

Über die Kinetik der Abspaltung der Acylgruppen bei den Estern mehrwertiger Alkohole durch Hydroxylionen im wässerigen homogenen System

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

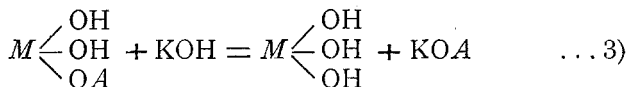
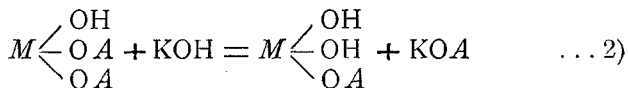
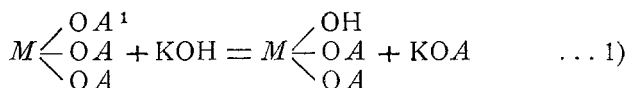
(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. Mai 1906.)

Durch Jahre zieht sich ein Streit zwischen Lewkowitsch¹ und Balbiano² hin, ob die Verseifung von Triglyceriden stufenweise erfolge oder nicht. Durch Bestimmung der Acetylzahl der Verseifungsprodukte bei unvollständiger Verseifung und aus dem Gange der Hehner- und Verseifungszahlen schloß Lewkowitsch auf die Existenz von Di- und Monoglycerat. Balbiano erachtete die Ausführungen von Lewkowitsch nicht für bindend und hielt aus dem Umstande, daß es ihm nicht gelang,³ die Zwischenprodukte der unvollständigen Verseifung zu fassen, und daß er bei allen dahin zielenden Versuchen im unverseiften Rückstande nur Triglycerid erhielt, die Annahme nicht für richtig, daß die Abspaltung der Acylgruppen aus den Estern des Glycerins stufenweise erfolge. Wir hätten also nach Lewkowitsch drei nebeneinander verlaufende Reaktionen zweiter Ordnung etwa nach dem Schema:

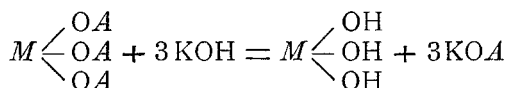
¹ J. Soc. Chem. Ind., 17, 1107 (1899), 15, 190 (1899); Berichte der Deutschen chem. Ges., 33, 89 (1900).

² Gaz. chim. ital., 32, I, 265 (1902).

³ Berichte der Deutschen chem. Ges., 36, 1571 (1903); Gaz. chim. ital., 33, I, 312 (1903).



anzunehmen, während nach Balbiano eine Reaktion vierter Ordnung:



bei der Triglyceridverseifung vorläge.

Ich habe bereits vor einiger Zeit darauf hingewiesen,² daß mir sowohl im Hinblick auf die relative Seltenheit von Reaktionen höherer als zweiter Ordnung, als auch nach Analogieschlüssen aus der stufenweisen Verseifung der Ester mehrwertiger Säuren³ die Balbiano'sche Ansicht, die einen quadrimolekularen Verlauf fordern würde, nicht wahrscheinlich schien. Es sei mir nunmehr gestattet, über die seinerzeit in Aussicht gestellten Versuche⁴ der Reaktionskinetik der Verseifung von Glykoldiacetat, die unter Richtigkeit der Balbiano'schen Annahme trimolekular verlaufen müßte, und von Triacetin als einem der Vertreter der Triglyceride in homogener, wässriger Lösung, die nach Balbiano quadrimolekular verlaufen müßte, zu berichten. Denn bekanntlich führt weder das Studium der Kinetik der Abspaltung der Acetylgruppen aus den Estern mehrwertiger Alkohole weder mit wässrigem Alkali im heterogenen System noch im homogenen System durch alkoholisches Alkali zu Resultaten, die zu theoretischen Schlüssen verwendbar sind.

¹ $M = C_2H_5$; $A = CH_3CO$ oder ein anderer Acylrest.

² Monatshefte für Chemie, 26 (1905).

³ Knoblauch, Zeitschrift für physik. Chemie, 26, 96 (1898).

⁴ Monatshefte für Chemie, 26 (1905); Ulzer-Klimont, Allgem. und physiolog. Chemie der Fette. Theoret. Teil bearbeitet von E. Abel, ed. bei Springer, Berlin 1906.

Denn im heterogenen System verlaufen, wie ich zeigen konnte, auch Reaktionen höherer Ordnung meist nach dem Schema der monomolekularen Reaktion,¹ da hier der Auflös vorgang für die Reaktion in erster Linie bestimmend wird.

Bei der Verseifung in alkoholischer Lösung im homogenen System beziehen sich die Zahlen der Verseifungsgeschwindigkeit stets auf die Verseifung des durch das Alkali als Katalysator gebildeten Fettsäureesters des als Lösungsmittel wirkenden Alkohols, bei Verwendung von Triacetin in äthylalkoholischer Lösung, also auf die Verseifung von Äthylacetat.

Das Studium der Kinetik der Abspaltung der Acetylgruppen durch Natronlauge in äquivalenter Menge aus Glykoldiacetat und Triacetin in homogener wässriger Lösung bei Temperaturen von 0 und 19·8° ergab, daß die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn man sie nach der für bimolekulare Reaktionen gültigen Formel

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

berechnet, bis auf einen kleinen Abfall gegen Ende der Reaktion befriedigende Konstanz zeigen. Hingegen sind weder die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Glykoldiacetat, berechnet nach der Formel

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

für trimolekulare Reaktion, noch die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Triacetin, berechnet nach der Formel

$$k = \frac{a^3 - (a-x)^3}{3t \cdot a^3 (a-x)^3},$$

für quadrimolekulare Reaktion konstant, sondern nehmen unverhältnismäßig mit fortlaufender Reaktion zu.

¹ Monatshefte für Chemie, 26 (1905).

Aus dieser Tatsache ist der Schluß zu ziehen, daß die Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole bimolekular, also stufenweise, und nicht polymolekular verläuft. Der Umstand, daß die Konstanz der Konstanten zweiter Ordnung eine so überraschend gute ist, deutet darauf hin, daß die Verseifungsgeschwindigkeiten der einzelnen Acetylgruppen nur so wenig verschieden sind, daß der Effekt derselbe ist, als ob ein Ester eines einwertigen Alkohols mit der äquivalenten Menge Alkali verseift würde. Dies dürfte auch der Grund sein, weshalb es Balbiano nicht gelang, die Zwischenprodukte der Reaktion zu fassen.

Die Mittelwerte der Verseifungsgeschwindigkeit für Glykoldiacetat und Triacetin ergaben sich im üblichen Maße zu 2·5, beziehungsweise zu 3·6 bei 0°, während sich *ceteris paribus* für die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat 1·03 im Mittel ergibt. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester eines zweiwertigen Alkohols ist also mehr als die doppelte, die der Ester eines dreiwertigen Alkohols mehr als die dreifache der Ester einwertiger Alkohole.

Weist auch der Umstand, daß die Konstanten zweiter Ordnung gute Konstanz zeigen, während die Konstanten höherer Ordnung unverhältnismäßig stark ansteigen, deutlich genug darauf hin, daß wir es mit bimolekularen Reaktionen und nicht solchen höherer Ordnung zu tun haben, so sollte noch eine andere rechnerische Methode der Ermittlung der Ordnungszahl obgenannter Reaktion versucht werden, die gerade in solchen Fällen am Platze ist, in denen der normale Reaktionsverlauf durch Nebenumstände, als welche hier der stufenweise Verlauf der Reaktion gelten mag, getrübt wird. Es läßt sich dann die Reaktionsordnung nach Verfahren ermitteln, die, diese Störungen rechnerisch ausschließend, den Einfluß der Volumänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zum Ausdruck bringen. Deshalb wurde der Verlauf der Verseifung bei Glykoldiacetat in zwei verschiedenen sich wie 2:1 verhaltenden Konzentrationen c_1 und c_2 , d. i. in 0·1- und 0·05-normaler Lösung, bei Triacetin in zwei verschiedenen sich wie 3:2 verhaltenden Konzentrationen c_1 und c_2 , das war in 0·073- und 0·485-normaler Lösung, unter Anwendung äquimolekularer Mengen der beiden reagierenden Stoffe untersucht.

Es gilt dann für die beiden Konzentrationen:

$$-\frac{dc_1}{dt_1} = kc_1^n \quad \text{und} \quad -\frac{dc_2}{dt_2} = kc_2^n,$$

woraus die Ordnungszahl durch Division und Logarithmierung folgt:

$$n = \frac{\log\left(\frac{dc_1}{dt_1} : \frac{dc_2}{dt_2}\right)}{\log(c_1 : c_2)}.$$

Bei Glykoldiacetat ergab sich im Mittel n zu 2·4, bei Triacetin zu 2·2, während für bimolekulare Reaktion der Wert 2·00 verlangt ist. Die Werte deuten wohl auf bimolekularen Reaktionsverlauf, zeigen aber merkliche Abweichungen vom theoretischen Wert. Der Grund hiervon liegt in der Ungenauigkeit dieser älteren, von van't Hoff angegebenen Methode, da bei deren Anwendung stillschweigend die Annahme gemacht worden war, daß sich $\frac{dc}{dt}$ nicht ändert, während die Konzentration stark sinkt. Von Noyes wurde neuerdings der strenge Integralausdruck abgeleitet, der zur folgenden Formel führt:

$$n = 1 + \frac{\ln(t_1 : t_2)}{\ln({}_2Ca : {}_1Ca)}.$$

Hier bedeuten t_1 und t_2 die Zeiten, in denen die Reaktion zu gleichen Bruchteilen der beiden Anfangskonzentrationen ${}_2Ca$ und ${}_1Ca$ vorgeschritten ist. Die Werte von t_1 und t_2 werden graphisch aus den in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Zeit-Umsatzdiagrammen interpoliert. Nach der Noyes'schen Methode ergab sich n bei Glykoldiacetat zu 1·92, bei Triacetin zu 1·88, Werte, die dem theoretischen Wert 2·00 recht nahe liegen. Es dürfte also kein Zweifel mehr bestehen, daß die Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole eine bimolekulare und keine polymolekulare Reaktion ist.

Schließlich wurde noch der Temperaturkoeffizient der Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit der beiden Ester einmal bei 0°, das andere Mal bei 19·8° ermittelt. Aus den erhaltenen Werten

ergab sich der Temperaturkoeffizient für ein Intervall von 10° für die Verseifung von Glykoldiacetat zu $2 \cdot 25$, für die von Triacetin $2 \cdot 05$. Es sind diese Werte nicht wesentlich verschieden von den Temperaturkoeffizienten der Verseifung der Ester einwertiger Alkohole. Für Äthylacetat wurde aus Messungen bei obgenannten beiden Temperaturen von 0° und $19 \cdot 8^\circ$ der Wert $2 \cdot 14$ abgeleitet.

Experimenteller Teil.

I. Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat, Triacetin und Äthylacetat bei 0° .

Die Anordnung der in folgenden Tabellen mitgeteilten Versuche war in allen Fällen prinzipiell die gleiche und sei deshalb ein- für allemal kurz mitgeteilt. Es wurde ein bestimmtes Volumen (100 bis 200 cm^3) einer aus metallischem Natrium hergestellten Lösung von Natriumhydroxyd, deren Konzentration in Normalitäten am Kopf einer jeden Tabelle besonders verzeichnet ist, im ausgedämpften Kölbchen im schmelzenden Eise auf 0° vorgekühlt. Sodann wurde das gleiche Volumen einer Lösung des betreffenden Esters von solcher Konzentration, daß die Menge des gelösten Esters der Menge Alkali äquivalent war, gleichfalls auf 0° vorgekühlt, mit der Alkalilösung vermischt. Der Moment der Vermischung wurde als Anfangspunkt der Reaktion notiert. Sodann wurden in einzelnen Zeitintervallen, die in der ersten Spalte der folgenden Tabellen unter t verzeichnet sind, bestimmte Mengen, 15 , 20 , 30 oder 40 cm^3 , herauspipettiert, in überschüssige Säure fließen lassen, um die Reaktion zum Stillstand zu bringen, und mit $1/10$ normalem Alkali zurücktitriert. Die zur Zeit t umgesetzte Menge ist in Kubikzentimeter $1/10$ normaler Lösung unter x in der zweiten Spalte der Tabellen, die zur gleichen Zeit nicht umgesetzte Menge in der dritten Spalte unter $(a-x)$ mitgeteilt. In der zweiten Spalte sind in allen Tabellen die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit, berechnet für Reaktionen zweiter Ordnung nach der Formel:

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

Tabelle 1.

Verseifung von Glykoldiacetat bei 0°.

NaOH = 0·10 normal. In einzelnen Zeitintervallen je 15 cm³ herauspipettiert.

Nummer	Zeit in Minuten <i>t</i>	Zur Zeit <i>t</i> umgesetzte Menge in Kubikzentimeter 1/10 normaler Lösung <i>x</i>	Zur Zeit <i>t</i> nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter 1/10 normaler Lösung <i>a - x</i>	$k_2 = \frac{150 \cdot x}{t(a-x)a}$	$k_3 = \frac{150^2[a^2 - (a-x)^2]}{2t \cdot a^2(a-x)^2}$
0	0·0	0·00	15·00	—	—
1	0·8	2·60	12·40	2·62	14·5
2	2·6	6·00	9·00	2·57	17·8
3	4·7	8·10	6·90	2·50	19·8
4	9·3	10·10	4·90	2·20	23·1
5	12·5	11·12	3·88	2·29	28·0
6	17·3	12·00	3·00	2·31	34·7
7	22·7	12·60	2·40	2·31	41·9
8	27·7	13·10	1·90	2·49	55·4
9	35·0	13·40	1·60	2·40	62·2
10	∞	15·00	0·00	Im Mittel 2·41	—

Tabelle 2.
 Verseifung von Glykoldiacetat bei 0°.
 NaOH = 0.05 normal. In einzelnen Zeitintervallen je 20 cm³ herauspipettiert.

Nummer	Zeit in Minuten <i>t</i>	Zur Zeit <i>t</i> umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung <i>x</i>	Zur Zeit <i>t</i> nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung <i>a-x</i>	$k_2 = \frac{200 \cdot x}{t(a-x)a}$	$k_2 = \frac{200^2 \cdot a^2 - (a-x)^2}{2t(a-x)^2 a^2}$
0	0·0	0·00	10·00	—	—
1	0·5	0·65	9·35	(2·78)	15·4
2	3·0	2·82	7·18	2·61	16·8
3	4·9	3·81	6·19	2·51	17·6
4	7·0	4·76	5·24	2·60	19·0
5	9·1	5·35	4·65	2·53	22·0
6	13·2	6·30	3·70	2·58	25·6
7	16·5	6·80	3·20	2·58	28·5
8	23·0	7·50	2·50	2·61	34·9
9	33·2	8·05	1·95	2·50	40·8
10	∞	10·00	0·00	Im Mittel 2·58	—

verzeichnet. In der fünften Spalte der Tabellen 1 und 2, welche die Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat in verschiedenen konzentrierten Lösungen darstellen, sind die Werte von k_3 für trimolekularen Reaktionsverlauf, berechnet nach der Formel:

$$k_3 = \frac{a^2 - (a-x)^2}{2t \cdot a^2(a-x)^2},$$

verzeichnet. Es ist zu sehen, daß diese Werte mit fortlaufender Reaktion stetig zunehmen, während die Werte von k_2 in der vierten Spalte, berechnet für bimolekularen Reaktionsverlauf, nahe konstant sind. Der Mittelwert der Verseifungsgeschwindigkeit durch wässriges Alkali ergibt sich bei 0° rund zu 2·5.

In den folgenden Tabellen (Tabelle 3, 4, 5, 6) sind die Versuchsergebnisse der Verseifung von Triacetin in Lösungen von verschiedener Konzentration mitgeteilt. In der vierten Spalte der verschiedenen Tabellen ist der Wert der Verseifungsgeschwindigkeit, berechnet für bimolekulare Reaktion, verzeichnet. Man sieht aus den zahlreichen Werten, daß die Werte von k recht nahe konstant sind und nur gegen Ende der Reaktion einen »Gang« zum Sinken zeigen. Daß wir es wirklich mit einer bimolekularen Reaktion zu tun haben, zeigt das abnorme Steigen der Werte von k , wenn sie nach der Formel

$$k = \frac{a^3 - (a-x)^3}{3t \cdot a^3(a-x)^3}$$

für quadrimolekulare Reaktionen berechnet werden. An einem Beispiel sind solche Rechnungen ausgeführt worden und sind in Tabelle 5 in der fünften Spalte eingezeichnet. Als Mittelwert der Verseifungsgeschwindigkeit von Triacetin mit wässrigem Alkali ergibt sich bei 0° der Wert 3·5.

Zum Vergleich studierte ich noch die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat unter gleichen Bedingungen, d. i. bei 0° (Tabelle 1). Es ergab sich also im Mittel der Wert 1·01.

Es ist also die Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat mehr als das Zweifache, die von Triacetin mehr als das Dreifache der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat.

Tabelle 3.
 Verseifung von Triacetin bei 0°.

NaOH = 0·0485 normal. In einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 20 cm³.

Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{200 \cdot x}{t(a-x)a}$	Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{200 \cdot x}{t(a-x)a}$
0·0	0·00	9·75	—	0·0	0·00	9·75	—
2·1	2·80	6·95	3·93	0·8	1·00	8·75	3·91
4·5	4·25	5·50	3·52	2·3	2·70	7·05	3·42
6·3	5·00	4·75	3·51	4·6	4·30	5·45	3·53
11·5	6·50	3·25	3·57	6·6	5·23	4·52	3·63
18·3	7·20	2·50	3·23	10·1	6·25	3·50	3·64
25·5	7·80	1·95	3·22	16·4	7·25	2·50	3·63
36·0	8·20	1·55	3·02	22·7	7·75	2·00	3·50
∞	9·75	0·00	—	28·7	8·00	1·75	3·27
—	—	—	—	40·0	8·35	1·40	3·06

Tabelle 4.

Verseifung von Triacetin bei 0°.

NaOH = 0.0725 normal. In einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte
Menge = 15 cm³.

Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{150 \cdot x}{t(a-x)a}$
0.0	0.00	10.90	—
0.6	1.45	9.45	3.86
2.9	4.60	6.30	3.47
5.2	6.05	4.85	3.30
7.0	7.00	3.90	3.53
11.8	8.15	2.75	3.45
18.2	8.96	1.94	3.49
22.5	9.30	1.60	3.56
32.0	9.70	1.20	3.56
41.7	9.85	1.05	3.02
54.2	10.10	0.80	3.21
79.2	10.30	0.60	2.98
∞	10.90	0.00	—

Tabelle 5.
Verseifung von Triacetin bei 0°.

NaOH = 0·0725 normal. In den einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 30 *cm*³.

Nummer	Zeit in Minuten <i>t</i>	Zur Zeit <i>t</i> umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung <i>x</i>	Zur Zeit <i>t</i> nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung <i>a - x</i>	$k_2 = \frac{300 \cdot x}{t(a-x)a}$	$k_3 = \frac{300^3 [a^3 - (a-x)^3]}{3t \cdot a^3 (a-x)^3}$
0	0·0	0·00	21·80	—	—
1	0·5	3·50	18·30	4·04	40·0
2	3·0	9·55	11·45	3·83	57·2
3	5·1	12·80	9·00	3·84	75·0
4	7·8	14·65	7·15	3·62	101·5
5	11·0	16·35	5·45	3·75	165·9
6	16·0	17·55	4·25	3·55	242·6
7	22·7	18·56	3·24	3·47	387·5
8	32·3	19·28	2·52	3·26	593·1
9	53·4	20·15	1·65	3·15	1250·6
10	∞	21·80	0·00	—	—

Tabelle 6.

Verseifung von Triacetin bei 0°.

NaOH = 0·0485 normal. In den einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 40 cm³.

Nummer	Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{400 \cdot x}{t(a-x)a}$
0	0·0	0·00	19·50	—
1	0·6	1·75	17·75	3·37
2	2·8	6·33	13·17	3·52
3	5·7	8·80	10·70	3·31
4	9·1	11·65	7·85	3·34
5	15·8	14·05	5·45	3·35
6	27·1	15·85	3·65	3·29
7	47·6	17·15	2·35	3·15
8	∞	19·50	0·00	—

Tabelle 7.

Verseifung von Äthylacetat bei 0°.

NaOH = 0·050 normal. In den einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 20 cm³.

Nummer	Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{198 \cdot x}{t(a-x)a}$
0	0·0	0·00	9·90	—
1	0·3	0·15	9·75	1·03
2	3·5	1·55	8·35	1·06
3	9·5	3·32	6·58	1·04
4	14·2	4·15	5·75	1·02
5	20·0	5·00	4·90	1·02
6	28·0	5·93	3·97	1·04
7	37·2	6·50	3·40	1·03
8	45·7	6·90	3·00	1·01
9	55·5	7·30	2·60	1·01
10	∞	9·90	0·00	im Mittel 1·03

II. Ermittlung der Ordnungszahl n der Reaktion bei der Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin mit wässriger Lösung durch NaOH nach van 't Hoff und Noyes.

1. Methode von van 't Hoff.

Macht man zwei Bestimmungen des Reaktionsverlaufes einer Reaktion bei verschiedener Konzentration c_1 und c_2 der in äquivalentem Verhältnisse vorhandenen reagierenden Stoffe, dann gilt: $-\frac{dc_1}{dt_1} = kc_1^n$ und $-\frac{dc_2}{dt_2} = kc_2^n$, woraus die Ordnungszahl n der Reaktion sich durch Division und Logarithmierung zu

$$n = \frac{\log\left(\frac{dc_1}{dt_1} : \frac{dc_2}{dt_2}\right)}{\log(c_1 : c_2)}$$

ergibt.

Aus einzelnen Versuchsdaten der Tabellen 3 und 4 wurde nun nach obiger Formel bei Glykoldiacetat der Wert von n ermittelt:

Quellenangabe	dt Minuten	dc Kubik- zentimeter	c Kubik- zentimeter	n
Tabelle 2, Nr. 2 } Nr. 6 }	10·2	3·48	5·44	} 2·47
Tabelle 1, Nr. 2 } Nr. 5 }	9·9	5·12	6·44	
Tabelle 2, Nr. 2 } Nr. 5 }	6·1	2·53	5·91	} 2·40
Tabelle 1, Nr. 2 } Nr. 4 }	6·7	4·10	6·95	

Derselbe ergab sich im Mittel also rund zu 2·4.

In gleicher Weise wurde n bei Triacetin aus einzelnen Versuchen der Tabellen 8 und 9 berechnet:

Quellenangabe	dt Minuten	$\frac{dc}{dt}$ Kubik- zentimeter	c Kubik- zentimeter	n
Tabelle 5, Nr. 2 } Nr. 4 }	4·8	4·30	9·30	} 2·37
Tabelle 6, Nr. 2 } Nr. 4 }	6·3	5·32	10·51	
Tabelle 5, Nr. 3 } Nr. 5 }	5·9	3·55	7·23	} 2·00
Tabelle 6, Nr. 3 } Nr. 5 }	10·9	5·25	8·08	

Im Mittel ergab sich n zu 2·2 bei Triacetin, 2·4 bei Glykoldiacetat.

Diese Werte weisen zwar auf bimolekularen Reaktionsverlauf, doch sind die Abweichungen vom theoretischen Werte 2·0 relativ große. Der Grund hievon liegt in der Ungenauigkeit der van't Hoff'schen Methode, bei deren Anwendung stillschweigend die Voraussetzung gemacht wird, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dc}{dt}$ sicher nicht ändere, während die Konzentration sinkt, was in der Tat nicht zutrifft. Es wurde deshalb die Ordnungszahl n auch nach dem strengen, von Noyes hergeleiteten Ausdruck berechnet.

2. Methode von Noyes.

Noyes leitete folgenden Ausdruck für die Ordnungszahl n ab:

$$n = 1 + \frac{\ln(t_1 : t_2)}{\ln({}_2Ca : {}_1Ca)}$$

Hier bedeuten t_1 und t_2 die Zeiten, in denen der gleiche Bruchteil der reagierenden Stoffe umgesetzt ist, wenn die

Konzentrationen derselben verschieden sind und ${}_2Ca$ das eine Mal, ${}_1Ca$ das andere Mal betragen. Die Ergebnisse sind in den folgenden beiden Tabellen ersichtlich.

Bestimmung der Ordnungszahl bei der Verseifung von Glykoldiacetat.

Normalität der Reaktionsflüssigkeit in Bezug auf Alkali C	Bruchteil der umgesetzten Stoffe		Graphisch interpolierte zugehörige Zeiten in Minuten aus Fig. 1 t	$n = 1 + \frac{\ln(t_1 : t_2)}{\ln({}_2Ca : {}_1Ca)}$	
	von der Gesamtkonzentration	in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung			
		in Tabelle			in Fig. 1
0·10	$\frac{1}{3}$	5·0	5·0	1·8	} 2·05
0·05	$\frac{1}{3}$	3·3	5·0	3·7	
0·10	$\frac{1}{2}$	7·5	7·5	4·0	} 1·90
0·05	$\frac{1}{2}$	5·0	7·5	7·5	
0·10	$\frac{2}{3}$	10·0	10·0	8·5	} 1·82
0·05	$\frac{2}{3}$	6·6	10·0	15·0	

Bestimmung der Ordnungszahl bei der Verseifung von Triacetin.

Normalität der Reaktionsflüssigkeit in Bezug auf Alkali C	Bruchteil der umgesetzten Stoffe		Graphisch interpolierte zugehörige Zeiten in Minuten aus Fig. 2 t	$n = 1 + \frac{\ln(t_1 : t_2)}{\ln({}_2Ca : {}_1Ca)}$
	von der Gesamtkonzentration	in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung		
0·0725	$\frac{1}{3}$	7·3	1·8	} 1·95
0·0485	$\frac{1}{3}$	6·5	3·0	
0·0725	$\frac{1}{2}$	10·9	3·8	} 1·87
0·0485	$\frac{1}{2}$	9·8	5·8	
0·0725	$\frac{2}{3}$	14·5	8·0	} 1·82
0·0485	$\frac{2}{3}$	13·0	11·5	

Die Zeiten gleichen Umsatzes bei den Versuchen verschiedener Konzentrationen sind aus den beiden Diagrammen Fig. 1 und 2 graphisch interpoliert worden und in Spalte 4,

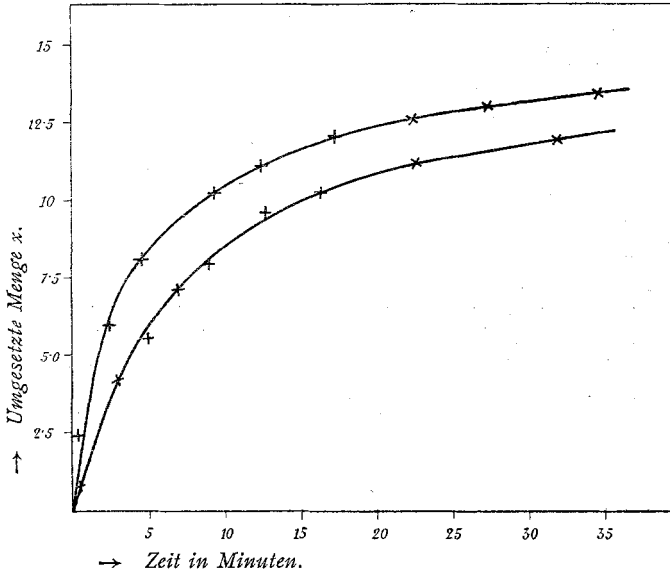


Fig. 1.

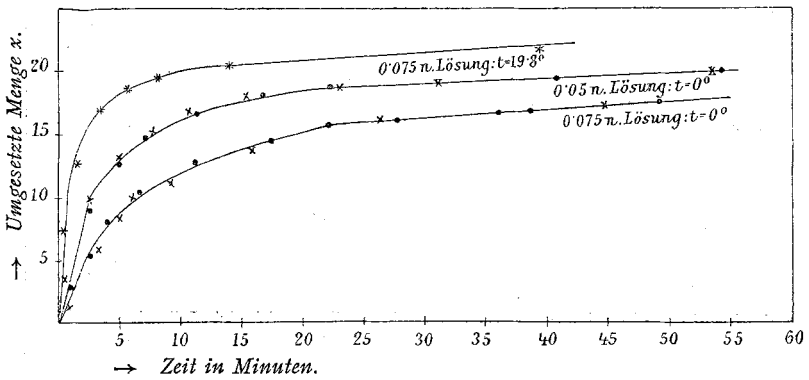


Fig. 2.

- × Werte aus Tabelle 5 und 6.
- » » » 3 und 4.
- * » » » 10.

beziehungsweise 5 der Tabellen verzeichnet. Die Konstruktion der Zeit-Umsatzdiagramme erfolgte bei Glykoldiacetat aus den Daten der Tabellen 3 und 4, bei Triacetin aus den Tabellen 6, 7, 8 und 9 unter Umrechnung auf gleichen Maßstab. Wie zu ersehen ist, liegen die Werte von n in beiden Fällen nahe dem theoretischen Werte 2·00. Die Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin ist zweifelsohne eine bimolekulare Reaktion.

III. Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit der Verseifung von Glykoldiacetat, Triacetin und Äthylacetat mit wässriger Natronlauge.

Um die Temperaturkoeffizienten zu ermitteln, wurden die Verseifungsgeschwindigkeiten von Glykoldiacetat, Triacetin und Äthylacetat außer bei 0° noch bei 19·8° studiert. Nachstehende Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 8.

Verseifung von Äthylacetat bei 19·8°.

NaOH = 0·099 normal. In einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 20 cm³.

Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{198 \cdot x}{t(a-x)a}$
0·0	0·00	9·90	—
5·65	1·32	8·58	4·73
2·4	3·50	6·40	4·56
5·2	4·50	4·50	4·60
8·7	6·65	3·25	4·77
∞	9·90	0·00	im Mittel 4·66
0·0	0·00	9·90	—
0·56	1·15	8·75	4·69
2·5	3·67	6·23	4·71
5·1	5·34	4·56	4·60
7·5	6·30	3·60	4·67
13·2	7·45	2·45	4·61
∞	9·90	0·00	im Mittel 4·66

Tabelle 9.

Verseifung von Glykoldiacetat bei 19·8°.

NaOH = 0·1 normal. In den einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 14 cm³.

Zeit in Minuten <i>t</i>	Zur Zeit <i>t</i> umgesetzte Menge in Kubikzentimeter ¹ / ₁₀ normaler Lösung <i>x</i>	Zur Zeit <i>t</i> nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter ¹ / ₁₀ normaler Lösung <i>a - x</i>	$k = \frac{140 \cdot x}{t(a-x)a}$
0	0·00	14·00	—
3·8	11·55	2·45	12·40
6·8	12·55	1·45	12·61
11·5	13·10	0·90	12·62
∞	14·00	0 00	im Mittel 12·54

Tabelle 10.

Verseifung von Triacetin bei 19·8°.

NaOH = 0·073 normal. In den einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 15 cm³.

Zeit in Minuten <i>t</i>	Zur Zeit <i>t</i> umgesetzte Menge in Kubikzentimeter ¹ / ₁₀ normaler Lösung <i>x</i>	Zur Zeit <i>t</i> nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter ¹ / ₁₀ normaler Lösung <i>a - x</i>	$k = \frac{150 \cdot x}{t(a-x)a}$
0·0	0·0	10·90	—
0·5	3·95	6·95	15·64
1·5	6·65	4·25	14·48
3·9	8·80	2·10	14·79
5·3	9·25	1·65	14·56
8·3	9·75	1·15	14·06
14·0	10·15	0·75	12·41
18·0	10·25	0·65	12·06
31·0	10·50	0·40	11·65

Aus den Werten der Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten drei Ester bei $19\cdot8^\circ$ und bei 0° läßt sich der Temperaturkoeffizient für eine Temperatursteigerung von 10° leicht ableiten.

Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur läßt sich in die Form

$$\log k = a + bt$$

bringen, woraus der Quotient für eine Temperaturdifferenz von 10° sich auf

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$$

stellt.

Die Konstante b ergibt sich aus zwei Werten von k_{t_1} und k_{t_2} bei den verschiedenen Temperaturen t_1 und t_2 nach

$$b = \frac{\log 4\cdot66 - \log 1\cdot03}{t_2 - t_1}$$

Auf diese Weise wurde der Temperaturkoeffizient der Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat, Triacetin und Äthylacetat im üblichen Maße, d. i. pro 10° Temperaturerhöhung, berechnet. Das Ergebnis gibt folgende Tabelle wieder, in deren letzter Spalte die genannten Temperaturkoeffizienten verzeichnet sind.

Ester	k_0	$k_{19\cdot8}$	b	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
Äthylacetat	1·03	4·66	0·0331	2·14 ¹
Glykoldiacetat	2·5	12·5	0·0353	2·25
Triacetin	3·5	14·5	0·0312	2·05

Wie zu ersehen, sind die Temperaturkoeffizienten der untersuchten drei Ester nicht wesentlich verschieden.

¹ Für den Temperaturkoeffizienten der Verseifung von Äthylacetat findet Reicher (Lieb. Ann., 232, 111) aus Werten bei $9\cdot4$ und $44\cdot9^\circ$ $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1\cdot89$, Warder aus Werten zwischen $3\cdot6$ und $30\cdot4^\circ$ $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2\cdot03$. Je tiefer die Temperaturen und je kleiner der Temperaturunterschied aus dem $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ berechnet wird, desto größer wird dessen Wert ausfallen müssen.