

188. F. Adickes und G. Schäfer: Kinetik und Statistik der Zersetzung-Reaktion des Ameisensäure-äthylesters durch Natriumäthylat (VII. Mitteil. über Anlagerung von Alkalialkoholaten an Säure-ester¹).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. April 1932.)

Beim Studium der gegenseitigen Einwirkung²) von Ameisensäure-ester und Natriumäthylat in ätherischer Suspension schien es möglich, daß die Untersuchung der Reaktions-Kinetik und -Statistik zur Aufklärung der Vorgänge beitragen könne. Da der Ester durch das Äthylat in Alkohol und Kohlenoxyd gespalten wird, so ließ sich die Reaktion an der Kohlenoxyd-Entwicklung verfolgen. Unter den damals von Scheibler³) für das vermeintliche „Natriumoxy-äthoxy-methylen“, $\text{Cl}^+(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)$, angegebenen Darstellungs-Bedingungen, also der Einwirkung von Ester auf Äthylat in ätherischer Suspension, war die Untersuchung allerdings nicht durchzuführen.

Hier sind nämlich die Kurven der entwickelten Kohlenoxyd-Menge in Abhängigkeit von der Zeit auch beim Rühren unauswertbar, unter bestimmten Bedingungen z. B. nahezu Gerade. Das kommt daher, daß das alkohol-freie Natriumäthylat des ursprünglichen Ansatzes zunächst äther-unlöslich ist, während der Reaktion aber an Wirksamkeit zunimmt, weil seine Löslichkeit durch den Alkohol aus dem zersetzen Ester gesteigert wird. Dagegen hat Natriumäthylat mit 2 Mol. Krystall-Alkohol (das Endprodukt bei Ester-Überschuß) trotz größerer Löslichkeit eine wesentlich geringere Zersetzung-Geschwindigkeit, wie entsprechende Versuche zeigten.

Wir beobachteten deshalb die Ester-Zersetzung in absolut-alkoholischer Lösung bei Temperaturen zwischen 35° und 75° und bei Konzentrationen von 1, 2 und 4 Mol. Äthylat in 35 Molen Alkohol. Hieraus geht schon hervor, daß in diesem Fall⁴⁾ die Wirkung des Natriumäthylates nicht auf Alkohol-Abspaltung durch das begierig Alkohol aufnehmende Äthylat zurückzuführen ist. Es besteht vielmehr ein Gleichgewicht⁵): $\text{H.COOC}_2\text{H}_5 = \text{CO} + \text{HO.C}_2\text{H}_5 - 8360 \text{ cal}$, das entsprechend den thermischen Verhältnissen

¹) Frühere Mitteilungen: B. 58, 1992 [1925], 59, 2522 [1926], 60, 272 [1927], 63, 3012 [1930], 65, 522 [1932]; Journ. prakt. Chem. [2] 133, 305 [1932].

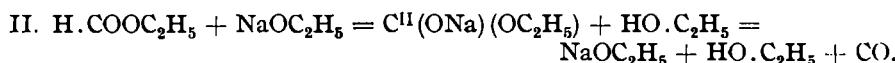
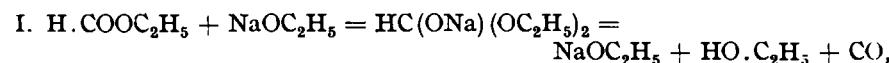
²) s. IV. Mitteil. ³) B. 59, 1022 [1926], 60, 554 [1927].

⁴) Eine ähnliche Reaktion: Den Zerfall der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder von Essigsäure-anhydrid bei Anwesenheit von organischen Stickstoffbasen hat R. Schierz, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 445, 447 [1923], kinetisch untersucht. Er schließt im ersten Fall aus der reaktions-hemmenden Wirkung geringer Wasser-Mengen, die der zugesetzten Menge nicht proportional, sondern viel größer ist, wie mir scheint mit unzureichender Begründung, auf direkte Wasser-Entziehung durch Schwefelsäure und glaubt, die anderen Möglichkeiten (z. B. Bildung eines gemischten Anhydrids als Zwischenprodukt, oder durch die Schwefelsäure katalytisch bewirkte Einstellung der Gleichgewichts Reaktion Ameisensäure = Kohlenoxyd + Wasser) ausschließen zu müssen. Im 2. Fall nimmt er dagegen ein Ameisensäure-Essigsäure-anhydrid als Zwischenprodukt an.

⁵) Die Gleichgewichtslage im Dampfzustand wurde beim Ameisensäure-methyl-ester von J. A. Christiansen, Journ. chem. Soc. London 128, 413 [1926], bei 100° an- nähernd bestimmt. — Das Zentralblatt-Referat einer Arbeit von J. Pfeiffer u. Homer Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1043; C. 1931 I, 2859, ist irreführend, insofern man daraus entnehmen muß, die Autoren zweifelten daran, daß die Zersetzung mit Natriumäthylat nach dieser von Geuther aufgestellten Gleichung vor sich gehe, was nicht der Fall ist.

mit steigender Temperatur zu Ungunsten des Esters verschoben wird und dessen Einstellung die katalytische Wirksamkeit des Natriumäthylates beschleunigt. Sie kann in homogener Lösung nur in einer Reaktion irgend welcher Art⁶⁾, und sei es nur einer Ladungs-Verschiebung im Ester-Molekül⁷⁾, bestehen, bei der aus Ester und Alkoholat ein instabiles Produkt entsteht. Am nächstliegenden ist es, hier an die Anlagerungsverbindung $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$ oder an Scheiblers Natriumoxy-äthoxy-methylen, $\text{C}^{\text{II}}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)$, zu denken. Die Darstellung der Anlagerungsverbindung wurde kürzlich²⁾ mitgeteilt. Daß dagegen das Natriumoxy-äthoxy-methylen aus Ameisensäure-ester und Äthylat nicht in nachweisbarer Menge entsteht, wurde in derselben Arbeit bewiesen und ist mittlerweile von Scheibler⁸⁾ selbst bestätigt worden. Auch in diesem Fall wäre sein Auftreten als Zwischenstufe nur in unmerklicher Konzentration notwendig und denkbar, weil der angewandte Ester stets quantitativ teils als Kohlenoxyd, teils als Ameisensäure (beim Verdünnen der Alkoholat-Lösung mit Wasser) zurückerhalten wurde. Vielleicht wird die geplante optische Untersuchung etwas aussagen.

Während aus der Gleichgewichtslage die Existenz von Zwischenverbindungen nicht zu erkennen ist, sollte man durch die kinetische Untersuchung gerade in diesem Fall eine Entscheidung erwarten. Denn bei der höchstwahrscheinlich zutreffenden Annahme, daß die Bildungs-Geschwindigkeit eines solchen Zwischenproduktes groß ist gegenüber der Geschwindigkeit seiner Zersetzung in Kohlenoxyd usw., müßte letztere nach dem Massenwirkungsgesetz bei den beiden Verbindungen in verschiedener Weise von den Konzentrations-Verhältnissen abhängen:



Bei I ist die Geschwindigkeit der Kohlenoxyd-Entwicklung proportional der Konzentration $[\text{HC}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2] = K \cdot [\text{Ester}] \cdot [\text{Äthylat}]$. Bei II ist sie dagegen proportional $[\text{C}^{\text{II}}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)] = K \cdot [\text{Ester}] \cdot [\text{Äthylat}] / [\text{Alkohol}]$. Man ist nun aber auf alkoholische, verdünnte Lösungen angewiesen, und die Rechnung zeigt, daß durch die Erniedrigung der Alkohol-Menge, z. B. auf die Hälfte, die Zersetzung-Geschwindigkeit im Fall II die des Falles I nur um 4% übersteigen würde. Stärkere Variation der Alkohol-Menge würde die experimentellen Fehler und Unsicherheiten vergrößern und ist deshalb nicht angebracht. So lassen also leider Kinetik und Statistik der Ester-Zersetzung keinen Schluß auf den Weg der Reaktion zu.

Die Untersuchung der Reaktionsverhältnisse war aber an sich schon nicht ohne Interesse, zumindest die Ergebnisse noch durch die Untersuchung anderer Ester der Ameisensäure in den entsprechenden Alkoholen ergänzt und mit der Anlagerungs-Fähigkeit dieser Ester verglichen werden sollen.

Die tatsächliche Kohlenoxyd-Entwicklung verläuft wie eine Reaktion erster Ordnung, bezogen auf die überhaupt bis zum Gleichgewicht entwickelte Kohlenoxyd-Menge. Denn die Gleichgewichts-Einstellung: $\text{H.COOC}_2\text{H}_5 = \text{CO} + \text{HO.C}_2\text{H}_5$ erfolgt in alkohol. Lösung unter der katalytischen Ein-

⁶⁾ s. z. B. Dilthey, B. 62, 1609 [1929]; W. Langenbeck, A. 469, 16 [1929].

⁷⁾ D. Vorländer, B. 62, 549 [1929].

⁸⁾ B. 64, 2914 [1931].

wirkung des Natriumäthylates, dessen Konzentration praktisch konstant bleibt. Die Ester-Zersetzung muß daher eine Reaktion erster Ordnung sein. Die entgegengerichtete Reaktion der Ester-Synthese aus Kohlenoxyd und Alkohol ist, für sich betrachtet, dagegen eine Reaktion o. Ordnung, da die Alkohol-Konzentration praktisch konstant bleibt und ebenso die Kohlenoxyd-Konzentration in der Lösung, denn die Zeit bis zur Sättigung der Lösung mit dem in ihr entwickelten Gas ist verschwindend kurz.

Bezeichnet man die durch die Ester-Zersetzung entwickelte Kohlenoxyd-Menge mit x , die durch die Ester-Synthese aufgenommene mit $-x$, die Ester-Ausgangskonzentration mit a , die unveränderlichen Konzentrationen des Alkohols und des gelösten Kohlenoxydes mit c und b , so hat man für die Zersetzung-Reaktion: $dx/dt = v_1 = k_1(a-x)$, für die Ester-Synthese: $-dx/dt = v_2 = k_2bc$. Die tatsächlich beobachtete Geschwindigkeit der Kohlenoxyd-Entwicklung muß sein $v = v_1 - v_2$, also $v = k_1(a-x) - k_2bc$ oder $v = k_1(a - k_2bc/k_1 - x)$. Im Gleichgewicht ist $v = 0$, woraus für die Ester-Konzentration $a-x = k_2bc/k_1$ folgt. Es kommt also, bezogen auf die bis zum Gleichgewicht entwickelte Kohlenoxyd-Menge $a - k_2bc/k_1 = A$, eine monomolekulare Reaktion $v = k_1(A-x)$ heraus.

Stellt man schematisch die Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Umsatz, also der Ester-Konzentration, dar (Fig. 1) (die Geschwindigkeitskurven sind dann natürlich Gerade), so muß die v_1 -Gerade die von v_2 (eine Gerade parallel der Abszisse) bei der Gleichgewichts-Konzentration in C schneiden. Die v -Gerade der tatsächlichen Kohlenoxyd-Entwicklung muß hier 0 erreichen, also um das Stück CD ($= k_2bc$) unterhalb und parallel v_1 verlaufen. DB ist $= k_2bc/k_1$.

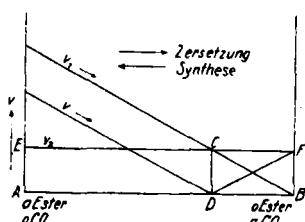


Fig. 1.

setzung durch die v_1 -Gerade, jetzt von B ausgehend. Die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit für die tatsächliche Ester-Bildung wird dann durch die Gerade FD dargestellt.

Versuchs-Ergebnisse.

Aus 50 Versuchen mit wechselnder Konzentration des Natriums und des Esters, im Bereich von $35\text{--}75^\circ$ ergab sich folgendes:

A. Die Reaktionsgeschwindigkeit: Die Anfangs-Konzentration des Esters ist in den untersuchten Grenzen ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die zum Gleichgewicht führende Zersetzung des Esters ist also eine monomolekulare Reaktion, und die Kohlenoxyd-Entwicklung (Fig. 2) gehorcht der Formel $1/t \ln c/c - x = k_1$, wobei x die zur Zeit t entwickelte, c die insgesamt in Freiheit gesetzte Menge CO bedeutet.

54.6° ; 4 g Natrium, 200 ccm Alkohol

6.5 g Ester	$k_1 = 0.0235$
13 g Ester	0.0215
52 g Ester	0.0215

Tabelle I: Werte für k_1 ,
berechnet als Mittelwerte aus den zuverlässigsten Messungen nach der Formel für mono-
molekulare Reaktionen $k_1 = 1/t \ln c/c-x$.

Temperatur	2 g Na	4 g Na	8 g Na
34.8°	—	—	0.0068
44.7°	—	0.0077	—
54.6°	0.0108	0.0215	0.038
64.6°	0.0280	0.070	—
74.5°	0.075	—	—

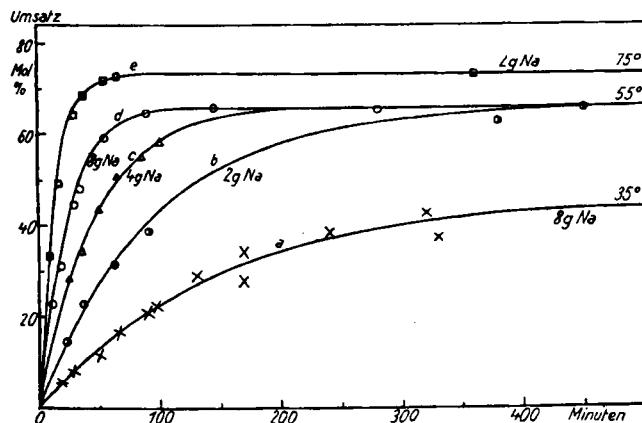


Fig. 2.

Beispiele für die beobachtete Kohlenoxyd-Entwicklung bei verschiedenen Temperaturen und Natrium-Konzentrationen von 2,4 u. 8 g in 200 ccm Alkohol.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner, wie Tab. I zeigt, der Natrium-Konzentration (innerhalb der Versuchs-Fehler) direkt proportional. Diese Proportionalität geht auch aus Fig. 3 hervor, wo die Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante vom

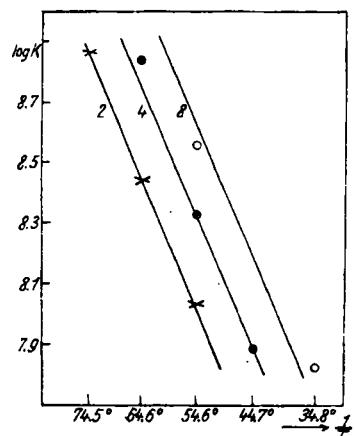


Fig. 3.

Temperatur-Einfluß auf die
Reakt.-Geschwindigk.-Konst. bei
Natrium-Konzentrationen von
2,4 u. 8 g in 200 ccm Alkohol.

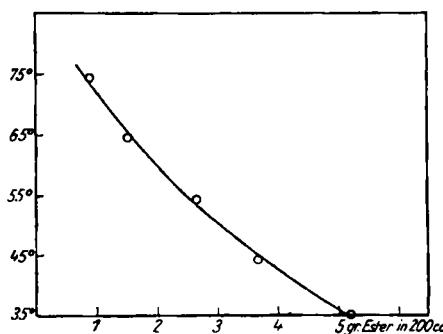


Fig. 4.

Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtslage.

reziproken Wert der absoluten Temperatur dargestellt ist. Der Abstand zweier Geraden, auf der Ordinate gemessen, ist gleich $\log 2$, wenn man zur doppelten Natrium-Konzentration übergeht.

Natrium-Ionen an sich (Natriumformiat, Natriumacetat) haben dagegen keine katalytische Wirksamkeit. Die Wirkung des Alkoholats ist aber doch abhängig von der Basizität des Metalles und bei Kalium größer als bei Natrium. Calciumäthylat wirkt noch schwächer, und bei Aluminiumäthylat konnte keine Reaktion festgestellt werden, was mit der von A. Verley⁹⁾ beobachteten Bildungs-Leichtigkeit und Stabilität der Ester-Aluminiumäthylat-Verbindungen im Zusammenhang stehen dürfte. Glas und Nirosa-Draht wirken nicht katalytisch.

Aus Fig. 3 läßt sich der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivierungswärme entnehmen. Wir finden, daß die Geschwindigkeit beim Übergang zu einer um 10^0 höheren Temperatur auf das 2.78-fache steigt. Für die Aktivierungswärme q ergibt sich nach $\ln \frac{k_1}{k_2} = q/R (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$ der Mittelwert $q = 22.1$ kcal.

B. Die Gleichgewichtslage: Aus Fig. 2 ist zu ersehen, daß das bis zum Gleichgewichtszustand entwickelte Kohlenoxyd-Volumen unabhängig von der Natrium-Konzentration ist, abhängig dagegen von der Temperatur, denn die Kurven b, c und d, bei denen lediglich die Natrium-Konzentration geändert ist, endigen ineinander. Dagegen steigt die insgesamt entwickelte Kohlenoxyd-Menge mit der Temperatur, wie aus den beiden anderen eingezeichneten Kurven a und e hervorgeht. Diese Temperatur-Abhängigkeit des Gleichgewichts ist in Fig. 4 durch die Ester-Mengen dargestellt, die bei Temperaturen zwischen 35° und 75° in 200 ccm Alkohol unzersetzt bleiben und somit den Ester-Konzentrationen des Gleichgewichts entsprechen.

Versuchs-Anordnung.

Die Versuche wurden in einem elektrisch durch Bügeleisen-Widerstände unter dem inneren Topfboden geheizten Thermostaten ausgeführt. Das Reaktionsgefäß war ein langhalsiger Claisen-Kolben (350 ccm) ohne Dampf-Ableitungsrohr. In dem einen Hals war ein kräftiger Rührer (Glasstab mit ausschwenkbaren Schaufeln aus Nirosa-Draht) mit Quecksilber-Verschluß angebracht, auf dem anderen Hals saß ein stark wirkender Kühler, in dessen Rohr ein Tropfrichter eingeschmolzen war. Der Kühler war über eine Waschflasche mit amyalkohol. NaOH (100 ccm Amyalkohol, 4 g Natrium, 3 ccm Wasser) zur Absorption und Bestimmung des Ester-Dampfes mit den Meßzylindern verbunden.

Der verwendete Alkohol wurde nach Pflücker¹⁰⁾ von Aldehyd und nach Winkler¹¹⁾ über Calciumspänen von Wasser befreit. Der Ameisensäure-ester zeigte sich nach langerem Stehen über Chlorcalcium und dann über Pottasche keineswegs wasser- bzw. säure-frei. Er wurde über P_2O_5 aufbewahrt und vor Gebrauch abgegossen und destilliert. Auch so war das Ausfallen einer kleinen Menge von Natriumformiat unvermeidlich. Sie wurde nach schnellem Abfiltrieren durch die Ameisensäure-Bestimmung ermittelt und nebst der experimentell im folgenden bestimmten Löslichkeit des Salzes in der Äthylat-Lösung bei den Konzentrations-Rechnungen berücksichtigt.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß das unter Benzol geschnittene und gewogene Natrium im montierten Kolben in 150 ccm Alkohol gelöst wurde. Nach dem Temperatur-Ausgleich wurde durch den Tropfrichter der Ester, verdünnt mit

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 41, 788 [1927].

¹⁰⁾ B. 38, 3613 [1905]; Ztschr. angew. Chem. 29, 18 [1916]. ¹¹⁾ C. 1909, I 1973.

25 ccm Alkohol, zugesetzt und mit weiteren 25 ccm nachgespült. Gleich mit dem Ingangsetzen des Rührers wurde dann die Verbindung mit den Meßzylindern geschlossen.

Das Tempo der Gasentwicklung hängt von der Bewegung des Reaktionsgemisches ab. Diesbezügliche Versuche zeigten, daß mit wachsender Tourenzahl des Rührers bald (etwa bei 10 Umdrehungen pro Sekunde) ein Endwert der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Ein Wiederabfallen der Wirksamkeit, wie es K. I. Pedersen¹²⁾ bei weiterer Steigerung der Schüttelgeschwindigkeit beobachtet hat, wurde hier nicht gefunden. Diese sonst unerklärliche Erscheinung dürfte wohl auf der Ausbildung stehender Wellen und dadurch geringerer Turbulenz der Flüssigkeits-Bewegung beruhen. Wahrscheinlich hebt das Rühren die Übersättigung der Flüssigkeit mit Kohlenoxyd auf, die eine Erhöhung der CO-Konzentration und Verstärkung der rückläufigen Reaktion bedeuten würde. Diese letztere ist unter den herrschenden Bedingungen natürlich nicht auf die Durchmischung der Flüssigkeit mit dem gasförmigen Kohlenoxyd angewiesen.

**Löslichkeit des Natriumformiats in wasser-freiem Alkohol und in alkohol.
Natriumäthylat-Lösung.**

(Mit Dr. W. Brunnert.)

Die Bestimmung war zur Berechnung der Gleichgewichts-Konzentration des Esters notwendig. Das Lösungsmittel wurde in einem Rundkolben mit seitlich angeschmolzener Jenaer Glasfilternutsche im Thermostaten unter 24-stdg. Rühren über 5 g wasser-freiem Natriumformiat gesättigt. Nach Abnahme des Rührers und Drehen des Kolbens wurde dann im Thermostaten selbst die Lösung durch die Nutsche abgesaugt und nach dem Versetzen mit etwas Lauge und Abdampfen des Alkohols im Rückstand die Ameisensäure bestimmt. Bei den Doppelversuchen bei 0° wurde wegen der vielleicht sehr geringen Lösungsgeschwindigkeit der 2. Versuch durch 8-stdg. Sättigen bei Zimmer-Temperatur und Einstellen des Lösungs-Gleichgewichts bei 0° (24 Std.) ausgeführt.

Es wurden gefunden in 100 ccm wasser-freiem¹³⁾ (etwa 99.97-proz.) Alkohol an g Natriumformiat (wasser-frei):

	0°	35°	55°	78°
ohne Natriumäthylat	0.0606	0.1632	0.1890	0.2340
	0.0606	0.1596	0.1920	—
bei Anwesenheit von 2 g Na als				
Äthylat	0.0399	0.1476	0.1830	—
	0.0459	0.1410	—	—
bei Anwesenheit von 4 g Na				
als Äthylat	0.0360	0.1230	0.1605	—

Hrn. Dr. G. Schäfer danke ich für die Durchführung der Berechnungen. Für seine Mitarbeit bin ich der Justus-v.-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts zu großem Dank verpflichtet.

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2681 [1927].

¹³⁾ B. **63**, 2753 [1930].