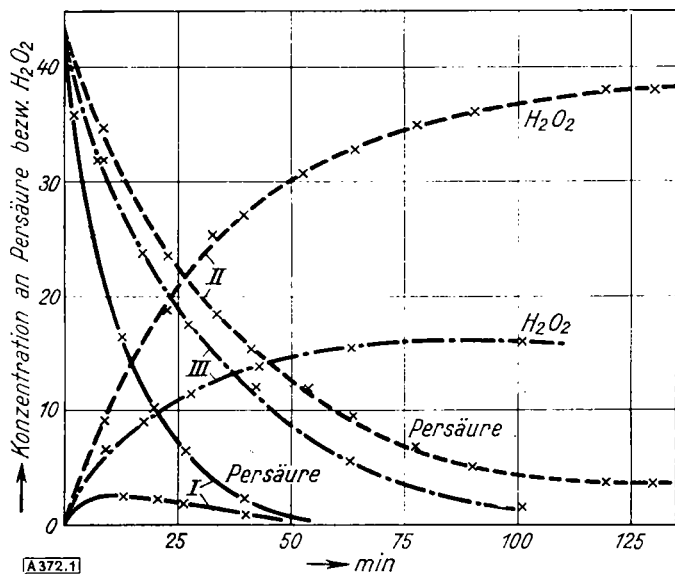


Bild 1
Konzentrationsänderung von H_2O_2 und Acetpersäure in alkalischem Medium (vgl. Tabelle 1). Konzentrationen in cm^3 0,01n $KMnO_4$ bzw. Thiosulfat

Versuch	Temp.	Konz. an NaOH	Anfangskonz. an Pers.	Reinigung
I	30° C	0,17 n	0,044 n	keine
II	30° C	0,17 n	0,044 n	$Mg(OH)_2$ ausgef. u. abfiltr.
III	30° C	0,17 n	0,044 n	3 fach dest.

Tabelle 1
Hydrolyse von Acetpersäure (Versuchsbedingungen)

Die Menge der Reaktionsflüssigkeit betrug bei dieser Versuchsreihe 300 ml.

Beschleunigung der Hydrolyse durch Magnesiumhydroxyd

1) Zur Reaktionsflüssigkeit wurde Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) in wechselnden Mengen zugesetzt. Die Reaktionsbeschleunigung ist besonders bemerkenswert, weil durch die Magnesiumhydroxyd-Ausfällung ein Teil der OH^- -Ionen verbraucht wird. Die Versuchsergebnisse sind in Bild 2 und Tabelle 2 wiedergegeben.

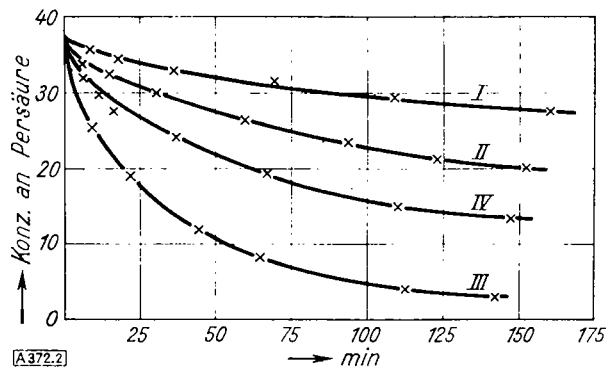


Bild 2
Beschleunigung der Hydrolyse von Acetpersäure durch Magnesiumhydroxyd (vgl. Tabelle 2)

Versuch	Temp.	Konz. an Alk.	$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ auf 800 ml Reaktfl.	Konz. an OH^- berechnet	Anfangskonz. an Persäure
I	12,5° C	0,045 n	43,8 mg	ca. 0,045 n	0,015 n
II	12,5° C	0,045 n	174,5 mg	ca. 0,043 n	0,015 n
III	12,5° C	0,045 n	1320,8 mg	ca. 0,032 n	0,015 n
IV	12,5° C	0,045 n	4983,2 mg	ca. 10^{-4} n	0,015 n

Tabelle 2
Hydrolysebeschleunigung durch Magnesiumhydroxyd (Versuchsbedingungen)

Bei Versuch IV ist die Bittersalz-Menge so groß, daß die Lösung nur noch so viele OH^- -Ionen enthält, wie es dem Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds entspricht. Trotzdem tritt noch eine Beschleunigung der Hydrolysegeschwindigkeit gegenüber I und II ein.

2) Während einer Hydrolyse in Gegenwart von Magnesiumhydroxyd wurde weiteres Magnesiumsalz zugesetzt. Vom Zeitpunkt des Zusatzes an verläuft die Hydrolyse der Persäure mit viel größerer Geschwindigkeit, wie es der scharfe Knick in der Persäurekurve zeigt (Versuch V in Bild 3 und Tabelle 3).

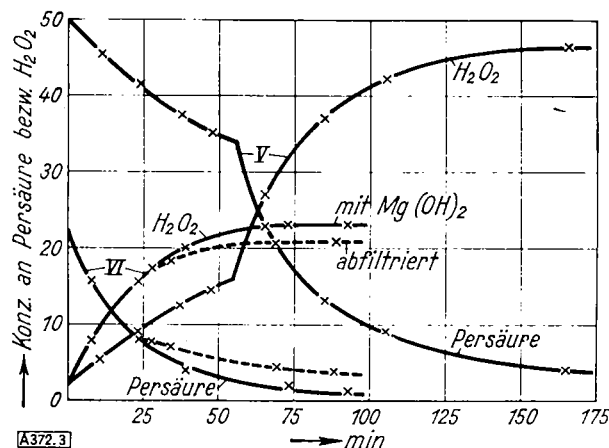


Bild 3
Hydrolyse von Acetpersäure (Versuchsbedingungen vgl. Tabelle 3)

Versuch	Temp.	Konz. an Alk.	Anfangskonz. an Pers.	Mg-Salz-Zusatz auf 500 ml Rfl.
V (2)	14° C	0,07 n	0,033 n	5 Tropfen bzw. 1 ml konz. $MgCl_2$ -Lösung.
VI (3)	14° C	0,3 n	0,016 n	ca. 1,5 g $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$

Tabelle 3
Hydrolyse von Acetpersäure (Versuchsbedingungen)

3) Während der Reaktion wurde von einem Teil der Reaktionsflüssigkeit das Magnesiumhydroxyd abfiltriert und (unter Konstanthaltung der Temperatur) in der filtrierten und in der unfiltrierten Lösung die Geschwindigkeit der Hydrolyse verfolgt. In der Lösung, die frei vom Magnesiumhydroxyd-Niederschlag war, ging die Hydrolyse langsamer vor sich als in der Lösung, die noch aufgeschlämmtes Magnesiumhydroxyd enthielt (Versuch VI in Bild 3 und Tabelle 3).

Man erkennt aus den Versuchen, daß bei höherer OH^- -Ionenkonzentration die Katalysatorwirkung des Magnesiumhydroxyds weniger ins Gewicht fällt als bei niedrigerer.

Umsetzung Wasserstoffperoxyd-Persäure

1) Bei Versuch I (vgl. Bild 4 und Tabelle 4) wurde während des Versuchs Wasserstoffperoxyd zugesetzt (ca. 1 ml 30proz. H_2O_2). Man erkennt eine beschleunigte Persäure-Zersetzung (schnellerer Abfall der Persäurekurve), die durch eine Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Acetpersäure gedeutet wurde. Bei Versuch II wurde das zusätzliche Wasserstoffperoxyd gleich am Anfang des Versuchs nach Eintragen der Persäure zugesetzt. Versuch III wurde zum Vergleich ohne irgendwelche Zusätze ausgeführt. Benutzt wurde nicht besonders gereinigtes dest. Wasser der Institutsanlage.

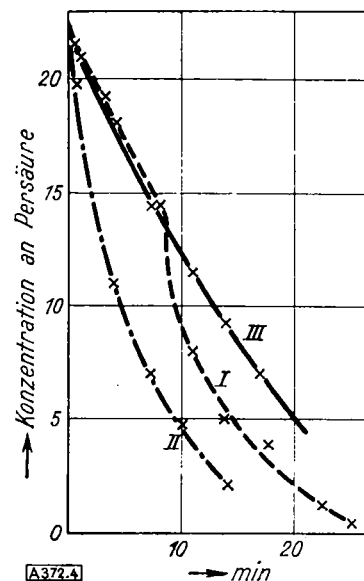


Bild 4
Beeinflussung des Acetpersäure-Abfalls durch H_2O_2 -Zusätze (vgl. Tabelle 4)

Versuch	Temp.	Konz. an Alk.	Anfangskonz. an Pers.	Reaktionsfl.
I	30° C	0,17 n	0,044 n	300 ml
II	30° C	0,17 n	0,044 n	300 ml
III	30° C	0,17 n	0,044 n	300 ml

Tabelle 4
Reaktion zwischen Acetpersäure und H_2O_2 (Versuchsbedingungen)

2) Bei Versuch IV (Bild 5 und Tabelle 5) wurden während der Reaktion (82 min nach Versuchsbeginn) einige Tropfen Permanganat-Lösung zugesetzt. Man sieht, wie die Zersetzung der Acetpersäure verlangsamt wird (Knick in der Kurve und flacherer Abfall).

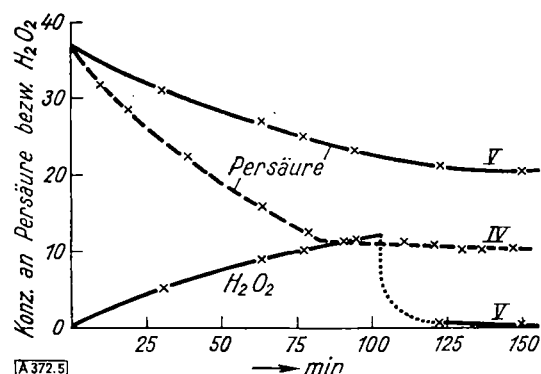


Bild 5
Beeinflussung des Acetpersäure-Zerfalls durch MnO_2
(vgl. Tab. 5)

Versuch	Temp.	Konz. an Alk.	Anfangskonz. an Pers.	Zusätze
IV	13° C	0,045 n	0,015 n	zunächst keine, dann KMnO_4
V	13° C	0,045 n	0,015 n	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, dann KMnO_4

Tabelle 5
Reaktion zwischen Acetpersäure und H_2O_2 (Versuchsbedingungen)

2a) Bei Versuch V (Bild 5 und Tabelle 5) wurde zum Vergleich bei Anwesenheit von wenig Magnesiumhydroxyd gearbeitet. Die Abnahme der Persäure-Konzentration ist bei Versuch IV schneller als bei Versuch V. Dies wurde erklärt durch eine Umsetzung Acetpersäure- H_2O_2 bez. eine eventuelle direkte Zersetzung der Persäure. Während der Reaktion wurde bei Versuch V ein Tropfen konz. Permanganatlösung zugesetzt. Der Wasserstoffperoxydgehalt sinkt dadurch sofort ab, während der Verlauf der Persäure-Kurve nicht beeinflusst wird. MnO_2 hat hier auf den Persäure-Zerfall keinen Einfluß, während H_2O_2 rasch zerstört wird.

Weitere katalytische Einflüsse

Anionen wie Sulfat, Chlorid, Nitrat, Acetat und Aluminat hatten keine meßbare Wirkung.

Zinndioxydhydrat hemmt wie Magnesiumhydroxyd alle Reaktionen, die einen Verlust an aktivem Sauerstoff hervorrufen. Bei seinem Zusatz verläuft die Zersetzung der Acetpersäure also ebenfalls nur nach Gleichung 1. Zinndioxydhydrat beschleunigt aber nicht die Verseifung der Acetpersäure. Die Geschwindigkeit der Persäureverseifung entspricht derjenigen, die man in

einer Lauge beobachtet, von der ausgefällt Magnesiumhydroxyd abfiltriert wurde. Sicher hat man es hier also mit der unbeeinflussten Hydrolysegeschwindigkeit der Acetpersäure zu tun. Wie man in Bild 6 sieht, fallen die entsprechenden Kurven I und II

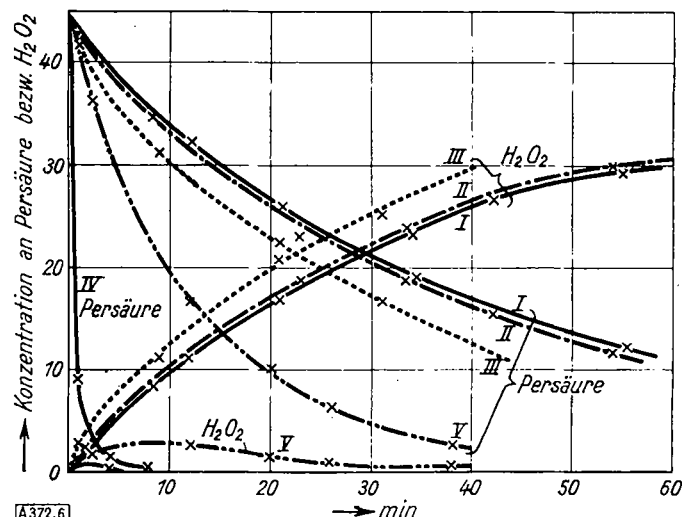


Bild 6
Beeinflussung des Acetpersäure-Abfalls durch verschiedene Zusätze
(vgl. Tabelle 6)

(vgl. Tab. 6) zusammen. Calciumhydroxyd beschleunigt die Hydrolyse ähnlich wie Magnesiumhydroxyd.

Durch Lanthan- und Kupferhydroxyd wird die Acetpersäure in alkalischer Lösung außerordentlich schnell zerstört (Versuch IV in Bild 6 und Tab. 6). Die Versuche wurden mit dem destillierten Wasser der Institutsanlage durchgeführt. Die Menge der Reaktionsflüssigkeit betrug 300 ml.

Versuch	Temp.	Konz. an Alk.	Anfangskonz. an Pers.	Zusätze
I	30° C	0,17 n	0,044 n	$\text{SnO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$
II	30° C	0,17 n	0,044 n	MgSO_4 , Ndschl. abfiltr.
III	30° C	0,17 n	0,044 n	$\frac{1}{2}$ Millimol MgSO_4
IV	30° C	0,17 n	0,044 n	$\frac{1}{2}$ Millimol CuSO_4
V	30° C	0,17 n	0,044 n	keine

Tabelle 6
Acetpersäure-Zerfall bei verschiedenen Zusätzen (Versuchsbedingungen)

Die katalytische Wirkung des Kupfers und einiger anderer Stoffe wird in einer weiteren Mitteilung näher behandelt werden.

Eingeg. am 1. Juni 1951

[A 372]

Das UV-Spektrum in Abhängigkeit von der Konstitution organischer Verbindungen

Von Dr. F. KORTE, Hamburg

Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg

Die UV-Absorptionsspektrographie wird in steigendem Maß zur Klärung chemischer Probleme herangezogen. Zusammenfassend wird über ihre charakteristischen Merkmale und über Anwendungsmöglichkeiten berichtet.

Eine Absorption im Spektralbereich von 200–400 $\text{m}\mu$ tritt grundsätzlich an chromophoren Gruppen ein, die bei organischen Molekeln im wesentlichen ungesättigter Natur sind. Fällt ein monochromatischer Lichtstrom auf einen homogen absorbierenden Körper, so wird das Licht in jeder Schichtdicke dx um einen konstanten Bruchteil seiner Intensität geschwächt (Lambert'sches Gesetz). Als Grenzfall hat man in einer Mischung eines absorbierenden und eines nicht absorbierenden Stoffes eine direkte Konzentrationsabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten (Beersches Gesetz). Das zusammengefaßte Lambert-Beersche Gesetz gilt als Grundlage von Absorptionsmessungen. Es besagt, daß der Absorptionskoeffizient α gegeben ist durch $\alpha = \frac{1}{c \cdot d} \lg \frac{J_0}{J}$ $\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$ wobei c in g/l, d in cm gemessen wird. An Stelle dieses normalen Extinktionskoeffizienten ist es üblich, den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ , bzw. dessen log anzugeben. Dabei ist ϵ gegeben durch $\epsilon = M \cdot \alpha \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$, wobei M das Molekulargewicht ist. Nicht

mehr gebräuchlich ist die Bunsensche Absorptionskonstante K , die für 0,02proz. Lösungen gilt. Aus ihr ergibt sich ϵ nach: $\epsilon = \frac{M}{2,303 \cdot 0,02} \cdot K$. Ist in der Literatur $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ angegeben, so ist damit die auf 1proz. Lösungen und 1 cm Schichtdicke umgerechnete Extinktion $E = \lg \frac{J_0}{J}$ gemeint.

Meßmethode

Die älteren Absorptionskurven sind zum Teil mit dem Doppelmonochromator nach R. W. Pohl¹⁾ und einer Quecksilber-Quarzlampe als Lichtquelle gemessen worden. Diese Strahlungsquelle wurde verschiedentlich variiert (z. B. Eisenlichtbogen), sie hat aber immer den Nachteil, daß man unterhalb 270 $\text{m}\mu$ kein kontinuierliches Spektrum mehr erhält. Heute benutzt man

¹⁾ F. Pregl: Quantit. Mikroanalyse, 4. Aufl. von H. Roth, 308, Verlag J. Springer, Berlin 1935.