

Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Vinyläthyläthers

Von

A. ZAHORKA und K. WEIMANN

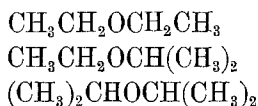
Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 27. 11. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 2. 12. 1937)

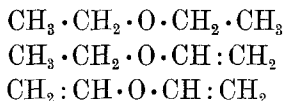
Einleitung.

Die im hiesigen Institute durchgeführten zahlreichen Untersuchungen über die Hydrolysegeschwindigkeit der Organooxyde¹ hatten zum Ziele, die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution bzw. Konfiguration festzustellen. Während über die H. G.² der Ester und der Acetale bzw. Ketale bereits ein reichhaltiges Schrifttum vorliegt, ist bis in die neuere Zeit hinein über praktische Messungen der H. G. der einfachen Äther nichts bekannt geworden. Der erste erfolgreiche Vorstoß in dieses Gebiet wurde vor einigen Jahren ebenfalls im hiesigen Institute unternommen und die Geschwindigkeitskonstanten der drei Äther



bei Temperaturen 65, 75, 85 und 95° bzw. 55, 65, 75 und 85° sowie die dazugehörigen Temperaturfunktionen bestimmt³.

Es wäre nunmehr naheliegend gewesen, die Messungen auf die einfachen Äther des Methylalkohols und des Trimethylcarbinols auszudehnen, um experimentelles Zahlenmaterial zu sammeln. Wir haben es aber vorgezogen, statt dessen die *Vinyläther* zu unseren Untersuchungen heranzuziehen, also die Reihe in der Richtung



¹ Vgl. die zahlreichen in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeiten von A. SKRABAL und Mitarbeitern.

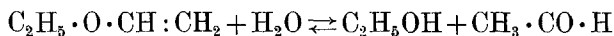
² H. G. = Hydrolysegeschwindigkeit.

³ A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Mh. Chem. 63 (1933) 1.

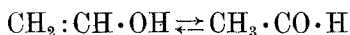
fortzusetzen. Die Konstitutionsänderung ist hier viel einschneidender und es war somit die Vermutung berechtigt, daß demnach auch die Geschwindigkeitskonstanten ausgeprägtere Werte aufweisen werden, als dies bei Verfolgung der Homologenreihe des Methylalkohols zu erwarten gewesen wäre. Überdies ist es qualitativ seit langem bekannt, daß der Vinyläthyläther durch verdünnte starke Säuren nahezu augenblicklich zu Äthylalkohol und Acetaldehyd hydrolysiert wird⁴. Die vorliegende Arbeit gilt der Untersuchung dieses Mischäthers. Für die Überlassung dieses Arbeitsgebietes möchten wir an dieser Stelle Herrn Prof. A. SKRABAL unseren Dank sagen.

Es mag hier auch vermerkt werden, daß sich der eine von uns (A. Z.) als Mitarbeiter A. SKRABALS noch vor den Messungen an den einfachen Äthern (l. c.) vorübergehend mit den Anfängen der vorliegenden Versuche beschäftigt hat. Sie scheiterten damals am Mangel einer geeigneten Methode zur Herstellung des Präparates. Nach der Methode von CLAISEN konnte kein Vinyläthyläther erhalten werden, weshalb die Versuche auf einen späteren Zeitpunkt verschoben wurden. Nach Abschluß der Arbeiten über die einfachen Äther hat sich dieses Thema von selbst wieder in den Vordergrund gestellt. Inzwischen sind auch die später angeführten neueren Herstellungsmethoden bekannt geworden.

Die Hydrolyse des Vinyläthyläthers erfolgt nach der Gleichung

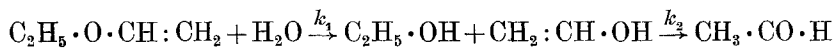


und wird durch Wasserstoffion *stark beschleunigt*. Das Gleichgewicht ist hier stark nach rechts verschoben, umso mehr, als sich obigem Gleichgewichte noch das Tautomeriegleichgewicht



dazwischenschaltet, welches ebenfalls stark nach rechts verschoben ist. Unsere Untersuchungen beziehen sich auf die Reaktion von links nach rechts.

Reaktionskinetisch betrachtet liegt hier aber eine Stufenreaktion



vor, wobei die erste Reaktionsstufe der Ätherhydrolyse, die zweite der tautomeren Umwandlung entspricht. Ist k_2 gegenüber k_1 sehr groß — und dies trifft in unserem Falle zu — so ist die Geschwindigkeit der ersten Reaktion mit jener der Bruttoreaktion identisch.

⁴ J. WISLICENUS, Liebigs Ann. Chem. **192** (1878) 119.

Wir hatten ursprünglich auch die Absicht, uns von der Bruttoreaktion ganz unabhängig zu machen, indem wir den Reaktionsfortschritt an Hand des gebildeten *Äthylalkohols*, wie es bei den l. c. Messungen an den einfachen Äthern geschah, verfolgen wollten. Die ersten, nach der Sulfittitrationmethode unternommenen Orientierungsversuche zeigten aber schon, daß diese Absicht undurchführbar ist. Die Aciditätsbedingungen bei der Alkoholbestimmung nach der Nitritveresterungsmethode sind hierfür allzu ungünstig: Der Äther würde *während* der Analyse weiterhydrolysieren.

In Ansehung der zu erwartenden hohen Reaktionsgeschwindigkeit mußte weiters vermutet werden, daß zu den Messungen gepufferte Lösungen erforderlich sein werden. Schon in den Vorversuchen erwies sich der Essigsäure-Natriumacetatpuffer als der geeignetste. Um einen allfälligen „Elektrolyteffekt“ so gering als möglich und konstant zu halten, haben wir die Salzkonzentration nur 0'01 molar gemacht und die Veränderung der Acidität in den einzelnen Versuchen durch Variation der Essigsäure bei *gleichbleibender* Salzkonzentration durchgeführt.

Die Darstellung des Äthers.

Zunächst haben wir die oben schon erwähnte Darstellungsmethode von L. CLAISEN⁵ nochmals versucht. Abermals trat Verkohlung des Reaktionsgemisches aber keine Ätherbildung ein. Hingegen gelang die Darstellung nach F. SIGMUND und R. UCHANN⁶. Die von uns verwendete Apparatur sowie unsere Arbeitsweise war in ihren Grundzügen jener in der Originalliteratur angeführten nachgebildet. Eine diesbezügliche nähere Beschreibung ist somit überflüssig. Wir wollen uns lediglich auf einen Kurzbericht über die von uns verwendete Kontaktmasse beschränken.

Kaufliche Tonerde (Kaolin) wurde zunächst mit wenig Wasser angeteigt, in ca. $\frac{1}{2}$ cm dicker Schicht auf eine große Glasplatte gestrichen und im Trockenschrank getrocknet. Die so erhaltene harte Masse wurde auf Pfefferkorngroße zerkleinert, gesiebt und in ein ca. 2 cm weites und 70 cm langes, an beiden Enden offenes Hartglasrohr gefüllt. Die so vorbereitete Füllung wurde schließlich in einem Verbrennungsofen unter ständigem Durchleiten von Luft 4 Stunden auf ca. 450° erhitzt.

Das erhaltene Reaktionsprodukt ließ deutlich drei verschiedene Fraktionen erkennen: 30—40° (Vinyläthyläther), 70—80° (Äthylalkohol) und über 120° eine mehr ölige, gelblich gefärbte Flüssigkeit mit eigentümlichem, einigermaßen an Terpentin erinnernden Geruch (Polymerisationsprodukte des Vinyl-

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 31 (1898) 1019.

⁶ Mh. Chem. 51 (1929) 234. Außerdem existieren noch einige Patentanmeldungen über Darstellung von Vinyläthyläther durch katalytische Synthese.

äthers?). Bei der nochmaligen Destillation der ersten Fraktion ging der Hauptanteil zwischen 33 und 36° über. Dieser Rohäther wurde in den einzelnen Darstellungsversuchen gesammelt und daraus der zwischen 35 und 36° (korr.) übergehende Anteil herausfraktioniert. Ausbeute an Vinyläthyläther 30—40% des angewandten Diäthylacetals.

Inzwischen war auf eine vorherige Anfrage an die *I. G. Farbenindustrie* von dieser die Nachricht eingetroffen, daß sie uns für die hier geplanten Versuche 250 g Vinyläthyläther kostenlos zur Verfügung stelle. Für dieses Entgegenkommen möchten wir auch der *I. G. Farbenindustrie* unseren verbindlichen Dank aussprechen. Da wir nun eine genügende Menge des Präparates in Händen hatten, konnte von weiteren Darstellungsversuchen abgesehen werden.

Die Messungen.

Die Messungen der H. G. wurden nach zwei grundverschiedenen Methoden durchgeführt:

1. Durch maßanalytische Bestimmung des im Zuge der Reaktion entstehenden Acetaldehydes nach der Sulfittitrationmethode⁷.

2. Dilatometrisch.

Beide Versuchsreihen wurden im wäßrigen Medium und bei 25° angestellt.

Titrimetrische Messungen.

Vinyläthyläther ist nicht nur leicht flüchtig, sondern auch in Wasser schwer löslich. Die Ätherkonzentration durch direkte Einwaage festzulegen war aus diesem Grunde nicht empfehlenswert. Wir haben daher die Ätherkonzentration zu Anfang aus dem Aldehydtiter nach vollständigem Reaktionsablaufe ermittelt. Zu diesem Zwecke wurde nach beendeter Messung mit dem Rest des Reaktionsgemisches eine geeignete Glasstöpselflasche bis zum Hals angefüllt und 24 Stunden im Thermostaten belassen. Bereitung des Reaktionsgemisches:

In einen 200 cm Maßkolben wurden ca. 170 cm Wasser gegeben und ungefähr die Hälfte des erforderlichen Natriumacetats darin gelöst. Hernach wurden

⁷ G. LOMME, Chem.-Ztg. 27 (1903) 896; A. SEYEWITZ und GIBELLO, Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904) 691. Über die theoretische Grundlage dieser Methode siehe auch A. SKRABAL und K. H. MIRTIL, Z. physik. Chem. 111 (1924) 99.

2 cm^3 des Äthers zugefügt, bis zum vollständigem Lösen desselben geschüttelt, auf 200 cm^3 aufgefüllt und in den Thermostaten gebracht. Die andere Hälfte des Natriumacetats wurde in einem 50 cm^3 Maßkolben in der entsprechenden Menge 0.500 norm. Essigsäure gelöst, aufgefüllt und ebenfalls in den Thermostaten gehängt. Nach ungefähr einer halben Stunde wurde der Inhalt der beiden Maßkolben in einem 300 cm^3 Rundkolben vereinigt, die Maßkolben nochmals mit dem fertigen Reaktionsgemische ausgespült und hierauf sofort die erste Probe entnommen.

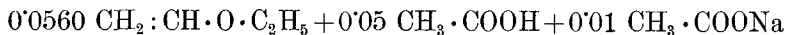
Die Aldehydbestimmung durch Sulfittitration haben wir folgendermaßen ausgeführt:

In einen Titrierkolben wurden 25 cm^3 einer molaren Natriumsulfitlösung gegeben, die zur Neutralisation der Katalysatorsäure berechnete Menge gestellter Natronlauge zugefügt und mit 8 Tropfen Rosolsäurelösung (0.25%) versetzt. In diese vorbereitete Fixierlösung wurden 20 cm^3 des Reaktionsgemisches so einpipettiert, daß die Pipettenspitze in die Fixierlösung eintauchte. Hierauf wurde der Titrierkolben mit einem Uhrglase bedeckt, 10 Minuten stehen gelassen und das gebildete NaOH schließlich mit 0.1 HCl auf schwachrosa titriert.

Wir lassen nun die Meßergebnisse folgen. Am Kopf der Tabelle ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in molaren Konzentrationen angegeben. Unter V findet sich der Verbrauch an 0.1 HCl in cm^3 pro Meßprobe. Die einzelnen Konstanten K' wurden nach der „Schrittformel“ für die monomolekulare Reaktion mit gemeinen Logarithmen berechnet.

Wie in gewohnter Weise bedeutet K_s die auf $[H'] = h = 1$ bezogene Geschwindigkeitskonstante der sauren Hydrolyse, x die Umsatzvariable (Aldehydkonzentration), somit $a - x$ die laufende Ätherkonzentration. Die Zeit t ist in Minuten angegeben.

Versuch 1.

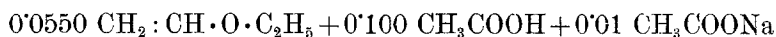


$$h = 0.925 \cdot 10^{-4}$$

$t_2 - t_1$	V	x	$a - x$	$10^4 K'$
—	0.70	0.0035	0.0525	—
10	2.50	0.0125	0.0435	82
10	3.80	0.0190	0.0370	70
10	5.05	0.0253	0.0307	81
15	6.20	0.0310	0.0250	59
22	7.80	0.0390	0.0170	76
30	9.10	0.0455	0.0105	70
Mittel . . .				73

$$K_s = \frac{2.303 \cdot 73 \cdot 10^{-4}}{0.925 \cdot 10^{-4}} = \underline{\underline{180.}}$$

Versuch 2.

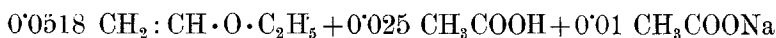


$$h = 1'85 \cdot 10^{-4}$$

$$K' = 132 \cdot 10^{-4}$$

$$\underline{K_s = 164.}$$

Versuch 3.



$$h = 4'63 \cdot 10^{-5}$$

$$K' = 36 \cdot 10^{-4}$$

$$\underline{K_s = 178.}$$

Wenn auch aus diesen Messungen die Proportionalität zwischen K' und der Wasserstoffionenkonzentration h ziemlich eindeutig hervorgeht, so war doch die Konstanz der K' -Werte innerhalb der einzelnen Meßreihen wenig befriedigend.

Die Aldehydbestimmung nach der Sulfitmethode ist für die hier vorliegenden Versuchsbedingungen doch zu wenig exakt. Die Titration ist an und für sich mit einem Fehler von ca. $0'2 \text{ cm}^3$ $0'1 \text{ HCl}$ behaftet. Dieser Fehler muß sich naturgemäß durch die Anwesenheit von Acetation etwas vergrößern. Durch die geringe Wasserlöslichkeit des Äthers waren wir gezwungen, die K' -Werte aus Differenzen von $1-2 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ zu berechnen, wodurch dieselben mit einem Fehler von mindestens $\pm 5\%$ behaftet werden. Jodometrische Bestimmungsmethoden können hier wegen der olefinischen Doppelbindung nicht angewandt werden.

Wir haben uns daher entschlossen, das abgesteckte Arbeitsgebiet von einer anderen Seite her anzufassen, und zwar durch Messung des Reaktionsfortschrittes nach physikalischen Meßmethoden. Am aussichtsreichsten erschien uns die *dilatometrische* Meßmethode, welche bereits I. N. BRÖNSTED⁸ und Mitarbeiter mit Erfolg verwendet haben.

Auf die Möglichkeit, den Fortschritt einer chemischen Reaktion durch Beobachtung der durch die Reaktion hervorgerufenen Volumsänderung zu verfolgen, hat bereits C. POMERANZ⁹ hingewiesen. I. N. BRÖNSTED hat diese Möglichkeit weiter ausgebaut und zu einer ziemlich allgemein anwendbaren Meßmethode für monomolekulare Reaktionen ausgestaltet. Wenn diese Meßmethode für die von uns untersuchte Reaktion anwendbar ist, so mußte dieselbe wenigstens ähnliche K_s -Werte liefern wie die titrimetrische.

⁸ I. N. BRÖNSTED und W. F. K. WYNNE-JONES, Trans. Faraday Soc. 25 (1929) 59; Literaturzusammenstellung bei R. LEUTNER, Mh. Chem. 66 (1935) 222 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. (IIb) 144 (1935) 357, Fußnote 14.

⁹ C. POMERANZ, Vorträge über moderne Chemie (Wien 1908), S. 59.

Dilatometrische Messungen.

Das von uns verwendete Dilatometer haben wir nach eigenen Erfahrungen entworfen. Es ist grundsätzlich eine stark vereinfachte Nachbildung der BRÖNSTEDSchen Apparatur. Von dieser haben wir alles für unsere Zwecke Unnötige fortgelassen. Da unser Dilatometer bereits an anderer Stelle beschrieben ist¹⁰, so erübrigt sich hier eine nähere Beschreibung.

Die Bereitung des Reaktionsgemisches war ähnlich jener bei den maßanalytischen Versuchen beschrieben.

In einem 100 cm^3 Meßkolben wurden in ca. 80 cm^3 Wasser die Hälfte der Natriumacetatmenge und hierauf 1 cm^3 des Äthers gelöst, zur Marke aufgefüllt, und diese Lösung auf dem Wege über das Mischgefäß des Dilatometers in die Meßbirne desselben geleitet. Die restliche Acetatmenge wurde in der berechneten Menge 0,5 molarer Essigsäure gelöst, auf 25 cm^3 ergänzt und in den Mischzylinder eingeführt. Nach Einsetzen des Glockenrührers wurde das Dilatometer zum Temperaturangleich in den 25° Thermostaten gebracht. Sodann wurde die Äther-Acetatlösung durch Luft in den Mischzylinder hinübergedrückt, kurze Zeit gerührt, ein Teil dieser Mischung in die Meßbirne geleitet, letztere damit ausgespült, die Spüllösung in den Mischzylinder zurückgeführt, noch ca. 2 Minuten gerührt und endlich die fertige Reaktionsmischung in die Meßbirne gedrückt. War diese bis auf einen Luftraum von etwa $\frac{1}{2}$ cm^3 vollgefüllt, so wurde in das Mischgefäß etwas Quecksilber nachgegossen und dann erst das Reaktionsgemisch in die Meßkapillare aufsteigen gelassen. Durch diesen kleinen Kunstgriff erzielten wir absolute Dichtigkeit des Hahnschliffes.

Die Ablesungen an der äußerst feinen Skaleneinteilung wurden mittels einer Lupe vorgenommen.

Die Berechnung der Konstanten erfolgte einerseits nach der bekannten Gleichung nomolekularer Reaktionen

$$K' = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{v_1 - v_\infty}{v_2 - v_\infty} \quad (I)$$

und daraus K , wie bei den maßanalytischen Messungen, andererseits nach GUGGENHEIM¹¹:

¹⁰ Nach Abschluß der vorliegenden Versuche hat R. LEUTNER (loc. cit.) unsere gesamte Meßapparatur sowie unsere Arbeitsweise übernommen und mit unserem Einverständnis beschrieben. Dortselbst auch ein Übersetzungsauszug über die bereits von uns verwendete GUGGENHEIMSche Rechenmethode. — Bei dieser Gelegenheit sei auch vermerkt, daß der praktische Teil unserer Versuche bereits im Jahre 1933 beendet war. Ihre Veröffentlichung hat sich durch mein Ausscheiden aus dem Assistentendienste (1934) verzögert. Aus diesem Grund war es mir auch nicht mehr möglich, den 2. Teil des vorgenommenen Arbeitsprogrammes d. i. die H. G. des Divinyläthers, auszuführen. Herr Prof. SKRABAL hat nach meinem Abgang dieses seinerzeit mir überlassene Arbeitsgebiet wieder an sich gezogen und die Messung der H. G. des Divinyläthers verwirklicht. Die Ergebnisse seiner Messungen werden demnächst bekanntgegeben werden (A. Z.).

¹¹ E. A. GUGGENHEIM, Philos. Mag. (7) 2 (1926) 538.

$$kt_1 + \ln(v'_i - v_i) = \ln[(v_\infty - v_0)(1 - e^{-kT})] = \text{konstant.} \quad (\text{II})$$

also auf graphischem Wege.

Unter v sind die Ablesungen des Miniskus in der Meßkapillare zu verstehen. Im besonderen bedeuten in Gleichung (I) $v_1, v_2 \dots v_\infty$ die in den Zeitpunkten $t_1, t_2 \dots t_\infty$ vorgenommenen Ablesungen, in Gleichung (II) v_0 und v_∞ ebenfalls die Ablesungen in den Zeitpunkten t_0 und t_∞ , v'_i und v_i die Ablesungspaare des Zeitintervalls T .

Wir bringen nun als Beispiel eine Meßreihe in detaillierter Form. Die Tabelle ist wegen ihrer Länge viermal unterteilt. Die laufende Zeit t ist in Minuten angeführt.

Versuch 4.

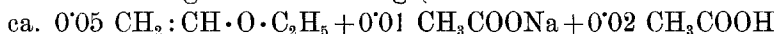
t	v	t	v	t	v	t	v
—	21'92	120	18'55	240	16'83	360	16'02
8	71	128	41	248	74	368	15'98
16	49	136	27	256	67	376	97
24	21	144	16	264	59	384	94
32	20'95	152	17'98	272	53	392	93
40	65	160	87	280	48	400	90
48	39	168	73	288	43	408	85
56	15	176	60	296	38	416	83
64	19'90	184	47	304	33	424	81
72	70	192	40	312	29	432	79
80	48	200	28	320	23	440	76
88	29	208	18	328	19	448	75
96	08	216	09	336	14	456	72
104	18'90	224	02	344	09	464	71
112	72	232	16'93	352	05	472	69

$$v_\infty = 15'33.$$

Die Reaktion verlief unter Volumkontraktion. Die Gesamt-
abnahme des Volumens von Meßbeginn bis Meßende betrug
durchschnittlich etwa $0'015 \text{ cm}^3$. Innerhalb dieser minimalen, all-
mählich abklingenden Volumsabnahme hat sich die Messung der
60 Beobachtungspunkte abgewickelt.

Die Auswahl der zur Berechnung nach Gleichung (I) heran-
gezogenen v -Werte aus der Meßtabelle war willkürlich. Es wurde
lediglich darauf Rücksicht genommen, daß die Abnahme von v
möglichst stetig ist, damit bei schließlicher Mittelung allen K'
dasselbe *Gewicht* beigelegt werden kann.

Auswertung nach Gleichung (I):



$t_2 - t_1$	v	$v - v_\infty$	$10^3 K'$
—	21'92	6'59	—
24	21'21	5'88	2'06
24	20'39	5'06	2'72
32	19'48	4'15	2'70
40	18'55	3'22	2'76
48	17'73	2'40	2'67
64	16'93	1'60	2'75
88	16'23	0'90	2'84
152	15'69	0'36	2'62
Mittel			2'72

$$h = 3'70 \cdot 10^{-5}$$

$$K_s = 169.$$

Auswertung nach Gleichung (II):

a) $T = 240$ Min.

b) $T = 320$ Min. (s. Fig. 1)

$t_2 - t_1 = 8$ Min.

v	v'	$50 \cdot \log(v - v')$	v'	$50 \cdot \log(v - v')$
21'92	16'83	35'33	16'23	37'76
21'71	16'74	34'82	16'19	37'10
21'49	16'67	34'15	16'14	36'42
21'21	16'59	33'23	16'09	35'47
20'95	16'53	32'27	16'05	34'51
20'65	16'48	31'00	16'02	33'28
20'39	16'43	29'88	15'98	32'22
20'15	16'38	28'81	15'97	31'06
19'90	16'33	27'63	15'94	29'89
19'70	16'29	26'64	15'93	28'82
19'48	16'23	25'59	15'90	27'70
19'29	16'19	24'57	15'85	26'83
19'08	16'14	23'41	15'83	25'60
18'90	16'09	22'43	15'81	24'50
18'72	16'05	21'32	15'79	23'35
18'55	16'02	20'15	15'76	22'28
18'41	15'98	19'28	15'75	21'25
18'27	15'97	18'08	15'72	20'32
18'16	15'94	17'32	15'71	19'46
17'98	15'93	15'59	15'69	17'99

$$a) T = 240 \text{ Min. } K' = \frac{20'40}{50'19 \cdot 8} = 2'68 \cdot 10^{-3}$$

$$b) T = 320 \text{ Min. } K' = \frac{20'60}{50'19 \cdot 8} = 2'71 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Mittel } K_s = 168.$$

Von den übrigen Versuchen bringen wir aus Raumerparungsgründen nur die Ergebnisse. Die unter Verwendung von Gleichung (II) errechneten Konstanten sind das Mittel aus je

zwei Meßreihen innerhalb ein und desselben Versuches (verschiedenes T , vgl. Versuch 4). Der folgenden Sammeltabelle haben

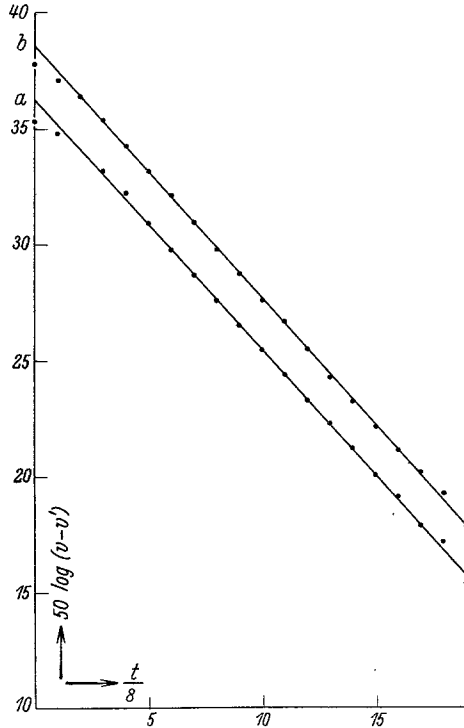


Fig. 1.

wir der besseren Übersicht halber die bisher angeführten Meßergebnisse einverleibt.

Vers.-Nr.	$10^5 h$	dilatometrisch			titrimetr.	Mittel $10^3 K'$
		ber. (I)	ber. (II)	Mittel		
1	9'25				181	7'3
2	18'50				164	13'2
3	4'63				178	3'6
4	3'70	169	168	168		2'71
5	7'40	177	178	177		5'71
6	7'40	177	183	180		5'79
7	14'80	165	166	165		10'4
8	14'80	174	170	172		11'1
	Mittel K_s :	172	173	<u>173</u>	<u>174</u>	

Wir legen dem nach der dilatometrischen Methode gefundenen Werte ein größeres *numerisches* Gewicht zu, daher wählen wir als das Mittel aus *allen* Messungen:

$$\underline{K_s = 173.}$$

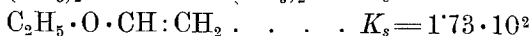
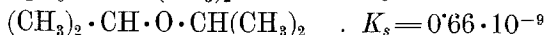
Da die H. G. proportional der Acidität verläuft (nahezu gleiches K_s bei 4-fachem h) betrachten wir eine vorliegende *saure Hydrolyse* als erwiesen.

Die dilatometrischen Messungen haben die in sie gesetzten Erwartungen erfüllt. Die Konstanz von K' nach Gleichung (I) ist unvergleichlich besser als bei den titrimetrischen Messungen, und bei der graphischen Auflösung liegen die einzelnen Punkte gut in der Geraden. Bemerkenswert ist, daß K' selbst bei einem Reaktionsablaufe von ca. 95% noch *keinen* Gang zeigt. Bei der dilatometrischen Methode ist eben eine Verflüchtigung von Acetaldehyd oder von Äther während der Meßzeit so gut wie ausgeschlossen. Daß die beobachtete Volumsabnahme des Reaktionsgemisches tatsächlich durch die Hydrolyse des Vinyläthyläthers hervorgerufen wurde, beweist die Übereinstimmung der nach *beiden* Meßmethoden gefundenen K_s -Werte.

Merkwürdigerweise sind die Ausweichungen von K_s in den Endergebnissen der Versuche untereinander größer, als nach der guten Konstanz von K' *innerhalb* der Meßreihe zu erwarten gewesen wäre. Vielleicht war die Reinheit des Präparates nicht immer dieselbe, da wir, entsprechend den Erfahrungen, welche bei der Hydrolyse des Vinyl-Acetates¹² gemacht wurden (Polymerisation des Präparates beim Lagern), dem Präparate vor Bereitung des Reaktionsgemisches stets frische Fraktionen entnommen haben (35—36° korr.).

Aus dem gefundenen K_s errechnet sich eine Halbwertszeit von 27 Tagen für neutrale, bzw. 0'24 Sekunden für normalsaure Lösungen. Diese Zahlen sind der quantitative Ausdruck für den *qualitativen* Befund, wonach Vinyläthyläther durch verdünnte starke Säuren praktisch momentan in Äthylalkohol und Acetaldehyd gespalten wird.

Die saure H. G. wurde bisher an folgenden einfachen Äthern einwertiger Alkohole gemessen (25° und die Minute):



Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit des Vinyläthyläthers in schwach saurem Gebiet gemessen und der Wasserstoff-

¹² A. SKRABAL und A. ZAHORKA, Mh. Chem. 48 (1927) 459.

ionkonzentration proportional gefunden. Der Reaktionsfortschritt wurde sowohl maßanalytisch als auch dilatometrisch beobachtet. Beide Untersuchungsmethoden führten übereinstimmend zu dem Werte

$$\underline{K_s = 173.}$$

Die dilatometrische Meßmethode hat sich an Genauigkeit der maßanalytischen gegenüber als überlegen erwiesen.

Am Schlusse sei es uns noch gestattet, Herrn Professor Dr. ANTON SKRABAL auch für das unseren Arbeiten entgegengebrachte wohlwollende Interesse, für die weitgehende Unterstützung, sowie für die bereitwillige Korrekturhilfe unseren ergebensten Dank auszusprechen.