

# Zur Kenntnis der Reaktionskinetik in Wasser- Alkoholgemischen

von

**R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

## **A. Theoretische Einleitung.**

Gewisse Beobachtungen, welche von Skraup<sup>1</sup> bei der Verseifung von Estern acetylierter Oxysäuren gemacht wurden und durch Untersuchungen, über die ich nächstens berichten werde, aufgeklärt werden sollen, machten die Beantwortung der Frage nötig, ob die Verseifung von Estern auch in absolut alkoholischer Natron- oder Kalilauge eine vollständig verlaufende Reaktion ist. Der Versuch ergab, daß dies in der Tat der Fall ist, wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeit etwa tausendmal kleiner ist gegenüber der Verseifungsgeschwindigkeit in Wasser unter sonst gleichen Umständen.

Es bot nun die Untersuchung der Verseifungsgeschwindigkeit in verschiedenen Alkoholen ein gewisses Interesse, weil von Genarini<sup>2</sup> der Verlauf der Verseifung von Äthylacetat einerseits absolut alkoholischer Kalilauge als ein normaler, dem Gesetz der bimolekularen Reaktion gehorchend, die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch etwa fünfmal so groß gefunden wurde, als sie meine Untersuchung ergab. Andererseits soll nach

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 14, p. 470 (1893).

<sup>2</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 437 (1896).

Genarini die Verseifung in Methylalkohol nach kurzer Zeit wieder vollständig stillstehen und dann erst durch Wasserzusatz wieder in Gang treten. Ich dagegen habe gefunden, daß die Verseifung von Estern nicht nur in absolutem Äthylalkohol, sondern auch in absolutem Methylalkohol ein regelmäßig und vollständig verlaufender bimolekularer Vorgang ist. Nur ist die Geschwindigkeit der Verseifung in absolutem Methylalkohol *ceteris paribus* etwa der dritte Teil der Geschwindigkeit in absolutem Äthylalkohol. Daß Genarini eine zirka fünfmal größere Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Äthylacetat gefunden hatte als ich, hat aller Wahrscheinlichkeit nach seinen Grund darin, daß Genarini keinen getrockneten, sondern wasserhaltigen Äthylalkohol verwendet haben dürfte, wie durch die Ergebnisse meines Studiums über den Einfluß des Wassergehaltes der Alkohole auf die Geschwindigkeit der Verseifung wahrscheinlich wird.

Die Beobachtung jedoch, daß Methylalkohol mit der größeren, dem Wasser näherstehenden Dielektrizitätskonstante und der kleineren inneren Reibung ein Medium sein sollte, in dem die Verseifung langsamer vor sich gehen sollte als in Äthylalkohol, steht im direkten Widerspruch mit den Untersuchungen von Mentschutkin,<sup>1</sup> über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nach denen die Geschwindigkeit einer Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln mit dessen Dielektrizitätskonstante zunimmt und dessen innerer Reibung abnimmt.

Die Geschwindigkeit der Verseifung ist nach dem Massenwirkungsgesetz proportional der Konzentration der aktuellen Hydroxylionen. Da die Dissoziation in Medien von größerer Dielektrizitätskonstante und damit die Reaktionsgeschwindigkeit größer sein soll, haben wir es hier, da die Änderung der inneren Reibung im gleichen Sinne wirkt, mit einem Widerspruch gegen das Massenwirkungsgesetz und die elektrolitische Dissoziationstheorie zu tun, der sich jedoch, wie wir im weiteren sehen werden, als ein nur scheinbarer herausstellen wird. Daß es sich nicht um eine Zufälligkeit, sondern um eine

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 611 (1887) und 6, 41 (1890).

regelmäßige, wirkliche Abweichung von der Menschutkin'schen Regel handelt, zeigte die Tatsache, daß die Verseifung von Äthylacetat unter sonst gleichen Bedingungen in absolutem Propylalkohol schneller als in Äthylalkohol und die Verseifung in Amylalkohol wieder schneller als in Propylalkohol erfolgt.

Die gleiche Beobachtung, daß in *n*-Propylalkohol die Verseifung langsamer als in Isoamylalkohol erfolgt, hatten vor einiger Zeit auch Cajola und Cappelini<sup>1</sup> gemacht und wiesen darauf hin, daß ihre Beobachtungen nicht im Einklang stünden mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Sie setzten die beobachteten Abweichungen auf Rechnung der spezifischen Natur des Lösungsmittels.

Es erschien mir deshalb der Versuch wünschenswert, durch systematisches Studium, die hier obwaltenden Verhältnisse aufzuklären und womöglich mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie in Einklang zu bringen.

Zu diesem Zwecke studierte ich den Einfluß des Wassergehaltes verschiedener Alkohole auf die Geschwindigkeit der Verseifung. Hierbei kam ich zu dem interessanten Resultat, daß Wasserzusatz bei Methylalkohol von relativ geringem Einfluß ist, ein solcher zu Äthylalkohol jedoch ein rasches Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante bewirkt. In Propylalkohol macht sich der Wassereinfluß noch stärker bemerkbar. Bei Amylalkohol mußte die Untersuchung des Einflusses des Wassergehaltes unterbleiben, da es nicht möglich ist, geeignete homogene wasserhaltige amylalkoholische Natriumhydratlösungen herzustellen.

Trägt man die besprochenen Verhältnisse in einem Diagramm auf, wie es die umstehende Figur 1 veranschaulicht, in dem die Zusammensetzung der als Lösungsmittel angewandten Alkohol-Wassergemische in Volumprozenten des Alkohols als Abszissen, die Reaktionsgeschwindigkeiten als Ordinaten eingetragen sind, so verläuft die Kurve, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des betreffenden Alkohols darstellt, für Methylalkohol in ihrem ersten Teil

---

<sup>1</sup> Gaz. chim. ital. 30. I., 233—40, 31. III. (1899) und Chem. Zentralbl., 1900, I., 955.

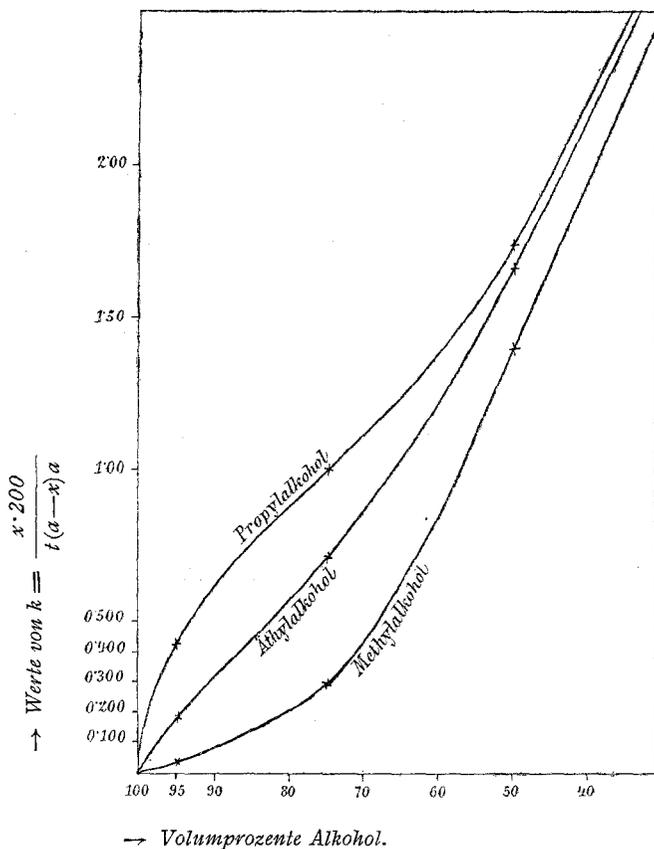


Fig. 1.

asymptotisch zur Abszissenachse; bei Propylalkohol verläuft sie anfangs fast parallel zur Ordinatenachse, während sie beim Äthylalkohol in der Mitte zwischen beiden erstbesprochenen liegt.

Es besagt dies eben, daß Zunahme des Wassergehaltes bei Methylalkohol anfangs nur von geringem Einfluß ist, während schon geringer Wasserzusatz bei Äthylalkohol und in noch stärkerem Maße bei Propylalkohol die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. In noch stärkerem Maße dürfte Wasserzusatz bei Amylalkohol von Einfluß sein, wenn es möglich wäre, homogene Amylalkohol-Wassergemische herzustellen.

Durch diese Erscheinung läßt sich der Umstand, daß Lösungen von Natriumhydroxyd in höheren Alkoholen eine schnellere verseifende Wirkung zeigen, trotzdem ihnen ein geringeres Dissoziationsvermögen zukommt, mit der elektrolitischen Dissoziationstheorie in Einklang bringen mit Hilfe folgender Überlegungen:

Es ist äußerst schwer möglich, absolut wasserfreie Alkohole zu erhalten. Wir müssen annehmen, daß jeder der durch tagelanges Kochen über Ätzkalk entwässerte Alkohol noch geringe Mengen Wasser — rechnen wir hoch 0·1% — enthält. Es werden dann, während in Methylalkohol der Wassergehalt von verschwindendem Einfluß ist, die geringen Wassermengen bei Äthylalkohol eine solche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die dem reinen absoluten Äthylalkohol zukommt und *ceteris paribus*, wie es die Theorie fordert, vielleicht kleiner ist als in reinem Methylalkohol, bewirken, daß die eigentlichen Verhältnisse durch den Wasserzusatz überkompensiert werden.

Der von Cajola und Cappellini vermutete spezifische Einfluß des Lösungsmittels besteht jedenfalls zu recht, in welchem Sinne jedoch sich derselbe bemerkbar macht, bleibt noch eine offene Frage.

Jedenfalls besteht in Lösungen von Natriumhydrat in Alkoholen ein Gleichgewicht zwischen Natrium-, Hydroxyl- und Alkoholationen ( $\text{CH}_3\text{O}'$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}'$  u. s. w.).

Die verschieden große Geschwindigkeit der Verseifung in den verschiedenen Alkoholen kann, sofern sie auf Rechnung der spezifischen Natur des Lösungsmittels gesetzt wird, ihren Grund nur in der verschieden starken Wirkung und verschiedenen Konzentration der betreffenden Alkoholationen haben. Da nun der Reihe nach Lösungen von Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol immer rascher verseifen, so wäre es ja möglich, daß eben das Propylation  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}'$  stärker verseifend wirkt als das Äthylation  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}'$  und dieses wieder stärker als das Methylation  $\text{CH}_3\text{O}'$ .

Ob dies nun in der Tat statt hat, darüber konnte leicht das Studium der Verseifungsgeschwindigkeit von Auflösungen metallischen Natriums in den verschiedenen Alkoholen Auf-

schluß bringen. Es müssen auch Auflösungen metallischen Natriums in Propylalkohol schneller verseifen, als solche in Äthyl- und Methylalkohol. Dies war zwar in der Tat der Fall, allein man muß auch hier den Einfluß kleiner Wassermengen in Betracht ziehen, die, wie ich oben zeigte, möglicherweise die charakteristischen Erscheinungen bei der Verseifung durch Alkoholationen überkompensieren kann. Vergleicht man jedoch die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen metallischen Natriums in den verschiedenen Alkoholen mit der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen von Natriumhydroxyd in den verschiedenen Alkoholen, kann man sich von dieser Überkompensation frei machen.

Verseifen nämlich Methylat-, Äthylat-, Propylat- und Amylationen der Reihe nach immer schneller, so werden die Unterschiede in den Fällen, wo einmal mit einer Lösung von metallischem Natrium verseift wird, das andermal in einer Lösung von Natriumhydroxyd im gleichen Alkohol, immer geringer werden müssen, je höher der als Lösungsmittel verwandte Alkohol ist, da nur, was anzunehmen gestattet ist, immer in beiden Fällen die gleiche geringe Menge Wassers dem Alkohol anhaftet.

Der Versuch ergab jedoch das entgegengesetzte Resultat. Von je höherer Kohlenstoffzahl der Alkohol ist, desto relativ kleiner ist die Verseifungsgeschwindigkeit von Auflösungen metallischen Natriums im betreffenden Alkohol, im Vergleich zu dem Fall, wenn man statt metallischen Natriums Natriumhydroxyd anwendet.

Es ergibt der Versuch eben das, was die Theorie vorherrschen läßt und mit der allgemeinen Erfahrung im besten Einklang steht. Der Eintritt neuer Methylgruppen schwächt den elektronegativen Charakter der Alkoholationen.

Der Tatsache, daß Wasserzusatz einen immer stärkeren Einfluß ausübt, von je größerer Kohlenstoffanzahl der Alkohol ist, der als Medium der Verseifung dient, dürfte folgende Erklärung gerecht werden:

Jedenfalls besteht auch in Auflösungen von Natriumhydroxyd, in absolutem und wasserhaltigem, ein Gleichgewicht zwischen Hydroxylionen und Alkoholationen, ebenso

wie es Lobruy de Bruyn und Steger<sup>1</sup> sowie Tijnstra<sup>2</sup> für Lösungen von metallischem Natrium in den Alkoholen selbst von sehr hohem Wassergehalt annehmen. Je höher der Alkohol ist, wird bei Wasserzusatz, unter sonst gleichen Umständen, der schwächeren elektronegativen Natur des betreffenden Alkoholations entsprechend die Konzentration der letzteren gegenüber der Konzentration der Hydroxylionen zurücktreten. Berücksichtigt man, daß außerdem das Alkoholation von höherer Kohlenstoffzahl eine geringere Verseifungsgeschwindigkeit zeigt, ist leicht einzusehen, daß, je höher der Alkohol ist *ceteris paribus*, ein desto größerer Anteil an der Arbeit der Verseifung durch die rascher verseifenden Hydroxylionen übernommen wird. In unserem Fall ist die Verseifungsgeschwindigkeit abhängig von der algebraischen Summe der aktiven Masse der schnell verseifenden Hydroxylionen und langsamer verseifenden Alkoholationen. Wasser dürfte eben, als dem Methylalkohol nächstehend, mehr relativ langsamer verseifende Methylationen und in geringerer Konzentration schnell verseifende Hydroxylionen bestehen lassen, während sich durch Wasserzusatz bei Äthylalkohol und in noch stärkerem Maße beim Propylalkohol und höheren Alkoholen das Gleichgewicht auf die Seite der Hydroxylionen verschiebt.

Dieser Erklärung folgend, werden dann, wenn der Wasserzusatz stärker und damit die Konzentration der Alkoholationen unendlich klein geworden, gegenüber der der Hydroxylionen die besprochenen Verschiedenheiten verschwinden müssen.

Und in der Tat werden, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, von einer Zusammensetzung von zirka 50% Alkohol an die Unterschiede der Verseifungsgeschwindigkeit in den verschiedenen Alkoholen nur mehr gering.

Es dürfte also die Erscheinung, daß in höheren Alkoholen mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante und höherer innerer Reibung die Esterverseifung schneller verläuft, lediglich auf den Einfluß geringer Wassermengen zurückzuführen und so der augenscheinliche Widerspruch dieser Verhältnisse mit

---

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. 49, p. 336 bis 340, 1904.

<sup>2</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. 49, p. 345 bis 367, 1904.

der elektrolytischen Dissoziationstheorie als ein nur scheinbarer aufzufassen sein.

Bemerkt sei noch, daß die von Reicher<sup>1</sup> bei der Verseifung in wässriger Lösung beobachteten Regelmäßigkeiten, das homologe Ester bei konstant erhaltener Säure um so langsamer verseift werden, je höher der Alkohol ist, von dem sie sich ableiten, immer mehr zu verschwinden scheinen, je konzentrierter der Alkohol wird, um einen Wert im 100prozentigen Alkohol zu erreichen, der für die verschiedenen Ester gleich zu sein scheint.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auf eine Nutzenanwendung für die Praxis der organischen Chemie, die sich aus vorliegenden Untersuchungen ergibt, hinzuweisen. Man ist gewöhnt, im allgemeinen zur Verseifung schwer löslicher Ester alkoholische Kali- oder Natronlauge zu verwenden und dessen Wirkung so als kräftigere anzusehen. Dem Vorteil der alkoholischen Natronlauge, in Wasser schwer lösliche Ester in Lösung zu bringen und so der Verseifung leichter zugänglich zu machen, steht der Nachteil der etwa 1000mal langsameren Verseifung als in Wasser gegenüber. Es wird sich deshalb für Erreichung eines Reaktionsoptimums empfehlen, die Konzentration der alkoholischen Natronlauge bezüglich des Alkohols so zu wählen, daß eben nur die zur Lösung des Esters nötige Menge Alkohol vorhanden ist, um ein homogenes Medium herzustellen.

## B. Experimenteller Teil.

### 1. Die Esterverseifung ist auch in absolut alkoholischer Natronlauge eine vollständig verlaufende Reaktion.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, bot den eigentlichen Angriffspunkt vorliegender Untersuchungen die Frage, ob die Verseifung von Äthylacetat und anderer Ester in alkoholischer Kalilauge eine vollständig verlaufende Reaktion oder ein umkehrbarer Vorgang ist. Vorversuche, die eine äußerst langsame Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung unter diesen Umständen ergaben, ließen letztere Annahme nicht gerade unmög-

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 232, 111 (1886).

lich erscheinen. Um diese Frage zu entscheiden, machte ich zwei Parallelversuche, um das eventuell vorliegende Gleichgewicht von beiden Seiten her zu erreichen.

Je  $20 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normale Ester- (Äthylacetat) und  $20 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normale Natriumhydroxydlösung wurden in ausgedämpften Flaschen durch etwa 6 Tage bei  $50^\circ$  erhitzt.

Ebenso wurde  $0.32 \text{ g}$  entwässertes Natriumacetat in  $40 \text{ cm}^3$  absolutem Äthylalkohol etwa 8 Tage lang auf  $50^\circ$  erhitzt.

Nach dieser Zeit wurden beide Flüssigkeiten titriert. Sie reagierten sauer und verbrauchten  $0.10 \text{ cm}^3 \frac{1}{20}$  normale Barytlösung.

Das gleiche Resultat ergaben analoge Versuche in Methyl- und Propylalkohol.

Aus den Versuchen geht deutlich hervor, daß die Esterverseifung in der Tat auch in alkoholischer Lösung eine vollständig verlaufende Reaktion ist, da sich ja im entgegengesetzten Falle hätte Ester aus Natriumacetat und Alkohol unter Bildung von Natriumhydroxyd hätte bilden müssen.

Die geringen Mengen Säure nach mehrtägigem Erhitzen dürfte auf Rechnung der Autoxydation des Alkohols zu setzen sein.

Die Langsamkeit der Reaktion in alkoholischer Lösung, die durch Vorversuche festgestellt worden war, machte es nun von Interesse, den quantitativen Verlauf der Verseifung in einigen Alkoholen in reinem wasserfreien und wasserhaltigem Zustande zu studieren, worüber im folgenden berichtet sei.

## 2. Allgemeine Methode zur Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern in Alkohol-Wassergemischen.

Die als Lösungsmittel verwendeten Alkohole wurden durch zirka 24stündiges Kochen über Ätzkalk am Rückflußkühler entwässert.

In auf diesem Wege gewonnenen absoluten Alkoholen löste ich nun Natriumhydroxyd auf, hebte vom ungelöst gebliebenen Natriumcarbonat ab und verdünnte die Lösung mit dem gleichen absoluten Alkohol, bis sie in Bezug auf Natriumhydroxyd  $\frac{1}{10}$  normal war. Um alkoholische Lösungen

von Natriumhydroxyd von verschiedenem Wassergehalt zu erhalten, verdünnte ich die absolut alkoholische Natronlauge mit wässriger, gleichfalls  $\frac{1}{10}$  normaler, aus metallischem Natrium hergestellter Natriumhydroxydlösung im gewünschten Verhältnis.

In ganz analoger Weise wurden  $\frac{1}{10}$  normale Lösungen des zu verseifenden Esters, der stets frisch dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt worden war, von verschiedenem, jedoch dem der verschiedenen Natriumhydroxydlösungen korrespondierenden Wassergehalt bereitet.

Es waren dies stets Lösungen von 5, 25 und 50% Wasser beziehungsweise 100, 95, 75 und 50% Alkohol.

Die beiden Lösungen,  $\frac{1}{10}$  normale Ester- und  $\frac{1}{10}$  normale Natriumhydroxydlösung, beide natürlich von gleicher Zusammensetzung bezüglich Wasser und Alkohol, wurden in einem Thermostaten vorgewärmt und dann in einem ausgedämpften, vorgewärmten Kolben vom Inhalt zirka  $100\text{ cm}^3$ , der durch einen gut passenden Korkpfropfen verschlossen war, je 50, 40 oder  $30\text{ cm}^3$  der beiden Lösungen vermischt, so daß das Reaktionsgemisch in Bezug auf Ester und Natriumhydroxyd  $\frac{1}{20}$  normal war. Gleich nach dem Vermischen und dann in bestimmten, der Reaktionsgeschwindigkeit in den einzelnen Fällen angepaßten Zeitintervallen wurden je  $10\text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches herauspipettiert und in  $10\text{ cm}^3$  einer  $\frac{1}{20}$  normalen Salzsäurelösung einfließen gelassen, um die Reaktionsgeschwindigkeit mit der abgelesenen Zeit zum Stillstande zu bringen; sodann wurde mit  $\frac{1}{20}$  normaler Baryumhydroxydlösung unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator zurücktitriert.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Abschnitten in Tabellen übersichtlich zusammengestellt, in denen in der ersten Reihe die Zeit in Minuten eingetragen ist. Die zweite Reihe gibt die Kubikzentimeter  $\frac{1}{20}$  normaler Baryumhydroxydlösung an, der es zur Neutralisation eines Gemisches von  $10\text{ cm}^3$   $\frac{1}{20}$  normaler Salzsäure und  $10\text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches zur in der gleichen Horizontalzeile eingetragenen Zeit bedarf.

Der Titer gibt zugleich die zu dieser Zeit  $t$  umgesetzte Menge Natriumhydroxyd oder Ester ( $x$ ) an, wenn zur Zeit

Null der Titer  $0.00 \text{ cm}^3$  beträgt. Wird zur Zeit Null jedoch etwas Baryumhydroxydlösung zur Neutralisation verbraucht, muß man die Anzahl der Kubikzentimeter  $\frac{1}{20}$  normaler Baryumhydroxydlösung von dem in der zweiten Reihe verzeichneten Titer subtrahieren, um die zur Zeit  $t$  umgesetzte Menge  $x$  Ester oder Natriumhydroxyd zu erhalten. Dieselbe ist in Kubikzentimeter  $\frac{1}{20}$  normaler Baryumhydroxydlösung in der dritten Vertikalreihe eingezeichnet.

Die vierte Vertikalreihe gibt die zur Zeit  $t$  nicht umgesetzte Menge  $a-x$  an.

Da die Verseifung von Estern eine bimolekulare Reaktion ist und äquimolekulare Mengen der reagierenden Stoffe verwendet wurden, gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)^2,$$

woraus durch Integration

$$k = \frac{x}{t(a-x)a}$$

folgt.

Da die Werte von  $x$ ,  $a$  und  $a-x$  in Kubikzentimeter  $\frac{1}{20}$  normaler Lösung angegeben sind und je  $10 \text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches für die einzelnen Messungen verwendet wurden, so müssen wir, um  $k$  auf unser übliches Maß, d. i. Gramm-Molekeln pro Liter zu reduzieren, mit  $20 \times 10$  multiplizieren, so daß die Konstante

$$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$$

wird.

Dieser für vergleichende Geschwindigkeitsmessungen charakteristische Wert ist in der letzten Vertikalspalte der Tabellen verzeichnet.

### 3. Die Verseifung von Essigsäureestern verschiedener Alkohole in Methylalkohol-Wassergemischen.

Die Versuche erfolgten nach der im vorhergehenden beschriebenen Methode und seien im folgenden in tabellarischer Übersicht mitgeteilt.

a) Verseifung von Methylacetat in Methylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·7	—	9·3	—
8·2	5·05	4·35	4·95	2·30
13·4	6·00	5·30	4·00	2·13
21·7	6·95	6·25	3·05	2·03
33·9	7·80	7·10	2·20	2·05
54·7	8·50	7·80	1·50	2·09

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)x}$
0·0	0·00		10·0	—
9·0	1·15		8·85	0·289
20·0	2·30		7·7	0·299
33·0	3·30		6·7	0·298
46·0	4·20		5·8	0·345
66·5	5·00		5·0	0·301
101·0	6·10		3·9	0·310
140·0	6·85		3·15	0·311
173·0	7·25		2·75	0·304

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
95% Alkohol + 5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)x}$
0·0	0·00		10·0	—
113	1·10		8·90	0·0219
200	1·90		8·10	0·0235
349	2·90		7·10	0·0234
535	3·80		6·20	0·0229
790	4·60		5·40	0·0216

4. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
100% Alkohol + 0% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)\alpha}$
$\alpha$				
0·0	0·10	0·00	9·90	—
1020	1·00	0·90	9·00	0·00198
1629	1·40	1·30	8·60	0·00187
2447	2·00	1·90	8·00	0·00197
3056	2·40	2·30	7·60	0·00200
3964	2·80	2·70	7·20	0·00192
4512	3·15	3·05	6·85	0·00196
5356	3·60	3·50	6·40	0·00206

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
$\beta$				
0·0	0·20	0·00	9·80	—
954	1·10	1·00	9·00	0·00237
1508	1·60	1·40	8·60	0·00220
2381	2·30	2·10	7·90	0·00228
3940	3·20	3·00	6·80	0·00229
5486	3·75	3·55	6·25	0·00211
7220	4·30	4·10	5·70	0·00203

b) Verseifung von Äthylacetat in Methylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels:

50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
$\alpha$				
0·0	0·0	0·0	10·0	—
2·0	1·10	1·10	8·9	1·24
5·2	2·45	2·45	7·55	1·25
10·0	4·05	4·05	5·95	1·36
17·0	5·30	5·30	4·70	1·33
27·0	6·40	6·40	3·60	1·32
43·0	7·40	7·40	2·60	1·32
62·0	8·00	8·00	2·00	1·29

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
$\beta$				
0·0		0·00	10·0	—
13·0		4·65	5·35	1·34
22·5		6·00	4·00	1·33
37·0		7·00	3·00	1·29

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0		0·00	10·00	—
14·5		1·30	8·70	0·206
25·5		2·30	7·70	0·204
39·5		3·15	6·85	0·234
59·5		4·20	5·80	0·243
84·5		5·00	5·00	0·237
119·5		5·90	4·10	0·242

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
95% Alkohol + 5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·00	—
76	1·00		9·00	0·0291
139	1·70		8·30	0·0295
201	2·20		7·80	0·0281
352	3·30		6·70	0·0280
532	4·20		5·81	0·0272
695	4·90		5·10	0·0283

4. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
100% Alkohol + 0% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(x-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·10	0·00	9·90	—
955	0·95	0·85	9·05	0·00199
1509	1·45	1·35	8·65	0·00199
2782	2·05	1·95	7·95	0·00208
3932	2·95	2·85	7·05	0·00207
5471	3·45	3·35	6·55	0·00190
7210	4·10	4·00	5·90	0·00190

c) Verseifung von Propylacetat in Methylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels:

50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
$\alpha$				
0·0	0·60	0·00	9·40	—
3·2	2·05	1·45	7·95	1·21
7·8	3·55	2·95	6·45	1·23
14·8	4·93	4·33	5·07	1·22
21·7	5·83	5·23	4·17	1·23
33·7	6·73	6·13	3·27	1·18
$\beta$				
0·0	0·00		10·00	—
2·7	1·40		8·60	1·20
7·0	3·00		7·00	1·22
14·1	4·65		5·35	1·23
24·5	5·95		4·05	1·20
40·5	6·95		3·05	1·13

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x}{t(a-x)a}$
$\alpha$				
0·0	0·25	0·00	9·75	—
18·8	1·98	1·73	8·02	0·235
37·4	3·15	2·90	6·85	0·232
55·8	4·10	3·85	5·90	0·240
77·3	4·90	4·65	5·10	0·242
96·0	5·60	5·35	4·40	0·239
$\beta$				
0·0	0·00		10·00	—
42·5	3·20		6·80	0·222
87·5	5·05		4·95	0·233
152·5	6·34		3·66	0·228

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
95% Alkohol + 5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·00	—
79·0	1·00		9·00	0·0282
212·0	2·30		7·70	0·0282
422·0	3·70		6·30	0·0278
559·0	4·35		5·65	0·0276

## d) Verseifung von Propylester in absolutem Methylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge ( $a-x$ )	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·15	0·00	9·85	—
1310	1·45	1·30	8·55	0·00236
2907	2·60	2·45	7·40	0·00232
4221	3·50	3·35	6·50	0·00248

## e) Verseifung von Amylacetat in absolutem Methylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge ( $a-x$ )	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00	0·00	10·00	—
3061	2·42	2·42	7·58	0·00210
5941	3·90	3·90	6·12	0·00215
9031	4·78	4·78	5·22	0·00203

Wie aus den mitgeteilten Tabellen ersichtlich ist, verläuft die Reaktion bimolekular, die Werte von  $k$  sind für diese Reaktionsanordnung von recht guter Konstanz. Nur in verdünnten Alkoholen, etwa 50prozentigem, nimmt die Konstante ein wenig gegen Ende der Reaktion ab. Bei allen drei untersuchten Estern, Methyl-, Äthyl- und Propylacetat bemerken wir den ganzen analogen Einfluß des Wassergehaltes des Lösungsmittels, Methylalkohol, auf die Verseifungsgeschwindigkeit. Wasserzusatz wirkt anfangs nur relativ wenig beschleunigend

auf die Verseifungsgeschwindigkeit; erst größere Wassermengen bewirken ein Ansteigen derselben.

Vergleichen wir die in beistehender Figur 2 als 1, 2 und 3 eingezeichneten Kurven der Abhängigkeit der Reaktions-

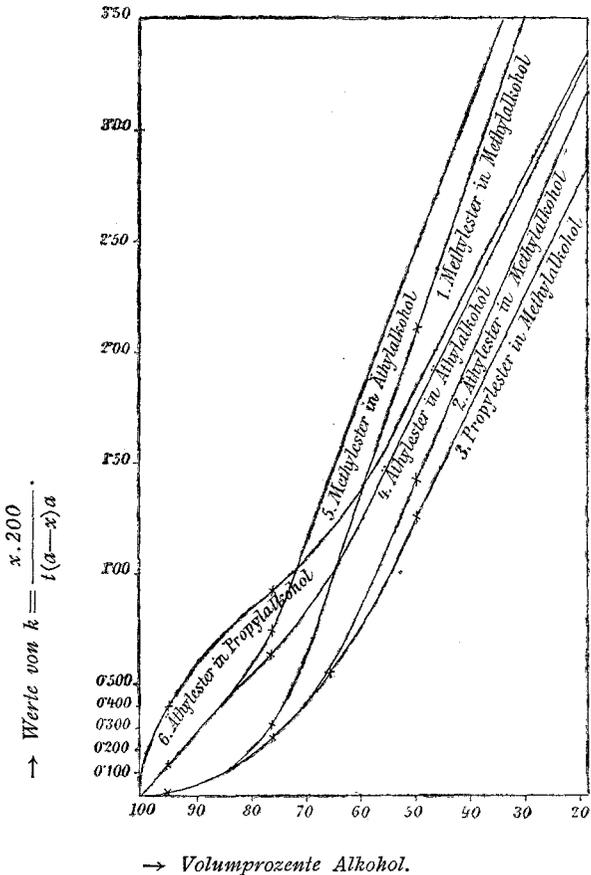


Fig. 2.

geschwindigkeit vom Wassergehalt des Methylalkohols, für Methyl-, Äthyl- und Propylacetat, so sehen wir, daß die von Reicher beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Kohlenstoffzahl des Esters auch in 50prozentigem Alkohol noch deutlich bemerkbar ist, während sie in

75prozentigem Alkohol schon bedeutend kleiner werden. In 95prozentigem ist die Verseifung für verschiedene Ester nahezu gleich. Das gleiche ist in 100prozentigem reinem Methylalkohol der Fall. Propyl-, Äthyl-, Methyl- und auch das zum Vergleich herangezogene Amylacetat werden gleich rasch verseift. Die Werte der Konstanten schwanken zwischen 0·0020 und 0·0023; sie sind also, da diese geringen Schwankungen keine Regelmäßigkeit zeigen, innerhalb der Versuchsfehler als gleich anzusehen. Eine Erklärung für diese Erscheinung vermag ich bisher nicht zu geben.

Bemerken möchte ich hier nur, daß die Ester stets frisch hergestellt wurden, da ich die Beobachtung gemacht hatte, daß Ester, die längere Zeit stehen, selbst wenn sie fraktioniert wurden, langsamer verseift werden als frisch hergestellte und destillierte. Ein solcher Fall ist bei der Verseifung von Methylacetat in absolutem Methylalkohol mitgeteilt unter  $\alpha$  5  $\alpha$  und  $\beta$ . Der erste Versuch  $\alpha$  wurde mit einem von Kahlbaum bezogenen und destillierten Ester, der letztere mit einem frisch hergestellten Ester ausgeführt. Im ersten Falle ist die Konstante im Durchschnitt 0·0019, im zweiten 0·0022. Die Verseifung erfolgt also mit frisch hergestelltem Ester schneller. Einen noch in die Augen springenderen Fall beobachtete ich bei der Verseifung von Propylacetat. Der in den voranstehenden Tabellen mitgeteilte Wert von  $k$  wurde durch Verseifung von frisch dargestelltem Ester abgeleitet zu 0·0023.

Als ein mehrere Jahre in der Institutssammlung befindlicher Ester nach dem Ausfraktionieren verwendet wurde, erhielt ich folgendes Resultat:

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{200 \cdot x}{t(a-x)a}$
0·0	0·50	0·00	9·50	—
5681	3·10	2·60	6·90	0·00140
8596	4·18	3·68	5·82	0·00155

Die Verseifung ging etwa ein halbmal langsamer als bei Anwendung reinen, frisch hergestellten Esters vor sich. Doch macht sich dieser Einfluß der »Vorgeschichte« des angewandten Esters nur in rein alkoholischer Lösung bemerkbar und verschwindet mit steigendem Wassergehalt des Lösungsmittels.

#### 4. Die Verseifung von Äthyl- und Methylacetat in Äthylalkohol-Wassergemischen.

Die nach oben mitgeteilter Methode gewonnenen Versuchsergebnisse sind im folgenden tabellarisch mitgeteilt.

##### a) Verseifung von Äthylacetat in Äthylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x) a}$
$a$				
0·0	0·30	0·00	9·70	—
2·0	1·70	1·40	8·30	1·74
12·0	5·00	4·70	5·00	1·62
34·0	7·20	6·96	2·80	1·50

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
$\beta$				
0·0	0·30	0·00	0·00	—
7·0	3·45	3·45	6·25	1·63
12·0	5·05	4·75	4·95	1·65
17·0	5·95	5·65	4·05	1·69
23·5	6·55	6·25	3·45	1·59
37·0	7·40	7·10	2·60	1·52

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·50	0·00	9·50	—
3·0	1·30	0·80	8·70	0·661
8·0	2·40	1·90	7·60	0·658
17·0	3·80	3·30	6·20	0·659
40·0	5·90	5·40	4·10	0·693
62·0	6·80	6·30	3·20	0·669

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
95% Alkohol+5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x) a}$
0·0	0·20	0·00	9·80	—
5·9	0·60	0·40	9·40	0·147
22·2	1·40	1·20	8·60	0·128
37·7	2·15	1·95	7·85	0·134
58·2	2·95	2·75	7·05	0·137
78·2	3·50	3·30	6·50	0·133
98·2	4·10	3·90	5·90	0·137
116·7	4·53	4·33	5·47	0·138

4. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
100% Alkohol+0% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x) a}$
0·0	0·10	0·00	9·90	—
192	0·76	0·66	9·34	0·00727
646	2·00	1·90	8·10	0·00734
1511	3·80	3·70	6·30	0·00786
2122	4·50	4·40	5·60	0·00751
2865	5·25	5·15	4·75	0·00766

b) Verseifung von Methylacetat in Äthylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels:

50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
$\alpha$				
0·0	0·50	0·00	9·50	—
2·3	2·90	2·40	7·10	3·09
5·2	4·15	3·65	5·85	2·53
10·4	5·35	4·85	4·65	2·11
17·3	6·20	5·70	3·80	1·87
28·7	7·00	6·50	3·00	1·59
$\beta$				
0·0	0·55	0·00	9·45	—
2·0	2·55	2·00	7·45	2·84
5·0	4·10	3·55	5·90	2·55
9·6	5·10	4·55	4·90	2·05
15·9	6·05	5·00	3·95	1·85
24·5	6·80	6·25	3·20	1·68
39·9	7·50	6·95	2·50	1·47
$\gamma$				
0·0	1·50	0·00	8·50	—
3·7	4·10	2·60	5·90	2·80
9·3	5·50	4·00	4·50	2·25
15·3	6·20	4·70	3·80	1·90
25·3	6·88	5·38	3·12	1·60
41·3	7·55	6·05	2·45	1·44
59·3	7·90	6·40	2·10	1·21
83·8	8·25	7·75	1·75	1·24

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
$\alpha$				
0·0	0·60	0·00	9·40	—
12·1	3·50	2·90	6·50	0·785
17·0	4·20	3·60	5·80	0·777
24·9	4·90	4·30	5·10	0·721
46·0	6·10	5·50	3·90	0·651
64·7	6·75	6·15	3·25	0·610
$\beta$				
0·0	0·40	0·00	9·60	—
9·9	2·83	2·03	7·17	0·747
13·8	3·65	3·25	6·35	0·772
21·7	4·60	4·20	5·40	0·746
29·1	5·20	4·80	4·80	0·714
40·0	5·80	5·40	4·20	0·639
56·5	6·40	6·00	3·60	0·620
87·5	7·30	6·90	2·70	0·609

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
95% Alkohol + 5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0		0·00	10·00	—
21·0		1·55	8·45	0·175
36·0		2·35	7·65	0·175
62·5		3·40	6·60	0·165
91·5		4·40	5·60	0·172
120·0		5·00	5·00	0·166
150·5		5·50	4·50	0·162
175·5		5·95	4·05	0·168

4. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
 100% Alkohol + 0% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
$\alpha$				
0·0	0·40	0·00	9·60	—
235	1·00	0·60	9·00	0·00630
395	1·30	0·90	8·70	0·00583
655	1·73	1·33	8·27	0·00547
935	2·37	1·97	7·63	0·00612
$\beta$				
0·0	0·00		10·00	—
989	2·15		7·85	0·00554
1575	3·00		7·00	0·00546
2551	3·95		6·05	0·00512
4089	5·20		4·80	0·00530

c) Verseifung von Propylacetat in absolutem Äthylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·30	0·00	9·70	—
470	1·55	1·25	8·45	0·00649
1420	3·15	2·85	6·85	0·00604
2481	5·05	4·75	4·95	0·00619

## d) Verseifung von Amylacetat in absolutem Äthylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·00	—
1160	2·85		7·15	0·00687
2617	4·55		5·45	0·00638
4160	5·85		4·15	0·00678
4521	6·00		4·00	0·00664
5957	6·75		3·25	0·00694

Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Äthylacetat in Äthylalkohol auch in 75- und 50prozentigem Alkohol konstante Werte zeigt, während dies bei der Verseifung von Methylacetat nicht der Fall ist. Hier nehmen die Konstanten während des Verlaufes der Reaktion ab. Es wirkt jedenfalls hier der durch Verseifung entstandene Methylalkohol hemmend ein, indem die Zusammensetzung und Konzentration des Lösungsmittels hierbei geändert wird. In 95- und 100prozentigem Alkohol erhält man jedoch auch bei der Verseifung von Methylacetat konstante Werte.

Die aus den in obenstehenden Tabellen mitgeteilten Versuchen sich ergebende Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von Methyl- beziehungsweise Äthylacetat von dem Wassergehalt des als Lösungsmittel wirkenden Äthylalkohols sind in Fig. 2 als Kurven 4 und 5 eingezeichnet. Man sieht, daß mit Wasserzusatz zum Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit viel rascher steigt, als dies beim Methylalkohol der Fall ist.

Auch hier in Äthylalkohol scheint der Unterschied der Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Ester mit steigendem Alkoholgehalt zu verschwinden; ebenso wie wir dies in Methylalkohol beobachteten. Denn es gaben auch Propyl- und Amylacetat annähernd gleiche Werte der Verseifungsgeschwindigkeit

wie Methylacetat. Nur Äthylacetat gibt einen kleineren Wert von 0·0054 im Durchschnitt, was vielleicht gleichfalls darauf zurückzuführen ist, daß das eine Reaktionsprodukt, Äthylalkohol, zugleich Lösungsmittel ist. Die Geschwindigkeit der Verseifung in entwässertem Äthylalkohol ist gegenüber der Verseifungsgeschwindigkeit der gleichen Ester in unter gleichen Bedingungen entwässertem Methylalkohol etwa das doppelte.

### 5. Verseifung von Äthylacetat in *n*-Propylalkohol-Wassergemischen.

1. Zusammensetzung des Lösungsmittels:

50% Alkohol + 50% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge ( $a-x$ )	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
$\alpha$				
0·0	0·50	0·00	9·50	—
3·3	2·40	1·90	7·60	1·59
7·8	4·00	3·50	6·00	1·57
15·5	5·35	4·85	4·65	1·42
25·3	6·25	5·75	3·75	1·27
38·8	7·00	6·50	3·00	1·18
84·0	7·90	7·40	2·10	0·88
$\beta$				
0·0	0·20	0·00	9·80	—
3·0	2·15	1·95	7·85	1·69
7·0	3·50	3·30	6·50	1·48
14·0	5·00	4·80	5·00	1·48
24·5	6·00	5·80	4·00	1·28
39·5	6·60	6·40	3·40	0·97

2. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
75% Alkohol + 25% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x) a}$
$\alpha$				
0·0	0·20	0·00	9·80	—
3·3	1·50	1·30	8·50	0·94
9·0	2·80	2·60	7·20	0·82
18·0	4·10	3·90	5·90	0·75
29·5	5·00	4·80	5·00	0·66
47·3	6·00	5·80	4·00	0·62
$\beta$				
0·0	0·30	0·00	9·70	—
8·4	3·15	2·85	6·85	1·020
14·9	4·22	3·92	5·78	0·940
27·4	5·45	5·15	4·55	0·840
53·4	6·60	6·30	3·40	0·750
89·4	7·40	7·10	2·60	0·630

3. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
95% Alkohol + 5% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x) a}$
0·0	0·30	0·00	9·70	—
39·9	4·90	4·60	5·10	0·465
60·5	5·90	5·60	4·10	0·469
86·0	6·40	6·10	3·60	0·406
121·5	7·20	6·90	2·80	0·420
158·5	7·70	7·40	2·30	0·417
191·0	8·15	7·85	1·85	0·457

4. Zusammensetzung des Lösungsmittels:  
100% Alkohol + 0% Wasser.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·30	0·00	9·70	—
63	0·95	0·65	9·05	0·0235
167	1·65	1·35	8·35	0·0200
311	2·60	2·30	7·40	0·0206
458	3·40	3·10	6·60	0·0210

Die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen, daß in verdünnteren Propylalkoholen (75% und 10%) die Konstanten der Verseifung während der Reaktion noch mehr abnehmen, als dies beim Äthylalkohol der Fall ist. Es wird eben bei Propylalkohol, bei dem der Wassergehalt schon in geringer Konzentration, wie wir sehen, so enormen Einfluß ausübt, der durch die Reaktion gebildete Äthylalkohol die Zusammensetzung des Lösungsmittels stets ändernd, die Geschwindigkeit der Reaktion in ihrem Verlaufe verlangsamen.

Die Kurve 6 zeigt in Fig. 2 die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Äthylacetat vom Wassergehalt des als Lösungsmittel fungierenden Propylalkohols. Wir sehen, daß durch geringen Wasserzusatz die Reaktionsgeschwindigkeit schon beträchtlich erhöht wird, und zwar in stärkerem Maße als es bei Äthylalkohol der Fall ist. Von einem Wassergehalt von 25% an wird der Einfluß des Wasserzusatzes wieder geringer und nähert sich den Verhältnissen, wie sie in diesem Intervall beim Äthylalkohol herrschen. In 100prozentigem Propylalkohol ist die Geschwindigkeit zirka viermal schneller als in auf gleiche Weise entwässertem Äthylalkohol und zirka zehnmal schneller als in Methylalkohol.

## 6. Verseifung von Äthylacetat in absolutem Isoamylalkohol.

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·00	—
75	3·00		7·00	0·114
167	4·80		5·20	0·114
416	7·10		2·90	0·118

Die Verseifungsgeschwindigkeit in über destilliertem Kalk entwässertem Amylalkohol ist etwa fünfmal schneller als in Propylalkohol unter sonst gleichen Umständen.

Die Untersuchung des Wassereinflusses mußte unterbleiben, da es zwar gelingt, Esterlösungen in wasserhaltigem Amylalkohol herzustellen, nicht aber solche von Natriumhydroxyd. Dieses »salzt« nämlich das Wasser aus, daß man inhomogene Lösungen erhält, mit denen keine vergleichbaren Resultate zu erhalten sind.

## 7. Verseifung von Äthylacetat durch Auflösungen von metallischem Natrium in verschiedenen Alkoholen.

Die Methode der Untersuchung war ganz die gleiche, wie sie eingangs beschrieben worden war, nur wurde statt der Auflösung von Natriumhydroxyd in dem betreffenden Alkohol eine solche von metallischem Natrium in demselben angewendet. Es wurde ein frisch blank geschnittenes Stück Natrium in dem gleichen Alkohol gelöst, der früher, durch Kochen mit Kalk entwässert, zur Messung der Verseifungsgeschwindigkeit mit Natriumhydroxydlösung verwendet worden war und verdünnt bis die Lösung in Bezug auf Natrium  $\frac{1}{10}$  normal war.

Mit dieser Lösung wurde eine  $\frac{1}{10}$  normale Äthylacetatlösung im entsprechenden Alkohol verseift und die Konstante

der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Die Versuchsergebnisse sind die folgenden:

**Verseifung von Äthylacetat durch Natriummethylat in absolutem Methylalkohol.**

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0		0·00	10·00	—
940		0·70	9·30	0·00160
1507		1·10	8·90	0·00164
2391		1·70	8·30	0·00171

Wert der Verseifungsgeschwindigkeit mit NaOH: 0·00200.

**Verseifung von Äthylacetat durch Natriumäthylat in absolutem Äthylalkohol.**

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·20	0·00	9·80	—
395	0·65	0·45	9·35	0·00248
1362	1·40	1·20	8·60	0·00209
2791	2·40	2·20	7·60	0·00211
3343	2·80	2·60	7·20	0·00222
4243	3·25	3·05	6·75	0·00217

Wert der Verseifungsgeschwindigkeit mit NaOH: 0·00540.

**Verseifung von Äthylacetat durch Natriumpropylat in absolutem Propylalkohol.**

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·20	0·00	9·80	—
395	0·80	0·60	9·20	0·00436
485	1·05	0·85	8·95	0·00400
1394	2·35	2·15	7·65	0·00413
1964	3·12	2·92	6·88	0·00422
3074	4·10	3·90	5·90	0·00439

Wert der Verseifungsgeschwindigkeit mit NaOH: 0·0200.

**Verseifung von Äthylacetat durch Natriumamylat in absolutem Isoamylalkohol.**

Zeit in Minuten	Titer in Kubik- zentimeter $\frac{1}{20}$ normaler Lösung	Umgesetzte Menge $x$	Nicht umgesetzte Menge $(a-x)$	$k = \frac{x \cdot 200}{t(a-x)a}$
0·0	0·00		10·5	—
78	1·30		9·2	0·0345
105	1·60		8·9	0·0338
327	3·70		6·8	0·0316

Wert der Verseifungsgeschwindigkeit mit NaOH: 0·116.

Unter jeder Tabelle ist der Wert der Verseifungsgeschwindigkeit für die Verseifung durch Natriumhydroxyd im betreffenden Alkohol eingezeichnet. Man sieht deutlich, daß zwar

gleichfalls, je höher der Alkohol ist, Auflösungen metallischen Natriums rascher verseifen. Es werden jedoch die Verseifungsgeschwindigkeiten von Auflösungen metallischen Natriums immer kleiner, je höher der Alkohol ist, wenn man sie mit den korrespondierenden Werten für Verseifung durch Auflösungen von Natriumhydroxyd vergleicht. Es ist also nicht der Einfluß des Alkoholations, der eine raschere Verseifung im betreffenden höheren Alkohol bewirkt, da dieser gerade im entgegengesetzten Sinne wirkt.

---