

Über die alkalische Verseifung des Weinsäureesters

Von

Anton Skrabal und Erna Singer

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1919)

Die saure Verseifung der Weinsäureester¹ und die inverse Reaktion der Veresterung von Weinsäure² sind bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit bereits gemessen worden. Kaum welche Angaben liegen über die Kinetik der alkalischen Verseifung vor, was offenbar durch die Raschheit dieser Reaktion erklärt ist. Nach den Methoden der Verseifung mit Puffern, wie sie bei den Oxalsäure- und Ameisensäureestern gehandhabt wurden,³ bieten jedoch die rasch alkalisch verseifenden Ester wenigstens grundsätzlich keine größeren Schwierigkeiten als die langsam verseifenden. In vorliegender Arbeit wird über die alkalische Verseifung des Rechtsweinsäuremethylesters berichtet. Untersuchungen über die Verseifung der Ester der stereoisomeren Weinsäuren und der beiden Äthylendicarbonsäuren sollen folgen.

¹ Vgl. Jul. Meyer, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 66 (1909), 81.

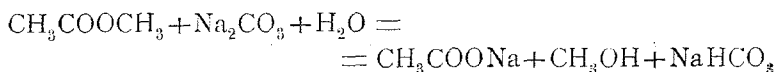
² Vgl. A. Kailan, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 85 (1913), 706.

³ Siehe A. Skrabal, *Monatshefte für Chemie*, 38 (1917), 29 und 159. A. Skrabal und A. Sperk, ebenda, 38 (1917), 191. A. Skrabal und A. Matievic, ebenda, 39 (1918), 765.

Die Meßmethode.

Einige ad hoc gemachte Vorversuche ergaben, daß in einer Carbonat-Bicarbonatlösung die Verseifung des Weinsäureesters gut meßbar ist. In solchen Lösungen hat wohl zuerst J. Shields¹ die Esterverseifung untersucht, und zwar zum Zwecke der Ermittlung der Hydrolyse des Alkalicarbonats. In neuerer Zeit haben augenscheinlich H. D. Gibbs, R. R. Williams und A. S. Galajikian² mit Soda Verseifungen durchgeführt. Leider ist uns diese Arbeit nur aus dem Referat im Zentralblatt bekannt.

Zur Probe haben wir zunächst einen Ester von bekannter Verseifungsgeschwindigkeit untersucht, indem wir Methylacetat wählten. Die Reaktion verläuft hier nach



und bedeuten a, b, c die Anfangskonzentrationen von Ester, Carbonat und Bicarbonat, und u die zur Zeit t umgesetzte Menge, so ist bei Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Hydroxylionkonzentration

$$\frac{du}{dt} = k \frac{(a-u)(b-u)}{(c+u)}$$

oder integriert

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)(b-a)} \left\{ (a+c) \ln \frac{a-u_1}{a-u_2} - (b+c) \ln \frac{b-u_1}{b-u_2} \right\}. \quad (1)$$

Für äquivalente Mengen von Ester und Soda, das ist, entsprechend der Reaktionsgleichung, 1 Mol Ester auf 1 Mol Natriumcarbonat, wird $b = a$ und demgemäß

$$\frac{du}{dt} = k \frac{(a-u)^2}{(c+u)}$$

oder integriert

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ (a+c) \left[\frac{1}{a-u_2} - \frac{1}{a-u_1} \right] - \ln \frac{a-u_1}{a-u_2} \right\}. \quad (2)$$

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 12 (1893), 167. Vgl. hierzu F. Auerbach und H. Pick, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte, 38 (1911), 243.

² The Philipp. Journ. of Science, 8, A. (1913), 1.

Zur Bestimmung des Reaktionsfortschrittes sind wir im wesentlichen so vorgegangen, wie seinerzeit bei den Kohlensäureestern.¹ Eine Probe des Reaktionsgemisches wurde mit Phenolphthaleinlösung versetzt, und zwar wurde für je 10 cm^3 der austitrierten Lösung 1 Tropfen einer einprozentigen alkoholischen Phenolphthaleinlösung angewandt, worauf mit 0·1-norm. Salzsäure gegen eine in bezug auf den Indikator gleichkonzentrierte Sörensen'sche Pufferlösung $[\text{H}^+] = 10^{-8.4}$ titriert wurde. Zum Vergleich der Färbungen wurden die beiden Lösungen vor einer Milchglasscheibe gegen die Lichtquelle (Fenster bei Tageslicht, Metallfadenglühlampe bei Dunkelheit) betrachtet.

Die Methode ist nur wenig genau. Zur Vermeidung gröberer Fehler muß man auf folgende Momente Bedacht nehmen:

1. An der Einflußstelle der Maßflüssigkeit herrscht lokal saure Reaktion, was Entweichen von CO_2 und einen fehlerhaften Mehrverbrauch an Titrierflüssigkeit nach sich zieht. Zur Vermeidung gröberer Fehler ist die zu titrierende Lösung während des Titrierens gut durchzuschwenken.

2. Das an der Einflußstelle sich bildende Anhydrid CO_2 braucht zu seiner Hydratisierung nach den bekannten Untersuchungen von A. Thiel² merkliche Zeit. Man soll daher langsam titrieren. Im anderen Falle blassen die austitrierten Proben nach, was einen fehlerhaften Mehrverbrauch bedingt.

3. Die variable Konzentration Na_2CO_3 wird in dem nicht fixierten Reaktionsgemisch gemessen. Die Bremsung der Reaktion erfolgt erst in dem Maße, als das Medium während der Titration der Probe saurer wird. Dieser Umstand bedingt einen fehlerhaften Minderverbrauch an Titerlösung und erfordert ein rasches Titrieren. Um beiden möglichen Fehlerquellen 2 und 3 zu begegnen, wird man anfangs rasch, gegen Ende langsam titrieren. Ferner wird man die Versuchs-

¹ Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 305.

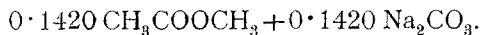
² Zeitschrift für Elektrochemie, 22 (1916), 423. Hier auch die übrige Literatur. — Vgl. auch noch L. Michaelis, Wasserstoffionenkonzentration (Berlin 1914), p. 13, und N. Bjerrum, Theorie der Titrierungen (Stuttgart 1914), p. 101.

bedingungen derart wählen, daß die Reaktion nicht zu rasch geht.

4. Eine Natriumbicarbonatlösung ist unbeständig, indem sie unter Bildung von Natriumcarbonat so lange CO_2 abgibt, bis ihre Kohlensäurespannung entsprechend dem Partialdruck der Kohlensäure in der Atmosphäre abgeklungen ist, ein Vorgang, der natürlich Zeit braucht. Dieser Fehler fällt nicht ins Gewicht während der kurzen Dauer einer Titration. Er macht sich aber geltend während der längeren Zeit des Verlaufes der Reaktion im Reaktionsgefäß. Letzteres muß daher gut verschlossen sein und die Temperatur des Thermostaten darf nicht hoch gewählt werden. Bei hohen Bicarbonatkonzentrationen und sehr langsamen Reaktionen kam der aus der Kohlensäureabgabe fließende Fehler auch bei gut schließendem Reaktionsgefäß und tiefer Thermostaten temperatur sehr bedeutend werden. Man soll daher möglichst rasche Reaktionen wählen. Im Hinblick auf Punkt 3 wird man jedoch den Bedingungen für eine Reaktion mit mittlerer Geschwindigkeit den Vorzug geben.

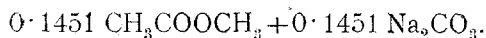
Bei Einhaltung günstiger Versuchsbedingungen können nach der Methode, wie die beiden folgenden Versuche zeigen, ganz schöne Resultate erhalten werden. Die Konzentrationen sind in Molen pro Liter angegeben. Titriert wurden 50 cm^3 des Reaktionsgemisches. Die Zeit t ist in Minuten ausgedrückt. Als Nullzeit ist die der ersten Probeentnahme gewählt. Die Versuchstemperatur ist 25° . Die Ziffer neben k bedeutet die Formel, nach welcher die Konstante berechnet wurde.

1. Versuch.



t	cm^3 0·1-n. HCl	$a-u$	$10^3 k$ (2)
0	62·9	0·1258	—
10	58·7	0·1174	1·3
35	52·8	0·1056	1·1
65	48·7	0·0974	1·1
105	45·0	0·0900	1·0
225	37·4	0·0748	1·1
1025	21·0	0·0420	1·1
1450	18·0	0·0360	1·0
1570	17·2	0·0344	1·1
2456	12·8	0·0256	1·3
4036	9·1	0·0182	1·1

2. Versuch.

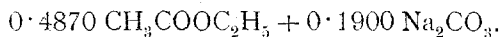


<i>t</i>	<i>cm</i> ³ 0·1-n. HCl	<i>a</i> — <i>u</i>	10 ³ <i>k</i> (2)
0	62·6	0·1252	—
16	57·7	0·1154	0·9
32	54·3	0·1085	1·0
58	50·1	0·1002	1·1
98	45·7	0·0914	1·1
163	41·2	0·0824	1·0
283	35·5	0·0710	1·1
452	30·5	0·0610	1·1
1302	19·1	0·0382	1·1
1536	17·9	0·0358	0·8
7096	6·8	0·0136	1·0

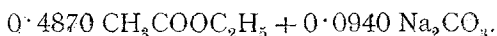
Die Konstanz der Koeffizienten ist bei einem Ablauf der Reaktion von 90⁰/₀ eine sehr gute. Als Mittel aus beiden Versuchen ergibt sich $k = 1\cdot1 \times 10^{-3}$.

Im folgenden finden sich zum Vergleich zwei der Versuche von J. Shields neu berechnet. Shields hat Äthylacetat bei 24·2° verseift, den Ester im Überschuß angewandt und den Reaktionsablauf nur ungefähr zur Hälfte verfolgt.

Versuch A (Shields).



<i>t</i>	<i>a</i> — <i>u</i>	<i>b</i> — <i>u</i>	10 ³ <i>k</i> (1)
0	0·4870	0·1900	—
2	0·4783	0·1813	0·37
4	0·4704	0·1734	0·74
8	0·4630	0·1660	0·44
12	0·4567	0·1597	0·60
20	0·4485	0·1515	0·52
30	0·4443	0·1473	0·25
50	0·4295	0·1325	0·62
85	0·4158	0·1188	0·46
155	0·3974	0·1004	0·49

Versuch *B* (Shields).

<i>t</i>	<i>a—u</i>	<i>b—u</i>	$10^3 k (1)$
0	0·4870	0·0940	—
2	0·4836	0·0906	—
4	0·4778	0·0848	0·50
8	0·4703	0·0773	0·69
12	0·4658	0·0728	0·61
16	0·4623	0·0693	0·61
20	0·4591	0·0661	0·69
24	0·4568	0·0638	0·62
32	0·4525	0·0595	0·59
66	0·4441	0·0511	0·58

Die Übereinstimmung der Konstanten ist hier aus methodischen Gründen eine weniger gute. Shields selbst führt an, daß sich die Lösungen »nicht sehr leicht titrieren lassen«. Als Mittel aus beiden Versuchen ergibt sich $k = 0\cdot55 \times 10^{-3}$. Somit würde — unter Berücksichtigung der Verschiedenheit der Temperatur — der Methylester nicht ganz doppelt so rasch verseifen als der Äthylester.

Die Geschwindigkeitskonstante für $[\text{OH}'] = 1$, welche mit k_a bezeichnet werden soll, berechnet sich aus k nach

$$k_a = k \times 4\cdot91 \times 10^{-11} \times 10^{14},$$

wenn die Wasserkonstante zu rund 10^{-14} und die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure¹ zu $4\cdot91 \times 10^{-11}$ angenommen wird.

Aus unseren Versuchen ergibt sich sodann für den Methylester $k_a = 5\cdot4$ (25°). Die Messungen von J. J. A. Wijs² mit Kalilauge ergaben $k_a = 11$, die von B. van Dijken³ $k_a = 10\cdot6$.

Aus den Messungen von Shields folgt für den Äthylester $k_a = 2\cdot7$ (24·2°). Für dieselbe Temperatur und aus

¹ C. A. Seyler und P. V. Lloyd, Journ. Chem. Soc. London, 111 (1917), 138.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 11 (1893), 492, und 12 (1893), 514. Vgl. hierzu auch J. J. van Laar, ebenda, 13 (1894), 745.

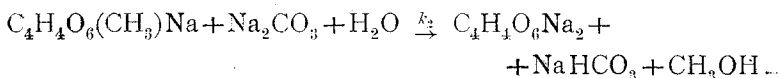
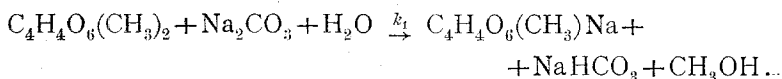
³ Rec. trav. chim. Pays-Bas, 14 (1895), 106.

Natronlaugenversuchen gibt Shields $k_a = 6 \cdot 23$ an. Aus neueren Arbeiten von J. Walker¹ und E. W. Déan² folgt für 25° $k_a = 6 \cdot 47$, beziehungsweise $k_a = 6 \cdot 56$.

Die aus den Verseifungen mit Natriumcarbonat bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind also nicht unwesentlich kleiner als die aus der Verseifung mit Lauge ermittelten. Daran würde sich kaum etwas ändern, wenn man noch die Salzdissoziation von Na_2CO_3 und NaHCO_2 berücksichtigen und einen genaueren Wert für die Wasserkonstante benützen würde. Es mag sein, daß hier Beeinflussung der Geschwindigkeit der Esterverseifung durch Elektrolytwirkung (Neutralsalzwirkung) vorliegt. Endlich ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Konstante der Esterverseifung auch mit der Esterkonzentration etwas variiert. In demnächst zur Veröffentlichung gelangenden Untersuchungen über die alkalische Verseifung der Ester der Oxalsäurehomologen werden wir hierauf noch zurückkommen.

Die Verseifung des Weinsäuremethylesters.

Als Ester einer zweibasischen Säure verseift das weinsäure Methyl stufenweise:³



Bedeutet a, b, c die Anfangskonzentrationen von Neutralester, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat, so gelten für die laufenden Konzentrationen die Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{ll} C_1 = a - x & \text{Neutralester} \\ C_2 = b - (x + y) & \text{Natriumcarbonat} \\ C_3 = x - y & \text{Halbester} \\ C_4 = y & \text{Natriumtartrat} \\ C_5 = c + x + y & \text{Natriumbicarbonat} \end{array} \right\} (3)$$

¹ Proc. Royal Soc. London, 78 A. (1906), 157.

² Amer. Journ. Science, Silliman [4], 35 (1913), 605.

³ Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 37 (1915), 137.

Die beiden unabhängigen Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeit seien

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 \frac{C_2}{C_5} C_1, \quad (4)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 \frac{C_2}{C_5} C_1 - k_2 \frac{C_2}{C_3} C_3, \quad (5)$$

woraus sich durch Integration ergibt:

$$C_3 = -\frac{1}{1-\alpha} C_1 + \frac{a^{1-\alpha}}{1-\alpha} C_1^\alpha, \quad (6)$$

wenn $k_2:k_1 = \alpha$ gesetzt wird.

Aus (6) und (3) folgt für die »Titerabnahme«:

$$u = x+y = 2a - \frac{1-2\alpha}{1-\alpha} C_1 - \frac{a^{1-\alpha}}{1-\alpha} C_1^\alpha$$

und für den laufenden Titer:

$$C_2 = b-u = b-2a + \frac{1-2\alpha}{1-\alpha} C_1 + \frac{a^{1-\alpha}}{1-\alpha} C_1^\alpha. \quad (7)$$

Endlich ergibt die Integration von (4):

$$\ln C_1 = \ln C_{01} - k_1 \int_{t_0}^t \frac{b-u}{c+u} dt, \quad (8)$$

wo C_{01} die zu einer bestimmten Zeit t_0 gehörige Konzentration C_1 des Neutralestere bedeutet.

Zur Prüfung von (7) und (8) haben wir — im wesentlichen dem Vorgang von O. Knoblauch¹ folgend — den Wert des Integrals in (8) aus den experimentellen Daten u und t nach der Auswägemethode ermittelt und $C_1 = a-x$ nach (8) berechnet. Das derart berechnete C_1 wurde zur Berechnung von $C_2 = b-u$ nach (7) benutzt und diese C_2 -Werte wurden schließlich mit den gefundenen verglichen.

Das Verfahren setzt die Kenntnis von k_1 und k_2 voraus. Letzteres ließe sich aus der Verseifung von reinem Natrium-

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 26 (1898), 93.

methyltartrat exakt ermitteln, indem alsdann die zweite der beiden Folgereaktionen isoliert verläuft. Nicht isolieren läßt sich natürlich die erste der Folgereaktionen. In erster Annäherung ergeben sich beide Konstante aus dem Anfang und dem Ende der Verseifung des Neutralesters. Zweckmäßig berechnet man aus u nach Formel (1), beziehungsweise (2) die Reaktion des Neutralesters derart, als ob sie direkt, also nicht über die Estersäure verlaufen würde, indem man für a einmal die Konzentration des Neutralesters (»Konstante« k_m), das andere Mal die doppelt so große Konzentration der verseifbaren Gruppen einsetzt (»Konstante« k_{ac}). Im gegebenen Falle zeigen die Werte von k_{ac} einen fallenden Gang, woraus auf $2k_2 < k_1$ zu schließen ist. Alsdann gilt nach R. Wegscheider¹ die Einschließung

$$k_m > k_1 \geq 2k_{ac} \quad (9)$$

und was die Konstante der zweiten Stufe anbelangt:

$$k_2 \leq k_{ac}. \quad (10)$$

Je nachdem ob es gilt, k_1 oder k_2 zu ermitteln, hat man es noch in der Hand, die Konzentrationen a , b , c derart zu wählen, daß die Bedingungen entweder für die Ermittlung von k_1 oder für die von k_2 besonders günstig liegen.

Soll k_2 aus der Neutralesterreaktion festgelegt werden, so soll $b \geq 2a$ gewählt werden. Im Hinblick auf die im vorhergehenden Abschnitt dargelegten Fehlerquellen der Analyse-methode darf die zweite Hälfte der Reaktion, während welcher vorwiegend der Halbester reagiert, nicht zu langsam verlaufen. Alsdann verläuft, weil $k_1 \gg k_2$, der erste Teil sehr rasch. Die Reaktion ist zur Ermittlung von k_1 ganz ungeeignet, dafür zur Ermittlung von k_2 besonders günstig. Die Bedingungen des Versuches 1 der folgenden Messungen sind im Hinblick auf die Festlegung von k_2 gewählt.

Ist k_1 zu ermitteln, so wird man die Bedingungen derart wählen, daß der Umsatz nach der ersten der beiden Folge-

¹ Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 488.

reaktionen möglichst groß, der nach der zweiten möglichst klein ist. Wie früher¹ gezeigt worden ist, ist diese Bedingung erfüllt, wenn

$$b = \left(2 - \frac{(1-2x)x^{\frac{1}{1-x}} + x^{\frac{x}{1-x}}}{1-x} \right) a \quad (11)$$

gewählt wird. Für alle Werte von x zwischen 0 und 0.5 liegt der nach (11) berechnete Wert von b zwischen $b = a$ und $b = 1.072 a$. Im Interesse der Genauigkeit und Raschheit der numerischen Berechnung von k_m und k_{ac} wird man zweckmäßig für alle x zwischen 0 und 0.5

$$b = a \quad (12)$$

und die Anfangskonzentrationen $b = a$ und c derart wählen, daß die Reaktion nicht zu rasch, aber auch nicht zu langsam verläuft. Diesen für die Ermittlung von k_1 geeignetsten Bedingungen entspricht der Versuch 2 der folgenden Messungen.

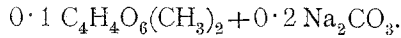
Endlich gilt der dritte der angestellten Versuche in erster Linie der Überprüfung von (7) und (8), weshalb seine Bedingungen derart gewählt wurden, daß vornehmlich der mittlere Teil der Reaktion, wo der Umsatz überwiegend nach der ersten und zweiten der beiden Folgereaktionen erfolgt, mit geeigneter Geschwindigkeit vor sich geht.

Schließlich ist noch ein Wort zu Gleichung (8) zu sagen. Es ist naheliegend, die Zeit t von der »Mischzeit« angefangen zu zählen und demgemäß für $C_{01} = a$ zu setzen. Im Interesse der Genauigkeit der Auswertung der Messungsergebnisse ist es aber mehr gelegen, die Zeitzählung mit dem Zeitpunkt der ersten Probeentnahme zu beginnen. Alsdann ist der dem gemessenen Wert C_{02} und der Zeit t_0 zugehörige Wert C_{01} unbekannt. Wir haben ihn aus dem ersten Titerwert und dem bekannten x nach (7) mit Hilfe der *regula falsi* berechnet und ihn sodann für C_{01} in Gleichung (8) eingesetzt. Daher sind in den folgenden Tabellen der erste Wert von $(b-u)$ gef. und $(b-u)$ ber. identisch.

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

Wir lassen nunmehr die Messungen folgen. Der Weinsäuremethylester wurde selbst bereitet. Über seine Darstellung soll später und in einem anderen Zusammenhang berichtet werden.

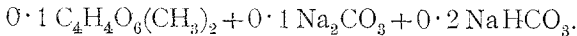
1. Versuch.



t	$(b-u)$ gef.	$10^2 k_m (1)$	$10^2 k_{ac} (2)$	$\int_{t_0}^t \frac{b-u}{c-t-u} dt$	$(a-x)$ ber.	$(b-u)$ ber.
0	0·1336	—	—	—	0·03630	(0·1336)
8	0·1160	5·7	1·07	13·45	0·02064	0·1153
18	0·1048	10·0	0·83	25·34	0·01252	0·1044
27	0·0976		0·78	34·71	0·00845	0·0981
52	0·0864		0·57	55·49	0·00353	0·0881
108	0·0758		0·34	92·79	0·00074	0·0765
235	0·0622		0·30	158·8	0·00005	0·0622
445	0·0488		0·30			
1390	0·0260		0·31			
1940	0·0210		0·29			
3070	0·0146		0·32			

$$C_2 = b-u = 0 \cdot 9234 C_1 + 0 \cdot 127 C_1^{0 \cdot 0714}.$$

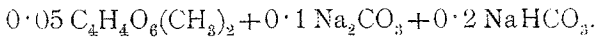
2. Versuch.



t	$(b-u)$ gef.	$10^2 k_m (2)$	$10^2 k_{ac} (1)$	$\int_{t_0}^t \frac{b-u}{c+u} dt$	$(a-x)$ ber.	$(b-u)$ ber.
0	0·0952	—	—	—	0·0950	(0·0952)
14	0·0742	4·6	2·09	5·38	0·0757	0·0755
38	0·0542	4·9	1·90	11·52	0·0585	0·0577
85	0·0376	4·4	1·36	19·40	0·0419	0·0399
400	0·0118	5·2	0·84	44·40	0·0147	0·0076

$$b-u = -0 \cdot 1 + 0 \cdot 9234 (a-x) + 0 \cdot 127 (a-x)^{0 \cdot 0714}.$$

3. Versuch.



t	$(b-u)$ gef.	$10^2 k_m (1)$	$10^2 k_{ac} (2)$	$\int_{t_0}^t \frac{b-u}{c+u} dt$	$(a-x)$ ber.	$(b-u)$ ber.
0	0.0988	—	—	—	0.04875	(0.0988)
22	0.0828	4.2	1.87	9.18	0.03313	0.0829
58	0.0694	4.4	1.48	21.30	0.01992	0.0688
94	0.0616	5.2	1.19	31.23	0.01313	0.0611
143	0.0552	6.8	0.93	42.87	0.00805	0.0547
293	0.0456	—	0.63	72.13	0.00236	0.0455
451	0.0402	—	0.48	98.02	0.00079	0.0408

$$C_2 = 0.9234 C_1 + 0.06673 C_1^{0.0714}.$$

Die Werte von k_{ac} zeigen einen fallenden Gang, die Werte k_m einen Anstieg. Eine Ausnahme macht Versuch 2, wo k_m schwankt. Letzteres ist auf die große Reaktionsgeschwindigkeit zu Anfang und darauf zurückzuführen, daß infolge der Raschheit der Reaktion letztere während des Titrierens merklich noch weiter verläuft. Die ersten Werte k_m dieses Versuches sind daher fehlerhaft, und zwar zu hoch.

Die letzten Werte von k_{ac} des Versuches 1 sind ab $t = 235$ so gut wie konstant. Von hier ab verläuft praktisch nur mehr die Verseifung nach der zweiten Stufe. Tatsächlich ergibt die Berechnung von $C_1 = a-x$, daß die Neutralesterkonzentration gegenüber der des Halbesters verschwindend klein ist. Als Mittel aus den letzten Werten von k_{ac} folgt ziemlich genau

$$k_2 = 0.30 \times 10^{-2}.$$

Der Wert von k_1 ergibt sich aus den Einschließungen (9)

$$2.1 \times 10^{-2} \leq k_1 < 5.7 \times 10^{-2},$$

$$4.2 \times 10^{-2} \leq k_1 < 4.6 \times 10^{-2},$$

$$3.7 \times 10^{-2} \leq k_1 < 4.2 \times 10^{-2}$$

ebenfalls ziemlich zweifellos zu

$$k_1 = 4.2 \times 10^{-2}.$$

Sonach verseift das erste Methyl des Esters 14-mal rascher als das zweite. Der Wert $\alpha = 1:14 = 0.0714$ wurde zur Überprüfung der Beziehungen (7) und (8) benützt. Die Übereinstimmung zwischen $(b-u)$ gef. und $(b-u)$ ber. ist, namentlich was Versuch 3 anlangt, besser gar nicht zu erwarten.

Bezieht man die Geschwindigkeitskonstanten auf $[\text{OH}'] = 1$, so erhält man

$$k_1 = 206,$$

$$k_2 = 14.7.$$

Bei Vergleich der Methylacetatversuche mit den Methyltartratversuchen ist zu berücksichtigen, daß letztere infolge des von vornherein dem Reaktionsgemisch zugefügten Bicarbonats weniger genau titrierbar sind. So ergibt die Durchführung der Berechnung des Titrierungsfehlers nach N. Bjerrum (loc. cit.), daß man beispielsweise bei dem Tartratversuch 2 mit einem Fehler zu rechnen hat, welcher in cm^3 der Maßflüssigkeit rund dreimal so groß ist als bei den Acetatversuchen. Demgemäß ist das Meßergebnis beim Weinsäureester etwas weniger gut als beim Essigsäureester.

Zusammenfassung.

Es wurde der Weinsäuremethylester in einer Carbonat-Bicarbonatlösung alkalisch verseift und gefunden, daß das erste Methyl 14-mal rascher reagiert als das zweite.

Die auf $[\text{OH}'] = 1$ bezogenen und für 25° geltenden Konstanten der Stufenreaktion sind $k_1 = 206$ und $k_2 = 14.7$.

Die Methode der Verseifung von Estern mit Alkalicarbonat wurde näher untersucht und an der Hand der Verseifung von Methylacetat überprüft.
