

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

Protokoll

Versuch 10: Essigsäureester-Verseifung

Betreuer: Dr. Cornelia Engler

Praktikanten: Sebastian Blanke
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 22.10.2013

Tag der Protokollabgabe: 05.11.2013

1 Einleitung

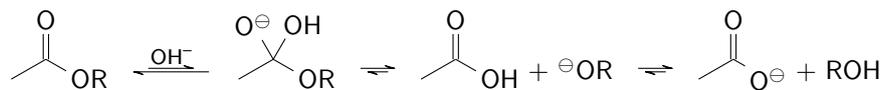
Die Verseifung von Estern wird vom Menschen schon seit der Steinzeit genutzt. Zur Herstellung von Seifen aus tierischen Fetten und pflanzlichen Ölen wurden diese zunächst mit aufgeschlämmter Pflanzenasche behandelt, später lernte man, durch Variation der Lauge Kernseifen (Natronlauge) und Schmierseifen (Kalilauge) gezielt herzustellen.

Heutzutage werden als Seifen hauptsächlich billig herzustellende Alkylsulfate genutzt, Salze von Fettsäuren werden aufgrund ihrer hautreizenden Wirkung kaum noch verwendet, sodass die Untersuchung von Verseifungsreaktionen hauptsächlich von pädagogischem Wert ist. Ziel dieses Versuches ist es, die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Wahl des alkoholischen Restes zu untersuchen.

2 Theorie

2.1 Mechanismus

Die basische Hydrolyse (Verseifung) eines Essigsäureesters verläuft über einen typischen Additionseliminierungs-Mechanismus:



Die Reaktion läuft (vor allem wegen des letzten Schrittes) praktisch vollständig ab – sie ist irreversibel. Energetisch lässt sich feststellen, dass der tetraedrische Zwischenzustand wenig günstig ist, sodass die Bildung dieses Zwischenzustandes die Kinetik der Reaktion maßgeblich beeinflusst. Vom tetraedrischen Zwischenzustand aus können dann zwei Reaktionen stattfinden: der Abgang des angelagerten OH^- oder der Abgang des Alkoholats RO^- . OH^- ist die bessere Abgangsgruppe, da der Alkylrest des Alkoholats die negative Ladung am O durch den +I-Effekt zusätzlich destabilisiert. Wird jedoch der Alkylrest abgespalten, so reagiert dieser sofort mit der gebildeten Carbonsäure zu Carboxylat und Alkohol weiter, wodurch das Gleichgewicht praktisch vollständig auf die Seite der Verseifungsprodukte gezogen wird.

2.2 Einfluss der Substituenten

2.2.1 Induktiver Effekt

Der auf Elektronegativitätsdifferenzen beruhende induktive Effekt beschreibt die Fähigkeit eines Substituenten, die Elektronendichte an seinen Bindungspartnern zu verändern. Dabei wird unterschieden in den negativen (–I) und den positiven (+I) induktiven Effekt.

Im Falle des –I-Effektes weist der Substituent eine höhere Elektronegativität als sein Bindungspartner auf – dies ist etwa bei OH^- und Hal^- ($=\text{F}^-$, Cl^- , ...) der Fall – und entzieht diesem damit Elektronendichte. Der Bindungspartner wird damit partiell positiver geladen und leichter nukleophil angegriffen.

Im Falle des +I-Effekts ist der Substituent elektropositiver (etwa Metallatome und Alkylreste), bindet die Elektronen weniger stark und schiebt Elektronendichte in Richtung seines Bindungspartners. Bei diesem bildet sich so eine partiell negativere Ladung aus, sodass er leichter elektrophil angegriffen wird. Gegenüber nukleophilen Angriffen wird er dagegen weniger empfänglich.

Im Falle der Essigsäurealkylester sind die Substituenten verschiedene Alkylreste, die unterschiedlich starke +I-Effekte aufweisen. Da es sich beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der untersuchten Hydrolyse um eine nukleophile Addition handelt, ist zu erwarten, dass Alkylreste mit stärkerem +I-Effekt die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen.

2.2.2 Sterische Aspekte

Sterische (räumliche) Aspekte beschreiben die Zugänglichkeit eines Reaktionszentrums für das jeweilige angreifende Teilchen. Bei der alkalischen Hydrolyse der Essigsäureester ist das Reaktionszentrum die Carbonylgruppe des Esters, an welcher ein OH^- nukleophil angreifen soll. Je größer und verzweigter die Alkylgruppe ist, desto stärker wird das OH^- -Ion am Angriff gehindert und desto ungünstiger wird der Übergangszustand vom energetischen Standpunkt aus. Es ist also zu erwarten, dass größere und stärker verzweigte Alkylreste zu einer besonders niedrigen Verseifungsgeschwindigkeit führen.

2.3 Zeitgesetz

Die Bildungsgeschwindigkeit von Acetat ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$\frac{dc_{\text{AcO}^-}}{dt} = \frac{dc_{\text{ROH}}}{dt} = k_3 \cdot c_{\text{AcOH}} \cdot c_{\text{RO}^-} \quad (1)$$

Dabei sind Essigsäure AcOH , Alkoholat RO^- und tetraedrischer Zwischenzustand $\text{Ac}(\text{OH})\text{OR}^-$ sehr kurzlebige Zwischenprodukte, sodass auf sie das Quasistationaritätsprinzip (*steady state approximation*) von BODENSTEIN angewandt werden kann. Danach gilt, dass ihre Konzentrationen während der gesamten Reaktion so klein sind, dass sie als näherungsweise konstant angenommen werden können:

$$\frac{dc_{\text{AcOH}}}{dt} = \frac{dc_{\text{RO}^-}}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{Ac}(\text{OH})\text{OR}^-} - k_3 \cdot c_{\text{AcOH}} \cdot c_{\text{RO}^-} \approx 0 \quad (2)$$

$$\frac{dc_{\text{Ac}(\text{OH})\text{OR}^-}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{AcOR}} \cdot c_{\text{OH}^-} - (k_{-1} + k_2) \cdot c_{\text{Ac}(\text{OH})\text{OR}^-} \approx 0 \quad (3)$$

Umstellen der Gleichung 2 ergibt

$$c_{\text{AcOH}} \cdot c_{\text{RO}^-} \approx \frac{k_2}{k_3} \cdot c_{\text{Ac}(\text{OH})\text{OR}^-}, \quad (4)$$

wobei $c_{\text{Ac}(\text{OH})\text{OR}^-}$ mithilfe von Gleichung 3 ersetzt werden kann:

$$c_{\text{AcOH}} \cdot c_{\text{RO}^-} \approx \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot c_{\text{AcOR}} \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (5)$$

In Gleichung 1 eingesetzt ergibt dies

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{AcO}^-}}{dt} = \frac{dc_{\text{ROH}}}{dt} &\approx k_3 \cdot \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot c_{\text{AcOR}} \cdot c_{\text{OH}^-} \\ &\approx \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot c_{\text{AcOR}} \cdot c_{\text{OH}^-} \\ &\approx k \cdot c_{\text{AcOR}} \cdot c_{\text{OH}^-} \end{aligned} \quad (6)$$

Für den Fall $k_2 \gg k_{-1}$ geht der Bruch gegen eins und die Geschwindigkeitskonstante k gegen k_1 .

Nimmt man äquivalente Konzentrationen c_0 der Edukte und Abwesenheit der Reaktionsprodukte bei Beginn der Betrachtung an, so gilt für die Reaktionslaufzahl ξ :

$$\xi = c_{\text{AcO}^-} = c_0 - c_{\text{OH}^-} = c_0 - c_{\text{AcOR}} \quad (7)$$

Eingesetzt in Gleichung 6 ergibt sich:

$$\frac{d\xi}{dt} \approx k \cdot (c_0 - \xi)^2 \quad (8)$$

Trennung der Variablen und beidseitige Integration liefert

$$\begin{aligned} \int_0^\xi \frac{d\xi}{(c_0 - \xi)^2} &\approx \int_0^t k \cdot dt \\ \left. \frac{1}{c_0 - \xi} \right|_0^\xi &\approx k \cdot t \Big|_0^t \\ \frac{1}{c_0 - \xi} - \frac{1}{c_0} &\approx k \cdot t \end{aligned} \quad (9)$$

$$c_0 - c_{\text{AcO}^-} \approx \left(\frac{1}{c_0} + k \cdot t \right)^{-1} \quad (10)$$

$$c_{\text{OH}^-} \approx \left(\frac{1}{c_0} + k \cdot t \right)^{-1} \quad (11)$$

2.4 Messmethode

Der Verlauf der Reaktion wird konduktometrisch verfolgt. Die Leitfähigkeit einer Lösung hängt allgemein vom Lösungsmittel (beziehungsweise Lösungsmittelgemisch), der Temperatur, den molaren Leitfähigkeiten der gelösten Ionen und den Aktivitätskoeffizienten ab. Dabei lässt sich feststellen, dass die molare Leitfähigkeit direkt mit dem Ionenradius korreliert, wobei gegebenenfalls die Solvathülle in den Ionenradius mit einbezogen werden muss („hydrodynamischer Radius“ in wässrigen Lösungen). In wässrigen Lösungen weisen H^+ -Ionen und OH^- -Ionen (H^+ -Löcher) eine sehr hohe molare Leitfähigkeit auf, da sie sich zum Ladungstransport nicht vollständig bewegen müssen, sondern durch „Umklappen“ von Wasserstoffbrücken Ladungen verschieben können (GROTTHUSS-Mechanismus).

Die untersuchte Reaktion verläuft nach der Bruttoreaktionsgleichung



wobei Ac für die Acetylgruppe $\text{CH}_3\text{CO}-$ und R für den Alkylrest des Alkohols stehen. In der Lösung liegen außerdem noch die Intermediate vor, deren Konzentrationen jedoch vernachlässigbar sind und somit keinen

Einfluss auf die Leitfähigkeit der Lösung nehmen. Weiterhin sind H_2O -Moleküle, EtOH -Moleküle und Na^+ -Ionen vorhanden, die nicht an der Reaktion teilnehmen; da sich die Konzentrationen dieser Spezies nicht ändern, tragen sie auch nicht zur Änderung der Leitfähigkeit bei. Die einzigen an der Reaktion beteiligten ionischen Spezies sind OH^- , welches verbraucht, und AcO^- , welches gebildet wird. OH^- ($\lambda_\infty = 19,91 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ [1]) hat, wie oben begründet, eine wesentlich höhere Leitfähigkeit als AcO^- ($\lambda_\infty = 4,09 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$), sodass eine Abnahme der Leitfähigkeit zu beobachten sein sollte.

2.5 Eigenschaften des Lösungsmittels

Um die Löslichkeit der Ester im wässrigen Lösungsmittel zu erhöhen, werden 15 mL Ethanol zugesetzt. Dadurch erhöht sich die Viskosität des Mediums, sodass die Leitfähigkeiten herabgesetzt sein werden. Zusätzlich wird der für die OH^- -Leitung wichtige GROTTHUSS-Mechanismus in seiner Wirksamkeit eingeschränkt. Außerdem könnte der Ethanol einen Einfluss auf die Größe der Solvathülle (insbesondere des AcO^- -Ions) haben.

Während also die Leitfähigkeit im Reaktionsverlauf immer noch abnehmen sollte, sollten sich die molaren Grenzleitfähigkeiten der ionischen Spezies signifikant von denen in reinem Wasser unterscheiden. Es muss deshalb eine Kalibrierung für das wässrig-ethanolische Medium vorgenommen werden.

2.6 Kalibriermethode

Zur Kalibrierung werden Lösungen angesetzt, die den im Versuch untersuchten Lösungen sehr ähnlich sind: Es handelt sich ebenfalls um wässrige Lösungen mit 15% Ethanol, die $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ Na^+ -Ionen und eine OH^- - AcO^- -Gesamtkonzentration von $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ (die im Versuch aus Anfangskonzentrationen und Stöchiometrie folgt) aufweisen – lediglich der Ester fehlt. Dieser hat zwar über Matrixeffekte einen Einfluss auf die Leitfähigkeit, dieser ist jedoch angesichts der geringen Esterkonzentration im Versuch nur gering, sodass die Versuchsbedingungen mit den Kalibriermessungen gut simuliert werden können. Aus den bekannten Konzentrationen c_{OH^-} und den gemessenen Leitfähigkeiten κ der Kalibriermessungen kann so eine Übertragungsfunktion $c_{\text{OH}^-}(\kappa)$ bestimmt werden, die dann in der Auswertung der Hydrolyse-Versuche genutzt werden kann, um aus den gemessenen Leitfähigkeiten die Konzentrationen an OH^- und OAc^- zu berechnen.

3 Durchführung

3.1 Kalibrierung

Zur Kalibrierung wurden sechs wässrig-ethanolische Lösungen hergestellt, die die in Tabelle 1 dargestellten Konzentrationen aufwiesen. Dazu wurden mittels Vollpipette die in Tabelle 1 angegebenen Volumina $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ - NaOAc - und NaOH -Lösungen in einen Maßkolben gegeben, 15,0 mL Ethanol hinzupipettiert und mit H_2O auf 100 mL aufgefüllt. Die Lösungen wurden für 15 min bei 25°C temperiert und die Leitfähigkeiten der Lösungen mit einem Konduktometer gemessen. Nach jeder Messung wurde die Elektrode gespült und getrocknet.

Lösung	$\frac{c_{\text{NaOAc}}}{\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{NaOH}}}{\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{V_{\text{NaOAc}}}{\text{mL}}$	$\frac{V_{\text{NaOH}}}{\text{mL}}$	$\frac{V_{\text{EtOH}}}{\text{mL}}$	$\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mL}}$
1	–	0,0125	–	25,0	15,0	60
2	0,0025	0,0100	5,0	20,0	15,0	60
3	0,0050	0,0075	10,0	15,0	15,0	60
4	0,0075	0,0050	15,0	10,0	15,0	60
5	0,0100	0,0025	20,0	5,0	15,0	60
6	0,0125	–	25,0	–	15,0	60

Tabelle 1: Zusammensetzung der Kalibrierlösungen

3.2 Messungen

Für die Messreihen wurde eine $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ -NaOH-Lösung benötigt. Dazu wurden 50,0 mL der bereits zur Kalibrierung verwendeten Lösung in einen 100,0 mL-Maßkolben pipettiert und mit H_2O aufgefüllt. Die Lösung wurde auf 25°C temperiert. Für die Messreihen wurden dann folgende Arbeitsschritte – jeweils einmal mit einer Lösung von Essigsäuremethylester, von Essigsäure-*n*-propylester (im folgenden nur noch als Propylester bezeichnet) und von Essigsäure-*iso*-propylester (im folgenden immer als *iso*-Propylester bezeichnet) – durchgeführt:

20,00 mL der $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ -NaOH-Lösung wurden in einem kleinen Becherglas vorgelegt und mit einem Uhrglas bedeckt. In einem anderen kleinen Becherglas wurden 20,00 mL der gegebenen wässrig-ethanolischen Esterlösung vorgelegt. Die Lösungen wurden vereinigt und die Stoppuhr gestartet. Die vereinigte Lösung wurde kurz mit der Elektrode umgerührt, in das 25°C warme Wasserbad gestellt und in regelmäßigen Abständen die Leitfähigkeit abgelesen. Nach etwa 20 min wurde der Versuch abgebrochen und die Reaktionslösung entsorgt. Alle Reaktionsgefäße und die Messelektrode wurden gespült und getrocknet.

4 Messwerte

4.1 Kalibrierung

$\frac{c_{\text{OH}^-}}{\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\text{S cm}^{-1}}$	$\frac{\vartheta}{^\circ\text{C}}$
0,0125	2,17	25,8
0,0100	1,868	25,4
0,0075	1,583	25,4
0,0050	1,288	25,4
0,0025	1,006	25,6
–	0,739	25,6

Tabelle 2: Leitfähigkeit der Kalibrierlösungen

4.2 Messungen

t s	κ_{Me} mS cm ⁻¹	κ_{Pr} mS cm ⁻¹	$\kappa_{i\text{Pr}}$ mS cm ⁻¹	t min	κ_{Me} mS cm ⁻¹	κ_{Pr} mS cm ⁻¹	$\kappa_{i\text{Pr}}$ mS cm ⁻¹
20	2,08	2,09	2,15	6	1,514	1,711	1,990
40	2,03	2,06	2,14	7	1,472	1,670	1,966
60	1,960	2,03	2,13	8	1,429	1,633	1,949
80	1,905	1,992	2,10	9	1,395	1,598	1,931
100	1,867	1,955	2,10	10	1,362	1,563	1,905
120	1,828	1,930	2,08	11	1,333	1,531	1,889
140	1,788	1,909	2,07	12	1,311	1,503	1,869
160	1,747	1,879	2,07	13	1,285	1,476	1,857
180	1,716	1,863	2,05	14	1,265	1,450	1,834
200	1,683	1,839	2,04	15	1,246	1,430	1,817
220	1,658	1,827	2,04	16	1,231	1,409	1,804
240	1,633	1,807	2,03	17	1,211	1,389	1,791
260	1,614	1,788	2,02	18	1,197	1,368	1,776
280	1,590	1,776	2,02	19	1,181	1,351	1,758
300	1,571	1,755	2,00	20	1,165	1,334	1,742

Tabelle 3: Leitfähigkeit während der Verseifung von Essigsäuremethyl-, -*n*-propyl- und -*iso*-propylester

Folgende Temperaturen wurden während des Experiments notiert:

t s	ϑ_{Me} °C	ϑ_{Pr} °C	$\vartheta_{i\text{Pr}}$ °C
20	28,0	28,4	28,1
180	26,6	27,4	27,1
300	26,3	26,7	26,8
1200	25,8	26,0	26,2

5 Auswertung

5.1 Kalibrierkurve

Die gemessenen Werte wurden in *qtplot 0.9.8.9* übernommen und eine Funktion der Form

$$c_{\text{OH}^-}(\kappa) = m \cdot \kappa + n \quad (12)$$

angepasst:

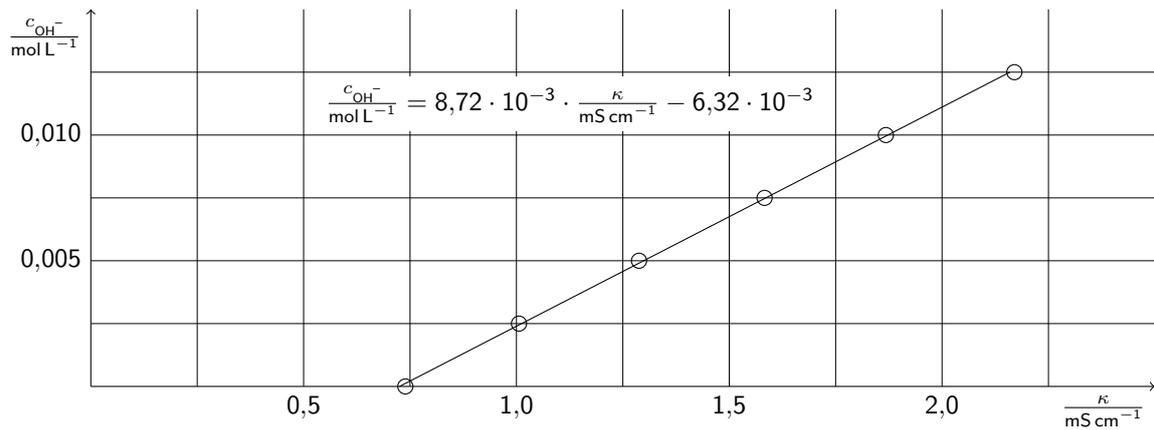


Abbildung 1: Kalibrierkurve mit Messpunkten

5.2 Messungen – berechnete Konzentrationen

Unter Verwendung der Übertragungsfunktion $c_{\text{OH}^-}(\kappa)$ wurden die Messwerte in entsprechende OH⁻-Konzentrationen umgerechnet. Die Ergebnisse sind Tabelle 4 zu entnehmen.

$\frac{t}{s}$	$\frac{c_{\text{Me}}(\text{OH}^-)}{\text{mmol L}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{Pr}}(\text{OH}^-)}{\text{mmol L}^{-1}}$	$\frac{c_{i\text{Pr}}(\text{OH}^-)}{\text{mmol L}^{-1}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	$\frac{c_{\text{Me}}(\text{OH}^-)}{\text{mmol L}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{Pr}}(\text{OH}^-)}{\text{mmol L}^{-1}}$	$\frac{c_{i\text{Pr}}(\text{OH}^-)}{\text{mmol L}^{-1}}$
20	11,81	11,89	12,42	6	6,87	8,59	11,02
40	11,37	11,63	12,33	7	6,51	8,23	10,81
60	10,76	11,37	12,24	8	6,13	7,91	10,67
80	10,28	11,04	11,98	9	5,84	7,61	10,51
100	9,95	10,72	11,98	10	5,55	7,30	10,28
120	9,61	10,50	11,81	11	5,30	7,02	10,14
140	9,26	10,32	11,72	12	5,11	6,78	9,97
160	8,91	10,06	11,72	13	4,88	6,54	9,86
180	8,64	9,92	11,55	14	4,70	6,32	9,66
200	8,35	9,71	11,46	15	4,54	6,14	9,52
220	8,13	9,60	11,46	16	4,41	5,96	9,40
240	7,91	9,43	11,37	17	4,23	5,79	9,29
260	7,75	9,26	11,28	18	4,11	5,60	9,16
280	7,54	9,16	11,28	19	3,97	5,45	9,00
300	7,37	8,98	11,11	20	3,83	5,31	8,86

Tabelle 4: Aus den Messreihen errechnete Konzentrationen

Von den Konzentrationen wurden die Reziproken gebildet und die so errechneten Wertepaare messreihenweise in *qtplot* übernommen und grafisch dargestellt. Dabei wurde (zumindest beim Methyl- und Propylester) festgestellt, dass die ersten Werte optisch stark von der Geraden abweichen, auf der die späteren Werte liegen. Es wurden deshalb nur die Messwerte im Bereich 5 min. . . 20 min verwendet und anhand dieser Funktionen der Form

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t \quad (13)$$

angepasst. Für den Parameter c_0 wurde als Anfangswert (*initial guess*) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ vorgegeben, der Parameter aber mit angepasst (Begründung in der Fehlerbetachtung).

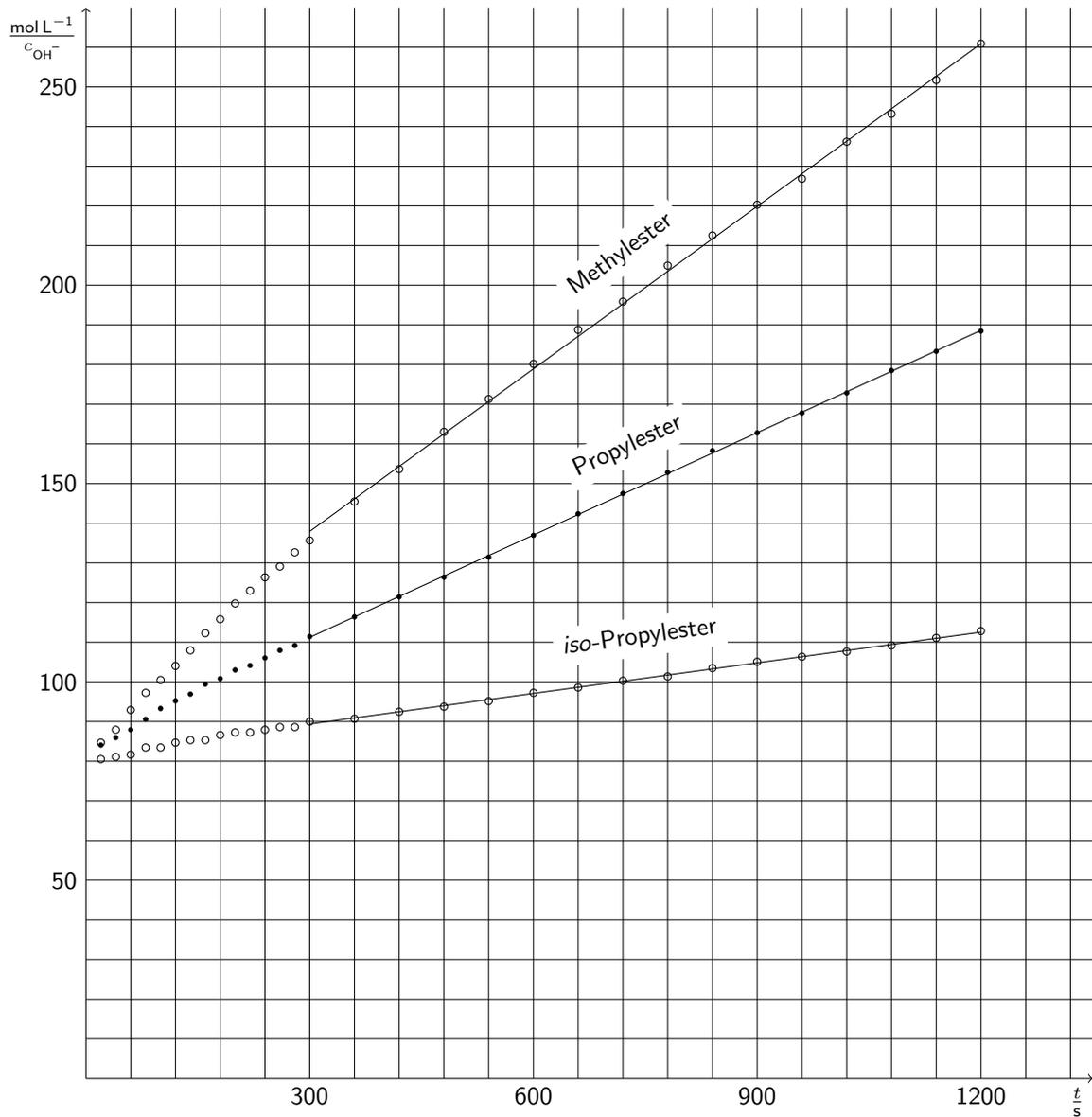


Abbildung 2: Grafische Auftragung der Messdaten und Regressionskurven

Die Fit-Parameter sind:

	c_0 mmol L^{-1}	k $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
Methylester	$10,31 \pm 0,09$	$(1,37 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$
Propylester	$11,70 \pm 0,03$	$(8,60 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
iso-Propylester	$12,25 \pm 0,04$	$(2,57 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$

Tabelle 5: Fit-Parameter für die Verseifungsexperimente der Essigsäureester

6 Fehler

6.1 Qualitative Fehlerbetrachtung

Folgende Einflüsse haben zu Fehlern in den Messergebnissen geführt:

- Die Temperatur des Wasserbads (Thermostat) konnte nicht genau auf 25 °C gehalten werden. Thermostat und Messelektrode zeigten zudem verschiedene Temperaturen an, wobei der Unterschied zwischen beiden Anzeigen bei etwa 0,3 K... 0,4 K lag. Im folgenden wird die von der Messelektrode angezeigte Temperatur verwendet und ein systematischer Fehler von 0,3 K angenommen.
- Die Esterlösung wurde vor der Vereinigung der Lösungen nicht temperiert.
- Die Mischungswärme, die bei der Vereinigung der Ester- mit der NaOH-Lösung entstand, führte dazu, dass die Temperatur zu Beginn der Reaktion wesentlich höher war als vorgegeben.
- Das Konduktometer wechselte während der Messung den Messbereich und wies bei Leitfähigkeiten über 2,00 mS cm⁻¹ eine geringere Anzeigegenauigkeit auf.
- Der Zeitpunkt des Reaktionsbeginns ist nicht genau bestimmbar, da die Vereinigung der Lösungen selbst einige Sekunden in Anspruch nimmt.
- Im Experiment mit dem Methylester wurde aufgrund technischen Versagens die Zeit erst zu spät gestoppt und dann versucht, die verlorene Zeit abzuschätzen.

Die Hauptfehlerquelle ist die Temperatur. Unter Annahme einer Aktivierungsenergie von -46 kJ mol^{-1} [2] führt (bei 25 °C) bereits eine Abweichung von $\pm 1,0 \text{ K}$ zu einem Fehler von $\pm 6,4 \%$. Insbesondere die ersten Messpunkte jeder Messreihe, die infolge der Mischungswärme bei 28 °C... 29 °C aufgenommen wurden, sind von diesem Temperaturfehler betroffen. Auch für die Werte im Bereich 300 s... 1200 s ist der Temperaturfehler mit $\pm 0,4 \text{ K}$ noch relativ groß. Aus der Summe der beiden angenommenen systematischen Fehler ergibt sich ein Temperaturfehler von $\pm 0,7 \text{ K}$.

Die Ungenauigkeit der Zeitmessung ist unerheblich, da der genaue Reaktionsbeginn für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante nicht bekannt sein musste. Es waren genug Messpunkte vorhanden um c_0 ebenfalls anpassen zu können.

Die Anzeigegenauigkeit des Konduktometers spielt aufgrund der Mehrfachmessung ebenfalls eine untergeordnete Rolle.

6.2 Fehlerrechnung

Die explizite Fehlerrechnung entfällt, da der statistische Fehler der Geschwindigkeitskonstanten k bereits von *qtplot* berechnet wurde.

6.3 Abweichungen der Fit-Parameter

Angesichts der Temperaturschwankungen $\pm 0,7\text{ K}$ sind die Standardabweichungen der Geschwindigkeitskonstanten mit weniger als 1% erstaunlich gering. Dies kommt dadurch zustande, dass die Geschwindigkeitskonstanten nicht aus den momentanen Veränderungen, sondern aus der Gesamtkurve angepasst wurden. Die Ausgleichsgerade stellt dabei eine Sekante dar, sodass die Abweichungen der Messwerte von der Kurve nur an den Rändern etwas größer sind.

Der experimentelle Fehler drückt sich hauptsächlich in der hohen Unsicherheit der Reaktionstemperatur aus. Würde man die Unsicherheiten der Temperaturen unter der Annahme einer Aktivierungsenergie von 46 kJ mol^{-1} auf die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten umrechnen, so würde sich für die Geschwindigkeitskonstante ein Fehler von etwa 5% ergeben, der dem experimentellen Aufbau eher angemessen erscheint. Dies ist bei der Interpretation der Werte für die Geschwindigkeitskonstanten zu berücksichtigen und macht eine Angabe für die Unsicherheit der Reaktionstemperatur erforderlich.

7 Zusammenfassung

Es wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Verseifung der Essigsäureester bestimmt:

Essigsäureester	k $\text{L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$	T K
Methylester	$(1,37 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	$26,0 \pm 0,7$
Propylester	$(8,60 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$26,3 \pm 0,7$
<i>iso</i> -Propylester	$(2,57 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$26,5 \pm 0,7$

Tabelle 6: Geschwindigkeitskonstanten (Fit-Parameter) für die Verseifung der Essigsäureester

8 Diskussion

8.1 Alternative Fitkurven

Bei der Ermittlung der Kalibriergeraden wurde festgestellt, dass der erste und der letzte Messpunkt etwas von der Ausgleichsgeraden abweichen. Es wurde deshalb auch eine quadratische Kalibrierfunktion angepasst. Die Abweichungen der anhand der quadratischen Kalibrierkurve berechneten Konzentrationen von den nach der linearen Kalibrierfunktion berechneten liegen dabei nur bei $\pm 0,05\text{ mmol L}^{-1}$, sodass zwecks Einfachheit der Ansatz der quadratischen Funktion nicht weiter verfolgt wurde und die lineare Fitkurve zugrunde gelegt wurde. Dies empfiehlt sich auch deshalb, weil der erste Messpunkt einerseits bei einer etwas zu hohen Temperatur aufgenommen wurde und andererseits die Leitfähigkeit im Bereich über $2,00\text{ mS cm}^{-1}$ weniger genau angezeigt wurde.

Neben der Linearisierung mit anschließender Geradeanpassung wurde auch eine Hyperbel nach Gleichung 11 an die berechneten Konzentrationen angepasst. Auch hier waren die Unterschiede so gering, dass eine gesonderte

Diskussion der Ergebnisse nicht notwendig ist.

8.2 Substituenteneffekte

Zu erwarten war, dass der Methylester am schnellsten hydrolysiert wird, da er unter den drei Alkylresten den kleinsten +I-Effekt und die geringste sterische Hinderung aufweist. Außerdem wurde für den *iso*-Propylester die niedrigste Hydrolysegeschwindigkeit erwartet, da der *iso*-Propylrest die größte sterische Hinderung und den stärksten +I-Effekt besitzt. Für den Propylester wurde eine dazwischen liegende Reaktionsgeschwindigkeit erwartet.

Die erwarteten Tendenzen bezüglich der Substituenten wurden mit relativen Geschwindigkeitskonstanten von

$$k_{\text{Me}} : k_{\text{Pr}} : k_{i\text{Pr}} \approx 16 : 10 : 3$$

experimentell bestätigt. Etwas unerwartet war der große Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten zwischen Propyl- und *iso*-Propylester im Vergleich zum Unterschied zwischen Methyl- und Propylester, da sich sowohl räumlicher Anspruch als auch +I-Effekt der Substituenten in beiden Fällen ähnlich stark verändern.

Mit dem +I-Effekt lässt sich der große Unterschied beim Übergang von Propyl- zu *iso*-Propylrest nicht erklären, da beim Übergang von Methyl- zu Propylrest eine CH₂-Gruppe in β - und eine in γ -Stellung hinzukommen, während beim Übergang vom Propyl- zum *iso*-Propylrest eine CH₂-Gruppe in β -Stellung hinzukommt, jedoch gleichzeitig eine in γ -Stellung wegfällt. Der +I-Unterschied ist also beim Übergang vom Methyl- zu Propylester sogar stärker ausgeprägt als beim Übergang vom Propyl- zum *iso*-Propylester.

Unter Berücksichtigung der sterischen Aspekte sind die experimentellen Ergebnisse jedoch plausibel: Der Propylrest kann sich als linearer (unverzweigter) Rest immer so drehen, dass er den Angriff der Carbonylgruppe nur wenig behindert, sodass der zusätzliche sterische Anspruch des Propylrests nur einen geringen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Der verzweigte *iso*-Propylrest stellt dagegen selbst in seiner günstigsten Orientierung eine relativ große sterische Hinderung dar. Am Übergang von Propyl- zu *iso*-Propylrest lässt sich bereits die Tendenz erkennen, die dazu führt, dass Zentren mit *tert*-Butylsubstituenten praktisch nicht mehr nach Additionseliminierungsmechanismen reagieren, sondern andere Mechanismen bevorzugen.

9 Literatur

- [1] Peter Atkins, Julio de Paula: Physical Chemistry. Eighth Edition 2006, W. H. Freeman and Company New York, Seite 1019. ISBN 0-7167-8759-8.
- [2] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/7/tc/verseifung/praktikum/verseifung_praktikum.vlu/Page/vsc/de/ch/7/tc/verseifung/praktikum/aufgabe/aufgabe.vscml.html
(abgerufen am 26.10.2013, 18:23)