

## 586. B. N. Menshutkin:

**Über die Beziehung zwischen Struktur der Fettalkohole und der Geschwindigkeit der Esterifikation.**

(Eingegangen am 11. Oktober 1909.)

Unter diesem Titel befindet sich im vorletzten Hefte der »Berichte« eine Abhandlung der HHrn. A. Michael und K. Wolgast (S. 3157—3176); hier werden vielfach die älteren Arbeiten meines Vaters zitiert, wo die Geschwindigkeiten der Esterifikation aus der Reaktion der Einwirkung des Alkohols auf Essigsäure abgeleitet waren. Nun hat aber N. Menshutkin diese Methode selbst nach einigen Jahren verworfen und sich einer anderen bedient, bei der die Geschwindigkeiten der Esterifikation aus der Reaktion von 1 Mol. Säureanhydrid und 1 Mol. Alkohol bestimmt werden, und wo die Resultate bedeutend genauer sind, da 1. die Reaktion bei einer niederen Temperatur (nicht über 100°) verläuft und 2. sich unter den Reaktionsprodukten kein Wasser bildet.

Der Inhalt dieser späteren Arbeiten<sup>1)</sup>, — in denen gerade die Beziehungen zwischen der Struktur und den physikalischen und chemischen Eigenschaften besonders eingehend behandelt werden, — ist den oben genannten Herren scheinbar unbekannt geblieben, so daß viele Behauptungen, die sie N. Menshutkin zuschreiben, dieser in seinen letzten Arbeiten ganz anders ausgesprochen hat. So heißt es z. B. auf Seite 3158: »hätte Menshutkin bei den primären Alkoholen die Esterifikationsgeschwindigkeit nach 10 Minuten, anstatt nach 1 Stunde, gemessen, so würde er sicher auch bei den primären Alkoholen Unterschiede in der Geschwindigkeit festgestellt haben«. Solche Unterschiede hat er aber auch beobachtet, da die Geschwindigkeiten für die primären Alkohole zwischen 100 (CH<sub>3</sub>.OH) und 25 liegen. Nach Seite 3170 soll Menshutkin den Schluß gezogen haben, »es findet bei Verlängerung der Kohlenstoffkette vom Äthylalkohol an keine Änderung in der Esterifikationsgeschwindigkeit statt«; tatsächlich aber fand er, daß diese Geschwindigkeit stetig abnimmt (Äthylalkohol 48.4; Octadecylalkohol 21.9; Myricylalkohol 15.5) usw.

Schließlich sei noch betont, daß der Satz, welcher in allen Lehrbüchern mit dem Namen N. Menshutkins verknüpft ist (die pri-

<sup>1)</sup> Auf die Esterifikation beziehen sich folgende Abhandlungen: Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **18**, 355 [1886]; **19**, 623 [1887]; **23**, 263 [1891]; **29**, 451 [1897]. Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 611; Bull. de l'Acad. roy. Belg. [3] **21**, 559; diese Berichte **30**, 2775 [1897]; N. Menshutkin, Vorlesung. üb. org. Chem., 4. Aufl., S. 249—251 (1901).

mären Alkohole haben die größte Esterifikationsgeschwindigkeit, die sekundären eine geringere und die tertiären die kleinste) schon 1897 von ihm verlassen war; statt dessen stellte mein Vater folgenden Satz auf: Die Esterifikationsgeschwindigkeiten der Alkohole — ganz wie alle ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften — sind ausschließlich durch die Struktur der Kohlenstoffkette bedingt; je verzweigter die Kette und je näher die Seitenkette (bezw. Seitenketten) an das Hydroxyl tritt, desto kleiner wird die Esterifikationsgeschwindigkeit. So hat der primäre Amylalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  eine kleinere Esterifikationsgeschwindigkeit als der sekundäre Amylalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$ . Diesen Gegenstand habe ich auch im Nekrologe meines Vaters berührt<sup>1)</sup>.

Sosnowka bei St. Petersburg, Chem. Laboratorium des Polytechnikums, 24. September 1909.

### 587. Otto Ruff: Über Verbindungen des Antimonpentachlorids mit Antimonpentafluorid.

#### Ein Beitrag zur Valenztheorie.

(Bearbeitet mit den HHrn. J. Zedner, Knoch und Graf.)

[Aus dem Anorgan. und Elektrochem. Labor. d. Techn. Hochsch. zu Danzig.]  
(Eingeg. am 2. Oktober 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

Studien über den Verlauf der Bildung des Antimonpentafluorids aus Antimonpentachlorid und Fluorwasserstoff ( $\text{SbCl}_5 + 5\text{HF} \rightleftharpoons \text{SbF}_5 + 5\text{HCl}$ ) veranlaßten uns zu einer Untersuchung von Gemischen des Antimonpentachlorids und -fluorids hinsichtlich ihrer Fähigkeit, mit einander Verbindungen zu bilden. Es gelang uns hierbei, die folgenden Verbindungen entweder als solche zu isolieren oder aber wenigstens als selbständige Phasen gegenüber ihren Schmelzen zu kennzeichnen:

- |   |  |
|---|--|
| 1. $(\text{SbF}_5)_3$ ( $\text{SbCl}_5$ ) | 4. $(\text{SbF}_5)_2$ ( $\text{SbCl}_5$ ) <sub>3</sub> |
| 2. $(\text{SbF}_5)_2$ ( $\text{SbCl}_5$ ) | 5. $(\text{SbF}_5)$ ( $\text{SbCl}_5$ ) <sub>2</sub>   |
| 3. $(\text{SbF}_5)$ ( $\text{SbCl}_5$ )   | 6. $(\text{SbF}_5)$ ( $\text{SbCl}_5$ ) <sub>3</sub>   |

Unsere früher ausgesprochene Ansicht über den stufenweisen Verlauf der oben erwähnten Reaktion fand hierdurch ihre Bestätigung<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 5095—5096 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 678 [1904]; **39**, 4312 [1906]. (Die Analyse eines im Verlaufe von ca. 8 Stunden auf 60° gebrachten Reaktionsgemisches ergab nach dem Abtreiben der überschüssigen Flußsäure das Verhältnis 0.1128 g  $\text{SbCl}_5$ : 0.2132 g  $\text{SbF}_5$  bezw. in Mol. 1:2.6.)