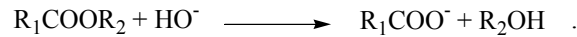


Esterverseifung

Theorie

Die basische Verseifung eines Esters in wässriger Lösung verläuft praktisch vollständig gemäß:



Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz für diese bimolekulare Reaktion zweiter Ordnung lautet

$$-\frac{dc_E}{dt} = k \cdot c_E \cdot c_{HO^-} \quad ,$$

wobei c_E die Konzentration des Esters zur Zeit t und c_{HO^-} die Konzentration der Hydroxylionen zur Zeit t sind. Nach Umformung und Integration erhält man mit x als Konzentration der Carboxylionen zur Zeit t

$$\ln \frac{c_E(0) - x}{c_{HO^-}(0) - x} = k \cdot [c_E(0) - c_{HO^-}(0)] \cdot t + \ln \frac{c_E(0)}{c_{HO^-}(0)} \quad .$$

Der zeitliche Ablauf der Reaktion lässt sich mittels Leitfähigkeitsmessung verfolgen. Das Prinzip beruht darauf, dass die im elektrischen Feld schnell wandernden Hydroxylionen durch die langsamer wandernden Carboxylat-Ionen ersetzt werden, somit die Leitfähigkeit sinkt.

Zwischen den Konzentrationen c_i der Ionensorten i mit den jeweiligen Ladungszahlen z_i und den jeweiligen Ionenleitfähigkeiten λ_i besteht der Zusammenhang $\kappa = \sum z_i \cdot c_i \cdot \lambda_i$. Bei obiger Reaktion gilt somit für die Leitfähigkeit zum Zeitpunkt t $\kappa(t) = c_{Na^+}(0) \cdot \lambda_{Na^+} + [c_{HO^-}(0) - x] \cdot \lambda_{HO^-} + x \cdot \lambda_{RCOO^-}$, wobei die Eigenleitfähigkeit des Wassers vernachlässigt wird.

Mit der Leitfähigkeit vor der Reaktion $\kappa(0) = c_{HO^-}(0) \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})$ und der Leitfähigkeit nach vollständiger Reaktion $\kappa(\infty) = c_{HO^-}(0) \cdot \lambda_{Na^+} + [c_{HO^-}(0) - c_E(0)] \cdot \lambda_{HO^-} + c_E(0) \cdot \lambda_{RCOO^-}$ ergibt sich $x(t) = \kappa(0) - \kappa(t) / \lambda_{HO^-} - \lambda_{RCOO^-}$ sowie die Konzentrationen $c_{HO^-}(0) = \kappa(0) / \lambda_{HO^-} + \lambda_{Na^+}$ und $c_E(0) = \kappa(0) - \kappa(\infty) / \lambda_{HO^-} - \lambda_{RCOO^-}$.

Versuch

Ziel des Versuches war die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die basische Esterverseifung mittels Natronlauge bei 30 °C. Alle relevanten Daten und Diagramme sind im Anhang festgehalten.

Zuerst wurden 2 L 0,04 molare wässrige Ethylacetatlösung und 250 mL 0,05 molare Natronlauge angesetzt, die benötigte 0,1 molare Kaliumchloridlösung war vorhanden.

Der jeweilige Widerstand wurde in einer temperierten Küvette mittels einem Leitfähigkeitsmessgerät auf der Basis der Wheatston'schen Brückenschaltung ermittelt.

Zur Bestimmung der Zellkonstanten C der Apparatur wurde bei 25 °C der Widerstand der Kaliumchloridlösung, deren Leitfähigkeit bekannt war, gemessen:

$$C = R_{\text{KCl}} \cdot \kappa_{\text{KCl}}(25 \text{ °C}) = 51,5 \text{ } \Omega \cdot 0,001411 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} = \underline{0,0727 \text{ cm}^{-1}}$$

Zur Bestimmung der Anfangsleitfähigkeit $\kappa(0)$ wurde der Widerstand von auf die Hälfte verdünnter Natronlauge bei 30 °C gemessen:

$$\kappa(0) = C/R_0 = 0,0717 \text{ cm}^{-1} / 12,3 \text{ } \Omega = \underline{5,91 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

Zur Bestimmung der Endleitfähigkeit $\kappa(\infty)$ wurde der Widerstand einer 1:1-Mischung aus Ester und Natronlauge, die drei Stunden bei 50 °C reagieren konnte, gemessen:

$$\kappa(\infty) = C/R_\infty = 0,0717 \text{ cm}^{-1} / 25 \text{ } \Omega = \underline{2,91 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

Mittels gemittelter Literaturwerte für die Leitfähigkeit bei 30 °C wurde die Anfangskonzentration des Esters und der Hydroxyionen berechnet:

$$c_{\text{E}}(0) = \kappa(0) - \kappa(\infty) / \lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{RCOO}^-} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} / 169,75 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{1,7673 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$c_{\text{HO}^-}(0) = \kappa(0) / \lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} = 5,91 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} / 271,25 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{2,1788 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde zweimal der Widerstand einer 1:1-Mischung aus Ester und Natronlauge in Intervallen von einer Minute gemessen. Mit $\kappa(t) = C/R_t$ und den obigen Gleichungen wurde $\ln(c_{\text{E}} - x / c_{\text{HO}^-} - x)$ berechnet und gegen die Zeit aufgetragen. Aus der Steigung $m = k \cdot [c_{\text{E}}(0) - c_{\text{HO}^-}(0)]$ ergibt sich mit den Werten der Regressionsanalysen die jeweilige Geschwindigkeitskonstante:

$$\left. \begin{aligned} k_1 = m_1 / c_{\text{E}} - c_{\text{HO}^-} = 0,03961 \text{ min}^{-1} / 4,115 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = \underline{9,63 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} \\ k_2 = m_2 / c_{\text{E}} - c_{\text{HO}^-} = 0,03944 \text{ min}^{-1} / 4,115 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = \underline{9,58 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} \end{aligned} \right\} k' = \underline{9,605 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$$

Der theoretische relative Fehler der Geschwindigkeitskonstanten setzt sich, wenn man die Fehler der interpolierten Leitfähigkeitswerte aus der Literatur vernachlässigt, wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} \left| \frac{\Delta k}{k} \right| &= \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta c_{\text{E}}}{c_{\text{E}}} \right| + \left| \frac{\Delta c_{\text{HO}^-}}{c_{\text{HO}^-}} \right|, \\ \left| \frac{\Delta k}{k} \right| &= 2 \cdot \left| \frac{\Delta \kappa(0)}{\kappa(0)} \right| + \left| \frac{\Delta \kappa(\infty)}{\kappa(\infty)} \right| + 2 \cdot \left| \frac{\Delta \lambda_{\text{HO}^-}}{\lambda_{\text{HO}^-}} \right| + \left| \frac{\Delta \lambda_{\text{Na}^+}}{\lambda_{\text{Na}^+}} \right| + \left| \frac{\Delta \lambda_{\text{RCOO}^-}}{\lambda_{\text{RCOO}^-}} \right|; \\ \left| \frac{\Delta k_1}{k_1} \right| &= \left| 4 \cdot 10^{-3} \right| + \left| 0,0163 \right| + \left| 4 \cdot 10^{-4} \right| = \underline{0,0207}, \\ \left| \frac{\Delta k_2}{k_2} \right| &= \left| 7 \cdot 10^{-3} \right| + \left| 0,0163 \right| + \left| 4 \cdot 10^{-4} \right| = \underline{0,0237}. \end{aligned}$$

Die Abweichung der bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 untereinander beträgt 0,52%. Die Abweichung des Mittelwertes k' der Geschwindigkeitskonstanten vom Literaturwert k_{Lit} ergibt sich zu 1,99%. Der Vergleich zeigt, dass eine gute Reproduzierbarkeit des Literaturwertes.