

100. Heinrich Goldschmidt und Einar Sunde:
Ueber Esterbildung.

(Eingegangen am 27. Januar 1906.]

Vor zehn Jahren¹⁾ hat der Eine von uns die bekannte Methode der Esterbildung durch Einwirkung einer starken Säure auf eine Lösung der zu veresternden Säure in Alkohol einer reactionskinetischen Untersuchung unterworfen und hierbei festgestellt, dass die starke Säure die Rolle eines Katalysators spielt. Die Veresterung geht angenähert als eine Reaction erster Ordnung vor sich, und die Geschwindigkeit ist der Concentration der starken Säure proportional. Weiter hat es sich gezeigt, dass verschiedene Säuren die Reactionen im allgemeinen verschieden beschleunigen. So bewirkt z. B. Anwesenheit von Chlor- und Brom-Wasserstoff eine viel schnellere Esterificirung, als Anwesenheit von Pikrinsäure. In einer späteren Arbeit²⁾ konnte dann der Nachweis erbracht werden, dass es der dissociirte Antheil der als Katalysator wirkenden Säure sein muss, der die Beschleunigung ausübt. Denn Stoffe, welche die Dissociation zurückdrängen, üben einen verzögernden Einfluss auf die Esterbildung aus.

Die Wiederaufnahme dieser Untersuchungen war hauptsächlich durch die Arbeiten über Katalyse veranlasst, mit welchen sich der Eine von uns in den letzten Jahren beschäftigt hat. Diese haben, in einzelnen Fällen wenigstens, einen Einblick in die Wirkungsweise von Katalysatoren ermöglicht, und es schien nicht ausgeschlossen, dass sich ein solcher auch für die beschleunigende Wirkung starker Säuren auf die Esterbildung gewinnen liesse, wenn die Reaction genauer studirt würde. Es schien möglich, dass es sich durch passende Combinationen von zu veresternden und als Katalysator wirkenden Säuren entscheiden lassen konnte, ob die Zwischenreaction, die man nach den heutigen Anschauungen über die Katalyse anzunehmen geneigt ist, zwischen dem Alkohol und dem Katalysator oder zwischen der zu veresternden Säure und dem Katalysator verläuft. Dieses Ziel haben wir in der hier mitgetheilten Untersuchung nicht erreichen können, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, dass der von uns angewandte Alkohol nicht völlig wasserfrei war. Unsere Versuche sind nämlich vor dem Erscheinen der interessanten Untersuchung von L. W. Winkler³⁾ ausgeführt worden, und wir verwandten einen in gewöhnlicher Weise aus dem absoluten Alkohol des Handels durch Behandeln mit gebranntem Kalk bereiteten Alkohol. Obgleich dieser bei

1) Diese Berichte 28, 3218 [1895]. 2) Diese Berichte 29, 2208 [1896].

3) Diese Berichte 38, 3612 [1905].

der Bestimmung des spec. Gewichts mit der Westphal'schen Waage das dem absoluten Alkohol entsprechende spec. Gewicht zeigte, wissen wir jetzt, dass er immer noch Wasser enthielt und zwar zwischen 0.2 und 0.3 Volumprocente. Dies liess sich mit Hilfe reactionskinetischer Versuche feststellen, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hr. stud. Olaf Udby an wirklich absolutem, mittels der Winkler'schen Calciummethode dargestelltem Alkohol in der letzten Zeit ausführte. Schon in der allerersten Abhandlung über Esterbildung wurde auf den verlangsamenden Einfluss des Wassers auf die Esterbildung hingewiesen, der sich durch ein Sinken der Geschwindigkeitsconstanten bemerkbar macht. Ist nun der Alkohol völlig wasserfrei, so tritt diese Erscheinung noch viel stärker hervor, und man hat in der Verlangsamung der Reaction ein sehr scharfes, analytisches Hilfsmittel, um einen kleinen Wassergehalt im Alkohol festzustellen. Da es gelungen ist, eine Geschwindigkeitsgleichung aufzustellen, die dem verlangsamenden Wassereinfluss Rechnung trägt, so ist es nun leicht, kleine Wassergehalte im Alkohol genau zu bestimmen. Dies soll aber erst später mitgeteilt werden, ebenso eine Neubestimmung der Esterificirungsconstanten der wichtigsten aromatischen Säuren, die sich wegen des unerwartet grossen Wassereinflusses als nothwendig erwiesen hat. Hier soll nur eine Reihe von Versuchen besprochen werden, die wir mit Alkohol von gleichartiger Beschaffenheit ausgeführt haben, und die namentlich über die verschiedenartige Wirkung verschiedener, als Katalysatoren benutzter Säuren ein gutes Bild geben.

Unser Alkohol, der, wie oben bemerkt, durch Behandeln mit Kalk entwässert war, wurde jedesmal nach der Bereitung durch Esterificirung von Phenyllessigsäure oder Essigsäure mit $\frac{1}{10}$ -n. Chlorwasserstoff geprüft. Waren grössere Mengen von Alkohol dargestellt worden, so wurde diese Prüfung nach bestimmten Zeiträumen wiederholt. Nur wenn die unten mitgetheilten Geschwindigkeitsconstanten beobachtet wurden, fand der Alkohol weitere Verwendung. Im anderen Falle wurde er neuerdings mit Kalk behandelt, bis er das richtige Verhalten zeigte. Die Lösungen der beiden Säuren (der zu veresternden und der als Katalysator wirkenden) wurden in Thermostaten vorgewärmt und dann gemischt. Nach passenden Zeiten wurden Proben herauspipettirt, in Wasser gegossen und titirt. Die Titration geschah in den meisten Fällen mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und Phenolphthaleïn. Nur wenn sehr leicht verseifbare Ester entstanden waren, wie bei der Esterificirung von Trichlor- und Dichlor-Essigsäure, erfolgte die Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak und Lackmus. Die Versuchstemperatur war 25°. Die Berechnung erfolgte nach der bekannten Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

Die Zeit t wurde nach Stunden gezählt. In den folgenden Tabellen bedeutet a die Anzahl $\text{ccm } \frac{1}{10}\text{-n. Alkali}$, die zur Neutralisation der in der Einzelprobe enthaltenen Menge Säure (den Katalysator nicht mitgerechnet) vor Beginn der Umsetzung erforderlich sind, $a-x$ die nach der Zeit t erforderliche Anzahl ccm ; c ist die Concentration des Katalysators. Die Werthe für k fallen in nahezu allen Reihen entsprechend dem beständig wachsenden Wassergehalt.

A. Chlorwasserstoff als Katalysator.

Versuche mit Phenylessigsäure.

Tabelle 1.
Phenylessigsäure 0.1-n.
 $a = 10$ $c = 0.1$

t	$a-x$	k
0.2	8.20	0.431
0.4	6.70	0.435
0.7	5.10	0.418
1.0	3.90	0.409
1.8	1.50	0.401

Tabelle 2.
Phenylessigsäure 0.1-n.
 $a = 10$ $c = 0.1$

t	$a-x$	k
0.2	8.20	0.431
0.4	6.70	0.435
0.6	5.60	0.420
1.8	1.80	0.413

Tabelle 2a.
Phenylessigsäure 0.1-n.
 $a = 10$ $c = 0.1$

t	$a-x$	k
0.2	8.10	0.458
0.3	7.30	0.455
0.5	5.78	0.478
0.8	4.40	0.446
1.2	3.22	0.410
1.7	1.90	0.424

Tabelle 3.
Phenylessigsäure 0.05-n.
 $a = 10$ $c = 0.1$

t	$a-x$	k
0.6	5.4	0.446
0.8	4.46	0.438
1.0	3.55	0.449
1.3	2.73	0.434
1.8	1.68	0.430
2.6	0.80	0.422

Tabelle 4.
Phenylessigsäure 0.1-n.
 $a = 10$ $c = 0.05$

t	$a-x$	k
0.3	8.40	0.252
0.7	7.10	0.212
1.0	6.20	0.217
1.5	4.97	0.202
4.0	1.65	0.196
5.5	0.95	0.186

Versuche mit Essigsäure¹⁾.

Tabelle 5.
Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a-x	k
0.05	8.75	1.158
0.10	7.70	1.135
0.15	6.95	1.053
0.25	5.40	1.070
0.35	4.25	1.061
0.50	3.00	1.045
1.00	0.95	1.022

Tabelle 6.
Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a-x	k
0.05	8.80	1.110
0.10	7.90	1.024
0.15	7.00	1.033
0.25	5.45	1.054
0.35	4.40	1.019
0.50	3.25	0.998
1.00	1.10	0.959

Tabelle 7.
Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a-x	k
0.10	7.65	1.163
0.20	5.85	1.164
0.30	4.60	1.125
0.70	1.70	1.099

Tabelle 8.
Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a-x	k
0.10	7.60	1.192
0.20	5.83	1.171
0.40	3.45	1.155
0.65	1.82	1.138

Tabelle 9.
Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.2

t	a-x	k
0.05	7.80	2.158
0.10	6.25	2.041
0.20	3.98	2.001
0.35	2.00	1.999

Versuche mit Trichloressigsäure.

Tabelle 10.
Trichloressigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a-x	k
5.6	8.68	0.0110
7.4	8.25	0.0113
21.3	6.00	0.0104
30.2	4.95	0.0101
45.3	3.80	0.0928
69.6	2.40	0.0890

Tabelle 11.
Trichloressigsäure 0.1-n.
a = 20 c = 0.1

t	a-x	k
7.0	16.80	0.0108
9.3	15.70	0.0112
22.5	11.70	0.0103
30.0	10.00	0.0100
47.0	6.70	0.0101

¹⁾ Die ersten Tabellen mit 0.1-n. Essigsäure und 0.1-n. Salzsäure sind die Belege für die Gleichartigkeit des Alkohols bei verschiedenen Darstellungen.

Tabelle 12.
Trichloressigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.2

t	a - x	k
7.7	6.62	0.0238
10.1	5.75	0.0238
23.4	3.1	0.0218
30.9	2.4	0.0201
48.0	1.5	0.0172

Versuche mit Dichloressigsäure.

Tabelle 13.
Dichloressigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a - x	k
1.7	6.70	0.1023
3.9	5.00	0.0797
6.2	3.40	0.0756
21.0	0.60	0.0581

Tabelle 14.
Dichloressigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a - x	k
0.5	8.65	0.1259
1.0	7.75	0.1107
1.7	6.85	0.0966
2.5	6.10	0.0868
4.9	4.10	0.0790
8.0	2.60	0.0731

Tabelle 15.
Dichloressigsäure 0.2-n.
a = 20 c = 0.1

t	a - x	k
0.6	17.0	0.1176
1.0	15.6	0.1079
1.8	13.8	0.0895
2.7	12.0	0.0822
3.5	10.8	0.0765
18.1	1.5	0.0707
25.0	1.4	0.0619

Tabelle 16.
Dichloressigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.15

t	a - x	k
0.5	8.22	0.170
1.0	7.02	0.154
1.5	6.00	0.148
2.6	4.50	0.133

Tabelle 17.
Dichloressigsäure 0.1-n.
a = c c = 0.2

t	a - x	k
0.2	8.65	0.315
0.6	7.05	0.253
1.0	6.10	0.215
1.7	4.55	0.201
2.3	3.65	0.190
4.8	1.42	0.181

B. Pikrinsäure als Katalysator.

Versuche mit Phenylelessigsäure.

Tabelle 18.

Phenylelessigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a = x	k
1.8	8.1	0.0508
3.7	6.5	0.0505
5.6	5.18	0.0510
7.5	4.20	0.0502
22.8	0.80	0.0481

Tabelle 19.

Phenylelessigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.05

t	a = x	k
2.1	8.50	0.0336
3.0	7.90	0.0341
6.5	6.03	0.0332
8.5	5.20	0.0334

Tabelle 20.

Phenylelessigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.01

t	a = x	k
4.0	9.05	0.0108
6.0	8.60	0.0109
22.0	6.10	0.0098
70.5	2.30	0.0091

Tabelle 21.

Phenylelessigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.2

t	a - x	k
0.6	8.90	0.0844
1.0	8.25	0.0835
2.50	6.20	0.0830
16.0	0.48	0.0824

Versuche mit Essigsäure.

Tabelle 22.

Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a - x	k
0.4	8.82	0.136
1.3	7.25	0.107
2.4	5.30	0.115
16.6	0.20	0.102

Tabelle 23.

Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a - x	k
0.5	8.82	0.109
1.3	7.10	0.114
2.2	5.55	0.116
5.7	2.22	0.114

Tabelle 24.

Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.05

t	a - x	k
1.3	8.05	0.0725
3.0	6.05	0.0727
6.2	3.65	0.0706
8.8	2.40	0.0704

Tabelle 25.

Essigsäure 0.1 n.
a = 10 c = 0.2

t	a - x	k
0.3	8.57	0.223
0.7	7.21	0.203
1.2	5.70	0.203
2.0	3.90	0.205
3.7	1.75	0.205

C. Trichloressigsäure als Katalysator¹⁾.

Versuche mit Phenylessigsäure.

Tabelle 26.

Phenylessigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a - x	k
16.5	8.00	0.00587
40.5	5.80	0.00584
66.0	4.15	0.00578
112.5	2.35	0.00559
140.0	1.60	0.00568

Tabelle 27.

Phenylessigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.05

t	a - x	k
16.2	8.65	0.00388
40.5	7.05	0.00373
66.0	5.70	0.00369
112.5	3.95	0.00359
140.0	3.20	0.00354

Versuche mit Essigsäure.

Tabelle 28.

Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a - x	k
5.0	8.80	0.0111
8.0	8.00	0.0121
22.0	5.60	0.0114
31.0	4.35	0.0116
45.5	3.10	0.0112
70.2	1.45	0.0119

Tabelle 29.

Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.05

t	a - x	k
8.0	8.70	0.00756
22.0	6.85	0.00747
31.0	5.85	0.00751
45.5	4.60	0.00741
70.3	3.05	0.00733

D. Dichloressigsäure als Katalysator.

Versuch mit Essigsäure.

Tabelle 30.

Essigsäure 0.1-n.
a = 10 c = 0.1

t	a - x	k	t	a - x	k
15.1	9.15	0.00255	138.0	5.25	0.00203
39.0	8.20	0.00221	192.0	3.80	0.00218
87.1	6.55	0.00211	304.3	2.45	0.00201

¹⁾ Man könnte gegen die Anwendung dieser Säure als Katalysator einwenden, dass die Trichloressigsäure für sich allein in alkoholischer Lösung in Ester übergeht, wie der Eine von uns (diese Berichte 29, 2210 [1896]) gefunden hat. Bei den in diesen Versuchen angewandten Verdünnungen verläuft die Esterification so langsam, dass die Abnahme des Katalysators, die dadurch bewirkt wird, vernachlässigt werden kann. Nach 140 Stunden, dem längsten Zeitintervall in den folgenden Versuchsreihen, sinkt unter Annahme der Esterificierungsconstante 0.007 eine 0.1-n. Lösung auf 0.091-n., eine 0.05 n. auf 0.0477-n.

E. Zusatz eines Salzes der als Katalysator wirkenden Säure.

Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass zu den Lösungen von Pikrinsäure resp. Trichloressigsäure, welche Säuren als Katalysatoren dienten, soviel von einer alkoholischen Anilinlösung zugesetzt wurde, wie dem gewünschten Verhältniss von freier Säure und Anilinsalz entsprach. Es ist in diesem Fall durchaus statthaft, eine so schwache Base, wie Anilin, anzuwenden, denn in alkoholischer Lösung sind Anilinsalze weniger gespalten, als in wässriger, und durch den vorhandenen Säureüberschuss wird die Spaltung noch mehr zurückgedrängt.

Pikrinsäure und pikrinsaures Anilin.

Tabelle 31.

Phenylessigsäure 0.1 $a = 10$
 $C_6H_3N_3O_7 = 0.05$
 $C_6H_3N_3O_7, C_6H_5.NH_2 = 0.05.$

t	a - x	k
2.5	9.02	0.0179
4.0	8.42	0.0187
7.0	7.52	0.0177
9.5	6.80	0.0176
23.5	3.95	0.0171

Tabelle 32.

Essigsäure 0.1 $a = 10$
 $C_6H_3N_3O_7 = 0.05$
 $C_6H_3N_3O_7, C_6H_5.NH_2 = 0.05.$

t	a - x	k
1.7	8.50	0.0415
3.6	7.20	0.0379
6.6	5.60	0.0382
9.0	4.50	0.0385
23.0	1.30	0.0383

Trichloressigsäure und trichloressigsäures Anilin.

Tabelle 33.

Essigsäure 0.1 $a = 10$
 $C_2HCl_3O_2 = 0.05$
 $C_2HCl_3O_2.C_6H_5.NH_2 = 0.05.$

t	a - x	k
21.2	9.15	0.00182
46.0	8.25	0.00181
72.2	7.40	0.00181
117.2	6.15	0.00180
141.8	5.52	0.00182
189.7	4.46	0.00184
261.7	3.48	0.00175

F. Discussion der Resultate.

Zunächst tritt deutlich hervor, dass die Esterbildung unter den hier angewandten Bedingungen in ihren Grundzügen als Reaction erster Ordnung verläuft. Das geht z. B. aus dem Vergleich der Tabellen 1 und 3, 10 und 11, 12 und 15 hervor. Eine Aenderung der

Concentration der zu veresternden Säure ist ohne wesentlichen Einfluss auf die Anfangsconstante.

Andererseits ist die Reaction keine reine Reaction erster Ordnung, denn die »Constanten« fallen mit dem Fortschreiten der Umsetzung. Die Ursache dafür ist die mit der Esterbildung verknüpfte Wasserbildung, wie bereits in der ersten Abhandlung über Esterbildung gezeigt wurde, und wie neue Versuche bestätigt haben. Nun ist es auffällig, dass dieser verlangsamende Wassereinfluss je nach der Combination der zu veresternden Säure und des Katalysators ein verschiedenartiger ist. Vergleicht man z. B. die mit Phenylessigsäure und Essigsäure unter Anwendung von Chlorwasserstoff angestellten Versuche mit denen, bei welchen dieselben Säuren mit Hülfe von Pikrinsäure oder Trichloressigsäure verestert wurden, so sieht man, dass dem stärkeren Katalysator ein weit stärkerer Abfall der »Constanten« entspricht, als den schwachen Katalysatoren. Aber auch die Natur der zu veresternden Säure ist bei Anwendung desselben Katalysators von Einfluss auf den Abfall der Constanten. Dieser ist bei der Esterificirung der Dichloressigsäure viel stärker als bei den übrigen Säuren (vergl. Tab. 13—17).

Verschiedene Katalysatoren beschleunigen die Esterificirung verschieden schnell. Die vier Säuren, welche in den oben mitgetheilten Versuchen als Katalysatoren zur Anwendung kommen, wirken in der Reihenfolge Chlorwasserstoff, Pikrinsäure, Trichloressigsäure, Dichloressigsäure. Während in wässriger Lösung Chlorwasserstoff und Pikrinsäure nahezu gleich stark dissociirt sind und daher in ihren katalytischen Wirkungen sich gleich verhalten müssen, wirkt in alkoholischer Lösung Pikrinsäure ganz erheblich schwächer als Chlorwasserstoff. Das Verhältniss der mit $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen dieser Säuren erhaltenen Geschwindigkeitsconstanten für Veresterung der Phenylessigsäure ist $\frac{0.45}{0.0508} = 8.8$, für Veresterung der Essigsäure $\frac{1.15}{0.11} = 10.5$. Chlorwasserstoff wirkt also unter diesen Umständen 8.8, resp. 10.5 Mal so schnell als Pikrinsäure.

Auch in der Wirkung von Pikrinsäure und Trichloressigsäure zeigt sich in alkoholischer Lösung ein weit grösserer Unterschied als in wässriger, in welcher Trichloressigsäure bekanntlich nur wenig schwächer als die ganz starken Säuren wirkt. Bilden wir wieder das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten der Veresterung von Phenylessigsäure und Essigsäure unter dem Einfluss von $\frac{1}{10}$ -n. Pikrinsäure und Trichloressigsäure, so erhalten wir im ersteren Falle $\frac{0.0508}{0.00587} = 8.6$, im letzteren $\frac{0.11}{0.011} = 10$.

Vergleicht man die katalytische Wirkung von Trichlor- und Dichlor-Essigsäure, so erscheint die letztere wieder als die beträchtlich schwächere. Auch in wässriger Lösung ist dies der Fall, wie aus den Affinitätsgrössen dieser Säuren (für Trichloressigsäure 0.2—0.4¹⁾ und für Dichloressigsäure 0.0514) hervorgeht. Immerhin ist in $\frac{1}{10}$ -n. wässriger Lösung die Ionenconcentration der Dichloressigsäure mehr als die Hälfte von der der Trichloressigsäure. Bildet man aber den Quotienten der Constanten für Esterificirung der Essigsäure unter dem Einfluss dieser beiden Säuren, so erhält man aus den Tab. 28 und 30

$$\frac{0.0111}{0.00255} = 4.4.$$

Es fragt sich nun, ob man die Esterificirungsconstanten, die unter der katalytischen Wirkung verschiedener Säuren erhalten werden, als ein Maass der Ionenconcentration und des Dissociationsgrades dieser Säuren in alkoholischer Lösung betrachten darf. Zu dem Zweck muss zum Vergleich das Material herangezogen werden, das bis jetzt über die elektrolytische Dissociation von in Alkohol gelösten Säuren gesammelt ist. Für Chlorwasserstoff, Trichlor- und Dichlor-Essigsäure liegen Versuche von Meyer Wildermann²⁾ vor. Die Leitfähigkeit von Pikrinsäure und Dichloressigsäure in alkoholischer Lösung ist von C. Schall³⁾ untersucht worden. Aus den Wildermann'schen Versuchen hat Herbert J. Sill⁴⁾ für Trichloressigsäure die Affinitätsconstante für alkoholische Lösungen bei 25° zu 0.000013 berechnet. Wir haben in ähnlicher Weise die Affinitätsgrösse der Dichloressigsäure zu berechnen versucht. Wird λ_{∞} gleich 50 gesetzt, derselben Zahl, die Sill für Trichloressigsäure verwandte, was bei der geringen Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen in alkoholischer Lösung keinen erheblichen Fehler involvirt, so erhält man aus Wildermann's Leitfähigkeitsbestimmungen bei 25°⁵⁾ für Verdünnungen bis incl. $v = 87.36$ leidlich stimmende Constanten, die unregelmässig zwischen 0.00000045 und 0.00000067 schwanken. Mittelwerth 0.0000006. Bei grösserer Verdünnung steigen sie bis über 0.000001. Aus Schall's Versuchen⁶⁾ erhält man etwas kleinere Werthe, aus seiner Tabelle 10 0.00000045, aus Tabelle 11 0.00000037. Für Pikrinsäure ergibt sich, wenn $\lambda_{\infty} = 50$ gesetzt wird, aus Schall's Messungen⁷⁾ in recht guter Uebereinstimmung die Affinitätsgrösse 0.00058. In der folgenden Zusammenstellung finden sich einerseits die Verhältnisse der

¹⁾ R. Drucker, Zeitschr. für physikal. Chem. 49, 563, [1904].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 231 und 247 [1894].

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 701 [1894].

⁴⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 51, 595 [1905].

⁵⁾ l. c. 269.

⁶⁾ l. c. 707.

⁷⁾ l. c. 706.

Dissociationsgrade α der Pikrinsäure, Trichlor- und Dichlor-Essigsäure in $1/10$ -n. Lösung berechnet, wobei für Dichloressigsäure die Affinitätsgrösse 0.0000006 gewählt ist, andererseits die oben gebildeten Quotienten der Geschwindigkeitsconstanten der Esterificirung der Essigsäure mit $1/10$ -n. Lösungen der genannten drei Säuren. Die betreffenden Grössen sind durch die Indices P, T und D markirt.

$$\begin{array}{lll} \alpha_P = 0.073 & \alpha_T = 0.0114 & \alpha_D = 0.00255 \\ & \frac{\alpha_P}{\alpha_T} = 6.4 & \frac{\alpha_T}{\alpha_D} = 4.5 \\ k_P = 0.11 & k_T = 0.011 & k_D = 0.00255 \\ & \frac{k_P}{k_T} = 10 & \frac{k_P}{k_D} = 4.4. \end{array}$$

Bei den beiden Chloressigsäuren stimmen die zwei Quotienten thatsächlich sehr gut überein, hingegen bleibt das Verhältniss $\frac{\alpha_P}{\alpha_T}$ weit hinter $\frac{k_P}{k_T}$ zurück. Noch auffallender wird die Differenz dieser zwei Werthe, wenn man auch die Chlorwasserstoffsäure hinzuzieht. Ueber die Dissociation dieser Säure in alkoholischer Lösung giebt die Untersuchung von Meyer Wildermann¹⁾ Aufschluss. Leitfähigkeitsmessungen bei 18° haben ergeben, dass die Säure bei der Verdünnung $v = 1059.2$ als völlig dissociirt angesehen werden darf. Mit wachsender Concentration geht aber der Dissociationsgrad sehr stark zurück, was, wie spätere Untersuchungen ergeben haben, eine allgemeine Eigenthümlichkeit gut leitender Stoffe in alkoholischer Lösung ist²⁾.

Bei der stärksten von Wildermann untersuchten Concentration ($v = 33.1$) ist der Dissociationsgrad 0.603. In einer $1/10$ -n. Lösung, wie sie bei unseren Versuchen benutzt wurde, dürfte er daher kaum viel über 0.4 liegen. Das Temperaturintervall von 7° wird daran wohl kaum viel ändern. Nehmen wir 0.4 als Dissociationsgrad an, so ist

$$\text{das Verhältniss } \frac{\alpha_{\text{HCl}}}{\alpha_P} = \frac{0.4}{0.073} = 5.5, \text{ hingegen } \frac{k_{\text{HCl}}}{k_P} = \frac{1.15}{0.11} = 10.4.$$

Vergleicht man Salzsäure mit Trichloressigsäure, so findet man $\frac{\alpha_{\text{HCl}}}{\alpha_T}$
 $= \frac{0.4}{0.0114} = 35, \frac{k_{\text{HCl}}}{R_T} = \frac{1.12}{0.011} = 104;$ zieht man schliesslich noch

1) Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 242.

2) Vergl. z. B. Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. 54, 129.

Dichloressigsäure zu, so ergibt sich $\frac{k_{\text{HCl}}}{k_{\text{D}}} = \frac{0.4}{0.00255} = 157$, $\frac{k_{\text{HCl}}}{k_{\text{D}}} = \frac{1.15}{0.00255} = 451$. Alle hier eingesetzten k-Werthe beziehen sich auf die Esterificirung der Essigsäure.

Aus den bisher behandelten Versuchsergebnissen folgt also, dass zwar ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Dissociationsgrad und der esterificirenden Kraft der verschiedenen Säuren besteht. Proportionalität zwischen diesen Grössen ist aber, wenn man von den zwei schwächsten Säuren, Dichlor- und Trichlor-Essigsäure absieht, nicht vorhanden. Vielmehr steigt das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten viel schneller an, als das der Dissociationsgrade. Darüber, was die Ursache dieses Verhaltens ist, lässt sich einstweilen noch nichts Bestimmtes aussagen. Es soll aber daran erinnert werden, dass ein ähnliches, wenn auch nicht so stark hervortretendes Phänomen auch bei der Katalyse durch Säuren in wässrigen Lösungen beobachtet ist. Bekanntlich steigt z. B. bei Zuckerinversion durch starke Säuren die Geschwindigkeitsconstante stärker an, als es dem Zuwachs der Säureconcentration entspricht, und nimmt man statt der Säureconcentration die Concentration der Wasserstoffionen, so tritt die Abweichung von der Proportionalität noch deutlicher hervor.

Eine andere, schwer zu erklärende Erscheinung ist die, dass das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten für verschiedene Katalysatoren von der zu veresternden Säure nicht unabhängig zu sein scheint. Wie oben gezeigt, ist für Phenylessigsäure das Verhältniss $\frac{k_{\text{HCl}}}{k_{\text{T}}} = 8.8$, das Verhältniss $\frac{k_{\text{r}}}{k_{\text{T}}} = 8.6$, während die entsprechenden Quotienten für die Esterificirung der Essigsäure 10.5 und 10 sind. Man könnte daran denken, dass vielleicht der Dissociationsgrad des Katalysators durch die verschieden starke Dissociation der zu veresternden Säure verschieden stark beeinflusst wird, in der Weise, dass die stärkere Säure die Dissociation des Katalysators stärker zurückdrängt. In wässriger Lösung ist ja in der That Phenylessigsäure ($\alpha = 5.56 \times 10^{-5}$) stärker als Essigsäure ($\alpha = 1.8 \times 10^{-5}$). Nun hat aber T. Godlewski¹⁾ gezeigt, dass die Affinitätsgrösse derartiger Säuren in alkoholischer Lösung meist äusserst klein ist. Für Essigsäure ist dies direct nachgewiesen; für Phenylessigsäure liegt keine Bestimmung vor. Macht man aber die Annahme, dass dieser Säure dieselbe Affinitätsgrösse zukommt, wie der von Godlewski gemessenen Salicylsäure, was ganz gewiss viel zu hoch gegriffen ist, so ergibt die Rechnung, dass in

¹⁾ Journal de Chimie Physique 3, 393.

einer Mischung von 0.1-*n.* Phenylessigsäure und 0.1-*n.* Trichloressigsäure in Alkohol der Dissociationsgrad letzterer Säure nicht merklich verändert ist. Bei den neuen Esterificierungsversuchen mit völlig wasserfreiem Alkohol, die jetzt im Gange sind, soll dieser Punkt noch genau untersucht werden, denn ganz sichere Entscheidungen können, wo es sich um so kleine Unterschiede handelt, nur bei Ausschluss von Wasser gewonnen werden.

Ist der Katalysator eine Säure, die in ihrer Stärke der Chlorwasserstoffsäure näher steht, so scheint der Unterschied zwischen Phenylessigsäure und Essigsäure zu verschwinden oder doch kleiner zu werden. Wir haben einige Versuche mit entwässerter Sulfosalicylsäure ausgeführt, die nicht erst in extenso mitgeteilt werden sollen, da sie Gegenstand einer neuen Untersuchung sind. Diese Versuche gaben als Anfangsconstanten mit $\frac{1}{10}$ -*n.* Säure 0.376 für Phenylessigsäure und 0.921 für Essigsäure. Dividirt man diese Zahlen in die entsprechenden, mit Chlorwasserstoff erzielten, so erhält man

$$\frac{0.45}{0.376} = 1.20 \text{ für Phenylessigsäure und } \frac{1.15}{0.921} = 1.25 \text{ für Essigsäure.}$$

Der Einfluss der Concentration des Katalysators macht sich je nach der Stärke derselben in verschiedener Weise geltend. Bei Salzsäure und, wie es scheint, auch bei Sulfosalicylsäure besteht ziemlich scharf Proportionalität zwischen Concentration und Reaktionsgeschwindigkeit (vergl. Tab. 1 und 4, 8 und 9, 10 und 12, 14 und 17). Dieses Verhalten zeigt aber wieder deutlich, dass keine strenge Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Concentration der Wasserstoffionen besteht, denn bei der relativ grossen Abhängigkeit des Dissociationsgrades der alkoholischen Salzsäure von der Concentration müssten schwächere Lösungen derselben im Verhältniss stärker wirken, als concentrirtere.

Bei den schwächeren Säuren, Pikrinsäure und Trichloressigsäure (Dichloressigsäure ist in dieser Richtung nicht untersucht), tritt die Proportionalität zwischen Concentration und Geschwindigkeit nicht mehr auf. Die schwächeren Concentrationen geben relativ grössere Geschwindigkeiten, wie es unter der Annahme, dass die Wasserstoffionen das Wirksame sind, zu erwarten ist. Vergleicht man die Constanten für 0.1- und 0.5-*n.* Pikrinsäure sowohl bei Phenylessigsäure, wie bei Essigsäure, so erhält man einerseits $\frac{0.0508}{0.0336} = 1.51$, andererseits $\frac{0.11}{0.0725} = 1.52$ (Tab. 18 und 19, 23 und 24). Nahezu denselben Quotienten ergeben die entsprechenden Reihen der Esterificierung durch 0.1- und 0.05-*n.* Trichloressigsäure, nämlich $\frac{0.00587}{0.00388} = 1.51$ bei

Phenyllessigsäure (Tab. 26 und 27), $\frac{0.0111}{0.00756} = 1.47$ bei Essigsäure (Tab. 28 und 29). Dies stimmt recht gut mit dem Verhältniss der Ionenconcentrationen, welches bei den genannten Concentrationen für Pikrinsäure 1.44, für Trichloressigsäure 1.41 ist. Zieht man noch die Versuche mit 0.2-n. Pikrinsäure zu (Tab. 21 und 25), so ergibt sich für Phenyllessigsäure das Verhältniss $\frac{0.0844}{0.0508} = 1.66$ statt 1.43 aus den Ionenconcentrationen berechnet. Der Werth für die entsprechenden Essigsäureversuche (Tab. 25) fällt ganz heraus und soll durch neue Versuche nachgeprüft werden. Vergleicht man endlich Tab. 20 (0.01-n. Pikrinsäure als Katalysator für Phenyllessigsäure) mit Tab. 18 (0.01-n. Pikrinsäure), so erhält man den Quotienten $\frac{0.0508}{0.0108} = 4.7$, während sich aus den Ionenconcentrationen (mit $\alpha = 0.00058$ berechnet) 3.43 ergibt, also keine gute Uebereinstimmung. Man sieht also auch hier, dass wohl eine Beziehung zwischen Ionenconcentrationen und Reactionsgeschwindigkeit besteht, dass dieselbe aber nicht einer einfachen Proportionalität dieser zwei Grössen entspricht.

Deutlich tritt dies auch hervor, wenn wir die in Abschnitt E mitgetheilten Versuche über die Beeinflussung der Reactionsgeschwindigkeit durch Zusatz von Salzen der Katalysatoren heranziehen. Man kann aus den Versuchen, die sich übrigens auch dadurch auszeichnen, dass die k-Werthe in den einzelnen Reihen eine recht gute Constanz zeigen, erkennen, dass der Salzzusatz die Geschwindigkeit herabdrückt. Dies steht in Uebereinstimmung mit der Theorie, die eine Verminderung der Concentration der Wasserstoffionen durch die gleichionigen Elektrolyten verlangt. Auch das ist in Einklang mit der Theorie, dass die Geschwindigkeit der Pikrinsäurewirkung weniger beeinflusst wird, als die der Wirkung der Trichloressigsäure. Dies lässt sich am besten zeigen, wenn man nach Arrhenius ¹⁾ die folgenden vereinfachten Gleichungen anwendet. Es sei α_0 der Dissociationsgrad einer schwachen Säure von der Concentration c vor Zusatz des gleichionigen Elektrolyten, α der Dissociationsgrad nach Zusatz desselben; b sei die Concentration der Anionen des zugesetzten Salzes, k sei die Affinitätsgrösse der Säure. Dann bestehen die folgenden Beziehungen:

$$\alpha_0 = \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{c}} \quad (1), \quad \alpha = \frac{x}{b} \quad (2), \quad \frac{\alpha_0}{\alpha} = \frac{b}{\sqrt{c} \sqrt{x}} \quad (3).$$

b kann bei den verschiedenen Anilinsalzen ohne grossen Fehler als gleich angenommen werden. Dann ist das Verhältniss $\frac{\alpha_0}{\alpha}$ nur abhängig von x , der Affinitätsgrösse, und es wird um so grösser aus-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 1 [1890].

fallen, je kleiner κ , je schwächer die angewandte Säure ist. Bildet man den Quotienten der k -Werthe für 0.05-n. Pikrinsäure ohne und mit Zusatz des Anilinsalzes für Phenylessigsäure und Essigsäure (Tab. 19 und 31, 24 und 32), so erhält man $\frac{0.0336}{0.0179} = 1.98$, resp. $\frac{0.0725}{0.0379} = 1.91$ ¹⁾, während der entsprechende Quotient aus den Werthen für die Esterificirung der Essigsäure durch Trichloressigsäure (Tab. 29 und 33) $\frac{0.00756}{0.00182} = 4.15$ ist. Soweit stimmen die Veresterungsversuche gut mit der Dissociationstheorie. Untersucht man aber, wie weit die Zahlenwerthe den Forderungen derselben entsprechen, so ergaben sich grosse Abweichungen. Aus der oben angeführten Gleichung (2) folgt, Gleichheit von b vorausgesetzt, dass $\frac{\alpha_P}{\alpha_T} = \frac{\kappa}{\kappa_T}$ sein soll. Die Dissociationsgrade der Pikrinsäure und Trichloressigsäure müssen bei gleichem (genügend grossem) Salzzusatz sich verhalten, wie ihre Affinitätsgrössen, also wie $\frac{0.00058}{0.000013} = 44.6$. Das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten (Tab. 32 und 33) ist aber $\frac{0.0379}{0.00182} = 20.8$. Hier bleibt also das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten stark hinter dem der Dissociationsgrade zurück, während bei den Versuchen ohne Salzzusatz gerade das Entgegengesetzte beobachtet wurde. Es ist vielleicht möglich, dass dies durch die sogenannte Neutralsalzwirkung bedingt ist, welche bei Reactionen in wässriger Lösung, die durch Wasserstoffionen beschleunigt werden, eine so grosse Rolle spielt. Es sind übrigens Versuche im Gang, die über die Neutralsalzwirkung in alkoholischen Lösungen Aufschluss geben sollen.

Jedenfalls geht auch aus den Versuchen über die Wirkung gleichioniger Elektrolyte deutlich hervor, dass eine Beziehung zwischen Esterificirungsgeschwindigkeit und Concentration der Wasserstoffionen besteht, dass aber völlige Proportionalität zwischen diesen Grössen sich nicht erkennen lässt.

Christiania. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Während bei den übrigen Reihen stets der Anfangswerth gewählt wurde, ist aus Tabelle 32 der zweite Werth für κ bevorzugt, da der erste von den übrigen stark abweicht. Rechnet man mit diesem (0.0415), so ist der Quotient 1.75, also auch nicht so sehr verschieden.