

# Über die Veresterung der Benzoesäure durch alkoholische Salzsäure

von

**Anton Kailan.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

Beschäftigt mit einer Untersuchung über die Veresterungsgeschwindigkeit der Amidosäuren, hatte ich auf den Rat des Herrn Prof. Wegscheider zunächst unternommen, die Schärfe meiner Methoden durch Wiederholung der Versuche von H. Goldschmidt<sup>1</sup> über die Veresterung der Benzoesäure durch alkoholische Salzsäure zu prüfen. Goldschmidt hat gefunden, daß die durch  $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$  gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in absolutem Alkohol der Salzsäurekonzentration proportional sind und mit steigendem Wassergehalt des Alkohols rasch sinken. Die Einzelwerte der Konstanten weichen bei ihm vom Mittelwert selten um mehr als 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ab.

Das bisweilen beobachtete Sinken der Konstanten mit der Zeit, das übrigens gerade bei den Versuchen mit alkoholischer Salzsäure gegenüber den sonstigen Schwankungen der Konstanten kaum deutlich hervortritt, erklärt Goldschmidt durch den Einfluß des während der Veresterung gebildeten Wassers.<sup>2</sup>

Bei meinen Versuchen bekam ich zum Teil einen sehr ausgeprägten Gang der Konstanten, der die von Goldschmidt erhaltenen Schwankungen bedeutend überstieg. Auch schienen

---

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 28, 3218.

<sup>2</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 29, 2209.

erhebliche Abweichungen von der Proportionalität zwischen HCl-Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit aufzutreten, so daß es zweifelhaft schien, ob man bei diesen Versuchen überhaupt gut definierte Geschwindigkeitskonstanten erhält. Allerdings hatte ich die Konzentrationen in weiteren Grenzen variiert als Goldschmidt.

Es war daher vor allem zu ermitteln, unter welchen Umständen man gut reproduzierbare Konstanten erhält, beziehungsweise wovon die gefundenen Unregelmäßigkeiten abhängen.

### 1. Versuchsmethode.

Die Veresterungsgeschwindigkeit wurde im wesentlichen ähnlich ermittelt, wie dies Goldschmidt getan hatte. Die Versuche wurden bei 25° C. (Wasserstoffskala) in einem großen Ostwald'schen Thermostaten mit Schaufelrührwerk ausgeführt.

Die von mir benutzten Gefäße wurden vor ihrer ersten Verwendung mit Chromsäure-Schwefelsäuremischung gefüllt und so mehrere Tage stehen gelassen, dann gedämpft und schließlich mit Wasser geeicht.

Für alle meine Versuche verwendete ich vollkommen klare, nach Ostwald's Vorschrift<sup>1</sup> bereitete Barytlösungen, deren Titer mit Benzoesäure, bisweilen auch mit Bernsteinsäure oder einer gravimetrisch bestimmten Salzsäure gestellt wurde.

Die Titrationsen wurden mit Phenolphthalein als Indikator, und zwar in der Kälte ausgeführt. Dadurch wird freilich ein gewisser Fehler infolge des Einflusses der Kohlensäure bedingt, allein in der Hitze zu titrieren erschien mir wegen der Gefahr einer Verseifung bedenklich. Immerhin suchte ich den so etwa entstandenen Fehler dadurch wenigstens einigermaßen zu kompensieren, daß ich die alkoholischen Lösungen zu Wasser fließen ließ, das, nach dem Versetzen mit Phenolphthalein, durch 1 bis 2 Tropfen Barytlösung eben noch schwach rosa gefärbt war.

Die Versuche selbst wurden nun in der Weise ausgeführt, daß auf 25° vorgewärmte, in der angegebenen Art titrierte

---

<sup>1</sup> Ostwald Luther, Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl., p. 453.

Lösungen von Salz- und Benzoesäure in Alkohol von bestimmtem Wassergehalt abpipettiert und in einem genau geeichten, zirka 40  $cm^3$ -Meßkölbchen mit langem, engen Hals, vermischt wurden; dann wurde bis auf etwa 5  $mm$  unterhalb der Marke mit Alkohol — je nach dem Versuch absolut oder von bestimmtem Wassergehalt — aufgefüllt, dann mit einem Korkstopfen verschlossen, durchgeschüttelt und das Kölbchen in den Thermostaten gehängt. Nach 1 bis 2 Minuten, wenn man annehmen konnte, daß die Temperatur von 25° bereits wieder erreicht war, wurde das Kölbchen abermals geöffnet und nun mit dem betreffenden Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und nach abermaligem Durchschütteln in den Thermostaten zurückgestellt. Nach etwa einer Minute wurden 5  $cm^3$  herauspipettiert und in der oben angegebenen Weise titriert. Der Verbrauch an Barytlösung ließ sich aus den Ergebnissen der Einzeltitrationen der Salz- und Benzoesäure vorausberechnen. Meist stimmten auch der berechnete und der gefundene Wert recht gut überein, bisweilen zeigten sich aber doch Abweichungen, die in zwei bis drei Fällen bis zu zirka 1% der verbrauchten Barytlösung gingen, und zwar lagen diese Abweichungen meist in der Richtung, daß weniger verbraucht wurde, als berechnet worden war, ohne daß dieses Manko durch die in den wenigen Minuten (4 bis 8) zwischen dem Vermischen und der ersten Titration vor sich gegangene Reaktion bedingt sein konnte. Vielleicht kommt dies zum Teil vom Entweichen von HCl beim Herauspipettieren der zu verwendenden alkoholischen Salzsäure und Einfüllen derselben in das Meßkölbchen, in dem die Veresterung vor sich gehen sollte. Bei größeren Abweichungen wurde die Chlorbestimmung (nach Volhard<sup>1</sup>) gemacht und mit dem so erhaltenen HCl-Titer gerechnet. In solchen Fällen würde dann die Zeit nicht vom Momente des Vermischens, sondern von der ersten Titration an gerechnet.

Den absoluten Alkohol stellte ich mir anfangs durch vielstündiges Kochen des 96prozentigen Alkohols über Kalk am

<sup>1</sup> Bei diesen Chlorbestimmungen wurden immer 150 bis 200  $cm^3$  Wasser verwendet, so daß die geringe Menge Alkohol (5  $cm^3$ ) wohl keinen Einfluß haben konnte.

Rückflußkühler und nachherige Destillation über Natrium her. Später fand ich jedoch, daß durch diese letztere Destillation der Alkohol eher verschlechtert als verbessert wurde — erhielt ich doch bisweilen nur solchen von kaum 99·7 Gewichtsprozenten. Deshalb beschränkte ich mich auf das Kochen mit Kalk (zirka 1 *kg* auf 2 *l* Alkohol), das ich dann allerdings durch zirka 15 Stunden fortsetzte. Auf diese Weise erhielt ich Alkohol von 99·90 bis 99·97 Gewichtsprozenten.

Das spezifische Gewicht des Alkohols wurde mit einem Ostwald-Sprengel'schen Pyknometer bestimmt, dessen Inhalt zu

$$\{19\cdot7310 \pm 0\cdot0004 + 0\cdot0005(t - 20\cdot9^\circ)\} \text{ cm}^3$$

ermittelt wurde. Der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases ist dabei  $= \frac{1}{40000}$  gesetzt.

Man könnte nun eine so genaue Bestimmung des Wassergehaltes des Alkohols für illusorisch halten, da man ja beim Ansetzen der einzelnen Versuche eine Reihe von Manipulationen mit dem Alkohol an der feuchten Luft ausführen muß, wodurch der Wassergehalt des Alkohols natürlich vermehrt wird.

Ich stellte daher, um mir eine beiläufige Vorstellung machen zu können, über die Geschwindigkeit, mit der der Wassergehalt eines möglichst absoluten Alkohols zunimmt, folgenden Versuch an: Ich ließ zirka 60 *cm*<sup>3</sup> frisch bereiteten, absoluten Alkohol in einem offenen Becherglase von beiläufig 5 *cm* Durchmesser längere Zeit stehen und bestimmte zweimal das spezifische Gewicht. Zu erwähnen wäre noch, daß sich im gleichen Zimmer mit dem Alkohol kein Gefäß mit Wasser befand, wohl aber stand im Nebenzimmer — die Verbindungstüre blieb offen — in einer Entfernung von zirka 3 *m*, aber 1 *m* höher, der auf 25° erwärmte Thermostat. Das Ergebnis war nun folgendes:

Die Dichte des ursprünglich verwendeten Alkohols betrug 0·79182 bei 17·3°, entsprechend 99·97%<sub>0</sub> Gewicht;<sup>1</sup> nach

---

<sup>1</sup> Berechnet nach den Bestimmungen von Mendelejeff; vergl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2. Aufl., 1894, p. 223.

4·5stündigem Stehen in dem Gefäß: 0·79310 bei 17·0°, entsprechend 99·64%<sub>0</sub> Gewicht und erst nach 50stündigem Stehen — wobei bereits ein großer Teil verdampft war — zeigte der Rest eine Dichte von 0·80688 bei 16·6°, entsprechend 95·4%<sub>0</sub> Gewicht. Die Dichten sind auf Wasser von 4° bezogen.<sup>1</sup> Man sieht also, daß die Geschwindigkeit, mit der absoluter Alkohol Wasser anzieht, wohl in der Regel etwas überschätzt wird und daher eine möglichst genaue Bestimmung des ursprünglichen Wassergehaltes durchaus nicht überflüssig ist.<sup>2</sup>

In den folgenden Tabellen bedeutet  $a$  die anfängliche Konzentration der Benzoesäure,  $x$  die während der Zeit  $t$  (gemessen in Stunden) gebildete Estermenge, beide gemessen in Kubikzentimeter derselben Barytlauge, die für zirka 5  $cm^3$  Mischung erforderlich waren;  $k$  ist  $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ ,  $c$  ist die Konzentration des Chlorwasserstoffs in Molen pro Liter,  $A$  die Anfangskonzentration der Benzoesäure in Molen pro Liter.

## 2. Störungen des monomolekularen Reaktionsverlaufes.

Von meinen zahlreichen älteren, mit stark wechselnden Benzoesäure- und Salzsäurekonzentrationen ausgeführten Versuchen will ich nachstehend nur einige wenige anführen.

Ich pflegte damals noch nicht die Dichte des verwendeten Alkohols zu bestimmen — auch Goldschmidt spricht ja nur von »absolutem« Alkohol ohne Angabe von dessen spezifischem Gewichte. — Der »absolute Alkohol« der Tabelle I ist über

<sup>1</sup> Ein anderer in dieser Richtung angestellter Versuch war folgender: Alkohol von der Dichte  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78560 = 99\cdot88\%_0$  Gewicht, entsprechend 0·052 Molen H<sub>2</sub>O im Liter bei 25°, wurde in einem der oben beschriebenen Kölbchen mit Korkstopfen verschlossen, in den Thermostaten gehängt und von Zeit zu Zeit auf je etwa eine Minute geöffnet (zusammen etwa sechs- bis achtmal). Nach 20 Tagen fand ich  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78581 = 99\cdot80\%_0$  Gewicht, entsprechend 0·087 Molen H<sub>2</sub>O, also eine Wasserzunahme von 0·035 Molen im Liter.

<sup>2</sup> Diese Versuche wurden angestellt, bevor die Arbeit von L. W. Winkler (B., 38, 3612 [1905]), der zu einem ähnlichen Resultate kommt, bekannt wurde.

Natrium destillierter, sein Gehalt kann daher etwa zwischen 99·7 und 99·9 Gewichtsprozenten schwanken.

Tabelle I.

**Versuche mit »absolutem Alkohol« und wechselnder Benzoesäure- und Salzsäurekonzentration.**

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6961; \quad A = 0\cdot3161; \quad a = 22\cdot87 \text{ cm}^3.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
16·3	7·60	0·0294	0·0422
17·3	7·25	0·0288	0·0414
23·4	4·85	0·0288	0·0414
38·1	2·41	0·0257	0·0369
62·3	0·78	0·0236	0·0339

Nr. 2.

$$c = 0\cdot1282; \quad A = 0\cdot1847; \quad a = 10\cdot07 \text{ cm}^3.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
13·9	8·43	0·00555	0·0433
40·0	5·63	0·00631	0·0492
45·5	5·39	0·00597	0·0466
63·4	4·31	0·00581	0·0453
85·6	3·41	0·00550	0·0429
111·7	2·53	0·00537	0·0419

Nr. 3.

$$c = 0\cdot2210; \quad A = 0\cdot1993; \quad a = 10\cdot79 \text{ cm}^3.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
17·0	7·26	0·0101	0·0457
24·2	6·24	0·0098	0·0446
40·8	4·74	0·0088	0·0400

## Nr. 4.

$c = 0.7548$  (0.7532 nach der Chlorbestimmung);

$A = 0.7038$ ;  $a = 41.48 \text{ cm}^3$ .

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
4.4	30.20	0.0313	0.0415
20.7	12.73	0.0248	0.0328
23.6	11.38	0.0238	0.0315
26.7	10.38	0.0225	0.0299
47.3	4.08	0.0213	0.0282

## Nr. 5.

$c = 0.693$ ;  $A = 0.526$ ;  $a = 31.17 \text{ cm}^3$ .

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
4.9	22.34	0.0295	0.0426
28.7	7.24	0.0225	0.0325
32.0	6.29	0.0217	0.0314
50.2	3.30	0.0194	0.0280
95.9	0.83	0.0163	0.0235

## Nr. 6.

$c = 0.3945$ ;  $A = 0.1413$ ;  $a = 12.87 \text{ cm}^3$ .

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
19.8	4.82	0.0215	0.0545
23.6	4.02	0.0214	0.0542
43.2	1.87	0.0194	0.0492

Außerdem stellte ich noch eine Reihe von Versuchen mit stark wasserhaltigem Alkohol an. Sie lieferten eine eingehendere Feststellung des bereits von Goldschmidt bemerkten großen Einflusses des Wassergehaltes des verwendeten Alkohols auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die  $k$ -Werte zeigten bisweilen starke Schwankungen, aber keinen Gang. Als Beleg

dafür führe ich den folgenden Versuch an, der sich auf einen Alkohol mit einem Wassergehalt von zirka 3 Molen im Liter bezieht.

Tabelle II.

$$c = 0.917; \quad A = 0.2136; \quad a = 11.64 \text{ cm}^3.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
43.3	9.65	0.00189	0.00208
93.9	7.80	0.00185	0.00204
284.0	5.84	0.00199	0.00217

Dagegen kann bei den Versuchen der Tabelle I von einer Konstanz der  $k$ -Werte überhaupt nicht mehr die Rede sein — mit Ausnahme etwa von Nr. 2 — überall bemerkt man ein bald rascheres, bald langsames Absinken.

Der Umstand, daß der Gang der Konstanten nur bei Lösungen in absolutem Alkohol, und zwar namentlich bei Versuchen mit großer Benzoessäurekonzentration deutlich hervortrat, aber nicht in stärker wasserhaltigem Alkohol, deutete bereits darauf hin, daß die Störung wesentlich die schon von Goldschmidt angegebene Ursache hatte (Änderung des Mediums durch das bei der Reaktion entstehende Wasser). Immerhin wurde aber auch geprüft, ob nicht außer der Veresterung noch andere Reaktionen in nicht zu vernachlässigendem Betrag eintreten.

Diesbezüglich kamen die Bildung von Chloräthyl aus Salzsäure und Alkohol oder gebildetem Ester sowie etwa die Verseifung des Esters durch Wasser in Betracht.

Um mir über den Einfluß der Chloräthylbildung aus Salzsäure und Alkohol Klarheit zu verschaffen, ließ ich alkoholische Salzsäure in einem der zur Veresterung benützten Gefäße längere Zeit stehen und bestimmte öfters den Säure- und den Chlortiter. Das Ergebnis war folgendes:



Tabelle III.

 $c = 0.6674$ ; 0.04 Mole  $H_2O$ /Liter  $25^\circ$ .

<i>t</i>	Verbrauch in Kubikzentimeter		Entsprechend Kubikzentimeter $Ba(OH)_2$
	$0.0986\ n\ Ba(OH)_2$ <i>b</i>	$0.0989\ n\ AgNO_3$ <i>d</i>	
0	33.67	33.55	33.65
26	33.70	—	—
53.5	33.60	—	—
77.5	33.60	—	—
149.3	33.42	—	—
196.8	33.30	—	—
243	33.25	33.14	33.24
342	32.90	—	—
385	32.76	—	—
600	32.17	—	—
698	31.95	31.86	31.95

Tabelle IV.

 $c = 0.6700$ ; 2.76 Mole  $H_2O$ /Liter  $25^\circ$ .

<i>t</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>b'</i>
0	33.80	—	—
77.5	33.95	—	—
150	33.92	33.92	34.02
243	33.90	—	—
343	33.95	—	—
698	34.09	—	—

Zur Entscheidung der Frage über die Chloräthylbildung aus Salzsäure und Ester, sowie über die Verseifung des letzteren durch Wasser wurden gleichfalls je ein Versuch mit wasserarmem und wasserreichem Alkohol angestellt.

Tabelle V.

$$c = 0.6813;$$

0.04 Mole H<sub>2</sub>O/Liter 25°; 0.339 Mole Ester/Liter 25°.

<i>t</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>b'</i>
0	34.45	34.33	34.43
102.3	{ 34.15 } { 34.20 }	34.02	34.12
172.5	34.00	—	—
269.0	33.87	33.55	33.65

Tabelle VI.

$$c = 0.7065;$$

3.33 Mole H<sub>2</sub>O/Liter 25°; 0.1708 Mole Ester/Liter 25°.

<i>t</i>	Kubikzentimeter Ba(OH) <sub>2</sub>	Mole HCl nach Cl-Bestimmung
0	75.78	—
16.0	75.65	—
111	75.90	—
333	76.10	0.7040
452	76.38	—
501	76.40	0.7075

In stärker wasserhaltigem Alkohol findet also Verseifung des Esters durch Wasser statt (Tabelle VI), dagegen ist hier keine Chloräthylbildung zu bemerken. Dagegen tritt Chloräthylbildung aus Alkohol und Chlorwasserstoff in fast absolutem Alkohol ein, wie aus der gleichmäßigen Abnahme des acidimetrischen und des Ag-Titers hervorgeht (Tabelle III). Bei Gegenwart von Ester scheint letzterer noch etwas rascher abzunehmen als ersterer (Tabelle V). Diese Differenz zwischen den beiden Titer deutet auf Verseifung des Esters durch Wasser oder auf Chloräthylbildung aus dem Ester.

Jedenfalls verlaufen alle diese Reaktionen so langsam, daß sie den Verlauf der Veresterung der Benzoesäure höchstens bei weit vorgeschrittenem Umsatze merklich beeinflussen können.

Berechnet man übrigens aus Tabelle VI die Verseifungsgeschwindigkeit, so gelangt man zu folgendem Resultat (dabei wurde nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen gerechnet, da die Wasserkonzentration als konstant angenommen werden darf, denn das bei der Verseifung verbrauchte Wasser beträgt nur  $\frac{1}{300}$  des ursprünglich vorhandenen). Da die ersten Werte allzu unsicher sind, so wurde nach der Gleichung gerechnet:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}, \quad t_1 = 16 \cdot 0^h.$$

$t$	$a - x$	$k$
16·0	17·8	—
111	17·55	0·000065
333	17·35	0·000038
452	17·07	0·000042
501	17·05	0·000039

Es kann also diese Verseifungsgeschwindigkeit neben der Veresterungsgeschwindigkeit selbst bei Alkohol mit 7·4% Wasser noch vernachlässigt werden, wie dies ja auch meine mit solchem Alkohol ausgeführten Versuche zeigen, wo sich kein Sinken der Konstanten bemerken ließ.<sup>1</sup>

Es blieb somit nur mehr die Änderung des Mediums als Störung übrig. Demgemäß mußte der Gang der Konstanten um so ausgeprägter werden, je größer die Konzentration der

<sup>1</sup> Berechnet man aus den  $k$  den Mittelwert, so erhält man

$$k = 0 \cdot 0000405.$$

Da nun die Konstante für die Veresterungsgeschwindigkeit für einen Wassergehalt von 3·33 und einen Salzsäuregehalt von 0·7065 Molen im Liter nach der später mitzuteilenden Gleichung  $0 \cdot 001439 = k'$  beträgt, so wird — Wasser und Alkoholkonzentration als konstant angenommen — im Gleichgewichtszustand folgende Beziehung herrschen müssen:

$$\frac{\text{Konzentration des Esters}}{\text{Konzentration der Benzoesäure}} = \frac{k'}{k} = \frac{0 \cdot 001439}{0 \cdot 0000405} = 35 \cdot 54.$$

Im Gleichgewicht werden also 97·26% Ester und 2·74% Benzoesäure vorhanden sein müssen.

Benzoessäure war; denn in diesem Falle geht die Änderung des Wassergehaltes des Mediums weiter.

Dies ist auch der Grund, warum bei meinen Versuchen, wo Benzoessäurekonzentrationen bis 0·7 angewendet wurden, der Gang der Konstanten weit ausgeprägter war als bei den von Goldschmidt mitgeteilten, die sich auf Benzoessäurekonzentrationen von zirka 0·2 beziehen. Ebenso erklärt sich das Fehlen des Ganges bei Versuchen mit stark wasserhaltigem Alkohol.

Der Einfluß des gebildeten Wassers muß auch bewirken, daß in annähernd absolutem Alkohol der Mittelwert der Konstanten einer Versuchsserie um so kleiner ausfällt, je größer die Benzoessäurekonzentration ist. Bei Versuchen mit kleiner Benzoessäurekonzentration mußte der absteigende Gang der Konstanten zurücktreten und größere  $k$ -Werte erhalten werden. Das hat auch der Versuch ergeben.

Um nun den Einfluß des Wassers auf den Reaktionsverlauf darstellen zu können, waren möglichst genaue Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei gut festgestellten Wassergehalten erforderlich.

### 3. Versuche mit absolutem Alkohol.

Diese Versuche wurden mit kleinen Benzoessäurekonzentrationen ausgeführt. In diesem Fall ändert sich der Wassergehalt während einer Versuchsserie nur wenig. Die Konstanten werden dann nur einen unbedeutenden Gang zeigen. Man wird daher ohne großen Fehler das Mittel aus den Einzelwerten nehmen können und diesen Mittelwert auf die gleich zu besprechende »mittlere Wasserkonzentration« beziehen dürfen.

Es hat sich ferner als notwendig erwiesen, für diese Versuche eine unter Eiskühlung bereitete alkoholische Salzsäure zu verwenden. Mit einer ohne besondere Vorsicht bereiteten alkoholischen Salzsäure erhält man kleinere Werte der Konstanten, namentlich bei Versuchen mit großer HCl-Konzentration. Der Grund für diese Erscheinung ist, wie später dargelegt werden wird, der Wassergehalt einer solchen ohne Kühlung dargestellten alkoholischen Chlorwasserstoffsäure.

In den Rubriken der im folgenden angeführten Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie früher. Es sind noch angegeben:  $C$  die Konzentration der Salzsäure, gemessen in Kubikzentimeter Barytlaug, die für zirka  $5 \text{ cm}^3$  Mischung erforderlich waren; ferner die Dichte des verwendeten Alkohols  $\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ}\right)$ , die daraus berechnete, bis auf mindestens  $0.005$  unsichere Anfangskonzentration des Wassers ( $w_0$ ) in Molen im Liter, ferner die mittlere Wasserkonzentration ( $w_m$ ). Letztere wurde in folgender Weise berechnet: Die aus der Beobachtung zur Zeit  $t$  berechnete Konstante bezieht sich auf einen Wassergehalt, der von  $w_0$  bis  $w_0 + x$  zugenommen hat ( $x$  in Molen ausgedrückt). Sind die Benzoesäurekonzentration und daher auch die  $x$  klein, so darf man diesen Wert der Konstante auf den Wassergehalt  $w_0 + \frac{x}{2}$  beziehen. Der Mittelwert der  $k$  einer Versuchsreihe darf dann auf die in gleicher Weise gebildeten Mittelwerte der  $w_0 + \frac{x}{2}$  bezogen werden; letztere Größe ist als  $w_m$  angegeben.

Die Mittelwerte der  $k$  wurden nun unter Berücksichtigung des Gewichtes  $p$  einer jeden Einzelbestimmung gefunden. Dieses  $p$  ist proportional  $t^2(a-x)^2$ ,\* denn es ist der Fehler bei der Bestimmung des  $k$ ,  $\delta k = \frac{1}{t(a-x)} \delta x$  — die Zeitbestimmung als fehlerfrei angenommen — und die Fehler des  $x$ , die  $dx$  können im ganzen Verlauf eines Versuches als gleich groß angenommen werden.

## Tabelle VII.

Nr. 1.

$$c = 0.7714; \quad A = 0.05196;$$

$$C^1 = 110.35 \text{ cm}^3; \quad a^1 = 7.43 \text{ cm}^3;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78538; \quad w_0 = 0.022; \quad w_m = 0.037.$$

\* Vergl. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 9. Aufl., p. 3 ff.

1 Verbrauch für  $14.993 \text{ cm}^3$  Mischung.

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
3·90	4·93	0·0457	0·0593
5·72	4·20	0·0434	0·0563
9·00	3·20	0·0407	0·0527
10·95	2·90	0·0373	0·0490
24·95	0·80	0·0388	0·0503
Mittelwerte . . .		0·0407	0·0527

## Nr. 2.

$$c = 0·3098; \quad A = 0·05196;$$

$$C^1 = 44·33 \text{ cm}^3; \quad a^1 = 7·43 \text{ cm}^3;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;  $w_m = 0·037$ .

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0·35	7·39	—	—
6·15	5·82	0·0173	0·0558
21·55	3·02	0·0182	0·0586
23·65	2·87	0·0175	0·0564
30·55	2·22	0·0172	0·0555
Mittelwerte . . .		0·01756	0·05665

## Nr. 3.

$$c = 0·1546; \quad A = 0·05187;$$

$$C^1 = 22·12 \text{ cm}^3; \quad a^1 = 7·42 \text{ cm}^3;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;  $w_m = 0·036$ .

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
7·25	6·41	0·00876	0·0567
24·75	4·43	0·00905	0·0585
28·75	4·02	0·00926	0·0599
48·30	2·68	0·00914	0·0591
51·27	2·48	0·00928	0·0600
Mittelwerte . . .		0·00917	0·0593

<sup>1</sup> Verbrauch für 14·993 cm<sup>3</sup> Mischung.

Nr. 4.

$$c = 0.7768; \quad A = 0.06665;$$

$$C = 36.02 \text{ cm}^3; \quad a = 3.09 \text{ cm}^3;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = \begin{cases} 0.78540 \\ 0.78534 \end{cases}; \quad w_0 = 0.022; \quad w_m = 0.038.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.32	2.96	—	—
2.75	2.33	0.0446	0.0574
4.9	1.93	0.0417	0.0537
7.02	1.54	0.0431	0.0555
8.20	1.39	0.0423	0.0545
21.75	0.29	0.0473	0.0608
Mittelwerte . . . .		0.0439	0.0554

Nr. 5.

$$c = 0.6923; \quad A = 0.06863;$$

$$C = 32.10 \text{ cm}^3; \quad a = 3.18 \text{ cm}^3;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 4;} \quad w_m = 0.039.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.25	3.03	—	—
2.05	2.62	0.0412	0.0595
3.40	2.35	0.0387	0.0560
6.30	1.82	0.0385	0.0557
6.45	1.82	0.0376	0.0544
20.85	0.55	0.0366	0.0528
25.65	0.40	0.0355	0.0512
Mittelwerte . . . .		0.0379	0.0547

Nr. 6.

$$c = 0.2785; \quad A = 0.06866;$$

$$C^1 = 39.85 \text{ cm}^3; \quad a^1 = 9.82 \text{ cm}^3;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 4;} \quad w_m = 0.043.$$

---

<sup>1</sup> Verbrauch für 14.993 cm<sup>3</sup> Mischung.

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.35	9.78	—	—
4.05	8.40	0.0165	0.0592
19.15	4.85	0.0160	0.0574
21.35	4.69	0.0150	0.0538
27.4	3.78	0.0151	0.0542
44.45	2.08	0.0152	0.0546
Mittelwerte . . . .		0.01539	0.05525

## Nr. 7.

$$c = 0.1353; \quad A = 0.06863;$$

$$C = 6.27 \text{ cm}^3; \quad a = 3.18 \text{ cm}^3;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 4; } w_m = 0.040.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.3	3.26	—	—
19.15	2.22	0.00818	0.0605
26.5	1.97	0.00786	0.0581
27.15	1.97	0.00767	0.0567
44.0	1.46	0.00769	0.0569
44.5	1.48	0.00747	0.0553
67.9	1.05	0.00709	0.0525
Mittelwerte . . . .		0.00754	0.00558

## Nr. 8.

$$c = 0.6674; \quad A = 0.0741;$$

$$C = 30.94 \text{ cm}^3; \quad a = 3.435 \text{ cm}^3;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78554; \quad w_0 = 0.044; \quad w_m = 0.067.$$

$t$	$t_1$	$a-x$	$k$	$k_1$	$k/c$	$k_1/c$
0.2	0	3.30	—	—	—	—
4.15	3.95	2.38	0.0384	0.0359	0.0575	0.0538
7.5	7.3	1.87	0.0353	0.0338	0.0528	0.0506
8.2	8.0	1.81	0.0339	0.0326	0.0508	0.0488
8.4	8.2	1.78	0.0340	0.0327	0.0509	0.0490
23.6	23.4	0.54	0.0340	0.0336	0.0510	0.0503
23.7	23.5	0.51	0.0349	0.0345	0.0524	0.0515
23.8	23.6	0.58	0.0324	0.0320	0.0485	0.0478
Mittelwerte . . . .		0.03443	0.03338	0.0516	0.0500	



Nr. 9.

$$c = 0.2034; \quad A = 0.0796;$$

$$C = 9.44 \text{ cm}^3; \quad a = 3.69 \text{ cm}^3;$$

Alkohol wie bei Nr. 8;  $w_m = 0.065$ .

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.2	3.66	—	—
17.7	2.38	0.01075	0.0529
17.85	2.31	0.01140	0.0560
23.7	2.13	0.01008	0.0495
23.8	2.06	0.01064	0.0522
41.1	1.38	0.01040	0.0511
42.25	1.39	0.01028	0.0505
41.4	1.36	0.01047	0.0514
Mittelwerte . . . .		0.01051	0.0516

Nr. 10.

$$c = 0.3557; \quad A = 0.1281;$$

$$C = 17.49 \text{ cm}^3; \quad a = 6.30 \text{ cm}^3;$$

$$d \frac{25.03^\circ}{4^\circ} = 0.78544; \quad w_0 = 0.035; \quad w_m = 0.072.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.15	6.28	—	—
2.25	5.68	0.01991	0.0555
8.65	4.22	0.02009	0.0565
8.75	4.29	0.01904	0.0535
22.95	2.46	0.01779	0.0500
23.25	2.38	0.01816	0.0511
25.8	2.17	0.01793	0.0504
Mittelwerte . . . .		0.01826	0.05135

Die Zahlen bilden eine Bestätigung der schon von Goldschmidt erwähnten Proportionalität zwischen HCl-Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit. Ordnet man die Versuche mit dem mittleren Wassergehalte 0.036 bis 0.043 nach steigender HCl-Konzentration, so erhält man:

$c$	$\frac{k}{c} \cdot 10^4$	$w_m \cdot 10^3$
0·135	558	40
0·155	593	36
0·279	553	43
0·310	567	37
0·692	547	39
0·771	527	37
0·777	554	38

Die Werte von  $k/c$  schwanken unregelmäßig um den Mittelwert 0·0557. Selbst die Abweichungen der äußersten Werte (0·0593 und 0·0527) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler.

#### 4. Versuche mit wasserhaltigem Alkohol.

Um mit den mittleren Wasserkonzentrationen rechnen zu können, wurde auch hier mit kleinen Benzoesäurekonzentrationen gearbeitet. Die alkoholische Salzsäure wurde bei den mit einem Stern bezeichneten Versuchen mit Eiskühlung, bei den anderen ohne Kühlung hergestellt. Dabei verwendete ich absoluten Alkohol von bekannter Dichte — in der Regel solchen von zirka 99·9 Gewichtsprozenten — und mit dem gleichen Alkohol hergestellte Benzoe- und Salzsäurelösungen, die ich in eines der besprochenen Reaktionskölbchen fließen ließ, das bereits eine gewogene Wassermenge enthielt.

Im allgemeinen zeigen die Konstanten der einzelnen Versuchsreihen keinen Gang, wie es auch zu erwarten war. Hie und da bemerkt man aber doch ein Sinken. Es dürfte dies daher rühren, daß die 5 bis 15  $cm^3$  Lösung, die sich gegen Ende der Versuche noch in den 40 bis 80  $cm^3$  fassenden Kölbchen befanden, bei der langen Versuchsdauer — oft viele hundert Stunden — etwas Alkohol abdampften, so etwas konzentrierter wurden, weshalb bei der Titration zu viel Barytlauge verbraucht und daraus ein zu großes  $a-x$  und ein zu kleines  $k$  berechnet wurde.<sup>1</sup> Deshalb wurde bei den Versuchen Nr. 9 und

<sup>1</sup> Man kann sich durch Rechnung leicht überzeugen, daß der Fehler wirklich in dieser Richtung liegt und die durch Erhöhung der Konzentration des

Nr. 10 der folgenden Tabelle VIII neben dem nach der früher besprochenen Weise gebildeten Mittelwert auch noch das arithmetische Mittel angegeben und letzteres dann der später zu besprechenden Rechnung zu Grunde gelegt, denn sonst würde bei diesen Versuchen, die nur ungefähr bis zur Hälfte durchgeführt wurden, gerade die letzte Bestimmung das größte Gewicht haben, was mit Rücksicht auf die erwähnte Unsicherheit unzulässig wäre.<sup>1</sup> Übrigens ist, wie man sieht, der Unterschied zwischen den auf die eine oder die andere Art berechneten Mittelwerten nicht groß.

Zunächst wurden folgende Versuchsserien angestellt.

Tabelle VIII.

Nr. 1.

$$\begin{aligned} c &= 0.4055; & A &= 0.1280; \\ C &= 17.16; & a &= 5.41_5; \\ w_0 &= 0.160; & w_m &= 0.205. \end{aligned}$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.15	5.36	—	—
2.62	4.93	0.0156	0.0384
17.3	2.96	0.0152	0.0374
19.65	2.71	0.0153	0.0377
39.62	1.34	0.0153	0.0377
40.45	1.44	0.0142	0.0351
64.85	0.72	0.0135	0.0333
67.65	0.68	0.0133	0.0329
Mittelwerte . . .			0.01448
			0.0357

Katalysators tatsächlich eintretende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit daneben gar nicht in Betracht kommt. Führt man die Rechnung für die letzte Bestimmung von Nr. 10 der Tabelle VIII durch unter der Annahme, daß bis dahin die Lösung um  $\frac{1}{2}\%$  konzentrierter geworden ist, so würde man erhalten  $a-x = 6.55$ ;  $k = 0.000481$ , während  $k = 0.000435$  gefunden wurde, also um zirka  $10\%$  zu wenig; dagegen beträgt die durch Erhöhung der mittleren HCl-Konzentration bewirkte Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante nur zirka  $\frac{1}{4}\%$ . Man vergleiche auch die kleine Zunahme des Titers bei dem Versuche der Tabelle IV.

<sup>1</sup> Ein geringes Absinken bei langer Versuchsdauer kann auch bewirkt werden durch Anziehen von Feuchtigkeit. Vergl. Anmerkung 1, p. 545.

## Nr. 2.

$$\begin{aligned}
 c &= 0.6470; & A &= 0.1255; \\
 C &= 64.60; & a &= 12.53; \\
 w_0 &= 0.268; & w_m &= 0.312.
 \end{aligned}$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
17.33	5.40	0.0211	0.0326
20.9	4.42	0.0217	0.0335
23.0	3.93	0.0219	0.0339
40.35	1.93	0.0201	0.0311
45.25	1.18	0.0227	0.0351
64.0	0.80	0.0187	0.0289
Mittelwerte . . . .			0.0212      0.0338

## Nr. 3.

$$\begin{aligned}
 c &= 0.6890; & A &= 0.1064; \\
 C &= 29.15; & a &= 4.50; \\
 w_0 &= 0.368; & w_m &= 0.403.
 \end{aligned}$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.15	4.45	—	—
2.95	3.88	0.0222	0.0321
8.3	3.05	0.0203	0.0295
22.95	1.55	0.0202	0.0293
24.92	1.42	0.0201	0.0292
45.55	0.58	0.0195	0.0284
46.35	0.53	0.0200	0.0291
73.6	0.16	0.0197	0.0286
Mittelwerte . . . .			0.0202      0.0293

## Nr. 4.

$$\begin{aligned}
 c &= 0.6400; & A &= 0.1160; \\
 C &= 63.95; & a &= 11.58; \\
 w_0 &= 0.606; & w_m &= 0.644.
 \end{aligned}$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
17.9	6.85	0.0127	0.0199
23.25	5.88	0.0126	0.0198

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
40·9	3·60	0·0124	0·0194
64·2	2·27	0·0110	0·0172
69·55	1·85	0·0115	0·0179
Mittelwerte . . . .		0·0122	0·0190

## Nr. 5.

$$c = 0·5160; \quad A = 0·0914;$$

$$C = 51·51; \quad a = 9·12;$$

$$w_0 = 1·004; \quad w_m = 1·035.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
21·25	7·1	0 00513	0·00993
45·2	5·4	0·00505	0·00978
65·65	4·4	0·00484	0·00938
69·45	4·1	0·00500	0·00969
112·6	2·68	0·00473	0·00916
135·1	2·23	0·00453	0·00878
161·0	1·47	0·00493	0·00955
Mittelwerte . . . .		0·004835	0·00937

## Nr. 6.

$$c = 0·5355; \quad A = 0·0950;$$

$$C = 53·47; \quad a = 9·48;$$

$$w_0 = 1·32; \quad w_m = 1·35.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
21·05	7·90	0·00376	0·00702
69·15	5·26	0·00370	0·00691
92·45	4·34	0·00367	0·00685
123·35	3·48	0·00356	0·00664
171·25	2·33	0·00356	0·00665
238·6	1·30	0·00362	0·00675
Mittelwerte . . . .		0·00363	0·00678

## Nr. 7.

$$\begin{aligned}
 c &= 0.6082; & A &= 0.1062; \\
 C &= 60.70; & a &= 10.60; \\
 w_0 &= 2.11; & w_m &= 2.14.
 \end{aligned}$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
16.35	9.85	0.00198	0.00325
44.85	8.40	0.00226	0.00372
111.55	6.15	0.00212	0.00349
113.3	6.08	0.00213	0.00352
162.7	4.87	0.00208	0.00342
213.9	4.17	0.00190	0.00312
Mittelwerte . . . .			0.00206
			0.00338

## Nr. 8.

$$\begin{aligned}
 c &= 0.5355; & A &= 0.1015; \\
 C &= 53.47; & a &= 10.13; \\
 w_0 &= 2.48; & w_m &= 2.50.
 \end{aligned}$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
69.8	7.98	0.00148	0.00277
123.6	6.68	0.00146	0.00273
238.5	4.74	0.00138	0.00258
261.9	4.35	0.00140	0.00262
Mittelwerte . . . .			0.00140
			0.00262

## Nr. 9.

$$\begin{aligned}
 c &= 0.663; & A &= 0.1356; \\
 C &= 66.2; & a &= 13.54; \\
 w_0 &= 3.73; & w_m &= 3.75.
 \end{aligned}$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
64.2	11.70	0.000988	0.00149
111.6	10.60	0.000952	0.00144
117.7	10.25	0.001027	0.00154
208.8	8.25	0.001032	0.00155
329.8	6.55	0.000956	0.00144
Mittelwerte . . . . .			0.000987
Arithmetisches Mittel ..			0.000988
			0.00149

## Nr. 10.

$$\begin{aligned}
 c &= 0.6628; & A &= 0.1169; \\
 C &= 66.19; & a &= 11.67; \\
 w_0 &= 5.98; & w_m &= 6.00.
 \end{aligned}$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
18.2	11.36	0.000478	0.000721
160.3	9.56	0.000542	0.000817
208.3	9.41	0.000449	0.000678
328.3	8.01	0.000501	0.000756
521.5	6.92	0.000435	0.000657
Mittelwerte . . . . .		0.000462	0.000697
Arithmetisches Mittel . . .		0.000481	0.000726

Bei dem Versuche, nunmehr die Abhängigkeit der Konstante vom Wassergehalte durch eine Formel auszudrücken, entstand der Verdacht, daß bei wasserhaltigem Alkohol die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional der Salzsäurekonzentration ist. Es wurden daher erst Versuchsreihen angestellt, in denen bei ungefähr gleichem  $H_2O$ -Gehalt die  $HCl$ -Konzentration variiert wurde.

## Tabelle IX.

99.46prozentiger Alkohol,  $w_0 = 0.238$ .

## Nr. 1.

$$\begin{aligned}
 c &= 0.2202; & A &= 0.0890; \\
 C &= 10.22; & a &= 4.13; & w_m &= 0.262.
 \end{aligned}$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
17.35	3.18	0.00656	0.0298
24.55	2.86	0.00650	0.0295
40.2	2.34	0.00614	0.0279
89.5	1.35	0.00543	0.0247
114.3	1.00	0.00539	0.0245
Mittelwerte . . . . .		0.00587	0.0266

## Nr. 2\*.

$$c = 0.2165; \quad A = 0.0897;$$

$$C = 10.04; \quad a = 4.16; \quad w_m = 0.260.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
16.4	3.30	0.00612	0.0283
23.15	2.95	0.00645	0.0298
23.85	2.92	0.00645	0.0298
39.0	2.47	0.00581	0.0268
88.0	1.29	0.00578	0.0267
Mittelwerte....		0.00600	0.0277

## Nr. 3\*.

$$c = 0.4183; \quad A = 0.0738;$$

$$C = 19.40; \quad a = 3.42; \quad w_m = 0.260.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
13.5	2.10	0.0157	0.0376
14.75	2.03	0.0154	0.0368
16.75	1.91	0.0151	0.0362
22.5	1.60	0.0147	0.0351
39.0	1.01	0.0136	0.0325
43.1	0.85	0.0140	0.0336
Mittelwerte....		0.0145	0.0347

## Nr. 4\*.

$$c = 0.9072; \quad A = 0.09122;$$

$$C = 42.06; \quad a = 4.23; \quad w_m = 0.270.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
2.2	3.51	0.0368	0.0406
2.85	3.39	0.0337	0.0372
17.4	1.06	0.0345	0.0381
18.55	0.98	0.0342	0.0377
20.3	0.94	0.0322	0.0355
Mittelwerte....		0.0339	0.0374



## Nr. 5.

$$c = 0.8898; \quad A = 0.0863;$$

$$C = 41.25; \quad a = 4.00; \quad w_m = 0.271.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
15.85	1.20	0.0330	0.0371
18.1	0.90	0.0358	0.0402
20.65	0.87	0.0321	0.0361
23.2	0.60	0.0355	0.0399
Mittelwerte . . . .			0.0341
			0.0383

## Tabelle X.

$w_0 = 0.452$  bis  $0.470$ , entsprechend  $98.9\%$  Alkohol (Gewicht).

## Nr. 1.

$$c = 0.1502; \quad A = 0.1421;$$

$$C = 6.96; \quad a = 6.59; \quad w_m = 0.490.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
23.1	5.89	0.00211	0.0141
44.1	5.36	0.00203	0.01355
93.3	4.43	0.00185	0.0123
100.7	4.26	0.00188	0.0125
Mittelwerte . . . .			0.00190
			0.01255

## Nr. 2.

$$c = 0.3083; \quad A = 0.1461;$$

$$C = 14.30; \quad a = 6.78; \quad w_m = 0.493.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
20.75	5.15	0.00576	0.0187
23.85	4.95	0.00573	0.0186
29.05	4.61	0.00577	0.0187
44.2	3.89	0.00546	0.0177
69.25	2.91	0.00530	0.0172
75.3	2.78	0.00514	0.0167
Mittelwerte . . . .			0.00543
			0.0176

## Nr. 3.

$$c = 0.7684; \quad A = 0.1434;$$

$$C = 35.63; \quad a = 6.65; \quad w_m = 0.505.$$

$t$	$t_1$	$a-x$	$k$	$k_1$	$k/c$	$k_1/c$
0.95	0	6.22	—	—	—	—
4.07	3.12	5.36	0.0232	0.0207	0.0302	0.0269
6.66	5.71	4.77	0.0217	0.0204	0.0282	0.0265
21.4	20.45	2.41	0.0206	0.0201	0.0268	0.0262
22.8	21.85	2.24	0.0207	0.0203	0.0270	0.0264
25.45	24.50	2.09	0.0198	0.0193	0.0257	0.0252
Mittelwerte . . . .			0.0206	0.0200	0.0268	0.0261

## Nr. 4.

$$c = 1.044; \quad A = 0.1363;$$

$$C = 48.39; \quad a = 6.32; \quad w_m = 0.500.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
5.4	4.01	0.0366	0.0351
7.4	3.56	0.0337	0.0323
20.65	1.37	0.0322	0.0308
22.95	1.12	0.0327	0.0314
24.2	1.00	0.0331	0.0317
25.55	0.96	0.0321	0.0307
Mittelwerte . . . .		0.0332	0.0318

## Tabelle XI.

$w_m = 1.15$ , entsprechend 97.38prozentigem Alkohol (Gewicht).

## Nr. 1.

$$c = 0.1503; \quad A = 0.1038;$$

$$C = 6.97; \quad a = 4.81_5.$$

$t$	$t_1$	$a-x$	$k$	$k_1 \cdot 10^6$	$k/c \cdot 10^5$	$k_1/c \cdot 10^5$
0.35	0	4.77	—	—	—	—
43.65	43.30	4.47	0.000735	651	489	433
70.60	70.25	4.27	0.000737	687	490	457

$t$	$t_1$	$a-x$	$k$	$k_1 \cdot 10^6$	$k/c \cdot 10^5$	$k_1/c \cdot 10^5$
137·2	136·8	3·89	0·000674	647	449	431
210·3	209·9	3·41	0·000712	694	474	462
257·6	257·2	3·18	0·000699	685	465	456
335·4	335·0	2·83	0·000686	677	457	450
383·4	383	2·65	0·000681	667	453	443
429·8 <sup>1</sup>	429·4	2·45	0·000682	674	454	448
Mittelwerte . . . .			0·000690	670	459	446

## Nr. 2.

$$c = 0\cdot3095; \quad A = 0\cdot1038;$$

$$C = 14\cdot35; \quad a = 4\cdot81_5.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0·4	4·72	—	—
25·0	4·30	0·00196	0·00633
65·15	3·55	0·00203	0·00656
72·2	3·47	0·00197	0·00637
89·9	3·23	0·00193	0·00623
136·8	2·68	0·00186	0·00601
144·2	2·55	0·00191	0·00618
186·6	2·15	0·00187	0·00603
206·2	2·00	0·00185	0·00598
Mittelwerte . . . .		0·00192	0·00620

## Nr. 3.

$$c = 0\cdot7707; \quad A = 0\cdot1038;$$

$$C = 35\cdot73; \quad a = 4\cdot81_5.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0·23	4·73	—	—
19·6	3·28	0·00850	0·01105
22·6	3·17	0·00803	0·01042
26·53	2·92	0·00819	0·01062

<sup>1</sup> Cl-Bestimmung in 10  $cm^3$  Mischung: Verbrauch 14·11  $cm^3$   $AgNO_3 = 14\cdot09 cm^3 Ba(OH)_2$  (ber. 13·94).

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
42·83	2·03	0·00876	0·01137
43·82	1·99	0·00875	0·01136
45·83	1·97	0·00846	0·01098
65·83	1·42	0·00805	0·01043
70·6	1·35	0·00782	0·01015
Mittelwerte . . . .		0·00832	0·01080

Tabelle XII.

$w_m = 2·25$ , entsprechend 94·96prozentigem Alkohol (Gewicht).

Nr. 1.

$$c = 0·1503; \quad A = 0·1030;$$

$$C = 6·97; \quad a = 4·78.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
63·0	4·58	0·000293	0·00195
157·9	4·35	0·000259	0·00173
255·5	4·10	0·000261	0·001735
381·5	3·81	0·000258	0·00173
544·0	3·60	0·000226	0·00150
Mittelwerte . . . .		0·000245	0·00163

Nr. 2.

$$c = 0·3095; \quad A = 0·1020;$$

$$C = 14·35; \quad a = 4·73.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
40·75	4·39	0·000796	0·00257
87·35	4·13	0·000674	0·00218
157·4	3·67	0·000700	0·00226
254·9	3·20	0·000666	0·00215
380·5	2·65	0·000662	0·00214
423·5	2·50	0·000654	0·00211
Mittelwerte . . . .		0·000668	0·00216

## Nr. 3.

$$c = 0.7472; \quad A = 0.1212;$$

$$C = 34.64; \quad a = 5.62.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
23.4	4.86	0.00270	0.00361
50.3	3.98	0.00298	0.00399
71.0	3.56	0.00279	0.00374
98.4	2.98	0.00280	0.00375
165.7	1.76	0.00304	0.00407
Mittelwerte . . . .		0.00289	0.00387

Die Zahlen zeigen deutlich, daß die Geschwindigkeitskonstante stärker anwächst als die HCl-Konzentration, wie folgende Zusammenstellung erkennen läßt:<sup>1</sup>

$$w_m = 0.260 \text{ bis } 0.272:$$

$c$ . . . . .	0.217	0.220	0.418	0.890	0.907
$k/c \cdot 10^4$ ..	277	266	347	383	374

$$w_m = 0.490 \text{ bis } 0.505:$$

$c$ . . . . .	0.150	0.308	0.768	1.044
$k/c \cdot 10^4$ ..	125.5	176	268	332

$$w_m = 1.15:$$

$c$ . . . . .	0.150	0.310	0.771
$k/c \cdot 10^4$ ..	45.9	62.0	108.0

$$w_m = 2.25:$$

$c$ . . . . .	0.150	0.310	0.747
$k/c \cdot 10^4$ ..	16.3	21.6	38.7

<sup>1</sup> Auffallend erscheint die Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Salzsäuremenge. Auch die Annahme, daß nur der dissoziierte oder nichtdissoziierte Anteil der letzteren wirksam ist, führt nicht zum Ziel. Denn im ersteren Falle wäre eine Abweichung nur in dem Sinne denkbar, daß man bei großer HCl-Menge relativ zu kleine  $k$  bekommt, im letzteren Falle wäre wohl bei größerer HCl-Konzentration eine relativ zu große Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten, allein diese Abweichung müßte auch in absolutem Alkohol, und zwar wahrscheinlich stärker als bei wasserhaltigem auftreten, während sie in Wirklichkeit bei absolutem Alkohol überhaupt nicht merklich vorhanden ist.

### 5. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die unerwartet verwickelte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der HCl-Konzentration macht die Formulierung der Abhängigkeit vom Wassergehalt etwas schwierig. Jedenfalls war es wünschenswert, die Form so zu wählen, daß die Geschwindigkeitsgleichung auch dann integrabel bleibt, wenn man das  $w$  innerhalb einer Versuchsreihe nicht als konstant betrachten darf. Als eine geeignete Form erwies sich

$$\frac{1}{k} = A + \frac{A_1}{c} + \left( B + \frac{B_1}{c} + \frac{B_2}{c^2} + \frac{B_3}{c^3} \right) w + \left( C + \frac{C_1}{c} + \frac{C_2}{c^2} + \frac{C_3}{c^3} \right) w^2.1$$

Die Konstanten dieser Formel sind verhältnismäßig leicht zu ermitteln, wenn die Versuche so angeordnet sind, daß verschiedene Wassergehalte bei gleicher HCl-Konzentration untersucht werden. Gleichheit der letzteren ist experimentell leicht herstellbar. Meine Versuche sind größtenteils nicht in dieser Weise angestellt, da der Zusammenhang zwischen HCl-Konzentration und Geschwindigkeitskonstante in weingeistigen Lösungen noch nicht bekannt war. Daher führte ich die Rechnung in folgender Weise:

Aus den Konstanten der Tabellen IX und X wurden mit Hilfe der aus Tabelle VIII hervorgehenden Abhängigkeit vom Wassergehalte die Konstanten für  $w = 0.263$  und  $w = 0.50$  geschätzt. Die Konstanten der Tabellen XI und XII bedurften einer solchen Korrektur nicht, da hier die Wassergehalte innerhalb der Versuchsfehler als gleich angesehen werden konnten. Dann wurde die Abhängigkeit der Konstante von der HCl-Konzentration für die vier Wassergehalte

$$w = 0.263, \quad 0.50, \quad 1.15, \quad 2.25$$

durch Interpolationsformeln ausgedrückt. Für die Wassergehalte von  $w = 1.15$  an konnte die Formel

<sup>1</sup> Die Form dieser Gleichung verdanke ich Herrn Prof. Wegscheider.

$$k = \gamma[c - \alpha(100 - c) + \beta(100 - c)^2]$$

benützt werden, in der die Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  vom Wassergehalt unabhängig waren und sein Einfluß sich nur durch die Verschiedenheit des  $\gamma$  ausdrückte.

Nun war es möglich, die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten auf die  $c$ -Werte  $0.1503$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $0.858$ ,  $1$  umzurechnen. Für die oben erwähnten vier Wassergehalte ergaben sich die  $k$ -Werte direkt aus den Interpolationsformeln. Für andere Wassergehalte über  $1.15$  konnte aus den Versuchsdaten das  $\gamma$  berechnet und dann die Reduktion auf eines der obigen  $c$  vorgenommen werden. Für Versuche der Tabelle VIII mit Wassergehalten unter  $1.15$  Molen wurden die in Frage stehenden  $k$  durch passende Interpolation gebildet aus den beiden Werten, die unter Benützung sowohl der für den nächst wasserreicheren als auch der für den nächst wasserärmeren Alkohol geltenden Gleichung bestimmt worden waren.

Die Abhängigkeit der so reduzierten Versuchswerte vom Wassergehalte ließ sich durch folgende Gleichungen darstellen.

$$\begin{aligned} \text{Für } 0.1503 \text{ n. HCl} \dots \quad \frac{1}{k} &= 93.15 + 650.2 w + 465.8 w^2. \\ \text{„ } \frac{1}{3} \text{ n. HCl} \dots \dots \quad \frac{1}{k} &= 47.51 + 145.5 w + 188.4 w^2. \\ \text{„ } \frac{2}{3} \text{ n. HCl} \dots \dots \quad \frac{1}{k} &= 25.44 + 48.54 w + 53.65 w^2. \\ \text{„ } 0.858 \text{ n. HCl} \dots \quad \frac{1}{k} &= 21.09 + 23.84 w + 39.99 w^2. \\ \text{„ } 1 \text{ n. HCl} \dots \dots \quad \frac{1}{k} &= 17.81 + 20.83 w + 26.85 w^2. \end{aligned} \quad ^1$$

Aus den Konstanten dieser Gleichungen wurden endlich die Konstanten der allgemeinen Gleichung abgeleitet ( $k$  gilt für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen).

<sup>1</sup> Alle diese Gleichungen wurden aus den Versuchsdaten nach der Methode kleinster Quadrate nach dem Gauss'schen Rechenverfahren berechnet. Vergl. Kohlrausch, Praktische Physik, 9. Aufl., p. 19.

Man erhält so die Formel:

$$\frac{1}{k} = 5.78 + \frac{13.24}{c} +$$

$$+ \left( -35.36 + \frac{59.26}{c} - \frac{4.778}{c^2} + \frac{1.707}{c^3} \right) w +$$

$$+ \left( 16.98 - \frac{24.80}{c} + \frac{38.35}{c^2} - \frac{3.679}{c^3} \right) w^2.$$

Sie gilt jedenfalls für Wassergehalte zwischen  $w = 0.02$  und  $2.25$  sowie für HCl-Gehalte von  $0.15$  bis mindestens  $0.8$ , wahrscheinlich bis normal, ferner für  $\frac{2}{3}$  n. HCl, auch noch bis  $w = 6$ . Bei größerem Wassergehalte sind Extrapolationen für kleinere HCl-Konzentrationen unzulässig, da die Formel für kleine  $c$  negative  $k$  gibt.

Inwieweit die Formel die Versuche darstellt, ergibt sich aus folgendem.

Es werde zunächst angenommen, daß  $t$ ,  $c$ ,  $w_m$ ,  $a$  fehlerfrei bestimmt sind und daß der gefundene Mittelwert der Konstanten die betreffende Versuchsreihe fehlerfrei darstellt. Dann sind Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten  $k$  zulässig, die bei der Rückrechnung der  $(a-x)$  zu innerhalb der Versuchsfehler liegenden Unterschieden führen. Die  $a-x$  sind Differenzen zweier Titrationsen, deren Unsicherheit wegen der Gegenwart von Alkohol und Kohlendioxyd sowie wegen des Verbrauches von bis  $115 \text{ cm}^3$  Titerlösung mindestens  $0.1 \text{ cm}^3$  betragen kann. Dazu kommt noch der Fehler beim Abpipetieren der zu titrierenden Proben, der bei einem Fehler im Volum von  $0.1\%$  ebenfalls bis zu  $0.12 \text{ cm}^3$  entspricht. Hiernach können die gefundenen  $a-x$  jedenfalls mit einem Fehler von  $0.25 \text{ cm}^3$  und in besonders ungünstigen Fällen auch noch mit einem größeren (etwa bis  $0.4 \text{ cm}^3$ ) behaftet sein. Nun ergibt eine einfache Rechnung, daß

$$\frac{dk}{k} = - \frac{dx}{2.3026 a(1-\alpha) \log(1-\alpha)}$$

ist, wo  $\alpha = \frac{x}{a}$  der veresterte Bruchteil der Benzoesäure ist.



Soll ein bestimmter Fehler von  $x$  nicht überschritten werden, so muß der prozentische Fehler von  $k = \frac{100 dk}{k}$  um so kleiner sein, je kleiner der Faktor von  $dx$  ist. Dieser Faktor hat bei gegebenem  $a$  ein Minimum für  $\alpha = 0.632$ . Wenn daher der Fehler von  $k$  für  $\alpha = 0.632$  die zulässigen Grenzen nicht überschreitet, so überschreitet er sie für die ganze Versuchsreihe nicht. Für  $\alpha = 0.632$  und  $dx = 0.25$  wird nun der zulässige prozentische Fehler von  $k$ :

$$\frac{100 dk}{k} = \frac{67.95}{a}.$$

In der folgenden Tabelle sind für die einzelnen Versuchsreihen die gefundenen Mittelwerte von  $k$ , die für das betreffende  $c$  und  $w_m$  berechneten  $k$ , der Fehler des berechneten  $k$  in Prozenten des gefundenen ( $f^0/0$ ) und endlich das Verhältnis ( $v$ ) dieses Fehlers zu dem eben erörterten zulässigen prozentischen Fehler zusammengestellt.

Tabelle	Nr.	$w_m \cdot 10^2$	$c$	$k \cdot 10^4$		$f^0/0$	$v$
				gef.	ber.		
VII	1	3.7	0.7714	407	410.2	-0.786	0.086
	2	3.7	0.3098	175.6	182.2	-3.76	0.412
	3	3.6	0.1546	91.7	87.72	+4.36	0.476
	4	3.8	0.7768	439	412.5	+6.04	0.274
	5	3.9	0.6923	379	373.7	+1.40	0.066
	6	4.3	0.2785	153.9	161.0	-4.61	0.667
	7	4.0	0.1353	75.4	72.2	+4.24	0.199
	8	6.7	0.6674	344.3	343.6	+0.20	0.010
	9	6.5	0.2034	105.1	105.4	-0.29	0.016
	10	7.2	0.3557	182.6	187.9	-2.90	0.269
VIII	1	20.5	0.4055	144.8	151.3	-4.48	0.357
	2	31.2	0.6470	212	209.7	+1.09	0.200
	3	40.3	0.6890	202	193.5	+4.21	0.266
	4	64.4	0.6400	122	119.0	+0.82	0.140
	5	103.5	0.5160	48.35	49.91	-3.23	0.434
	6	135	0.5355	36.3	36.87	-1.51	0.212

Tabelle	Nr.	$n_m \cdot 10^2$	$c$	$k \cdot 10^4$		$f\%$	$v$
				gef.	ber.		
VIII	7	214	0·6082	20·6	22·69	-10·15	1·58
	8	250	0·5355	14·0	14·14	-1·00	0·149
	9	475	0·663	9·87	10·33	-4·66	0·929
				9·88 <sup>1</sup>			
10	600	0·6628	4·62	4·42	+4·33	0·744	
			4·81 <sup>1</sup>		+8·11	1·39	
IX	1	26·2	0·2202	58·7	59·8	-1·87	0·115
	2	26·0	0·2165	60·0	58·5	+2·50	0·153
	3	26·0	0·4183	145	152·6	-5·24	0·264
	4	27·0	0·9072	339	333·4	+1·65	0·103
	5	27·1	0·8898	341	327·6	-3·93	0·231
X	1	49·0	0·1502	19·0	18·98	+0·01	0·001
	2	49·3	0·3083	54·3	54·96	-1·71	0·171
	3	50·5	0·7684	206	190·4	+7·57	0·741
	4	50·0	1·044	332	292·4	+11·93	1·11
XI	1	115	0·1503	6·90	6·794	+1·54	0·109
	2			19·20	18·89	+1·62	0·115
	3			83·2	83·02	+0·22	0·015
XII	1	225	0·1503	{ 2·45 } { 2·59 <sup>1</sup> }	2·518	{ -2·78 } { +2·78 }	0·195
	2			6·68	6·68	$\pm 0$	0
	3			28·9	29·99	-1·09	0·312

Wie man sieht, tritt nur bei drei oder, wenn man bei VIII, Nr. 10, den Mittelwert nach der gleichen Art bildet wie bei den übrigen Versuchen, sogar nur bei zwei von 35 Versuchen eine Überschreitung des zulässigen prozentischen Fehlers auf ( $v > 1$ ), nämlich außer bei dem bereits erwähnten bei VIII, Nr. 7, und bei X, Nr. 4. Hieraus geht hervor, daß die Formel jedenfalls im großen und ganzen die Versuche wiedergibt.

<sup>1</sup> Arithmetisches Mittel.

Die Fehler der berechneten  $k$  sind übrigens nicht identisch mit den Fehlern der Formel. Denn Fehler in der experimentellen Bestimmung von  $w_m$  und  $c$  bewirken auch bei streng richtiger Formel Fehler des berechneten  $k$ ; in die Berechnung des  $k$  gef. geht wenigstens  $w_m$  nicht ein, während allerdings ein Fehler in  $c$  einen Fehler in  $(a-x)$  gef. und daher auch in  $k$  gef. bewirkt. Die Fehler von  $c$  können  $k$  ber. im ungünstigsten Fall um 1<sup>o</sup>/<sub>0</sub>, die von  $w_m$  noch etwas mehr beeinflussen.

Rechnet man mit Hilfe der aus der Formel folgenden  $k$  die Werte von  $(a-x)$  zurück, so hängen die Fehler dieser  $(a-x)$  ber. im wesentlichen von den Fehlern des  $k$  ber. ab, da die Fehler von  $a$  nur einen geringen und die möglichen Fehler von  $t$  keinen merklichen Einfluß haben. Indessen lassen sich die Fehler der  $(a-x)$  nicht aus den früher erörterten Fehlern der  $k$  ableiten, da diese die  $(a-x)$  bei verschieden weit vorgeschrittenem Umsatze verschieden stark beeinflussen und da ferner die gefundenen  $k$  der Einzelbeobachtungen von dem Mittelwerte der Versuchsreihe verschieden sind. Ich gebe daher auch einige Rückrechnungen der  $(a-x)$ , und zwar zunächst für jene Versuche, bei denen der Fehler der  $k$  den früher besprochenen zulässigen übertrifft. Bei diesen Rückrechnungen wurde für Versuche mit  $w_m < 1.15$  mit der mittleren Wasserkonzentration jeder Einzelbestimmung einer Versuchsserie gerechnet, bei Versuchen mit  $w_m > 1.15$  dagegen wurde die Veränderung des Wassergehaltes im Verlaufe der Reaktion vernachlässigt und mit dem  $w_m$  der gesamten Versuchsserie gerechnet.

## Versuch Tab. VIII, Nr. 7.

$(a-x)$		
gefunden	berechnet	Differenz
9.85	9.72	+0.13
8.40	8.37	+0.03
6.15	5.89	+0.26
6.08	5.84	+0.24
4.87	4.53	+0.34
4.17	3.47	+0.70

## Versuch Tab. VIII, Nr. 10.

$(a-x)$		
gefunden	berechnet	Differenz
11·36	11·46	—0·10
9·56	9·91	—0·35
9·41	9·44	—0·03
8·01	8·36	—0·35
6·92	6·87	+0·05

## Versuch Tab. X, Nr. 4.

$(a-x)$		
gefunden	berechnet	Differenz
4·01	4·35	—0·34
3·56	3·79	—0·23
1·37	1·59	—0·22
1·12	1·37	—0·25
1·00	1·26	—0·26
0·96	1·16	—0·20

Man sieht, daß selbst in diesen ungünstigsten Fällen die Differenzen überwiegend unter 0·25 bleiben und nur in einem Falle 0·4 überschreiten. In diesem einen Falle (Tab. VIII, Nr. 7, letzter Wert) beträgt die Differenz 0·7. Die Formel gibt eben naturgemäß das scheinbare Absinken der Konstanten nicht wieder, das bei langer Versuchsdauer durch Verdunstung, also durch Versuchsfehler bewirkt werden kann.

Hieran schließe ich die Berechnung jencr Versuche der Tabellen VIII bis XII, bei denen der Fehler von  $k$  unter dem zulässigen liegt, aber 0·4 des zulässigen überschreitet [entsprechend Fehlern von  $(a-x)$  über 0·1  $cm^3$ ]. Die Versuche der Tabelle VII bleiben hier ausgenommen, weil hier wegen des geringen Anfangswassergehaltes die Rechnung mit der sogenannten mittleren Wasserkonzentration nur angenähert richtig wäre.

## Versuch Tab. VIII, Nr. 5.

(a-x)		Differenz
gefunden	berechnet	
7·1	7·11	-0·01
5·4	5·37	+0·03
4·4	4·23	+0·17
4·1	4·11	-0·01
2·68	2·51	+0·17
2·23	1·93	+0·30
1·47	1·46	+0·01

## Versuch Tab. VIII, Nr. 9.

(a-x)		Differenz
gefunden	berechnet	
11·70	11·62	+0·08
10·60	10·37	+0·23
10·25	10·24	+0·01
8·25	8·25	±0
6·55	6·21	+0·34

## Versuch Tab. X, Nr. 3.

(a-x)		Differenz
gefunden	berechnet <sup>1</sup>	
5·36	5·55	-0·19
4·77	4·95	-0·18
2·41	2·60	-0·19
2·24	2·45	-0·21
2·09	2·18	-0·09

Hier ist die Übereinstimmung schon recht gut, die Fehlergrenze 0·25 wird nur durch zwei Beobachtungen überschritten (Fehler 0·34 und 0·30). Daß die Abweichungen einer einzelnen Versuchsreihe hier und in anderen Fällen meist nach derselben Richtung liegen, kann von Fehlern der Formel, aber auch von Fehlern der  $w_m$  und  $c$  herrühren.

<sup>1</sup> Von  $t = 0$  ab gerechnet.

Bei den übrigen Versuchen ist schlechte Übereinstimmung immerhin dann möglich, wenn die  $k$ -Werte innerhalb der Versuchsreihen stark schwanken oder einen ausgeprägten Gang zeigen. Ich habe daher auch einige derartige Versuche berechnet.

Versuch Tab. VIII, Nr. 1 ( $k = 0.0156 - 0.0133$ ).

$(a-x)$		
gefunden	berechnet	Differenz
5.36	5.38	—0.02
4.93	4.90	+0.03
2.96	2.90	+0.06
2.71	2.67	+0.04
1.34	1.37	—0.03
1.44	1.33	+0.11
0.72	0.60	+0.12
0.68	0.55	+0.13

Versuch Tab. VIII, Nr. 2 ( $k = 0.0227 - 0.0187$ ).

$(a-x)$		
gefunden	berechnet	Differenz
5.40	5.40	0
4.42	4.54	—0.12
3.93	4.10	—0.17
1.93	1.86	+0.07
1.18	1.47	—0.29
0.80	0.62	+0.18

Versuch Tab. IX, Nr. 1 ( $k = 0.00656 - 0.00539$ ).

$(a-x)$		
gefunden	berechnet	Differenz
3.18	3.22	—0.04
2.86	2.91	—0.05
2.34	2.36	—0.02
1.35	1.24	+0.11
1.00	0.89	+0.11

Versuch Tab. IX, Nr. 5 ( $k = 0.0358—0.0321$ ).

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
1.20	1.21	—0.01
0.90	1.02	—0.12
0.87	0.84	+0.03
0.60	0.70	—0.10

Versuch Tab. XI, Nr. 3 ( $k = 0.00876—0.00782$ ).

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
4.73	4.80	—0.07
3.28	3.31	—0.03
3.17	3.13	+0.04
2.92	2.90	+0.02
2.03	2.22	—0.19
1.99	2.08	—0.09
1.97	2.01	—0.04
1.42	1.37	+0.05
1.35	1.25	+0.10

Versuch Tab. XII, Nr. 1 ( $k = 0.000293—0.000226$ ).

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
4.58	4.61	—0.03
4.35	4.36	—0.01
4.10	4.12	—0.02
3.81	3.83	—0.02
3.60	3.49	+0.11

Die Übereinstimmung ist zum Teil sehr befriedigend, jedenfalls bleiben die Differenzen (mit nur einer Ausnahme) unter 0.25.

Somit stellt die Formel die Abhängigkeit der  $k$  vom Wasser- und Chlorwasserstoffgehalt befriedigend dar.

Die Versuche von H. Goldschmidt in »absolutem« Alkohol sind mit der Formel ebenfalls vereinbar. Um dies zu zeigen, habe ich den mittleren Wassergehalt berechnet, der nach der Formel dem Goldschmidt'schen Mittelwerte von  $k$  entspricht und daraus unter Berücksichtigung der veresterten Benzoesäuremenge den Anfangswassergehalt des Alkohols. Man erhält:

$c$	$A$	$k$	$w_m$	$w_0$
0·3777	0·2084	0·0163	0·143	0·07
0·0841	0·1998	0·00343	0·048	0·014

$w_0 = 0·014$  kann beim Entwässern von Alkohol mit Kalk erreicht werden,  $w_0 = 0·07$  ( $= 99·84\%$  Gewicht) ist etwas hoch; wenn aber Goldschmidt den alkoholischen Chlorwasserstoff nicht unter Kühlung bereitet hat, so kann der Wassergehalt durch Chloräthylbildung — wie später dargelegt werden wird — gestiegen sein. Für diese Vermutung spricht, daß der höhere Wassergehalt bei der höheren HCl-Konzentration herauskommt.

Goldschmidt's Versuch mit wasserhaltigem Alkohol weicht dagegen ganz außerordentlich von dem nach meiner Formel berechneten Wert ab. Die betreffenden Daten sind:

$$\begin{array}{ll}
 c = 0·3922; & A = 0·203; \\
 w_0 = 4·66;^1 & w_m = 4·69; \\
 k \text{ gef.} = 0·000638; & k \text{ ber.} = 0·000271.
 \end{array}$$

Es handelt sich aber hier um einen Versuch mit hohem Wassergehalte. Bei diesem Wassergehalt ist die Formel nur für größere  $c$  geprüft und kann vermöge ihres Baues bei kleineren  $c$  versagen.

Um zu prüfen, ob die Formel bei den Bedingungen des Goldschmidt'schen Versuches bereits völlig versagt, habe ich noch die folgenden Versuche angestellt.

<sup>1</sup> 89·7% Gewicht.



Tabelle XIIa.

Nr. 1.

$$c = 0.4079; \quad A = 0.1346;$$

$$C = 20.00; \quad a = 6.60;$$

$$w_0 = 4.22; \quad w_m = 4.23.$$

$t$	$(a-x)$		Differenz	$k$
	gef.	ber.		
0.35	6.55	—	—	—
95.8	5.98	6.11	—0.13	0.000447
122.6	5.83	5.98	—0.15	0.000439
189.7	5.45	5.66	—0.21	0.000438
236.7	5.17	5.45	—0.28	0.000448
408.0	4.35	4.75	—0.40	0.000444

Mittelwert. . . . 0.000444

Nr. 2.

$$c = 0.4079; \quad A = 0.1346;$$

$$C = 20.00; \quad a = 6.60;$$

$$w_0 = 4.78; \quad w_m = 4.79.$$

$t$	$(a-x)$		Differenz	$k$
	gef.	ber.		
0.4	6.57	—	—	—
95.9	6.08	6.20	—0.12	0.000371
96.0	6.06	6.20	—0.14	0.000385
189.8	5.58	5.84	—0.26	0.000384
236.8	5.37	5.67	—0.29	0.000378
408.3	4.66	5.07	—0.41	0.000370

Mittelwert. . . . 0.000376

Die Formel stellt also die  $(a-x)$  noch ziemlich gut dar; sie gibt jedoch zweifellos zu niedrige  $k$  (berechnet für Versuch Nr. 1  $k = 0.000350$ , für Versuch Nr. 2  $k = 0.000279$ ) und demgemäß liegen die Fehler der  $(a-x)$  alle nach derselben Richtung. Aber der von der Formel weit abweichende Wert der Goldschmidt'schen Versuchskonstante konnte nicht bestätigt werden.

### 6. Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Nach dem Vorhergehenden läßt sich für eine gegebene Chlorwasserstoffkonzentration  $k$  darstellen durch

$$\frac{1}{k} = \alpha + \beta w + \gamma w^2,$$

wo  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  Funktionen von  $c$  sind. Bedeutet  $X$  die zur Zeit  $t$  im Liter gebildete Estermenge in Molen, so ist der Wassergehalt zu dieser Zeit  $w_0 + X$ .

Daher hat die Geschwindigkeitsgleichung die Form

$$\frac{dX}{dt} = \frac{2 \cdot 3026(A - X)}{\alpha + \beta(w_0 + X) + \gamma(w_0 + X)^2}.$$

Die Integration ergibt:

$$t_2 - t_1 = [\alpha + \beta(A + w_0) + \gamma(A + w_0)^2] \log \frac{a - x_1}{a - x_2} - \frac{1}{2 \cdot 3026} \left\{ [\beta + \gamma(A + 2w_0)](X_2 - X_1) + \frac{\gamma}{2}(X_2^2 - X_1^2) \right\}.$$

Diese Formel muß den Verlauf der Versuche in jenen Fällen darstellen, wo der Wassergehalt nicht als konstant betrachtet werden kann. Ich habe damit zur Prüfung der Formel für  $\frac{1}{k}$  einige Versuche der Tabelle VII berechnet, und zwar jene zwei (Nr. 3 und Nr. 6), bei denen das Verhältnis zwischen dem Fehler des aus der Formel berechneten  $k$  und dem »zulässigen« Fehler am ungünstigsten ist, ferner Versuch Nr. 1, bei dem die Einzelwerte der Konstante besonders stark schwankten, sowie Nr. 10, wo die Benzoesäurekonzentration verhältnismäßig groß war.

Versuch Tab. VII, Nr. 1 ( $k = 0.0457 - 0.0373$ ).

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
4.93	5.12	-0.19
4.20	4.32	-0.12
3.20	3.19	+0.01
2.90	2.73	+0.17
0.80	0.75	+0.05

## Versuch Tab. VII, Nr. 3.

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
6·41	6·35	+0·06
4·43	4·47	-0·04
4·02	4·13	-0·11
2·68	2·87	-0·19
2·48	2·71	-0·23

## Versuch Tab. VII, Nr. 6.

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
8·40	8·38	+0·02
4·85	4·81	+0·04
4·69	4·46	+0·23
3·78	3·61	+0·17
2·08	2·04	+0·04

## Versuch Tab. VII, Nr. 10.

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
6·28	6·25	+0·03
5·68	5·66	+0·02
4·22	4·26	-0·04
4·29	4·24	+0·05
2·46	2·41	+0·05
2·38	2·37	+0·01
2·17	2·16	+0·01

Berechnet man übrigens bei Versuch Tab. VII, Nr. 6, die  $(a-x)$  nach der sogenannten mittleren Wasserkonzentration einer jeden Einzelbestimmung, so erhält man:

$(a-x)$ berechnet
8·38
4·79
4·42
3·56
1·95.

Die Übereinstimmung mit den richtigen ( $a-x$ ) ber. ist eine hinlängliche; ein Beweis also, daß selbst für geringe Anfangswassergehalte die Rechnung mit der mittleren Wasserkonzentration noch zulässig ist.

Was nun die drei soeben besprochenen Versuche betrifft, so sieht man, daß die Abweichungen selbst in diesen ungünstigsten Fällen die möglichen Versuchsfehler nicht überschreiten. Somit ist die Formel, die  $k$  als Funktion von  $w$  und  $c$  darstellt, auch für  $w$ -Werte von 0·02 aufwärts bestätigt.

Ferner war zu prüfen, ob der absteigende Gang der Konstante, der in wasserarmem Alkohol hervortritt, durch den Einfluß der Änderung des Wassergehaltes vollständig dargestellt wird. Ich habe daher auch einige Versuche mit großer Benzoesäurekonzentration nach obiger Formel berechnet, bei denen, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist, die aus den Versuchsreihen abgeleiteten  $k$  einen starken Gang zeigen.

Tabelle XIII.

Verwendeter Alkohol  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78556 = 99\cdot89\%$  Gew.

$w_0 = 0\cdot048$ . Ohne Kühlung bereitete alkoholische Salzsäure.

Nr. 1.

$$\begin{aligned} c &= 0\cdot8585; & A &= 0\cdot6401; \\ C &= 36\cdot32; & a &= 27\cdot05; \\ a-x_1 &= 21\cdot75; & t_1 &= 2\cdot50^h. \end{aligned}$$

$t_2-t_1$	$a-x$		Differenz	$k$ gef.
	gef.	ber. <sup>1</sup>		
1·7	19·20	19·01	+0·19	0·03191
6·3	14·25	13·84	+0·41	0·02916
21·05	6·33	6·22	+0·11	0·02548
23·75	5·48	5·47	+0·01	0·02521
44·65	2·01	2·16	-0·15	0·02316
68·95	0·82	0·79	+0·03	0·02065

<sup>1</sup> Die berechneten ( $a-x$ ) unterscheiden sich von den früher (Ber., 39, 1056 [1906]) gegebenen, weil damals eine etwas andere Formel für  $\frac{1}{k}$  benützt wurde.

## Nr. 2.

$$\begin{aligned}
 c &= 0.8572; & A &= 0.6940; \\
 C &= 36.27; & a &= 29.36; \\
 a-x_1 &= 23.06; & t_1 &= 3.05^h.
 \end{aligned}$$

$t_2-t_1$	$a-x$		Differenz	$k$ gef.
	gef.	ber.		
2.70	19.13	18.85	+0.28	0.03007
6.35	14.99	14.86	+0.13	0.02946
20.60	7.26	7.11	+0.14	0.02437
23.45	6.48	6.25	+0.23	0.02351
44.15	2.73	2.62	+0.11	0.02100
68.65	1.06	1.00	+0.06	0.02045

## Tabelle XIV.

Unter Eiskühlung bereitete Salzsäure. — Vom Momente der Mischung ab gerechnet.

## Nr. 1.

$$\begin{aligned}
 c &= 0.6672; & A &= 0.3995; \\
 C &= 30.93; & a &= 18.52; \\
 d \frac{25^\circ}{4^\circ} &= 0.78556; & w_0 &= 0.048.
 \end{aligned}$$

$t$	$(a-x)$		Differenz	$k$ gef.
	gef.	ber.		
2.25	15.65	15.59	+0.06	0.03250
6.40	11.95	11.81	+0.14	0.02970
22.2	4.92	5.09	-0.17	0.02593
23.35	4.92	4.82	+0.10	0.02466
29.65	3.59	3.61	-0.02	0.02404
46.0	1.72	1.77	-0.05	0.02244

## Nr. 2.

$$c = 0.6322; \quad A = 0.5528;$$

$$C = 29.30; \quad a = 25.92;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78690; \quad w_0 = 0.239.$$

$t$	$(a-x)$		Differenz	$k$ gef.
	gef.	ber.		
2.35	22.88	23.00	-0.12	0.0230
5.9	19.51	19.63	-0.12	0.0209
20.2	11.37	11.79	-0.42	0.0177
21.9	10.80	11.17	-0.37	0.0174
24.0	10.16	10.48	-0.32	0.0170
44.7	5.70	5.91	-0.21	0.0147
69.9	3.20	3.18	-0.02	0.0130

Bei 25 Beobachtungen bleibt die Differenz zwischen gefundenen und berechneten  $(a-x)$  20mal unterhalb 0.25. Der als Grenze der Versuchsfehler zu betrachtende Wert 0.4 wird nur zweimal und nur ganz unwesentlich überschritten (größte Abweichung 0.42).<sup>1</sup> Somit stehen die Versuche mit der Formel in befriedigender Übereinstimmung. Hiemit soll allerdings nicht gesagt sein, daß die auftretenden Differenzen ausschließlich auf zufälligen Versuchsfehlern beruhen, insbesondere ist es zweifelhaft, ob die durchwegs im selben Sinne liegenden und zum Teile nicht unbeträchtlichen Abweichungen bei Versuch Tab. XIV, Nr. 2, lediglich auf Fehler in den Werten der Anfangskonzentration zurückzuführen sind.

Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß in allen vorstehenden Versuchen die Konzentration des Chlorwasserstoffes größer ist als die der Benzoesäure. Anderenfalls treten, wie im folgenden dargetan wird, beträchtliche Abweichungen auf.

<sup>1</sup> Hier und bei allen anderen Versuchen mit großer Benzoesäurekonzentration (zirka  $A > 0.4$ ) wurden bei den einzelnen Titrationen — außer bei bereits sehr weit vorgeschrittenem Umsatze — 20 bis 30  $cm^3$  genau neutralisierten Alkohols zugesetzt, um die Abscheidung von Benzoesäure zu verhindern; dadurch wurden wohl die durch den Kohlensäureeinfluß bedingten Titrationsfehler etwas erhöht.

Zu den Versuchen der Tabelle XIII ist noch zu bemerken, daß ihre Berechnung eine nicht unerheblich schlechtere Übereinstimmung gibt, wenn man sie vom Zeitpunkte der Mischung ab rechnet und nicht eine zwei bis drei Stunden später gemachte Titration als Nullpunkt annimmt. Der berechnete Umsatz ist dann zu groß. Dies kommt daher, daß bei Anwendung ohne Kühlung bereiteter alkoholischer Salzsäure  $w_0$  größer ist als bei der Rechnung angenommen wurde (vergl. den folgenden Abschnitt).

### 7. Einfluß der Herstellungsart der alkoholischen Salzsäure.

Es ist bereits erwähnt worden, daß man in absolut alkoholischen Lösungen kleinere Werte der Konstanten bekommt, wenn man die Herstellung der alkoholischen Salzsäure nicht unter Eiskühlung, sondern ohne sorgfältige Ableitung der entwickelten Wärme vornimmt. Mit solcher Salzsäure wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle XV.

Nr. 1.

$$c = 0.3059; \quad A = 0.0521;$$

$$C = 19.90; \quad a = 3.39;$$

$$d \frac{20.9^\circ}{4^\circ} = 0.78881; \quad w_0 = 0.022; \quad w_m = 0.037.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.1	3.40	—	—
3.15	3.07	0.0145	0.0476
6.25	2.70	0.0158	0.0516
20.60	1.65	0.0152	0.0496
24.75	1.40	0.0155	0.0507
29.50	1.20	0.0153	0.0500
47.1	0.68	0.0148	0.0484

Mittelwerte . . . . 0.0153.      0.0499

## Nr. 2.

$$c = 0.3154; \quad A = 0.06857;$$

$$C = 14.62; \quad a = 3.18;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = \begin{cases} 0.78540 \\ 0.78534 \end{cases}; \quad w_0 = 0.022; \quad w_m = 0.043.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.3	3.16	—	—
5.3	2.60	0.0165	0.0522
7.25	2.35	0.0181	0.0574
22.3	1.33	0.0170	0.0538
24.55	1.21	0.0171	0.0542
29.7	1.00	0.0169	0.0536
31.0	0.97	0.0166	0.0527
47.4	0.55	0.0161	0.0510

Mittelwerte . . . . 0.0168      0.0534

## Nr. 3.

$$c = 0.7927; \quad A = 0.08620;$$

$$C = 36.75; \quad a = 3.99;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;  $w_m = 0.047$ .

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.35	3.88	—	—
2.75	3.07	0.0417	0.0526
4.65	2.58	0.0409	0.0516
6.45	2.25	0.0387	0.0488
7.40	2.04	0.0395	0.0498
22.10	0.50	0.0408	0.0515
23.75	0.47	0.0391	0.0494

Mittelwerte . . . . 0.03995      0.0504

## Nr. 4.

$$c = 0.304; \quad A = 0.06015;$$

$$C = 30.35; \quad a = 6.29;$$

$$d \frac{16.2^\circ}{4^\circ} = 0.79290; \quad w_0 = 0.036; \quad w_m = 0.056.$$



$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.4	6.20	—	—
6.45	4.95	0.0161	0.0529
20.2	3.07	0.0154	0.0507
25.95	2.65	0.0144	0.0475
44.9	1.45	0.0143	0.0471
50.7	1.20	0.0142	0.0467
68.9	0.65	0.0143	0.0471
Mittelwerte . . . .		0.0147	0.0482

Nr. 5.<sup>1</sup>

$$c = 0.3630; \quad A = 0.08396;$$

$$C = 16.83; \quad a = 3.89;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78554; \quad w_0 = 0.044; \quad w_m = 0.068.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.2	3.87	—	—
17.9	1.87	0.0178	0.0490
18.05	1.89	0.0174	0.0479
21.8	1.63	0.01735	0.0478
20.65	1.39	0.0168	0.0463
Mittelwerte . . . .		0.0173	0.0477

Zum Vergleiche seien Zahlen dieser Tabelle mit denen aus Tabelle VII zusammengestellt.

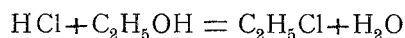
$w_m 10^3$	Ohne Kühlung		Mit Kühlung	
	Vers. Nr.	$10^4 \cdot \frac{k}{c}$	Vers. Nr.	$10^4 \cdot \frac{k}{c}$
36	—	—	3	593
37	1	499	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array} \right.$	527
				567
38	—	—	4	554

<sup>1</sup> Die zu diesem Versuche verwendete alkoholische HCl war 47 Tage lang bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt worden. Hiedurch ist ihr Verhalten nicht wesentlich verändert worden, wie der Vergleich mit Versuch 4 zeigt.

$w_m \cdot 10^3$	Ohne Kühlung		Mit Kühlung	
	Vers. Nr.	$10^4 \cdot \frac{k}{c}$	Vers. Nr.	$10^4 \cdot \frac{k}{c}$
39	—	—	5	547
40	—	—	7	558
43	2	534	6	553
47	3	504	—	—
56	4	482	—	—
65	—	—	9	516
67	—	—	—	—
68	5	477	8	516
72	—	—	10	514

Trotz der durch die Versuchsfehler bewirkten Unregelmäßigkeit ist der erwähnte Einfluß der Bereitungsart der alkoholischen HCl unverkennbar. Bei wasserreicherem Alkohol verschwindet dieser Einfluß; das geht für  $w = 0.26$  bis  $0.27$  aus den Zahlen der Tabelle IX hervor.

Der Einfluß der Bereitungsart der alkoholischen Salzsäure läßt sich ebenfalls ohne Schwierigkeit durch den Einfluß des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit erklären. Es ist bekannt, daß HCl auf Alkohol bei Zimmertemperatur kaum merklich einwirkt und daß Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit der Reaktion



sehr bedeutend steigert. So werden nach Cain<sup>1</sup> in einem Gemische von 100 Äquivalenten  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und 81 Äquivalenten HCl bei  $80^\circ$  in einer Stunde  $14.8\%$  des Chlorwasserstoffes umgesetzt. Man kann daher annehmen, daß bei Bereitung der alkoholischen HCl unter Kühlung der Wassergehalt des Alkohols nicht merklich geändert wird. Dagegen tritt bei höherer Temperatur — und bei der Lösung von HCl in Alkohol findet eine recht beträchtliche Wärmeentwicklung statt — eine ganz erhebliche Wasserbildung ein. Bei der Berechnung wurde aber vorausgesetzt, daß der Wassergehalt des Alkohols

<sup>1</sup> Zeitschrift für physik. Chemie, 12, 751 [1893].

sich nicht ändert; infolgedessen sind bei ohne Kühlung bereiteter alkoholischen Salzsäure die angenommenen Werte von  $w$  zu niedrig und es wird daher die Geschwindigkeitskonstante scheinbar zu klein herauskommen.

Die angegebenen HCl-Konzentrationen sind selbstverständlich richtig.<sup>1</sup>

Ich habe nun im folgenden die  $k$ -Werte der Tabelle XV mit den aus der allgemeinen Formel berechneten, welche die Versuche mit unter Kühlung bereiteter Salzsäure wiedergibt, zusammengestellt. Ferner führe ich die beobachteten mittleren Wasserkonzentrationen an und die obigen theoretischen  $k$ -Werten entsprechenden  $w$ . Die Differenz zwischen den berechneten und den gefundenen  $w$  muß durch die alkoholische HCl hinzugekommen sein.

Versuch Nr.	$c$	$k \cdot 10^4$		$w_m \cdot 10^2$		$10^2 \cdot \Delta w$	$\frac{10^2 \cdot \Delta w}{c}$
		gef.	ber.	gef.	ber.		
1	0·3059	153	179·8	3·7	8·8	5·1	17
2	0·3154	168	181·9	4·3	6·8	2·5	8
3	0·7927	399·5	414·5	4·7	7·0	2·3	3
4	0·304	147	168·3	5·6	10·0	4·4	14
5	0·3630	173	193·4	6·8	10·7	3·9	11

Nach den Zahlen der letzten Rubrik müßten zirka  $\frac{1}{30}$  bis  $\frac{1}{6}$  der alkoholischen Salzsäure in Chloräthyl übergegangen sein. Letzterer Wert ist wohl zu hoch, was zum Teil davon herrührt, daß die aus der allgemeinen Formel berechneten  $k$  für wasserarmen Alkohol und zirka  $\frac{1}{3}$  n. HCl etwas zu hoch ausfallen, wie dies ja auch die Zusammenstellung auf p. 575 zeigt.

Jedenfalls spricht für die Richtigkeit der Erklärung der Umstand, daß der Einfluß der Bereitungsart bei wasserreicherem Alkohol verschwindet.

<sup>1</sup> Es wurde öfters der Titer der alkoholischen HCl sowohl mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  als auch mit  $\text{AgNO}_3$  bestimmt. Die Ergebnisse stimmten überein. Daraus folgt zugleich, daß der Chloräthylgehalt nicht zu Fehlern der Gehaltsbestimmung führte.

Petersen<sup>1</sup> hat seine methylalkoholische Salzsäure unter Kühlung bereitet; er hat also den durch ohne Kühlung bereitete Salzsäure entstehenden Fehler vermieden.

### 8. Einfluß des Benzoesäureäthylesters auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Es ist früher dargelegt worden, daß der Ablauf der Veresterung durch alkoholische Salzsäure durch die entgegengesetzte Reaktion nicht erheblich beeinflußt wird. Nichtsdestoweniger wird die Veresterung der Benzoesäure verlangsamt, wenn der Lösung von vornherein Benzoesäureäthylester zugesetzt wird, denn die folgenden Versuche zeigen, daß ein solcher Zusatz die Veresterungskonstante etwas erniedrigt.

Tabelle XVI.

Ohne Kühlung bereitete alkoholische HCl.

Verwendeter Alkohol  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78562 = 99.87\%$  Gew.

$$w_0 = 0.057.$$

Nr. 1.

$$\begin{aligned} c &= 0.3091; & A &= 0.1095; \\ C &= 13.11; & a &= 4.64; \\ E^2 &= 0.6842; & w_m &= 0.089. \end{aligned}$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.25	4.59	—	—
2.65	4.19	0.01680	0.0543
17.84	2.70	0.01319	0.0427
23.15	2.29	0.01324	0.0429
41.15	1.40	0.01265	0.0409
49.15	1.13	0.01250	0.0404
65.9	0.75	0.01201	0.0389
Mittelwerte . . . .		0.01276	0.0413

<sup>1</sup> Zeitschrift für physik. Chemie, 16, 393 [1895].

<sup>2</sup>  $E$  = Konzentration des Esters in Molen pro Liter bei 25°.

## Nr. 2.

$$c = 0.3106; \quad A = 0.1124;$$

$$C = 13.14; \quad a = 4.76;$$

$$E = 0.3460; \quad w_m = 0.091.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.2	4.68	—	—
2.35	4.39	0.0148	0.0478
17.45	2.70	0.0141	0.0454
22.76	2.30	0.0139	0.0446
41.00	1.36	0.0133	0.0427
48.85	1.00	0.0139	0.0446
65.1	0.72	0.0126	0.0406
Mittelwerte . . . .		0.01354	0.0436

## Nr. 3.

$$c = 0.6212; \quad A = 0.1134;$$

$$C = 26.28; \quad a = 4.79;$$

$$E = 0.3133; \quad w_m = 0.094.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.15	4.66	—	—
1.80	4.16	0.0342	0.0550
16.55	1.56	0.0294	0.0473
18.38	1.38	0.0294	0.0473
20.75	1.08	0.0312	0.0502
24.65	0.91	0.0293	0.0471
Mittelwerte . . . .		0.0298	0.0480

Die nach der monomolekularen Veresterungsgleichung berechneten Konstanten zeigen einen etwas stärkeren Gang, als nach der kleinen Benzoesäurekonzentration zu erwarten war, und ihre Mittelwerte sind kleiner als die nach der allgemeinen Gleichung berechneten, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Versuchsnummer		
	1	2	3
Gefundene $10^4 \cdot k$ , . . . .	127·6	135·4	298
Berechnete $10^4 \cdot k$ , . . . .	154·0	153·8	300·4

Wenn  $c > A + E$ , tritt der Einfluß des Esters fast völlig zurück. Dagegen beträgt bei zirka 0·3 n. HCl und  $c < A + E$  seine verzögernde Wirkung rund  $\frac{1}{10}$  von der des Wassers, wie die Berechnung der den  $k$  gef. entsprechenden Wassergehalte nach der Formel für  $\frac{1}{k}$  ergibt.<sup>1</sup>

Die naheliegende Annahme, daß der Einfluß des Benzoesäureesters auf seiner Verseifung beruht, ist nicht gut in Einklang zu bringen mit dem Versuch der Tabelle V, der gezeigt hat, daß die Einwirkung alkoholischen Chlorwasserstoffes von geringem Wassergehalte zu einer Abnahme des Titers führt. Es wird also die Verseifung des Esters durch Wasser jedenfalls durch andere Reaktionen überkompensiert. Man darf daher die Einwirkung vorläufig als eine katalytische Verzögerung der Veresterung durch den gebildeten Ester oder als Wirkung einer Veränderung des Mediums bezeichnen. Jedenfalls kommt sie als Fehlerquelle bei der Bestimmung der Veresterungsgeschwindigkeit insofern in Betracht, als sie bei weit vorgeschrittenem Umsatz ein geringes Sinken der Konstanten bewirken muß.

Einen ähnlichen Einfluß wie der Ester übt übrigens auch die freie Benzoesäure aus. Ist die Konzentration der Benzoesäure größer als die des Chlorwasserstoffes, so verläuft die Reaktion langsamer als nach den früher gegebenen Formeln zu erwarten ist.<sup>2</sup> Dies zeigen folgende Versuche.

---

<sup>1</sup> Allerdings kommt dabei noch in Betracht, daß die Formel für wasserarmen Alkohol und zirka  $\frac{1}{3}$  n. HCl um etwa 3 bis 40% zu hohe Werte zu geben scheint, so daß der wirkliche Einfluß des Esters noch etwas weniger als  $\frac{1}{10}$  von dem des Wassers betragen dürfte.

<sup>2</sup> Wenigstens dann, wenn die Benzoesäurekonzentration groß ist (etwa halbnormal und darüber).

Tabelle XVII.

Verwendeter Alkohol  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78556 = 99.89\%$  Gew.

$$w_0 = 0.048.$$

Ohne Kühlung bereitete alkoholische Salzsäure.

$$\begin{aligned} c &= 0.3440; & A &= 0.7410; \\ C &= 14.55; & a &= 31.35; \\ (a-x_1) &= 27.58; & t_1 &= 3.9^h. \end{aligned}$$

$t_2-t_1$	$(a-x)$		Differenz	$k$ gef.
	gef.	ber.		
4.8	24.28	23.80	+0.48	0.01150
19.34	17.76	17.26	+0.50	0.00988
42.60	12.64	11.85	+0.79	0.00795
66.80	9.63	8.61	+1.02	0.00684
91.30	7.55	6.45	+1.10	0.00616
139.6	4.15	3.87	+0.28	0.00589

Tabelle XVIII.

Verwendeter Alkohol  $d \frac{16.2^\circ}{4^\circ} = 0.79290 = 99.92\%$  Gew.

$$w_0 = 0.036.$$

Ohne Kühlung bereitete alkoholische Salzsäure.

$$\begin{aligned} c &= 0.304; & A &= 0.618; \\ C &= 30.35; & a &= 61.7; \\ (a-x_1) &= 57.0; & t_1 &= 2.45. \end{aligned}$$

$t_2-t_1$	$(a-x)$		Differenz	$k$ gef.
	gef.	ber.		
4.4	50.45	49.65	+0.8	0.01262
17.65	36.65	36.45	+0.2	0.01087
26.05	32.75	31.25	+1.5	0.00924
42.70	25.45	23.9	+1.55	0.00820
115.3	12.05	9.8	+2.25	0.00585

Tabelle XIX.<sup>1</sup>

Verwendeter Alkohol  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78562 = 99.87\% \text{ Gew.}$

$$w_0 = 0.057.$$

Ohne Kühlung bereitete alkoholische Salzsäure.

$$c = 0.3108; \quad A = 0.7277;$$

$$C = 28.80; \quad a = 67.40.$$

$t$	$(a-x)$		Differenz	$k$ gef.
	gef.	ber.		
66.2	23.4	21.8	+1.6	0.00694
121.4	14.48	12.44	+2.0	0.00551
144.4	11.8	10.0	+1.8	0.00524

Tabelle XX.

Verwendeter Alkohol  $d \frac{15^\circ}{4^\circ} = 0.7940 = 99.9\% \text{ Gew.}$

$$w_0 = 0.04.$$

Ohne Kühlung bereitete alkoholische Salzsäure.

$$c = 0.8598; \quad A = 1.012;$$

$$C = 88.0; \quad a = 103.55;$$

$$(a-x_1) = 98.0; \quad t_1 = 0.65^h.$$

$t_2 - t_1$	$(a-x)$		Differenz	$k$ gef.
	gef.	ber.		
2.17	83.85	81.85	+2.0	0.03119
4.42	71.6	70.3	+1.3	0.03084

Da die Abweichung schon bei geringem Umsatz auftritt, kann sie nicht lediglich der Wirkung des gebildeten Esters zugeschrieben werden. Ihr Betrag entspricht einer Verkleinerung des  $k$  um ungefähr  $10\%$ .

<sup>1</sup> Bei dieser Versuchsreihe wurden immer je  $5 \text{ cm}^3$  auf  $25^\circ$  erwärmter, titrierter, alkoholischer Salz- und Benzoesäurelösungen in einem Rohre vermischt, dieses zugeschmolzen, in den Thermostaten gebracht und nach der angegebenen Zeit der gesamte Rohrinhalt — also  $10 \text{ cm}^3$  — mit zirka  $\frac{1}{10}$  n. Barytlauge titriert.



## 9. Das Abfallen der Konstanten der monomolekularen Reaktion bei der Veresterung.

Es seien hier der Übersicht halber noch die Ursachen zusammengestellt, die das meistens auffallende Absinken der Konstanten im Verlauf einer Versuchsreihe bewirken.

1. In sehr wasserarmem Alkohol wird insbesondere bei hoher Benzoesäurekonzentration das starke Absinken durch die Zunahme des Wassergehaltes bei der Veresterung bewirkt, wie in Abschnitt 6 gezeigt wurde.

2. Ein geringes Absinken der Konstanten wird bei weit vorgeschrittenem Umsatz (insbesondere in wasserarmem Alkohol und bei kleineren HCl-Konzentrationen — zirka  $\frac{1}{3}$  normal —) durch einen Einfluß des gebildeten Esters bewirkt (Abschnitt 8).

In beiden Fällen wird also das Absinken durch unvollständige Berücksichtigung der tatsächlichen Vorgänge bewirkt.

3. Das Absinken der Konstanten bei langer Versuchsdauer in wasserreichem Alkohol beruht wahrscheinlich auf durch Verdunstung hervorgebrachte Versuchsfehler (Abschnitt 4).

4. In sehr wasserreichem Alkohol kann bei stark vorgeschrittener Reaktion ein geringes Absinken der Konstanten auch durch Verseifung hervorgerufen werden (Abschnitt 2).

---

### Zusammenfassung.

1. Berechnet man die Veresterung der Benzoesäure in absolut alkoholischen Lösungen als monomolekulare Reaktion, so erhält man bei größeren Benzoesäurekonzentrationen stark abfallende Konstanten. Dieser Abfall wird (entsprechend einer Annahme von H. Goldschmidt) durch die Zunahme des Wassergehaltes mit fortschreitender Reaktion bewirkt. Die Verseifung des gebildeten Esters durch Wasser oder Salzsäure kommt daneben nicht in Betracht. Der Abfall der Konstanten wird bei Anwendung kleiner Benzoesäurekonzentrationen unerheblich.

2. Es wurden Messungen der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure in Äthylalkohol von verschiedenem

Wassergehalt ausgeführt. Die von Goldschmidt angegebene Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und HCl-Konzentration trifft nur in absolutem Alkohol mit 99·85 Gewichtsprozenten und darüber zu; in wasserhaltigem wächst die Geschwindigkeit rascher als die HCl-Konzentration, was mit der Annahme einer einfachen katalytischen Beschleunigung durch H-Ionen im Widerspruche steht.

3. Es wurde die Abhängigkeit der Veresterungskonstante vom Wassergehalte des Alkohols und von der HCl-Konzentration durch eine Formel ausgedrückt und gezeigt, daß diese Abhängigkeit vom Wassergehalte den Reaktionsverlauf in absolutem Alkohol bei größerer Benzoesäurekonzentration darstellt.

4. Bei Versuchen in absolutem Alkohol gibt die Verwendung ohne Kühlung bereiteter alkoholischer HCl infolge des durch die Chloräthylbildung bedingten Wassergehaltes zu niedrige Konstanten.

5. Zusatz von Benzoesäureäthylester verkleinert die Veresterungskonstante etwas; dies trägt zum Absinken der Veresterungskonstante bei weit vorgeschrittener Reaktion bei.

---

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. R. Wegscheider auch hier meinen wärmsten Dank auszudrücken für seine Ratschläge und sein Interesse an meiner Arbeit.

---