

Die Kinetik der Verseifung von Vinylacetat

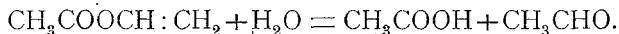
Von

Anton Skrabal, w. M. d. Akad. und Alfred Zahorka

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

Carbonsäureester von Enolen sind hinsichtlich ihrer Verseifungsgeschwindigkeit bisher noch nicht untersucht worden. Die vorliegende Arbeit gilt der Ausfüllung dieser Lücke. Als Enol wählten wir das einfachste, den Vinylalkohol, als Säurekomponente des Esters die Essigsäure. Die Hydrolyse oder Verseifung des Vinylacetats erfolgt nach der Bruttogleichung:



Für die Überlassung einer größeren Menge von Vinylacetat sind wir dem Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, und Herrn Dr. R. Meingast in dieser Firma zu Dank verpflichtet.

Das Vinylacetat polymerisiert sich beim Stehenlassen. Zu unseren Messungen haben wir immer frische Proben verwendet, die kurz vorher destilliert wurden und bei 728 mm zwischen 71° und 72° übergangen. Als Destillationsrückstand hinterblieb eine harzartige Masse der Polymeren. Das monomere Produkt stellt eine leichtbewegliche, charakteristisch riechende Flüssigkeit vor. Der Geruch erinnert an den des Äthylacetats, ist aber etwas stechend und weniger lieblich.

Unsere Messungen haben wir in wässrigem Medium und bei 25° angestellt. Der Reaktionskolben war mit einem Heberrohr ausgestattet, aus welchem die Analysenproben entnommen wurden. Zeiteinheit ist wieder die Minute. Am Kopfe der Tabellen findet sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Molen pro Liter. Die Anfangskonzentration des Esters ist mit a , die Umsatzvariable mit x bezeichnet.

Die beiden ersten Messungen gelten der sauren Verseifung, k' ist die monomolekulare, mit gemeinen Logarithmen berechnete Konstante. Zur Analyse wurden 50 cm³ mit Zehntelbaryt und Phenolphthalein titriert.

Die beiden nachstehenden Messungen zeigen die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Salzsäurekonzentration. Es liegt also eine saure Verseifung vor. Für ihre Konstante berechnet sich, wenn man den ersten Werten ein etwas größeres Gewicht zulegt, als Mittel aus beiden Versuchen:

$$k_s = 0.00813.$$

Dieser Koeffizient ist um weniges, aber doch sicher größer als der für Äthylacetat 0·00658. Das Acetat des Vinylalkohols verseift durch Säuren merklich rascher als das seines gesättigten Analogens.

1. Versuch.



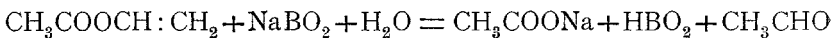
$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^4 k'$
—	0·0003	0·1128	—
150	0·0073	0·1058	1·84
220	0·0163	0·0968	1·76
420	0·0314	0·0817	1·76
643	0·0500	0·0631	1·74
591	0·0634	0·0497	1·75
1045	0·0799	0·0332	1·66
			1·75

2. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^4 k'$
—	0·0001	0·1231	—
96	0·0096	0·1136	3·61
132	0·0213	0·1019	3·59
167	0·0346	0·0886	3·63
205	0·0484	0·0748	3·59
311	0·0647	0·0585	3·43
550	0·0853	0·0379	3·43
1810	0·1136	0·0096	3·30
			3·51

Durch Basen wird Vinylacetat sehr rasch verseift. Wir haben daher die alkalische Verseifung mit einem Borat-Borsäure-Puffer durchgeführt. Sie erfolgt nach der Bruttogleichung:



und bezeichnet a die Anfangskonzentration von Ester und Borat, b die von Borsäure, so lautet, bei Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Alkalität, die integrierte Gleichung:

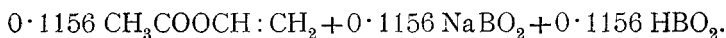
$$K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ (a + b) \left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right) - \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \right\}.$$

Zur Analyse wurden 30 cm^3 Probe mit 5 g Mannit versetzt (Fixierzeit) und die Mannitborsäure titriert.

Die Wiederholung der Messung ergab das gleiche Bild: Die Konstanten zeigten ein deutliches Gefälle. Berechnet man die Konstante k_a der alkalischen Verseifung aus dem Anfangswert

$K = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-2}$ unter Benutzung von $5 \cdot 7 \cdot 10^{-10}$ für die Dissoziationskonstante der Borsäure, so folgt $k_a = 620$.

3. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^2 K$
—	0·0050	0·1106	—
11	0·0157	0·0999	1·11
20	0·0282	0·0874	0·98
29	0·0408	0·0748	1·00
44	0·0523	0·0633	0·89
122	0·0688	0·0468	0·81
110	0·0767	0·0389	0·74
248	0·0866	0·0290	0·71

Das Gefälle von K ist nicht leicht zu erklären. Noch auffallender ist folgender Tatbestand. Wir haben Verseifungen mit dem stärker alkalischen Carbonat-Bicarbonat-Puffer vorgenommen und sowohl die direkte Titration des Carbonats zu Bicarbonat gegen eine Standardfärbung als auch die in unserem Institut vielgeübte Bariumchloridmethode zur Analyse angewandt. Die Übereinstimmung der Konstanten untereinander war wenig befriedigend, ihr Mittelwert, unter Benutzung von $6 \cdot 10^{-11}$ für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure, ist rund $k_a = 250$. Die Konstante ist also wesentlich kleiner als die der Boraxversuche.

Mit allem Vorbehalt sei folgender Erklärungsversuch gegeben. Das Vinylacetat zeigt große Polymerisierungstendenz. Ein Teil eines frisch hergestellten Destillats des monomeren Produktes wurde während der Sommerferien in einer gewöhnlichen Glasflasche, der andere in einer Perhydrolflasche »Tropenmarke« aufbewahrt. Erstere Probe war nach dieser Zeit in ein ziemlich dickflüssiges Öl verwandelt, war also weitgehend polymerisiert worden, letztere blieb fast unverändert. Es liegt also der Gedanke nahe, daß die Polymerisierung durch das Alkali des Glases beschleunigt wird. Wenn also in unseren Reaktionsgemischen neben der alkalischen Verseifung des Vinylacetats auch eine Polymerisierung des letzteren statthat und die Polymeren nicht oder langsamer verseifen als der monomere Ester, so wäre damit sowohl das Gefälle von K in den Boraxversuchen als auch das kleinere k_a in den Carbonat-Bicarbonat-Versuchen erklärt. Wir wollen daher als vorläufiges Ergebnis und als wahrscheinlichsten Wert für die Konstante der alkalischen Verseifung

$$k_a = 620$$

hinstellen.

Aus k_s und k_a folgt für die Acidität des Verseifungsminimums oder Stabilitätsmaximums des Vinylacetats in wässriger Lösung

$$h_0 = [\text{H}^+]_0 = \sqrt{w k_a k_s^{-1}} = 2 \cdot 76 \cdot 10^{-5},$$

wo $w = 10^{-14}$ das Ionenprodukt des Wassers ist. Das ist ungefähr die Acidität einer Essigsäure-Acetat-Lösung.

Nach der von uns gegebenen Theorie¹ soll das Vinylacetat eine größere Konstante k_w der Wasserverseifung oder unkatalysierten Reaktion zeigen als das Äthylacetat. Für letztere berechnet H. v. Euler² aus den Messungen von K. G. Karlsson³ einen Wert, der in unseren Einheiten lautet: $k_w = 0.92 \cdot 10^{-8}$.

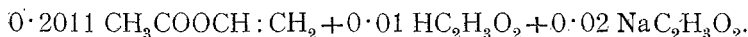
Das k_w des Vinylacetats soll also größer sein als $0.92 \cdot 10^{-8}$. Dessenunbeschadet kann es aber nur dann gemessen werden, wenn es auch größer oder mindestens von der gleichen Größenordnung ist wie:

$$2 \sqrt{w k_a k_s} = 4.49 \cdot 10^{-7},$$

wenn es also mindestens 50mal so groß ist als das k_w des Äthylacetats.

Zur Messung der Konstante der Wasserverseifung haben wir folgende Versuche in einer Essigsäure-Acetat-Lösung gemacht. Die Methodik war dieselbe wie in den Versuchen 1 und 2.

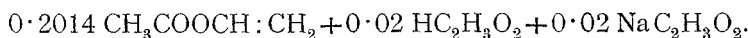
4. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^6 k'$
—	0.0031	0.1980	—
5737	0.0117	0.1894	3.37
9180	0.0249	0.1762	3.21
15840	0.0472	0.1539	(3.70)
15705	0.0650	0.1361	3.41
14435	0.0789	0.1222	3.23
			<u>3.30</u>

Während der Zeit der Messung der dritten Konstante stieg infolge einer Störung der Regulierung die Temperatur des Thermostaten über 25°. Diese Konstante wurde daher von der Mittelung ausgeschlossen.

5. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^6 k'$
—	0.0049	0.1965	—
3960	0.0105	0.1909	3.18
9180	0.0222	0.1792	2.99
15840	0.0429	0.1585	3.36
15710	0.0599	0.1415	3.14
14440	0.0738	0.1276	3.10
			<u>3.15</u>

¹ A. Skrabal und A. Zahorka, Monatshefte für Chemie, 46 (1925), 559 insbesondere 571.

² Zeitschr. f. anorg. Chem., 152 (1926), 113; 156 (1926), 143.

³ Ebenda, 145 (1925), 1.

Die Werte stimmen untereinander sowie in beiden Messungen überein, obwohl die Azidität bis fast auf das Zehnfache variiert. In den beiden Messungen erscheint somit die Wasserverseifung bloßgelegt. Als Mittel aus den zwei Versuchen ergibt sich $k_w = 3.22.2 \cdot 3.10^{-6}$ oder

$$k_w = 7.4 \cdot 10^{-6}.$$

Aus den drei Konstanten folgt für die Minimalgeschwindigkeit oder die Geschwindigkeit im Stabilitätsmaximum:

$$k_0 = k_w + 2 \sqrt{w k_a k_s} = 7.4 \cdot 10^{-6} + 0.45 \cdot 10^{-6} = 7.85 \cdot 10^{-6}.$$

Die saure und die alkalische Verseifung sind also auch im Stabilitätsmaximum gegenüber der Wasserverseifung nicht verschwindend klein. Wegen der Versuchsfehler, namentlich aber wegen der Unsicherheit von k_a , kann in erster Annäherung $k_0 = k_w$ gesetzt werden, mit einem Fehler von einigen Prozent.¹

Vergleichen wir das k_w für Vinylacetat mit dem k_w von Euler für Äthylacetat, so folgt, daß ersterer Ester durch Wasser allein rund 1000mal so rasch hydrolysiert als letzterer, in bester Übereinstimmung mit der von uns gegebenen Theorie.

Die Azidität des Stabilitätsmaximums ist durch die Gleichung $h_0 = \sqrt{w k_a k_s^{-1}}$ gegeben. Sie entspricht einem Punkt auf der p_H -Skala. Das gilt unabhängig von dem Wert von k_w . Bei erheblichen Werten von k_w gegenüber $2 \sqrt{w k_a k_s}$ existiert aber praktisch auf der p_H -Skala ein Stabilitätsbereich. Als äußerste Grenzen des letzteren kann man auf der einen Seite jenes $[H^+] = h_1$ hinstellen, wo $h_1 k_s = k_w$, auf der andern Seite jenes $[OH^-] = i_2$, beziehungsweise $h_2 i_2 = w$, wo $i_2 k_a = k_w$.² Diese Grenzen des Stabilitätsbereiches, in welchen die Geschwindigkeiten doppelt so groß sind als im Stabilitätsmaximum, sind für Vinylacetat:

$$\left. \begin{aligned} h_1 &= 9 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \\ h_2 &= 8 \cdot 4 \cdot 10^{-7} \end{aligned} \right\}$$

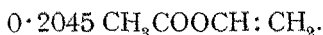
und umfassen somit rund drei Zehnerpotenzen der Azidität. Die äußersten Werte von h in unseren Versuchen 4 und 5 sind, wenn wir die Dissoziationskonstante der Essigsäure mit $1.85 \cdot 10^{-5}$ in Rechnung setzen, $9 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ und $8 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$. Sie fallen also weit in die Grenzen des Stabilitätsbereiches, und daher ist die Geschwindigkeit in dem Aziditätsbereiche der beiden Messungen von der Azidität unabhängig, die gemessene Geschwindigkeit ist die der Wasserverseifung.

¹ Es ist auch zu berücksichtigen, daß die drei Konstanten der Verseifung unter anderen Verhältnissen der »Elektrolytwirkung« gewonnen wurden und daher nicht streng miteinander vergleichbar sind.

² Vgl. meine ungefähr gleichzeitig in der Zeitschr. f. Elektrochemie erscheinende Arbeit (A. S.).

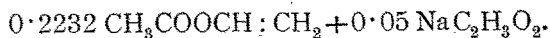
Anders ist das bei den beiden folgenden Messungen. In Versuch 6 wurde das Vinylacetat mit Wasser allein zur Reaktion gebracht, in Versuch 7 waren 0.05 Mole Natriumacetat pro Liter gelöst. Die Untersuchungsmethode war die gleiche wie in den Versuchen 4 und 5, nur wurden im 7. Versuch 100 cm^3 Probe titriert.

6. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^6 k'$	$10^4 h$
—	0.0010	0.2035	—	1.36
2567	0.0054	0.1991	3.58	3.16
2949	0.0108	0.1937	4.03	4.47
4189	0.0188	0.1857	4.39	5.90
4200	0.0271	0.1774	4.71	7.08
2264	0.0317	0.1728	5.08	7.66
2274	0.0364	0.1681	5.23	8.21
5576	0.0478	0.1567	5.47	9.40
4639	0.0570	0.1475	5.67	10.17

7. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^6 k'$	$10^7 h$
—	0.0012	0.2220	—	4.4
428	0.0028	0.2204	7.5	10.4
1080	0.0060	0.2172	5.8	22.2
4130	0.0159	0.2073	4.91	58.8
3160	0.0229	0.2003	4.75	84.7
5658	0.0343	0.1889	4.47	127.0
2874	0.0397	0.1835	4.38	147.0
5994	0.0504	0.1728	4.37	186.0
2900	0.0552	0.1680	4.21	204.0
3952	0.0615	0.1617	4.22	228.0

Die Azidität des Versuches 6 liegt hart an der sauren Grenze $h_1 = 9.1 \cdot 10^{-4}$ des Stabilitätsbereiches, gegen Ende der Messung wird sie sogar überschritten. Demgemäß zeigen die monomolekularen Konstanten einen Anstieg. Zu Beginn der Reaktion ist die Verseifung vorwiegend eine Wasserverseifung, gegen Ende eine Wasserverseifung neben saurer Verseifung. Berechnen wir die beiden Konstanten aus dem Anfang und dem Ende der Messung, so kann dies nach den Gleichungen geschehen:

$$k'_w + 2.26 \cdot 10^{-4} k'_s = 3.58 \cdot 10^{-6},$$

$$k'_w + 9.83 \cdot 10^{-4} k'_s = 5.67 \cdot 10^{-6}.$$

Die $[H^+] = h$ der Tabelle 6 wurden nach der Formel $h = \sqrt{\delta x}$ berechnet, wo $\delta = 1.85 \cdot 10^{-5}$ die Dissoziationskonstante der

Essigsäure bedeutet. Diese Beziehung gilt mit genügender Annäherung. Die beiden h der vorstehenden Gleichungen sind die intervallweise gemittelten Werte. Das ist darum zulässig, weil in der ersten Gleichung das k' vorwiegend durch das von h unabhängige Glied k'_w bestimmt wird und in der zweiten Gleichung das h bis auf wenige Prozente konstant ist. Aus den beiden Gleichungen folgt $k'_w = 2 \cdot 96 \cdot 10^{-6}$ und $k'_s = 2 \cdot 76 \cdot 10^{-3}$ oder auf natürliche Logarithmen umgerechnet:

$$k_w = 6 \cdot 82 \cdot 10^{-6}$$

$$k_s = 0 \cdot 00636.$$

Die beiden Konstanten stimmen mit den weiter oben ermittelten genügend überein, das k_w sehr gut, das k_s etwas weniger gut. Wenigstens zu einem Teil ist der kleinere Wert, 0·00636, auf die Esterverflüchtigung während der langen Versuchsdauer zurückzuführen.

Die Aciditäten der Tabelle 7 wurden nach der Gleichung $h = \delta x : 0 \cdot 05$ berechnet. Sie liegen zu Beginn hart an dem alkalischen Ende $h_2 = 8 \cdot 4 \cdot 10^{-7}$ des Stabilitätsbereiches. Die Konstanten zeigen daher einen fallenden Gang. Der Anfangswert von h reicht sogar über diese Grenze hinaus, die Verseifung ist hier eine alkalische neben Wasserverseifung. Mit dem letzten Wert $h = 2 \cdot 28 \cdot 10^{-5}$ des Versuches 7 ist jedoch das Stabilitätsmaximum $h_0 = 2 \cdot 76 \cdot 10^{-5}$ nahezu erreicht. Die Verseifung ist zum Schluß des Versuchs eine Wasserverseifung. Berechnen wir aus den Schlußkonstanten $4 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ die Wasserkonstante, so erhalten wir $k_w = 9 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$.

Die Konstante k_w der Wasserverseifung steigt somit mit zunehmender Salzkonzentration (Elektrolytwirkung), was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

NaC ₂ H ₃ O ₂	0	0·02	0·05
10 ⁶ k_w	6·8	7·4	9·7

Eine ähnliche Erscheinung haben wir auch bei anderen Estern beobachtet. Für elektrolytfreie Lösungen würde also gelten:

$$k_w = 6 \cdot 8 \cdot 10^{-6}.$$

Aus den Anfangswerten des Versuches 7, dem $k'_w = 4 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ und einem gemittelten h die Konstante k_a der alkalischen Verseifung zu berechnen, ist nicht angängig, weil die h zu Reaktionsbeginn allzustark veränderlich sind. Hingegen können wir die Esterkonzentration a intervallweise konstant setzen.

Wir haben daher die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \left(k_w + \frac{k_a w b}{\delta x} \right) a,$$

wo b die Konzentration des Natriumacetats, w das Ionenprodukt des Wassers bedeutet, und ihr Integral:

$$\left. \begin{aligned} (x_2 - x_1) - \left[k_w a (t_2 - t_1) + \sigma \ln \frac{\sigma + x_2}{\sigma + x_1} \right] &= 0 \\ \sigma &= \frac{k_a w b}{k_w \delta} \end{aligned} \right\}$$

Die Gleichung ist in bezug auf k_a implizit. Setzen wir in dieselbe $a = 0.22$, $b = 0.05$, $k_w = 9.7 \cdot 10^{-6}$, $w = 10^{-14}$ und $\delta = 1.85 \cdot 10^{-5}$, so ergibt die Auswertung aus den ersten drei Intervallen des Versuches 7:

$$k_a \dots \dots \dots 600 \qquad \qquad \qquad 400 \qquad \qquad \qquad 450$$

in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit dem k_a aus der Verseifung mit Borax, obwohl die Aciditäten hier und dort um vier Zehnerpotenzen auseinanderliegen.

Von den drei Werten hat die erste Zahl $k_a = 600$ bei weitem das größte Gewicht. Ihre Übereinstimmung mit dem $k_a = 620$ aus dem Boraxversuch kann gar nicht besser erwartet werden.

Unsere Messungen im Stabilitätsbereiche führen somit nicht nur zur Konstante k_w der Wasserverseifung, sondern sie bestätigen auch die Werte für k_s und k_a , die jenseits dieses Bereiches erhalten wurden.

Messungen, in denen die Geschwindigkeit hydrolytischer Reaktionen mit kleinem k_w im Stabilitätsgebiet untersucht wurde, sind in der chemischen Literatur nur vereinzelt zu finden.

Vor allem sind hier die klassischen Arbeiten von J. J. A. Wijs¹ aus dem van't Hoff'schen Laboratorium zu nennen, die der Bestimmung des Ionenproduktes w des Wassers galten. Die Durchrechnung dieser Messungen — ohne Berücksichtigung des k_w -Gliedes — hat J. J. van Laar² vorgenommen.

Die Hydrolyse wurde hier in reinwässriger Lösung am Methylacetat durchgeführt und der Fortschritt der Reaktion konduktometrisch gemessen.

Die Methode hat ihre Vorteile und Nachteile. Erstere bestehen in der Eleganz und in der großen Genauigkeit der Leitfähigkeitsmethode, die geringe Umsätze und rasche Reaktionen zu messen erlauben. Letztere bestehen vor allem in der nicht sehr guten Definition der Acidität, namentlich zu Anfang der Reaktion.

Aus neuerer Zeit sind die Arbeiten von H. v. Euler und seinen Schülern namhaft zu machen. Hier wurde in Pufferlösungen hydrolysiert, der Fortschritt der Reaktion titrimetrisch, die jeweilige

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 11 (1893), 492; 12, (1893), 514.

² Ebenda, 12 (1893), 742; 13 (1894), 736.

Acidität potentiometrisch gemessen.¹ Diese Untersuchungen galten der Messung sehr kleiner Werte der Konstante k_w der Wasserverseifung.

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen vor allem in der guten Definition der Acidität, die Nachteile in der Notwendigkeit der titrimetrischen Messung sehr kleiner Umsätze, welche nur eine geringe Genauigkeit gewährleistet, und in dem Umstand, daß auf die absoluten und relativen Werte der drei Geschwindigkeitskonstanten aus Messungen geschlossen wird, die nicht immer unter adäquaten Verhältnissen vorgenommen wurden.

Letzterer Nachteil wird beseitigt, wenn man alle drei Konstanten aus einem einzigen Zeitversuch mit konstanter Elektrolytkonzentration ermittelt, in ähnlicher Weise, wie dies in vorliegender Arbeit ungefähr geschehen ist, allerdings unter Benutzung eines Esters, der durch einen relativ hohen Wert des Verhältnisses $k_w : 2 \sqrt{k_a k_s w}$ charakterisiert ist.

Das Verfahren hat eine genaue mathematisch-kinetische Analyse des Zeitversuches zur Voraussetzung. Sie soll im folgenden durchgeführt werden.

Wir denken uns einen Essigsäureester in einer wässrigen Lösung von Natriumacetat verseifend, analog den Bedingungen unseres Versuches 7. Die Konzentration des Natriumacetats, die mit b bezeichnet werden soll, ist konstant und damit auch die Elektrolytwirkung. Die aus diesem Zeitversuch zu ermittelnden Konstanten (k_w , k_s , k_a) und ihre relativen Werte gelten dann für die in dem Zeitversuch vorliegenden konstanten Bedingungen.

Dann lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \left(k_w + k_s h + k_a \frac{w}{h} \right) (a - x), \quad (1)$$

wo die Wasserstoffionkonzentration h mit genügender Genauigkeit durch:

$$h = \delta \frac{x}{b} \quad (2)$$

definiert ist.

Zur Vereinfachung der Rechnung, namentlich aber um die Geschwindigkeit explizit darzustellen, hilft man sich häufig in der Weise, daß man den Klammerausdruck in (1) intervallweise konstant setzt und den monomolekularen Koeffizienten als Funktion von h anschreibt.

Dieses Verfahren ist nicht gut angängig, weil insbesondere zu Anfang der Reaktion das h außerordentlich stark variiert. Dagegen kann man die Esterkonzentration intervallweise konstant setzen, weil man letztere bei langsam verseifenden Estern schon darum sehr groß wählen wird, um einen meßbaren Umsatz zu erzielen. Alsdann lautet die Differentialgleichung (1) unter Benutzung von (2):

¹ K. G. Karlsson, Zeitschr. f. anorg. Chem., 119 (1921), 69; 145 (1925), 1.

$$\frac{dx}{dt} = \left(k_w + k_s \frac{\delta x}{b} + k_a \frac{wb}{\delta x} \right) a \quad (3)$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = K(x^2 + px + q) \frac{1}{x}, \quad (4)$$

wo:

$$\left. \begin{aligned} K &= \frac{k_s \delta a}{b} \\ p &= \frac{k_w b}{k_s \delta} \\ q &= \frac{k_a w b^2}{k_s \delta^2} \end{aligned} \right\}. \quad (5)$$

Für die Zwecke der Integration bilden wir aus (4):

$$\frac{dx}{dt} = K(x - \rho_1)(x - \rho_2) \frac{1}{x}, \quad (6)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \\ \rho_2 &= -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \end{aligned} \right\}. \quad (7)$$

Sowohl q als auch $\frac{p}{2}$ haben eine physikalische Bedeutung. Die Acidität des Stabilitätsmaximums ist ja durch die beiden Gleichungen geregelt:

$$\left. \begin{aligned} h_0 &= \sqrt{\frac{k_a}{k_s} w} \\ h_0 &= \frac{\delta}{b} x_0 \end{aligned} \right\}, \quad (8)$$

wenn x_0 den Wert der Umsatzvariablen x im Stabilitätsmaximum bezeichnet. Hieraus und aus der dritten Gleichung von (5) folgt sofort:

$$q = x_0^2. \quad (9)$$

Im Stabilitätsmaximum oder Geschwindigkeitsminimum ist die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_0 = k_w + 2 \sqrt{k_a k_s w}, \quad (10)$$

so daß die Zahl ν :

$$\nu = \frac{k_w}{2 \sqrt{k_a k_s w}} \quad (11)$$

anzeigt, um wie vielmal der Ester im Stabilitätsmaximum nach der unkatalysierten Reaktion rascher verseift als nach den beiden anderen, durch H' und OH' katalysierten Reaktionen.

Setzen wir nun

$$\frac{p}{2} = \Delta \quad (12)$$

so läßt sich mit Hilfe der Gleichungen (8) und der zweiten der Gleichungen (5) leicht zeigen, daß

$$\nu = \frac{\Delta}{x_0} \quad (13)$$

Es läßt sich ferner leicht zeigen, daß für $k_w \gg 2\sqrt{k_a k_s w}$ das $p = 2\Delta$ den Wert der Umsatzvariablen x für die saure Grenze des Stabilitätsbereiches bedeutet. Sowohl $p = 2\Delta$ als auch $x_0 = \sqrt{q}$ sind ausgezeichnete Werte der Umsatzvariablen.

Führen wir Δ und x_0 in unsere Gleichungen (7) ein, so lauten diese:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= -\Delta + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2} \\ \rho_2 &= -\Delta - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Je nach dem Wert von $\nu = \Delta : x_0$ ist das Integral von (6) ein anderes. In dem singulären Fall $\nu = 1$ wird der Klammerausdruck in (4) oder das Produkt $(x - \rho_1)(x - \rho_2)$ ein vollständiges Quadrat. Der Fall $\nu \ll 1$ ist praktisch mit dem singulären Falle $\nu = 0$ oder $k_w = 0$ gleichbedeutend.

Bezeichnen wir noch das Verhältnis $x : x_0$ mit u , also

$$\frac{x}{x_0} = u, \quad (15)$$

so lauten unsere Integrale von (6) wie folgt:

$$\nu \gg 1; \quad K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{2\Delta + x_2}{2\Delta + x_1} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \nu > 1; \quad K = \frac{1}{2(t_2 - t_1) \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} & \left\{ (\Delta + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}) \ln \frac{(\Delta + x_2) + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}}{(\Delta + x_1) + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} \right. \\ & \left. - (\Delta - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}) \ln \frac{(\Delta + x_2) - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}}{(\Delta + x_1) - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} \right\} \quad (17) \end{aligned}$$

$$\nu = 1; \quad K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ \ln \frac{1 + u_2}{1 + u_1} - \left(\frac{1}{1 + u_1} - \frac{1}{1 + u_2} \right) \right\} \quad (18)$$

$$\nu < 1; K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{(x_2 + \Delta)^2 + (x_0^2 - \Delta^2)}{(x_1 + \Delta)^2 + (x_0^2 - \Delta^2)} - \frac{\Delta}{\sqrt{x_0^2 - \Delta^2}} \operatorname{arctg} \frac{(x_2 - x_1) \sqrt{x_0^2 - \Delta^2}}{(x_2 + \Delta)(x_1 + \Delta) + (x_0^2 - \Delta^2)} \right\}, \quad (19)^1$$

$$\nu \ll 1; K = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \ln \frac{u_2^2 + 1}{u_1^2 + 1}. \quad (20)$$

In den singulären Fällen $\nu = 1$ und $\nu = 0$ enthalten die Integrale nur einen der ausgezeichneten x -Werte, nämlich x_0 , beziehungsweise $u = x : x_0$, in allen übrigen Fällen sowohl x_0 als auch Δ .

Die Gleichungen (17) und (19) sind die allgemeinen, aus ihnen lassen sich die anderen entweder direkt oder durch Umformung gewinnen.

Wir wollen jetzt zeigen, wie man die Integrale (17) und (19) zur Ermittlung der drei Verseifungskonstanten am zweckmäßigsten benützt.

Zunächst rechnen wir die Reaktionszeit T aus, die vom Beginn der Reaktion bis zum Durchgang durch das Stabilitätsmaximum verstreicht. Zu diesem Behufe setzen wir t_1, x_1 und u_1 Null, $t_2 = T, x_2 = x_0$ und $u_2 = 1$. Alsdann folgt für T aus unseren Integralen:

$$\nu \gg 1; T = \frac{1}{K} \ln \frac{2\Delta + x_0}{2\Delta} = \frac{x_0}{2\Delta K}; \quad (16^*)$$

$$\nu > 1; T = \frac{1}{2K\sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} \left\{ (\Delta + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}) \ln \frac{(\Delta + x_0) + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}}{\Delta + \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} - (\Delta - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}) \ln \frac{(\Delta + x_0) - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}}{\Delta - \sqrt{\Delta^2 - x_0^2}} \right\}; \quad (17^*)$$

$$\nu = 1; T = \frac{1}{K} \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \right) = \frac{0.1932}{K}; \quad (18^*)$$

$$\nu < 1; T = \frac{1}{K} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{2(x_0 + \Delta)}{x_0} - \frac{\Delta}{\sqrt{x_0^2 - \Delta^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{x_0^2 - \Delta^2}}{x_0 + \Delta} \right\}; \quad (19^*)$$

$$\nu \ll 1; T = \frac{\ln 2}{2K} = \frac{0.3466}{K}. \quad (20^*)$$

Die Formel (16), beziehungsweise (16^{*}) ist praktisch anwendbar, wenn $\nu \geq 100$.

¹ In einer vor kurzem in der Zeitschr. f. Elektrochemie, 53 (1927), 42 erschienenen Arbeit haben wir auf p. 45 gesagt, daß wir zum erstenmal von arctg .

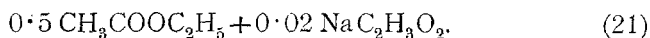
Als Beispiel wählen wir das Äthylacetat. Weil letzteres im Stabilitätsmaximum sehr langsam verseift, machen wir, um einen meßbaren Umsatz zu erzielen, die Esterkonzentration möglichst groß, etwa $a = 0.5$.

Führen wir dann in unsere Gleichungen die Literaturwerte¹ $k_a = 6.46$ und $k_s = 0.00658$ ein, so berechnen sich, je nach der Konzentration b des Natriumacetats, unter der Annahme, daß $k_v = 0$ oder $v = 0$, nach Formel (20*) für die Reaktionszeit T die folgenden in Tagen ausgedrückten Zeiten D :

b	D	V	x_0
0.001	3.95	0.34	0.0001694
0.01	39.5	3.39	0.001694
0.02	79.1	6.78	0.003388
0.03	118.6	10.16	0.005082
0.04	158.2	13.55	0.006776
0.05	198.3	16.94	0.008470
1.00	395.5	33.88	0.01694

Unter V steht der der Zeit D entsprechende Verbrauch an Kubikzentimetern 0.1 norm. Baryt pro 200 cm^3 Analysenprobe. Für $b = 0.001$ ist das V zu klein, überdies ist hier das h noch nicht sehr gut definiert. Ein geeigneter Wert ist $b = 0.02$. Hier ist V genügend groß, h gut definiert und die Reaktionszeit nicht allzu lang.

Wir machen also eine Messung mit einer Lösung der Zusammensetzung:



Wir kennen noch nicht das k_a und das k_s , das der Elektrolytwirkung dieser Lösung entspricht. Ersteres können wir aus den Anfangswerten der Messung, wo die Verseifung im wesentlichen nur eine alkalische ist, ermitteln. Hier ist also:

$$\frac{dx}{dt} = k_a \frac{wb}{\partial x} a,$$

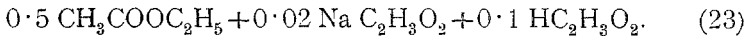
woraus sich durch Integration ergibt:

$$k_a = \frac{\delta(x_2^2 - x_1^2)}{2abw(t_2 - t_1)}. \quad (22)$$

Funktionen zur Auswertung von Geschwindigkeitskoeffizienten praktischen Gebrauch gemacht haben. Das ist nicht richtig. Vor uns hat dies R. Wegscheider, Monatshefte f. Chem., 36 (1915), 569, vor Wegscheider, M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem., 29 (1899), 324; vor Bodenstein, J. J. van Laar (loc. cit.) getan.

¹ Vgl. A. Skrabal und A. M. Hugetz, Monatshefte für Chemie, 47 (1926), 17.

Um k_s festzustellen, machen wir die »Hilfsmessung«:



Die Elektrolytwirkung ist hier dieselbe wie im Hauptversuch, der Hilfsversuch entspricht dem Hauptversuch gegen Ende der Reaktion, wo der Vorgang der Verseifung im wesentlichen nur als saure Verseifung verläuft.

Bezeichnet c die Anfangskonzentration der Essigsäure in der Hilfsmessung, so gilt:

$$\frac{dx}{dt} = k_s \frac{\partial}{\partial} (c+x) a,$$

woraus sich das k_s berechnet nach:

$$k_s = \frac{b}{\partial a(t_2 - t_1)} \ln \frac{c+x_2}{c+x_1}. \quad (24)$$

Im Besitze von k_a und k_s rechnen wir die Reaktionszeit T für verschiedene Werte von $\nu = k_n : 2\sqrt{k_a k_s \nu}$ nach der Formeln (16*) bis (20*) aus. Diese Rechnungen sind hier als Exempel für die Literaturwerte k_a und k_s vorgenommen:

ν	0	0.01	0.1	0.5	1	2	10	100	∞
D	79.1	78.5	73.5	56.38	44.10	30.85	9.54	1.141	0

Wie ersichtlich, ist das D für $\nu = 0.01$ von dem D für $\nu = 0$ kaum mehr unterschieden. Eine Wasserverseifung, deren Konstante k_n nur ein Hundertstel von $2\sqrt{k_a k_s \nu}$ beträgt, ist also experimentell nicht mehr zu messen.

Aus den gefundenen Werten von k_a und k_s berechnet sich nach (8) das zugehörige x_0 , das ja von dem Wert von k_n unabhängig ist. Aus der Messung des Hauptversuches entnehmen wir das dem x_0 zugehörige D , beziehungsweise T . Aus dem D folgt das zugehörige ν aus der ν - D -Tabelle mit beliebiger Genauigkeit auf graphischem Wege. Aus dem ν und dem x_0 ergibt sich Δ nach Gleichung (13). Mit den Werten von Δ und x_0 gehen wir nun in die Berechnung von K des Hauptversuches nach der dem ν entsprechenden Formel (16) bis (20) ein und prüfen es auf seine Konstanz. Mit der Konstanz von K ist die Richtigkeit von k_n , k_s , k_a und des Zeitgesetzes (1) erwiesen. Wesentlich ist, daß wir auf dem angeführten Wege die Reaktionsgeschwindigkeit explizit berechnen können.

Trägt man in ein Koordinatensystem p_n als Abszisse, $k = k_n + [H^+]k_s + [OH^-]k_a$ als Ordinate ein, so erhält man die sogenannte Reaktionskurve oder Verseifungskurve. Für $\nu \ll 1$ zeigt letztere ein scharfes Minimum, für $\nu \gg 1$ ist letzteres eingeebnet, für $\nu = 1$ ist die Verflachung des Minimums gerade noch angedeutet. Die Ermittlung von ν und damit von k_n aus der Verseifungskurve

kann daher im Falle $\nu \doteq 1$ zu keinem sehr sicheren und genauen Ergebnis führen.

Anders liegen die Dinge, wenn das ν aus den Reaktionszeiten ermittelt wird. Hier sinkt die Reaktionszeit auf die Hälfte, wenn $\nu \ll 1$ auf $\nu \doteq 1$ ansteigt. Die Ermittlung von ν aus der Reaktionszeit ist aber nur an der Hand des strengen Integrals der Gleichung (1) möglich.

Wir haben die Untersuchung von Äthylacetat und anderer Ester mit kleinen Werten des Verhältnisses $\nu = k_p : 2 \sqrt{k_a k_s w}$ nach dem dargelegten Verfahren in unser Programm aufgenommen.

Zusammenfassung.

Es wurde Vinylacetat in wässriger Lösung bei 25° verseift. Für die Konstante (Minute als Zeiteinheit) der sauren Verseifung wurde in salzsaurer Lösung 0.00813, für die der alkalischen Verseifung in einer Boraxlösung 620 gefunden. Der Enolester ist ferner durch eine merkliche Wasserverseifung gekennzeichnet, ihre Konstante ist je nach der Salzkonzentration 6.8 bis $9.7 \cdot 10^{-6}$.

Das Vinylacetat hydrolysiert somit nach allen drei Verseifungswegen rascher als sein gesättigtes Analogon, das Äthylacetat. Die rasche alkalische Verseifung ist auf die Säurenatur der Enole, die rasche Wasserverseifung auf die Doppelbindung zurückzuführen.

Es wurde die Differentialgleichung der Nebenwirkung des Verseifungsvorganges in einer Pufferlösung integriert und gezeigt, wie sich das strenge Integral zur Ermittlung der drei Verseifungskonstanten benutzen läßt.
