

Zur Kenntnis der Folgereaktionen

Nr. 2

Die Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters

Von

Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

Ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus dem Legate Czermak der
Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1916)

In der ersten Mitteilung¹ habe ich gezeigt, wie sich die der Messung von Folgereaktionen entgegenstellenden mathematischen Schwierigkeiten durch Vervollkommnung der analytischen Untersuchungsmethode umgehen lassen. Ein Schulbeispiel hierfür liefern die schönen Arbeiten von J. Cavalier² über Darstellung, Analyse und Kinetik der Verseifung der Phosphorsäureester.³

Im Falle des Auftretens nur eines Zwischenstoffes werden die mathematischen Schwierigkeiten vollkommen ausgeschaltet, wenn von den veränderlichen Konzentrationen zwei voneinander unabhängige durch Analyse sich ermitteln lassen, was damit zusammenhängt, daß sich alle veränderlichen

¹ Monatshefte für Chemie, 37 (1916), 137.

² J. Cavalier, Compt. rend. 118 (1894), 1275; 121 (1895), 69; 124 (1897), 91; 126 (1898), 1142 und 1214; 127 (1898), 60 und 114. — Annales de chimie et de physique [7] 18 (1899), 449, insbesondere 485 ff.

³ Die Bemerkung von Jul. Meyer (Zeitschr. f. physik. Chem., 66 [1909], 81), wonach die Untersuchungen von Cavalier ohne bedeutames Resultat sind, erscheint mir keineswegs gerechtfertigt.

Konzentrationen als Funktion zweier unabhängiger Variabler (gewöhnlich mit x und y bezeichnet) darstellen. Auf der Suche nach solchen Folgereaktionen stieß ich auf die Verseifung der Oxalsäureester. Die eine der erforderlichen Konzentrationen ergibt sich hier aus dem Säure-, beziehungsweise Alkalititer des Reaktionsgemisches. Die andere analysierbare Konzentration ist die der Oxalsäure, welche sich durch Fällung als Calciumsalz, Filtration des Niederschlages und Titration der Oxalsäure des Calciumoxalats mittels Permanganats bestimmen läßt. Ad hoc angestellte Versuche haben nämlich ergeben, daß in dem Gemisch von Neutralester, Estersäure und Oxalsäure nur die letztere als schwerlösliches Calciumsalz fällbar ist.

Das Analysenverfahren besteht alsdann in der Ausführung folgender Operationen. Nach Austitration des (zu einer bestimmten Zeit t) vorhandenen Alkalis, beziehungsweise der vorhandenen Säure versetzt man die Lösung sofort mit einem Puffergemisch, das die Azidität der letzteren auf die Größenordnung $[H^+] = 10^{-5}$ bringt, fällt die Oxalsäure mittels Calciumsalzes, filtriert nach dem Absitzen den Niederschlag mit Hilfe einer Saugvorrichtung (z. B. des Goochtiegels), löst ihn in Mineralsäure und titriert die Oxalsäure mit Kaliumpermanganat. Die bei der Fällung angewandte Azidität entspricht einerseits der vollkommenen Fällbarkeit der Oxalsäure, andererseits dem Minimum der Verseifungsgeschwindigkeit der noch vorhandenen Estersäure, welches Minimum sich bekanntlich¹ mit Hilfe der Gleichung

$$[H^+] = \sqrt{k \frac{k_a}{k_s}},$$

wo k die Wasserkonstante, k_a die Konstante der alkalischen und k_s die der sauren Verseifung der Estersäure bedeuten, berechnet. Die Werte von k_a und k_s wurden zu diesem Zwecke vornächst aus der Kinetik der Estersäure ermittelt. Sowohl durch Rechnung als auch durch den Versuch läßt sich feststellen, daß bei dieser Azidität von 10^{-5} die Nachbildung von

¹ Vgl. u. a. J. J. A. Wijs, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 11 (1893), 492, und 12 (1893), 514.

Oxalsäure während der zur Fällung der vorhandenen Oxalsäure erforderlichen Zeit zu keinem merklichen Betrage stattfindet. Aus dem Säuretiter, beziehungsweise Alkalititer ergibt sich die Summe $x+y$, aus dem Permanganatverbrauch das y , woraus sich die übrigen laufenden Konzentrationen (Neutralester, Estersäure) ermitteln lassen.¹

Während der Durchführung der kinetischen Messungen hat sich nun ergeben, daß die eben geschilderte Analysenmethode in dem speziellen Falle unnötig ist und daß man mit der Bestimmung des azidimetrischen Titers allein sein Auskommen findet. Für die Aufgabe der Ermittlung der beiden Konstanten einer einfachen Stufenfolge nach einfachen Rechenansätzen reicht nämlich die Kenntnis der Konzentration eines an beiden Stufenreaktionen teilnehmenden Reaktionspartners aus, wenn entweder die eine der Stufenreaktionen sehr rasch gegenüber der anderen verläuft, oder wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden Stufenreaktionen in dem Verhältnisse 2:1 stehen.² Diese beiden Fälle sind nun bei der Oxalsäureesterverseifung verwirklicht, und zwar der erste Fall bei der alkalischen, der zweite bei der sauren Verseifung des Dimethyloxalats.

Die analytische Untersuchung wurde daher wie üblich auf die Bestimmung des azidimetrischen Titers beschränkt. Sie stieß jedoch auf unvorhergesehene experimentelle Schwierigkeiten, die im folgenden gelegen sind. Von den vier in Betracht kommenden Reaktionen — Verseifung nach der ersten und zweiten Stufe in saurer und alkalischer Lösung — liegt die alkalische Verseifung der Estersäure, beziehungsweise des Estersalzes infolge der Raschheit des Verlaufes hart an der Grenze der Meßbarkeit. Die alkalische Ver-

¹ Vgl. die erste Mitteilung.

² Handelt es sich um den Nachweis, ob das Konstantenverhältnis 2:1 genau oder nur annähernd erfüllt ist, oder wird das einfache Stufenchema durch Nebenvorgänge (z. B. autokatalytische Beschleunigung der Verseifung durch die entstehende Säure) getrübt, so leistet nichtsdestoweniger die vervollkommnete analytische Untersuchung sehr viel mehr als die gewöhnliche. Ich möchte mir vorbehalten, im Zusammenhang mit der Oxalsäureesterverseifung hierauf noch einmal zurückzukommen.

seifung des Neutralesters nach der ersten Stufe erfolgt aber ungefähr zehntausendmal rascher als die ohnehin schon sehr rasche Verseifung des Estersalzes. In einer Lösung von Alkali- oder Barytlaug von gutdefinierter Hydroxylionkonzentration verläuft die Verseifung des ersten Alkyls des Neutralesters momentan. Diese Reaktion geht derart rasch vor sich, daß sie auch die Messung der sauren Verseifung des Neutralesters nach der üblichen Titrationsmethode unmöglich macht, indem sowohl das bei Ausführung der Säuretitration an der Einlaufstelle zeitweise vorherrschende Alkali der Maßflüssigkeit, als auch der zur Erzielung des Endpunktes der Titration notwendige geringe Alkaliüberschuß sofort zur alkalischen Verseifung des noch vorhandenen Neutralesters verbraucht werden. Mit der raschen alkalischen Verseifung des Neutralesters nach der ersten Stufe hängt es ferner zusammen, daß sich letzterer mit Alkali und Phenolphthalein als Indikator wie eine freie einbasische Säure titrieren läßt. Von den vier in Betracht kommenden Reaktionen läßt sich daher nur eine — die saure Verseifung der Estersäure — nach der üblichen Methode der Untersuchung von Verseifungsgeschwindigkeiten messen.

An diesen nicht unerheblichen analytischen Schwierigkeiten sind alle bisher angestellten Versuche der Messung der Reaktion mehr oder weniger gescheitert. A. Quartaroli¹ hat Dimethyloxalat alkalisch verseift und den Vorgang als Stufenreaktion erkannt. Aus seinen Versuchen mit Natron ergibt sich, daß das erste Methyl so gut wie momentan, das zweite sehr rasch verseift wird. Zur Verringerung der Geschwindigkeit hat er zum Ammoniak gegriffen und ist damit glücklich in der »mathematischen Sackgasse« gelandet. In den Schlußworten seiner Abhandlung stellt er es in Frage, ob es im Hinblick auf die rechnerischen und experimentellen Schwierigkeiten überhaupt gelingen wird, die Werte der Konstanten der beiden Stufen zu ermitteln.

Sowohl der Stufenverlauf als auch die Größe des Verhältnisses $k_1:k_2$ und der hohe Wert von k_1 ergeben

¹ Gaz. chim. ital. 33, I (1903), 497.

sich allein schon aus präparativen Methoden und Befunden. Wie R. Wegscheider¹ betont, folgt ersterer aus der synthetischen Darstellungsmethode von Kaliumäthyloxalat aus Äthyloxalat und alkoholischem Kali nach E. Mitscherlich.² Der hohe Wert des Konstantenverhältnisses $k_1 : k_2$ folgt aber mit Notwendigkeit aus der noch zu erwähnenden guten Ausbeute an Estersalz nach der Mitscherlich'schen Methode.³ Die große Geschwindigkeit endlich, mit welcher die Reaktion dieser Synthese verläuft, sowie die weiter oben erwähnte Möglichkeit der Titration von Neutralester als einbasische Säure sprechen für die Größe von k_1 . Aufgabe der kinetischen Untersuchung ist es daher lediglich — wie Wegscheider hervorgehoben hat — zu prüfen, ob sich der Reaktionsablauf durch die Annahme der stufenweisen Verseifung restlos darstellen läßt.

Nach Quartaroli hat sich Jul. Meyer⁴ bei dem Oxalsäureester »vergeblich bemüht, eine meßbare Verseifung durchzuführen«. »Mit Alkali ist die Zersetzung eine augenblickliche«.⁵

Das Prinzip, nach welchem es mir gelungen ist, die Oxalsäureesterverseifung zu messen, und das selbstredend bei allen rasch verlaufenden säure- und alkaliempfindlichen Reaktionen, deren Fortschritt an der Titeränderung zu messen ist, anwendbar ist,⁶ besteht in der Benützung von Puffergemischen mit einer »Reserveazidität«, beziehungsweise »Reservealkalinität« (A. Thiel), die von derselben Größenordnung ist wie der nach der zu messenden Reaktion verschwindende oder entstehende säure-, beziehungsweise alkaliempfindliche Stoff.

¹ Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 471.

² Pogg. Ann. 33 (1834), 332.

³ Vgl. das Kapitel »Die Ermittlung des Konstantenverhältnisses aus simultanen Konzentrationen« der ersten Mitteilung.

⁴ Zeitschr. f. physik. Chem., 67 (1909), 257, insbesondere 301.

⁵ Vgl. auch W. Neelmeier, Über die Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren. Dissertation, Halle a. S. 1902, p. 42.

⁶ Ich habe vor. nach diesem Prinzip u. a. auch die bekanntlich sehr rasche Verseifung der Ameisensäureester zu messen.

Die Materialien.

Als Neutralester verwendete ich zu den Verseifungen, die alle in wässriger Lösung ausgeführt wurden, das oxalsaure Methyl der Firma C. A. F. Kahlbaum.¹

Die zweite Stufe der Verseifung wurde auch für sich allein gemessen und zu diesem Zwecke die Estersäure in Form ihres Kaliumsalzes dargestellt.

Die Synthese des Kaliummethyloxalats habe ich, analog wie Mitscherlich die des Kaliumäthyloxalats, aus einem Mol Dimethyloxalat durch Verseifung mit nicht ganz einem Mol Kali in methylalkoholischer Lösung durchgeführt. Bei diesem Verfahren ist es von Wesenheit, daß während des Zusammengießens des Reaktionsgemisches eine lokale Anhäufung von Ätzkali und stärkere Erwärmung, in welchen Fällen es zur Bildung von Kaliumoxalat kommt, von dem nur schwer zu trennen ist, vermieden wird. Beides erreicht man durch entsprechende Verdünnung, doch darf man mit letzterer nicht zu weit gehen, weil sonst die Ausbeute an durch Krystallisation gewinnbarem Kaliummethyloxalat zu sehr verringert wird. Von den angestellten Versuchen greife ich den folgenden, die geeignetsten Bedingungen wiedergebenden, heraus.

39 g Ätzkali (86·5prozentig) werden in 500 cm^3 Methylalkohol »Kahlbaum« gelöst und durch ein Faltenfilter filtriert. Das abgekühlte Filtrat wird allmählich unter Umrühren in eine Lösung von 71 g Dimethyloxalat in 300 cm^3 Methylalkohol gegossen, wobei die Temperatur nicht über 35° steigt und gegen Ende reichliche Krystallisation erfolgt. Durch Erwärmen wird die Hauptmenge der Krystalle zur Lösung gebracht und letztere zur langsamen Krystallisation hingestellt. Nach dem Abkühlen des Krystallbreis wird abgesaugt, mit etwas Methylalkohol gewaschen und das Produkt im Exsikkator getrocknet. Ausbeute an Kaliummethyloxalat 60 g oder 70% der Theorie. Diese durch Krystallisation erzielbare Ausbeute bleibt natürlich hinter der Ausbeute, die aus dem Ver-

¹ Über seinen Schmelzpunkt und seine Löslichkeit in Wasser siehe die folgende Abhandlung.

hältnis der Verseifungskonstanten fließt, weit zurück. Tatsächlich werden neben dem Estersalz kaum nachweisbare Mengen von Kaliumoxalat gebildet, was nur dann möglich ist, wenn die Verseifung des ersten Methyls mit sehr viel größerer Geschwindigkeit erfolgt als die des zweiten.

Die Analyse des derart gewonnenen Kaliummethyloxalats ergab $61 \cdot 20\%$ K_2SO_4 gegen $61 \cdot 31\%$ berechnet.

Das Estersalz stellt Krystallnadeln dar, die in Wasser sehr leicht und außerordentlich rasch löslich sind. In Methylalkohol ist es schwer, leichter in der Hitze löslich.

Zur Bereitung der Pufferlösungen wurden benützt Ammoniumchlorid »zur Analyse«, Kaliumphosphat und Natriumphosphat »zu Enzymstudien nach Sörensen«. Die verwendeten Indikatoren waren solche der Firma Dr. G. Grübler & Co. in Leipzig.

Zur Bereitung der Reaktionsgemische und der Maßflüssigkeiten wurde Wasser verwendet, das in einem großen, innen verzinnnten Kupferkolben ausgekocht und unter Natronkalk erkalten gelassen wurde. Die Maßflüssigkeiten, wie Salzsäure, Barytlauge, carbonatfreie Natronlauge und Ammoniak, wurden Titriervorrichtungen entnommen, die gegen außen durch Natronkalkröhrchen geschützt waren. Auf die gleiche Weise waren auch die im Thermostaten befindlichen Reaktionsgemische gegen die Luftkohensäure abgeschlossen.

Die saure Verseifung der Estersäure.

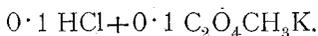
Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von derselben Größenordnung wie die der Mehrzahl der anderen sauren Verseifungen von Carbonsäureestern. Der laufende Säuretiter T — in Grammäquivalenten oder Äqualen pro Liter Reaktionsgemisch angegeben — wurde durch Titration mit zirka $0 \cdot 1$ norm. Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator ermittelt. Die Berechnung der Konstante erfolgte nach der Formel für Reaktionen erster Ordnung

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}, \quad (1)$$

wo die indizierten x und t zwei in der Messungsreihe unmittelbar aufeinanderfolgende Werte der Variablen bedeuten.

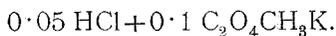
Bei allen Versuchen ist die Zeit in Minuten, die variable Konzentration in Molen pro Liter angeführt. Die Temperatur aller Versuche ist 25°. Die Angaben über die Zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsgemisches bedeuten Grammformelgewichte pro Liter. Von den Reaktionsgemischen wurde je 1 l hergestellt und bei den ersten zwei Versuchen 50 cm³, beim dritten 10 cm³ jeweilig der Titration unterworfen.

1. Versuch.



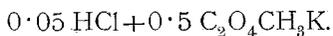
t	T	$a-x$	$10^4 k (1)$
0	0.1022	0.0978	—
210	0.1128	0.0872	5.45
500	0.1255	0.0745	5.41
1290	0.1515	0.0485	5.43
1910	0.1653	0.0347	5.41
4170	0.1876	0.0124	(4.55)
5920	0.1929	0.0071	(3.17)
∞	0.1945	0.0055	—

2. Versuch.



t	T	$a-x$	$10^4 k (1)$
0	0.0516	0.0984	—
300	0.0598	0.0902	2.90
1400	0.0845	0.0655	2.90
2840	0.1071	0.0429	2.92
4280	0.1212	0.0288	(2.76)
5720	0.1303	0.0197	(2.65)
∞	0.1457	0.0043	—

3. Versuch.



t	T	$a-x$	$10^4 k (1)$
0	0.0509	0.4991	—
500	0.0733	0.4767	0.921
1760	0.1268	0.4232	0.944
5650	0.2491	0.3009	(0.877)
12830	0.3631	0.1869	(0.622)

Bei diesem Versuche schied sich gegen Ende der Reaktion saures Oxalat aus. Er wurde daher nicht zu Ende geführt.

Die Koeffizienten zeigen anfangs gute Konstanz, gegen Ende der Reaktion ein deutliches Gefälle. Letzteres ist, wie in vielen ähnlichen Fällen, auf den unvollständigen Ablauf der sauren Verseifung zurückzuführen. Trägt man letzterem derart Rechnung, daß man nur den verseifbaren Anteil des Esters in Rechnung zieht,¹ so hat man für $a-x$ zu setzen $\xi-x$ und erhält

$$k = \text{prop.} \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\xi - x_1}{\xi - x_2}, \quad (2)$$

wo ξ den verseifbaren Anteil des Esters bedeutet. Er ermittelt sich aus der Gleichung $\xi - x = 0$ für $t = \infty$. Diese Art der Berechnung entspricht nach dem Ansatz

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k_0 x$$

und

$$k(a - \xi) = k_0 \xi$$

für $t = \infty$ einer Reaktion erster Ordnung mit Gegenwirkung.

Nimmt man die Gegenreaktion als eine solche zweiter Ordnung² an, so hat man

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k_0 x^2$$

und

$$k(a - \xi) = k_0 \xi^2$$

für $t = \infty$. Dann muß sich

$$k = \text{prop.} \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{(\xi - x_1)(h - x_2)}{(\xi - x_2)(h - x_1)} \quad (3)$$

als konstant ergeben. In dieser Formel bedeuten ξ und h die Wurzeln der Gleichung

$$k_0 x^2 + kx - ka = 0.$$

¹ Vgl. W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [2] 28 (1883), 449.

² Vgl. C. M. Guldberg und P. Waage, Journ. f. prakt. Chem. [2] 19 (1879), 69, und W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chem., 2. Aufl., II, 2 (1902), 255.

Die Überprüfung soll an Versuch 2 als Beispiel durchgeführt werden.

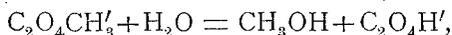
$a-x$	$\xi-x$	$x-k$	$10^4 k (1)$	$10^4 k (2)$	$10^4 k (3)$
0·0984	0·0941	2·227	—	—	—
0·0902	0·0859	2·235	2·90	3·04	3·15
0·0655	0·0612	2·260	2·90	3·08	3·17
0·0429	0·0386	2·282	2·92	3·20	3·26
0·0288	0·0245	2·296	2·76	3·15	3·22
0·0197	0·0154	2·305	2·65	3·22	3·22
0·0043	0	2·321	—	—	—

Die Konstanz von $k(2)$ und $k(3)$ ist eine hinreichende, um das Gefälle von $k(1)$ durch die Gegenwirkung zu erklären. Das genaue Studium der Gegenreaktion, für welches vorliegendes Versuchsmaterial nicht genügen würde, liegt nicht im Rahmen dieser Untersuchung.

Der Vergleich der Konstanten von Versuch 1 und 2 zeigt die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Säurekonzentration.

Bei gleicher Salzsäurekonzentration ist hingegen die Konstante von Versuch 3 wesentlich kleiner als die von Versuch 2. Die Differenz kann durch die Massenwirkung der Estersäureanionen genügend erklärt werden. Nach den bisherigen, bei den symmetrischen Dicarbonsäuren gemachten Erfahrungen¹ ist die Dissoziationskonstante der Estersäure ungefähr halb so groß als die der Oxalsäure nach der ersten Stufe ($3\cdot8 \times 10^{-2}$). Nimmt man sie also zu $1\cdot9 \times 10^{-2}$ an und die Salzsäure als vollständig dissoziiert, so berechnet sich für das Konstantenverhältnis beider Versuche 5·9, während 3·15 gefunden wurde, also dieselbe Größenordnung.

In den Reaktionsgemischen verläuft im wesentlichen die Reaktion



welche durch Wasserstoffion nach der ersten Potenz beschleunigt wird. Für die auf die Säurekonzentration gleich Eins bezogene Reaktionsgeschwindigkeit — sie entspricht der sauren Verseifung des Neutralesters nach der zweiten Reaktionsstufe

¹ Vgl. R. Wegscheider, Monatsl. f. Chem., 23 (1902), 287 und 317.

und soll daher mit ${}_s k_2$ bezeichnet werden — ergibt sich alsdann aus Versuch 2

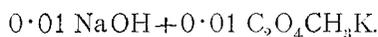
$${}_s k_2 = 0.0058.$$

Die alkalische Verseifung der Estersäure.

Im Hinblick auf die große Geschwindigkeit dieser Reaktion wurden äquivalente Mengen von Estersalz und Natron in verdünnter Lösung zur Einwirkung gebracht. Um rasches Arbeiten zu ermöglichen, wurden aus dem Reaktionskolben mit Hilfe eines Hebers, der mit einem Quetschhahn verschließbar war, Proben in einen 100 cm^3 -Kolben fließen gelassen und zur Fixierung des Reaktionsgemisches wurde der Kolbeninhalt in einem Guß in ein Becherglas gebracht, in welchem sich eine abgemessene Säuremenge befand. Der Überschuß an Säure wurde mit 0.01 norm. Ätzbaryt unter Anwendung von Phenolphthalein zurückgemessen. Die Berechnung der Konstante erfolgte nach:

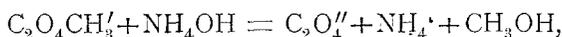
$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \left\{ \frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right\}. \quad (4)$$

4. Versuch.



t	$a-x$	k (4)
0	0.01000	—
1.5	0.00418	93
3.5	0.00238	91
7.0	0.00135	92

Zur bequemen Messung dieser raschen Reaktion wurde ihr Verlauf in einer Ammoniak-Ammonsalzlösung verfolgt. Er entspricht alsdann der Reaktionsgleichung



während für die Hydroxylionkonzentration gilt:

$$[\text{OH}'] = K \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4']},$$

wo K die (scheinbare) Dissoziationskonstante des Ammonhydroxyds bedeutet.

Bezeichnen a, b, c die Anfangskonzentrationen von Ester, Ammoniak und Ammonsalz, so gilt bei Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Hydroxylionkonzentration

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(b-x)}{(c+x)} (a-x)$$

oder integriert

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)(b-a)} \left[(a+c) \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} - (b+c) \ln \frac{b-x_1}{b-x_2} \right]. \quad (5)$$

Bezeichnet $k_{n(v)}$ die Konstante n -ter Ordnung der variablen Konzentration v , so kann man Gleichung (5) auch schreiben:

$$k = \frac{a+c}{b-a} k_{1(a-x)} - \frac{b+c}{b-a} k_{1(b-x)} \quad (5)$$

Für $b = a$ geht Gleichung (5) über in:

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left[(a+c) \left\{ \frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right\} - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} \right], \quad (6)$$

beziehungsweise

$$k = (a+c) k_{2(a-x)} - k_{1(a-x)}. \quad (6)$$

Endlich geht Gleichung (6) für einen großen Ammonsalzüberschuß über in:

$$k = \frac{c}{(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right\}, \quad (7)$$

beziehungsweise

$$k = c k_{2(a-x)}. \quad (7)$$

Ein für die Titration von Ammoniak neben Oxalaten geeigneter Indikator muß ein Umschlagsniveau besitzen, das der Azidität einer Lösung von »neutralem« Oxalat neben »neutralem« Ammonsalz entspricht. Da die Oxalsäure nach der zweiten Dissoziationsstufe (Konstante 4.9×10^{-5}) als Säure ungefähr ebenso stark ist als das Ammoniak als Base (Konstante 1.8×10^{-5}), Mineralsäure und die Oxalsäure nach der ersten Stufe als Säuren aber stärker sind als Am-

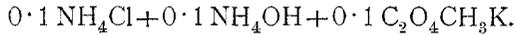
moniak als Base, so kommen für die Titration Indikatoren in Betracht, die im Sauren ihren Umschlag besitzen, also vom Charakter des Methylorange sind. Zur empirischen Aufsuchung eines geeigneten, einen entsprechend scharfen Umschlag zeigenden Indikators wurden Lösungen von Natriumoxalat und Ammonchlorid von der ungefähren Konzentration der Lösungen der Zeitversuche mit dem zu prüfenden Indikator angefärbt und zugesehen, ob derselbe auf Zugabe von 1 bis 2 Tropfen Zehntelsäure, beziehungsweise Zehntellauge anspricht. Von den untersuchten Indikatoren erwiesen sich zwei als ungefähr gleich gut verwendbar, nämlich das Hämatein und das Alizarin, welche bei der in Betracht kommenden Säurestufe und bei der Titration von der sauren nach der alkalischen Seite von Gelb nach Lila scharf umschlagen.

Die Versuche 5 und 6 wurden nach diesem Analysenverfahren durchgeführt. Dem Reaktionsgemisch, von welchem 1 l hergestellt wurde, wurden Proben von 100 cm^3 entnommen und diese zur Fixierzeit in eine gemessene Menge Salzsäure gegossen. Der Überschuß an Säure wurde mit Zehntelbaryt zurückgemessen. Bei Versuch 5 wurde Alizarin, bei Versuch 6 Hämatein als Indikator benützt und der Äquivalenzpunkt als erreicht angesehen, wenn die Lösung einen Lilafarbtönen angenommen hatte.

Bei Versuch 5 sind Ammoniak und Ester in äquivalenten Mengen vorhanden. Der laufende Ammoniaktitler T entspricht daher $a-x = b-x$. Bei Versuch 6 ist Ammoniak gegenüber dem Ester im Überschuß zugegen. Letzterer beträgt in den Konzentrationseinheiten 0.1 . Es ist daher $b-x = T$ und $a-x = T - 0.1$.

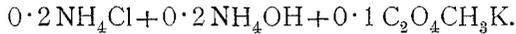
Gewöhnlich bestimmt man bei alkalischen Esterverseifungen den Überschuß des einen oder des anderen Stoffes durch Bestimmung des Alkalis, beziehungsweise des Esters nach erfolgter vollständiger Verseifung. Im gegebenen Falle ist dies nicht notwendig, nachdem sich beide Agentien von vornherein sehr genau dosieren lassen, und zwar das Alkali (Ammoniak) durch Titration der zur Erzeugung des Reaktionsgemisches verwendeten Lösung, das Estersalz durch genaue Auswägung.

5. Versuch.



t	$a-x$	$10^2 k (6)$
0	0.09765	—
20	0.08389	0.92
50	0.07083	0.91
90	0.05918	0.94
160	0.04654	0.97
260	0.03622	0.97
1130	0.01362	0.94

6. Versuch.



t	$b-x$	$a-x$	$10^2 k (5)$
0	0.1965	0.09649	—
20	0.1752	0.07515	1.45
40	0.1610	0.06104	1.43
60	0.1506	0.05058	1.48
100	0.1366	0.03661	1.45
160	0.1243	0.02425	1.43

Die Konstanz der Koeffizienten bei den einzelnen Versuchen beweist die Richtigkeit des Differentialansatzes oder die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit einerseits und Konzentration von Estersalz und Hydroxylion andererseits. Untereinander stimmen die Versuche 5 und 6 und Versuch 4 weniger gut. So sollen die Werte von k bei Versuch 5 und 6 zusammenfallen, was aber nur beiläufig zutrifft. Vergleicht man die Koeffizienten der Ammoniakversuche mit dem des Laugenversuches 4, so hat man erstere mit der Dissoziationskonstante des Ammoniaks (1.8×10^{-5}) zu dividieren, wodurch man 500, beziehungsweise 800 erhält, während bei Versuch 4 die Konstante 92 gefunden wurde. Die Werte der Ammoniakversuche erniedrigen sich aber, wenn man die unvollständige Dissoziation des Ammonsalzes berücksichtigt. Andererseits erhöht sich die Konstante des Versuches 4 etwas, wenn man die Möglichkeit des Einflusses von Kohlensäurespuren, welche bei derart verdünnten Laugen sehr ins Gewicht fallen würden, zugibt. Über diese Einflüsse lagert sich noch der in seiner

Wirkung nicht untersuchte der Neutralsalze.¹ Der Größenordnung nach kann man setzen:

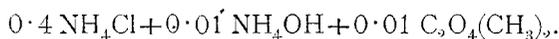
$$ak_2 = 100.$$

Die Estersäure verseift demnach in alkalischer Lösung einige zehntausendmal so rasch als in saurer.

Die alkalische Verseifung des Neutralesters.

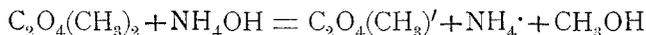
Dieselbe wurde zunächst wie die der Estersäure in einer Ammoniak-Ammonchloridlösung vorgenommen. Die Titration erfolgte mit Alizarin als Indikator und im übrigen genau so, wie bei der Estersäure beschrieben wurde, nur wurde, entsprechend der geringeren Konzentration des Reaktionsgemisches, an Stelle der Zehntel- eine Hundertelbarytlösung als Titrierflüssigkeit verwendet.

7. Versuch.



<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i> (7)
0	0.00435	—
2	0.00252	33
7	0.00122	34

Der gemessene Koeffizient entspricht dem der Reaktion



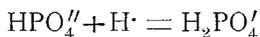
und seine Konstanz beweist, daß in dem beobachteten Konzentrationsbereich der Einfluß der Reaktion der zweiten Stufe nicht merklich ins Gewicht fällt.

Die Reaktion des Versuches liegt an der Grenze der Meßbarkeit. Um sie zu verlangsamen, wurde zu einem Puffergemisch gegriffen, das wesentlich weniger alkalisch ist. Ich benützte das Gemisch von primärem und sekundärem Phosphat, in welchem die Reaktion verläuft nach:



¹ Möglicherweise verlaufen in ammoniakalischer Lösung auch Nebenreaktionen wie Bildung von Amidin. Vgl. J. Liebig, Ann. der Pharm. 9 (1834), 1.

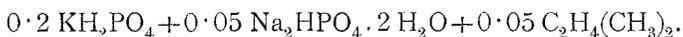
Zur Messung des Reaktionsfortschrittes ist das noch vorhandene sekundäre Phosphat mit Hilfe von Säure zu bestimmen. Die Titration entspricht der Gleichung



oder der Titration des sekundären Phosphats als einsäurige Base, beziehungsweise der Phosphorsäure als einbasische Säure. Für letztere ist aber bekanntlich das Methylorange ein geeigneter Indikator.¹

Bei folgendem Versuche wurden 100 cm^3 des Reaktionsgemisches mit Zehntelsalzsäure titriert. Als Fixierzeit wurde der Zeitpunkt angenommen, zu welchem mit dem Zufließenlassen der Salzsäure begonnen wurde.

8. Versuch.



t	$a-x$	k (6)
0	0.0325	—
13	0.0271	0.104
29	0.0227	0.100
52	0.0180	0.115
81	0.0147	0.100

Auch bei diesem Versuche sind die Werte von k innerhalb der Versuchsfehler — der Endpunkt der Titration ist kein sehr scharfer — konstant.²

Es liegt hier ferner der bemerkenswerte Fall vor, daß eine alkalische Esterverseifung in einem sauren Medium gemessen wurde, indem die Azidität der Lösung des Versuches 8 größer als $[\text{H} \cdot] = 10^{-7}$ ist.

¹ Vgl. z. B. H. Beckurts und O. Lüning, Die Methoden der Maßanalyse (Braunschweig 1913), p. 163 ff.; N. Bjerrum, Die Theorie der alkalimetr. und azidimetr. Titrierungen, Sammlung chem. Vorträge, 21 (1914) p. 1.

² Je kleiner das Verhältnis $\alpha = k_2 : k_1$, desto länger muß das k ungefähr konstant bleiben [vgl. R. Wegscheider, Monatsh. f. Chemie, 36 (1915), 493]. Die Konstante der zweiten Stufe muß hier also sehr klein sein gegenüber der der ersten.

Will man die Koeffizienten der Versuche 7 und 8 miteinander vergleichen, so hat man die Zeitgesetze auf die Form

$$\frac{-d[\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2]}{dt} = k[\text{OH}'][\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2]$$

zu bringen und demgemäß den Koeffizienten des Versuches 7 mit der Affinitätskonstante des Ammoniaks zu dividieren und den des Versuches 8 mit der zweiten Dissoziationskonstante der Phosphorsäure zu multiplizieren und der Wasserkonstante (rund 10^{-14}) zu dividieren.

Aus Versuch 7 ergibt sich dann $k = 1.86 \times 10^6$. Nimmt man die zweite Konstante der Phosphorsäure zu 0.88×10^{-7} an,¹ so folgt $k = 0.9 \times 10^6$. Diese Affinitätskonstante der Phosphorsäure gilt jedoch für salzarme Lösungen, für salzreichere Lösungen gilt rund 2×10^{-7} , womit man $k = 2.1 \times 10^6$ bekommt. Versuche 7 und 8 ergeben daher für die erste Stufe der alkalischen Verseifung des Neutralesters übereinstimmend die Größenordnung

$$k_1 = 10^6.$$

Die alkalische Verseifung des ersten Methyls des Neutralesters erfolgt also rund zehntausendmal rascher als die des zweiten.

Die saure Verseifung des Neutralesters.

Nachdem gefunden war, daß die alkalische Verseifung des Neutralesters durch Ammonsalz bis zur Meßbarkeit verlangsamt werden kann, und nachdem ferner gezeigt war, daß sich die Oxalsäure mit Ammoniak und mit Hilfe von Alizarin als Indikator als zweibasische Säure titrieren läßt, war es ein leichtes, auch die saure Verseifung des Neutralesters zu messen.

Die Analyse wurde dertart vorgenommen, daß die dem Reaktionsgemisch entnommenen Proben mit Chlorammonium versetzt und nach dem Zusatz des Indikators mit Zehntelammoniaklösung bis zum Lilafarbtönen titriert wurden. Die nach

¹ L. Michaelis und T. Garmendia, Biochem. Zeitschr., 67 (1914), 431.

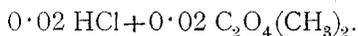
einigem Zuwarten erfolgende Verblässung des letzteren ist natürlich auf die der Neutralisation folgende alkalische Verseifung des noch vorhandenen Diesters zurückzuführen. Sie geht hinreichend langsam vor sich, um den Endpunkt der Titration genügend deutlich erkennen zu lassen. Als Fixierzeit wurde der Augenblick angenommen, in welchem mit dem anfangs raschen Zufließenlassen der Ammoniaklösung begonnen wurde.

Die Berechnung der Konstanten erfolgte nach der Formel

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{a - x_1 - y_1}{a - x_2 - y_2}, \quad (8)$$

wo $(x+y)$ die Titeränderung der Reaktionslösung bedeutet. Diese »einstufigen Konstanten« wurden sowohl aus den Molen (k_m) als auch aus den Äquivalenten (k_{ac}) berechnet.

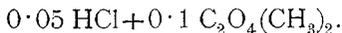
9. Versuch.



Zur Analyse wurden 100 cm^3 verwendet.

t	T	$(a-x-y)_m$	$10^4 k_m (8)$	$(a-x-y)_{ac}$	$10^4 k_{ac} (8)$
0	0.02113	0.01887	—	0.03887	—
76	0.02285	0.01715	12.6	0.03715	5.93
196	0.02543	0.01457	13.6	0.03457	6.00
1016	0.03782	0.00218	23.2	0.02218	5.41
1566	0.04307	—	—	0.01693	4.90
2836	0.05056	—	—	0.00944	4.58
5416	0.05667	—	—	0.00333	4.03

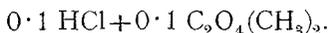
10. Versuch.



Zur Analyse wurden 50 cm^3 verwendet.

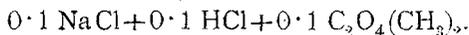
t	T	$(a-x-y)_m$	$10^4 k_m$	$(a-x-y)_{ac}$	$10^4 k_{ac}$
0	0.07106	0.07894	—	0.1789	—
30	0.07499	0.07501	16.9	0.1750	7.44
70	0.08039	0.06961	18.7	0.1696	7.76
130	0.08877	0.06123	21.4	0.1612	8.47
1047	0.17306	—	—	0.0769	8.06
1742	0.20384	—	—	0.0462	7.35
3962	0.23846	—	—	0.0115	6.19

11. Versuch.

Zur Analyse wurden 25 cm^3 verwendet.

t	T	$(a-x-y)_m$	$10^4 k_m$	$(a-x-y)_{ac}$	$10^4 k_{ac}$
0	0.1038	0.0963	—	0.1963	—
20	0.1076	0.0924	20.2	0.1924	9.9
70	0.1165	0.0835	20.3	0.1835	9.4
130	0.1276	0.0724	23.7	0.1724	10.4
280	0.1514	0.0486	26.5	0.1486	9.9
430	0.1724	0.0276	37.7	0.1276	10.2
550	0.1871	0.0129	63.3	0.1129	10.2
1400	0.2522	—	—	0.0479	10.1
2040	0.2730	—	—	0.0270	8.9
3430	0.2887	—	—	0.0113	6.3

12. Versuch.

Zur Analyse wurden 25 cm^3 verwendet.

t	T	$(a-x-y)_m$	$10^4 k_m$	$(a-x-y)_{ac}$	$10^4 k_{ac}$
0	0.1021	0.0980	—	0.1980	—
100	0.1201	0.0799	20.4	0.1799	9.6
270	0.1480	0.0520	25.3	0.1520	9.9
420	0.1690	0.0310	34.5	0.1310	10.0
600	0.1913	0.0087	70.5	0.1087	10.4
1410	0.2517	—	—	0.0483	10.0
1980	0.2711	—	—	0.0289	10.0
3360	0.2891	—	—	0.0109	7.1

Nach den von R. Wegscheider¹ gemachten Darlegungen bestehen zwischen den Koeffizienten k_m und k_{ac} einerseits und den Konstanten der Stufenreaktionen andererseits folgende Beziehungen. Es zeigen

- für $2k_2 > k_1$ die Werte von k_{ac} einen steigenden Gang,
 » $2k_2 < k_1$ » » » k_{ac} » fallenden »
 » $2k_2 = k_1$ » » » k_{ac} Konstanz.

¹ Monatsh. f. Chemie, 36 (1915), 471, insbesondere 488.

Ferner ist für $x = y = 0$ (Beginn der Reaktion)

$$k_1 = 2k_{ac} = k_m$$

und für $t = \infty$ (Ende der Reaktion)

$$k_2 = k_{ac}.$$

Endlich gilt für $k_1 \geq 2k_2$ die Einschließung

$$2k_{ac} \leq k_1 < k_m.$$

Prüft man daraufhin die obenstehenden Versuchsergebnisse, so findet man innerhalb der Versuchsfehler und der durch Nebenumstände bedingten, noch zu erwähnenden Komplikationen ziemlich genau $k_1 = 2k_2$.

Die Anfangswerte der Koeffizienten aller Versuche ergeben $k_1 = k_m = 2k_{ac}$ übereinstimmend mit der Einschließung $2k_{ac} \leq k_1 < k_m$, woraus auf $k_1 \geq 2k_2$ geschlossen werden kann. Aus der ungefähren Konstanz von k_{ac} kann auf das annähernde Verhältnis $\alpha = k_2 : k_1 = 0.5$ oder $k_1 = 2k_2$ geschlossen werden.

Genau genommen zeigen die nach Äquivalenten berechneten Koeffizienten eine merkliche Anfangsbeschleunigung und eine sehr deutliche Endverzögerung. Letztere ist ebenso wie die Abnahme der Koeffizienten der sauren Verseifung der Estersäure auf den Einfluß der Gegenreaktion zurückzuführen. Die Gegenreaktion macht den Schluß auf den Wert von k_2 aus $k_2 = k_{ac}$ für $t = \infty$ unzulässig. Die Anfangsbeschleunigung ist auf die beschleunigende Wirkung der aus dem Neutralester sich bildenden Estersäure zurückzuführen. Durch die folgende Verseifung der Estersäure zu Oxalsäure wird die katalytische Wirkung nur unwesentlich erhöht, weil die Oxalsäure nach der ersten Dissoziationsstufe nur unwesentlich saurer ist als die Estersäure. Über das einfache Stufenschema erscheint daher die autokatalytische Beschleunigung durch die aus dem Neutralester sich bildenden Säuren und die durch die Gegenreaktion bewirkte Verzögerung gelagert. Erstere macht sich zu Anfang geltend, letztere gegen Ende der Reaktion, wo sie erstere Wirkung überkompensiert.

Besteht die autokatalytische Beschleunigung zu Recht, so muß sie mit der Größe des Verhältnisses der Anfangswerte $[\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2]:[\text{HCl}]$ zunehmen, was in der Tat zutrifft, wie ein Vergleich des Ganges von k_{ac} des Versuches 10 mit dem Gang von k_{ac} der anderen Versuche zeigt.

Nimmt man zur ersten Orientierung an, daß gleichviel Mole von Salzsäure, Estersäure und Oxalsäure gleich stark beschleunigen, und nimmt man ferner an, daß die autokatalytische Wirkung vor der Wirkung der Gegenreaktion zur vollen Geltung kommt, so berechnet sich für die Säurekonzentration Eins der Wert von k_2 aus dem beobachteten Maximum von k_{ac} zu 5.7×10^{-3} aus Versuch 10 und zu 5.2×10^{-3} aus Versuch 11 und 12, während bei der sauren Verseifung der Estersäure k_2 übereinstimmend zu 5.8×10^{-3} gefunden wurde. Als Endergebnis erhält man also für die saure Verseifung des Neutralesters nach der ersten Stufe

$${}_s k_1 = 0.0116.$$

Das erste Methyl des Neutralesters wird demgemäß in saurer Lösung rund doppelt so geschwind verseift als das zweite. Ferner geht die Verseifung des Neutralesters nach der ersten Stufe in alkalischer Lösung ungefähr hundertmillionenmal rascher vor sich als in saurer.

Die saure Verseifung wird durch Neutralsalze nicht merklich beeinflußt, was ein Vergleich der Versuche 11 und 12 dartut.

Die Konstanten (25°) der Dimethyloxalatverseifung und ihre Verhältniszahlen sind hier zusammengestellt:

	Verseifung		Verhältnis
	alkalische	saure	
Erste Stufe . . .	10^6	0.0116	10^8
Zweite Stufe . .	10^2	0.0058	2×10^4
Verhältnis	10^4	2	

Über die Temperaturabhängigkeit der Konstanten möchte ich später und in einem anderen Zusammenhang berichten.

Vergleicht man die bisherigen Ergebnisse der mit den symmetrischen Dicarbonsäuren vom Typus



gemachten Messungen, so zeigt sich folgendes.

In saurer Lösung verseifen die Neutraester nach der ersten Stufe doppelt so rasch als nach der zweiten.¹ Die Geschwindigkeiten sind der Größenordnung nach alle ungefähr gleich.

Die Verhältnisse bei der alkalischen Verseifung² gehen aus folgenden für die Methyleneester geltenden Zahlen hervor.

	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteinsäure
Erste Stufe.....	1000000	170	20·5
Zweite Stufe...	100	1·8	2·1
Verhältnis.....	10000	100	10

Die Geschwindigkeiten sind auch der Größenordnung nach sehr verschieden, das erste Alkyl wird sehr viel rascher verseift als das zweite.

Einzelne der bisherigen Verseifungs- und Esterifizierungstheorien³ werden aber durch die Ergebnisse bei der Oxalsäure kaum gestützt. So soll nach der Ansicht von J. Meyer bei den symmetrischen Dicarbonsäuren das Konstantenverhältnis 2:1 immer auftreten, wenn nicht elektrostatische Verhältnisse Abweichungen bedingen. Die Unhaltbarkeit dieses Satzes als eines allgemein gültigen läßt sich nunmehr nach zwei Richtungen dartun. Einmal hat Wegscheider⁴ in einem Falle — Veresterung der Phtalsäure — gezeigt, daß ungeachtet des Mangels elektrostatischer Beziehungen dennoch eine wesentliche Abweichung von dem Konstantenverhältnis

¹ Julius Meyer, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 66 (1908), 81.

² O. Knoblauch, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 26 (1898), 96; H. Goldschmidt und V. Scholz, *Ber. d. Deutschen chem. Ges.*, 36 (1903), 1333; J. Meyer, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 67 (1909), 257.

³ Eine kritische Besprechung derselben siehe bei R. Wegscheider, *Monatsh. f. Chemie*, 36 (1915), 471, insbesondere 481.

⁴ L. c. Vgl. ferner R. Wegscheider und W. v. Amann, *Monatsh. f. Chemie*, 36 (1915), 549 und 633.

2:1 auftreten kann. Andererseits zeigt die saure Verseifung des Dimethyloxalats, daß unbeschadet des Vorhandenseins elektrostatischer Verhältnisse — das Monomethyloxalat ist sehr wahrscheinlich erheblich dissoziiert, die Estersäureanionen müssen das katalysierende Wasserstoffion anziehen und demgemäß sollte das zweite Alkyl rascher abgespalten werden als das erste¹ — das Konstantenverhältnis 2:1 zu beobachten ist.

Ebensowenig lassen die alkalischen Verseifungen allgemein gültige Regelmäßigkeiten erkennen. So hat man wiederholt vermutet, daß das stärkere Carboxyl auch das leichter verseifbare ist.² In der Tat sind bei den angezogenen Dicarbonsäuren die Verhältnisse der beiden Stufen der elektrolitischen Dissoziation einerseits und der Verseifung der Neutral-ester andererseits deutlich symbat. Ein streng gültiger Zusammenhang besteht aber nicht.³ So verseifen der Oxalsäureester nach der zweiten und der Malonsäureester nach der ersten Stufe ungefähr gleich rasch, obwohl die betreffenden Dissoziationskonstanten der Säuren um fast zwei Zehnerpotenzen auseinanderliegen.

Ähnliche Schwierigkeiten stellen sich erfahrungsgemäß immer ein, sowie man versucht, kinetische Größen einerseits, Konstitution und statische Größen andererseits in Zusammenhang zu bringen.

Zusammenfassung.

Es wurde die alkalische und die saure Verseifung des Oxalsäuremethylesters und des Kaliummethyloxalats in wässriger Lösung gemessen.

¹ Julius Meyer, l. c., p. 305.

² M. Conrad und C. Brückner, Zeitsch. physik. Chemie, 7 (1891), 283, insbesondere 290; J. W. Brühl und R. Braunschweig, Ber. d. Deutschen chem. Ges., 25 (1892), 1796, insbesondere 1811; W. A. Smith, Zeitsch. physik. Chemie, 25 (1893), 193, insbesondere 230; Julius Meyer, Zeitsch. physik. Chemie, 67 (1909), 257, insbesondere 301; W. Neelmeier, l. c., p. 25.

³ Vgl. auch R. Wegscheider, Monatsh. f. Chemie, 16 (1895), 75, insbesondere 148; Edv. Hjelt, Ber. d. Deutschen chem. Ges., 29 (1896), 110, 1864, 1867, und 31 (1898), 1844.

Die Darstellung des letzteren wurde durch partielle Verseifung des Neutralesters mit Hilfe von methylalkoholischem Kali vorgenommen.

Die alkalische Verseifung des Neutralesters verläuft nach den zwei Stufen mit so verschiedener Geschwindigkeit, daß die Berechnung derselben nach dem Schema für einstufige Reaktionen erfolgen konnte. In Laugenlösungen ist die Verseifungsgeschwindigkeit der Estersäure eben noch meßbar, die des Neutralesters nach der ersten Stufe unmeßbar rasch. Die Messungen wurden darum mit Hilfe von Puffersalzlösungen durchgeführt, deren Reservealkalinität von derselben Größenordnung war, wie der zu verseifende Ester. Sie ergaben für das Konstantenverhältnis die Größenordnung 10000:1.

Die saure Verseifungsgeschwindigkeit des Neutralesters und der Estersäure ist von der gewöhnlichen Größenordnung. Die Messungen wurden — bis auf eine im Hinblick auf die rasche alkalische Verseifung des Neutralesters notwendige Abänderung — nach der üblichen Methode vorgenommen. Innerhalb der Versuchsfehler und der durch Nebenerscheinungen bedingten Komplikationen, die das einfache Stufenschema etwas trüben, ergab sich für die Konstanten der Stufenfolge das Verhältnis 2:1.