

Über das Verhalten der Trichloressigsäure bei der Esterbildung

von

Anton Kailan.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1908.)

Gelegentlich des Studiums der Veresterungsgeschwindigkeit der Mandelsäure¹ hatte ich die Beobachtung gemacht, daß in auffallendem Gegensatze zu der durch Chlorwasserstoff beschleunigten Reaktion auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung — die sogenannte direkte Esterbildung — Wasser nur eine schwach verzögernde Wirkung ausübt.

Ich wollte nun den Wassereinfluß auf die direkte Esterbildung auch noch bei einer anderen Säure bestimmen und es fiel dabei meine Wahl auf die Trichloressigsäure, die, wie H. Goldschmidt gezeigt hat,² bereits bei 25° mit gut meßbarer Geschwindigkeit verestert.

Dabei zeigte sich die sehr auffallende Erscheinung, daß Wasserzusatz hier nicht nur keine verzögernde Wirkung ausübt,³ sondern unter gewissen Bedingungen sogar die Reaktionsgeschwindigkeit zu vergrößern vermag.

Dies war einigermaßen unerwartet. Glaubte doch auch H. Goldschmidt² den absteigenden Gang seiner für eine bimolekulare Reaktion berechneten Konstanten »vor allem auf das Auftreten von Wasser« zurückführen zu dürfen.

Es lag nun nahe, auch noch den Wassereinfluß auf die Wirksamkeit der Trichloressigsäure als Katalysator für die

¹ Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, Abt. IIb, Bd. CXVI (1907), 1093.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., Bd. 29, 2208 (1896).

³ Wenigstens bis zu zirka 4 Molen pro Liter.

Veresterung einer anderen Säure zu untersuchen. Bereits H. Goldschmidt und E. Sunde¹ war der nur ganz geringe absteigende Gang, den die Konstanten der Essigsäure und der Phenylessigsäure bei Benützung der genannten Säure als Katalysator zeigten, aufgefallen² und sie bemerkten, daß »der verlangsamende Wassereinfluß je nach der Kombination der zu veresternden Säure und des Katalysators ein verschiedenartiger ist« und »dem stärkeren Katalysator (Chlorwasserstoff) ein weit stärkerer Abfall der „Konstanten“ entspricht als den schwachen Katalysatoren« (Pikrinsäure, Trichloressigsäure).

Aber für größere, wohl definierte Anfangswassergehalte, wie ich sie zum Vergleiche mit meinen Versuchen über die direkte Esterbildung brauchte, lagen noch keine Messungen vor. So stellte ich denn auch diesbezüglich einige Versuche an, wobei ich als die zu veresternde Säure die Hydrazimtsäure wegen der großen Veresterungsgeschwindigkeit wählte, die ich bei dieser Säure mit HCl als Katalysator gefunden hatte.

Schließlich habe ich auch noch einige Messungen über den Wassereinfluß auf die Geschwindigkeit der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Trichloressigsäure gemacht, da von Goldschmidt und Sunde, beziehungsweise Goldschmidt und Udby³ diesbezüglich nur Versuche mit wasserarmem Alkohol vorlagen.

Meine Versuchsanordnung war die gleiche wie früher.⁴ Die Trichloressigsäure und die Hydrazimtsäure waren Kahlbaum'sche Präparate. Sämtliche Titrationen wurden, wo nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt ist, mit Rosolsäure und Ammoniak ausgeführt. Damit lassen sich die Trichloressigsäure und die Hydrazimtsäure, letztere allerdings nur äußerst

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 719 (1906).

² Hätten übrigens die genannten Forscher die durch die Veresterung bewirkte Abnahme der Katalysatorkonzentration in der Rechnung berücksichtigt (vgl. ihre Anmerkung l. c., p. 717), so wäre dieser Gang noch geringfügiger geworden, beziehungsweise ganz verschwunden. Bei Berücksichtigung dieser Korrektur erhält man bei Tabelle 26 $k \cdot 10^5 = 591, 592, 591, 581, 595$; bei Tabelle 28 $k \cdot 10^4 = 111, 121, 115, 118, 114, 122$.

³ Zeitschr. für phys. Chemie, 60, 728 (1907).

⁴ Vgl. z. B. Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. IIb (1906), p. 799.

unscharf, richtig titrieren: 14·240 g Trichloressigsäure wurden in Alkohol gelöst und auf 65·15 cm^3 verdünnt; davon verbrauchten 4·989 cm^3 53·36 cm^3 0·1251n. Ba(OH)₂ (berechnet 53·38) und 48·45 cm^3 0·1374n. NH₃ (berechnet 48·60).

3·684 g Hydrozimsäure wurden in Alkohol gelöst und auf 65·12 cm^3 verdünnt; von dieser Lösung verbrauchten 4·989 cm^3 15·16 cm^3 obiger Barytlösung (berechnet 15·03) und 13·55 cm^3 ¹ obiger Ammoniaklösung (berechnet 13·68).

A. Versuche über die direkte Esterbildung der Trichloressigsäure.

In den folgenden Tabellen ist $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, während $k' = \frac{1}{t \cdot A} \cdot \frac{x}{a-x}$ die nach H. Goldschmidt's Beispiel berechnete bimolekulare Konstante bedeutet. Da nun $\frac{\partial k'}{\partial t} = \frac{a}{A} \cdot \frac{1}{t(a-x)^2}$, so ist das Gewicht einer jeden Einzelbestimmung proportional $t^2(a-x)^4$, da $\frac{a}{A}$ in der gleichen Versuchsreihe konstant ist. Mit Hilfe dieses Faktors sind die jeweiligen Mittelwerte gebildet.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.

$$A = 0\cdot5762; \quad a = 24\cdot28; \quad d \frac{25^\circ}{4} = 0\cdot78536;$$

$$w_o = 0\cdot018; \quad w_m = 0\cdot156.$$

t	$a-x$	k	k'
1·0	24·27	—	—
21·5	22·50	0·00154	0·00639
44·0	21·02	0·00142	0·00612
71·5	19·10	0·00146	0·00658
330	11·10	0·00103	0·00625
380	10·29	0·00098	0·00621
415	9·91	0·00093	0·00613

Mittelwert... 0·00625

¹ Mittel aus drei Bestimmungen.

Nr. 2.

$A = 0.2874$; $a = 12.11$; Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.066.$$

t	$a-x$	k	k'	k''^1
0.5	12.08	—	—	—
23.0	11.70	0.000652	0.00530	0.0028
43.8	11.35	0.000642	0.00532	0.00280
71.5	10.70	0.000753	0.00641	0.00333
71.6	10.70	0.000752	0.00640	0.00333
329.6	7.40	0.000649	0.00672	0.00316
379.7	7.05	0.000619	0.00658	0.00305
		Mittelwert...	0.00655	0.00308 ²

Nr. 3.

$A = 0.1435$; $a = 6.05$; Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.038.$$

t	$a-x$	k	k'	k''^1
1.5	6.05	—	—	—
29.0	5.93	0.000352	0.00488	0.0022
45.0	5.81	0.000384	0.00640	0.0024
331.0	4.50	0.000388	0.00725	0.00254
381.2	4.35	0.000375	0.00715	0.00236
433.0	4.25	0.000354	0.00682	0.00235
458.7	4.25	0.000334	0.00644	0.00222
		Mittelwert...	0.00685	0.00235

¹ $k'' = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{A-x}} - \frac{1}{\sqrt{A}} \right)$, wenn $\frac{dX}{dt} = k''(A-x)^{3/2}$; vgl. Anmerkung 1 p. 806.

² Arithmetisches Mittel.

Nr. 4.

$A = 0.1419$; $a = 5.98$; Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.037.$$

t	$a-x$	k	k'	k''^1	
1.0	5.98	—	—	—	
45.0	5.75	0.000378	0.00626	0.0024	
73.0	5.61	0.000380	0.00637	0.00235	
331.3	4.57	0.000355	0.00658	0.00232	
381.2	4.35	0.000363	0.00694	0.00241	
433.0	4.20	0.000354	0.00690	0.00238	
Mittelwert...				0.00681	0.00236 ²

Nr. 5.

$A = 1.138$; $a = 47.95$; Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.386.$$

t	$a-x$	k	k'
0.1	47.95	—	—
30.0	38.63	0.00313	0.00707
331.5	15.95	0.00144	0.00532
Mittelwert...			0.00540

Nr. 6.

$A = 0.6667$; $a = 24.21$; $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78578$;

$$w_o = 0.079; \quad w_m = 0.224.$$

t	$a-x$	k	k'
0.7	24.13	—	—
15.6	22.70	0.00179	0.00635
25.0	21.75	0.00186	0.00679
63.2	18.97	0.00167	0.00656
138.1	15.15	0.00147	0.00650
210.7	12.80	0.00131	0.00635
329.9	10.48	0.00110	0.00597
Mittelwert...			0.00631

¹ Vgl. Anmerkung 1 p. 806.

² Arithmetisches Mittel.

Nr. 7.

$A = 0.3030$; $a = 11.00$; Alkohol wie bei Nr. 6;

$$w_m = 0.131.$$

t	$a-x$	k	k'	k''^1
0.85	11.00	—	—	—
63.5	9.90	0.000721	0.00578	0.00311
137.9	8.70	0.000739	0.00636	0.00329
233.6	7.50	0.000712	0.00659	0.00328
406.4	6.10	0.000630	0.00653	0.00307
		Mittelwert...	0.00648	0.00319 ²

Nr. 8.

$A = 0.7248$; $a = 26.31$; Alkohol wie bei Nr. 6;

$$w_m = 0.230.$$

t	$a-x$	k	k'	k''^1
0.2	26.30	—	—	—
21.1	23.80	0.00207	0.00690	0.00562
43.6	21.70	0.00192	0.00672	0.00544
75.6	19.17	0.00182	0.00680	0.00534
139.8	15.78	0.00159	0.00659	0.00489
217.1	13.22	0.00138	0.00629	0.00444
245.1	12.48	0.00132	0.00624	0.00434
		Mittelwert...	0.00647	0.00500 ²

¹ Vgl. Anmerkung 1 p. 802.

² Arithmetisches Mittel.

Nr. 9.

$$A = 0.3825; \quad a = 13.89; \quad d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78538;$$

$$w_o = 0.022; \quad w_m = 0.089.$$

t	$a-x$	k	k'
0.75	13.84	—	—
23.25	13.14	0.00103	0.00642
48.10	12.49	0.00096	0.00609
90.90	11.43	0.00093	0.00619
161.9	9.95	0.00089	0.00640
213.5	9.10	0.00086	0.00645
404.3	7.10	0.00072	0.00618
Mittelwert...			0.00631

Nr. 10.

$$A = 0.1901; \quad a = 6.90; \quad \text{Alkohol wie bei Nr. 9;}$$

$$w_m = 0.045.$$

t	$a-x$	k	k'
0.7	6.90	—	—
48.2	6.55	0.000473	0.00584
91.0	6.21	0.000504	0.00642
161.5	5.75	0.000497	0.00651
213.2	5.45	0.000481	0.00656
404.5	4.60	0.000436	0.00650
Mittelwert...			0.00649

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Trichloressigsäurekonzentrationen, so erhält man:

A	$10^5 k'$	$10^3 w_m$
0.1419	681	37
0.1435	685	38
0.1901	649	45
0.2874	655	66
0.3030	648	131
0.3825	631	89
0.5762	625	156
0.6667	631	224
0.7248	647	230
1.138	540	386

Berücksichtigt man auch den Versuch mit der größten Trichloressigsäurekonzentration — was aber aus gleich zu besprechenden Gründen nicht zulässig ist —, so scheint ein Gang in dem Sinne vorhanden zu sein, daß die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit langsamer als die Trichloressigsäurekonzentration wachsen. Ohne den erwähnten Versuch dagegen zeigt sich kein solcher Gang. Auch bei den Goldschmidt'schen Versuchskonstanten zeigt sich keine solche Abweichung, sei es nun, daß man die Anfangswerte k'_a , sei es, daß man die Mittelwerte betrachtet:

A	$10^5 \cdot k'_a$	$10^5 \cdot k'$
0·2412	676	627
0·5208	689	638
0·7614	739	595
0·7652	747	655

Die k'_a zeigen hier sogar einen Gang im entgegengesetzten Sinne.

Dieses Fehlen eines ausgesprochenen Ganges im obigen Sinne steht entschieden im Widerspruch mit der Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse¹ und wohl auch einer Zwischenreaktionskatalyse durch Alkohol-Wasserstoff-Komplexionen.

¹ Es wäre danach auch ein ansteigender Gang der bimolekularen Konstanten in den einzelnen Versuchsreihen zu erwarten gewesen, was aber im allgemeinen nicht der Fall war — wenn auch bisweilen bei kleinem w_0 und kleinem A anfangs ein Ansteigen der k' bemerkbar war — und daher gleichfalls im Widerspruch mit obiger Annahme steht. Auch Goldschmidt bemerkt (l. c.), daß der Dissoziationsgrad mit wachsender Verdünnung zunehmen müsse, glaubt ihn aber doch, wo es sich nicht um zu große Konzentrationsänderungen handelt, konstant setzen und so an dem Gedanken einer Autokatalyse durch die Wasserstoffionen festhalten zu können. Da er aber seine Versuche bis zu halbem Umsatz und darüber fortsetzt und seine Anfangskonzentrationen zwischen 0·24 und 0·76 variieren, so erscheint dies doch nicht zulässig.

Handelt es sich um eine Wasserstoffionen-, beziehungsweise Wasserstoffalkoholkomplexionen-Katalyse, so sind übrigens zwei Fälle denkbar:

A. Das Wasserstoffion, beziehungsweise Alkohol-Wasserstoffion reagiert mit dem nicht dissoziierten Anteil der Säure, dann ist

Denn es muß ja der Dissoziationsgrad der Trichloressigsäure mit steigender Verdünnung stark zunehmen. Leider liegen diesbezüglich in wasserarmem Alkohol keine Messungen vor; wohl aber findet Meyer-Wildermann¹ in Alkohol, der »dreimal besser leitete als der von 99⁰/₀«, ² bei 25° für $v = 1.947 \text{ l}$ $\mu_v = 0.4294$; und für $v = 7.788 \text{ l}$ $\mu_v = 0.6180$, also eine Zunahme der molekularen Leitfähigkeit um fast 50⁰/₀, wenn die Konzentration der Trichloressigsäure von $\frac{1}{2}$ normal auf $\frac{1}{8}$ normal sinkt.

$$\frac{dx}{dt} = k(1-\alpha)(a-x) \cdot \alpha(a-x)$$

und da $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{x}{(a-x)}$ und α gegen 1 zu vernachlässigen ist, so haben wir, wenn man x konstant und $\sqrt{x} \cdot k = k''$ setzt — was allerdings nur bei konstantem Wassergehalt, also für die jeweiligen Anfangswerte der verschiedenen Versuchsreihen, nicht aber für die einzelnen Werte der gleichen Versuchsreihen ganz richtig ist — wegen

$$\alpha = \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{a-x}}, \quad \frac{dx}{dt} = k''(a-x)^{3/2} \quad \text{und} \quad k'' = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} \right);$$

es müßten also die bimolekularen Konstanten, wie oben bemerkt, in den einzelnen Versuchsreihen ansteigen und bei kleineren Anfangskonzentrationen dafür größere Werte erhalten werden als bei großen, die k'' aber von der Konzentration unabhängig sein, was aber nicht mit der Erfahrung stimmt, wie auch die Rechnung zeigt, da in Tabelle I, Nr. 4, im arithmetischen Mittel $k'' = 0.00236$, in Nr. 8 $k'' = 0.00500$ erhalten wird.

B. Das Wasserstoffion reagiert mit dem Säureanion, dann haben wir:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \alpha^2 \cdot (a-x)^2 = kx(1-\alpha)(a-x),$$

also, wenn α wieder neben 1 vernachlässigt und x konstant angenommen wird, die Gleichung für monomolekulare Reaktionen, was bekanntlich gleichfalls nicht stimmt.

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 14, 269 (1894).

² Eine weitere Unsicherheit der Meyer-Wildermann'schen Messungen ist dadurch bedingt, daß er die Veresterung der Trichloressigsäure nicht berücksichtigt — da er mit Barytlauge titrierte, war sie ihm entgangen — immerhin macht bei der geringen Veresterungsgeschwindigkeit der dadurch bedingte Fehler nicht allzu viel aus, da die Messungen für die konzentrierteren Lösungen stets am gleichen Tag ausgeführt wurden.

Die Versuche in wasserreicherem Alkohol scheinen dagegen eher auf einen solchen Gang hinzudeuten; doch würde sich auch da höchstens — wie dies auch bei einigen anderen Fällen schon H. Goldschmidt hervorheben konnte — qualitative, nicht aber quantitative Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der nach der Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse zu erwartenden Reaktionsgeschwindigkeit zeigen.

Goldschmidt's bimolekulare Versuchskonstanten, besonders jene, welche sich auf größere Trichloressigsäurekonzentrationen (über $\frac{3}{4}$ normal) beziehen, weisen einen ausgeprägten absteigenden Gang auf. Bei meinen Versuchen, die sich auf kleineres A und geringeren Umsatz beziehen, ist er entweder nicht vorhanden oder tritt doch stark zurück, bei den Versuchen mit $A > 0.6$ ist das Absinken dagegen auch deutlich merkbar.

Da Wasser und Ester, wie später gezeigt werden soll, keinen merklich verzögernden Einfluß ausüben, dürfte dieser Gang wohl hauptsächlich auf die Wiederverseifung des gebildeten Esters zurückzuführen sein. Es konnte zwar in sehr wasserarmem Alkohol und bei etwa $\frac{1}{4}$ normaler Trichloressigsäurekonzentration noch keine Verseifung konstatiert werden, wohl aber in wasserreicherem und bei den Versuchen mit großem A findet ja bei größerem Umsatz schon recht beträchtliche Wasserbildung statt. Dies würde auch erklären, warum bei den Goldschmidt'schen Versuchen, die sich auf wasserreicheren Alkohol beziehen dürften als die meinigen, der absteigende Gang der Konstanten deutlicher hervortritt.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle II.

$$w_o = 0.645 - 0.670.$$

Nr. 1.

$$A = 0.5757; \quad a = 24.26; \quad w_o = 0.670; \quad w_m = 0.753.$$

t	$a-x$	k	k'
1.5	24.18	—	—
23.0	22.45	0.00148	0.00598
29.5	21.88	0.00151	0.00642
45.8	20.72	0.00150	0.00648
71.5	19.06	0.00147	0.00663
330.5	11.60	0.00097	0.00573
380.5	11.00	0.00090	0.00550
Arithm. Mittel ¹			0.00612
Arithm. Mittel der ersten vier Bestimmungen ...			0.00638

Nr. 2.

$$A = 0.2874; \quad a = 12.11; \quad w_o = 0.669; \quad w_m = 0.698.$$

t	$a-x$	k	k'
0.5	12.18	—	—
28.0	11.50	0.00080	0.00660
44.5	11.21	0.00076	0.00628
71.8	10.63	0.00079	0.00675
330	7.62	0.00061	0.00621
380	7.43	0.00056	0.00577
Arithm. Mittel			0.00632
Arithm. Mittel der ersten drei Bestimmungen ...			0.00654

¹ Bei dieser und den folgenden Tabellen ist an Stelle des in der oben besprochenen Weise gebildeten Mittelwertes außer bei den Versuchen, die sich auf $A = 0.14$ beziehen, das arithmetische Mittel, bisweilen auch nur das aus den ersten drei bis vier Bestimmungen angeben. Es tritt nämlich, wie im Abschnitt *D* gezeigt werden wird, in wasserreicherem Alkohol Verseifung ein, wodurch namentlich die späteren Bestimmungen, wie der Versuch Tabelle III, Nr. 2, bei dem dieser Umstand in Rechnung gezogen ist, beweist, zu niedrig ausfallen, während ihnen bei der Mittelwertberechnung gerade das größte Gewicht zukäme.

Nr. 3.

$$A = 0.1415; \quad a = 5.96; \quad w_o = 0.645; \quad w_m = 0.658.$$

t	$a-x$	k^1	k'^1
1.0	5.84	—	—
42.0	5.60	0.000444	0.00754
70.5	5.49	0.000386	0.00662
329.0	4.42	0.000357	0.00684
378.5	4.25	0.000366	0.00715
430	4.12	0.000353	0.00702

Mittelwert... 0.00702

Tabelle III.

$$w_o = 1.323 - 1.327.$$

Nr. 1.

$$A = 0.5768; \quad a = 24.31; \quad w_o = 1.327; \quad w_m = 1.402.$$

t	$a-x$	k	k'
0.5	24.28	—	—
22	22.30	0.00170	0.00710
28	21.92	0.00161	0.00675
43.7	20.60	0.00167	0.00716
71.7	18.97	0.00150	0.00681
330	12.30	0.00090	0.00513
378	11.75	0.00084	0.00490

Arithm. Mittel..... 0.00631

Arithm. Mittel der ersten vier Bestimmungen... 0.00700

¹ Von der ersten Bestimmung $a-x = 5.84$, $t = 1.0$, ab gerechnet.

Nr. 2.

$$A = 0.2874; \quad a = 12.11; \quad w_o = 1.323; \quad w_m = 1.357.$$

t	$a-x$	k	k'	$y = cm^3$ verseift ¹	k' korr. ¹
0.5	12.20	—	—	—	—
27.7	11.53	0.000773	0.00632	0.004	0.00632
43.2	11.12	0.000859	0.00717	0.010	0.00725
71.7	10.63	0.000791	0.00676	0.025	0.00691
330	7.58	0.000617	0.00630	0.19	0.00673
379.8	7.28	0.000582	0.00608	0.37	0.00689
409.6	7.12	0.000563	0.00595	0.41	0.00684
Arithm. Mittel			0.00643		0.00682
Arithm. Mittel der ersten drei Bestimmungen . . .			0.00667		0.00684 ²

Nr. 3.

$$A = 0.1435; \quad a = 6.05; \quad w_o = 1.323; \quad w_m = 1.339.$$

t	$a-x$	k	k'
0.5	6.10	—	—
44.0	5.82	0.000377	0.00626
71.8	5.65	0.000411	0.00687
330	4.45	0.000403	0.00759
380	4.30	0.000390	0.00746
431.2	4.18	0.000372	0.00723
451.7	4.06	0.000382	0.00757
Arithm. Mittel			0.00716
Mittelwert			0.00744 ³

¹ Die Korrekturen wegen der Verseifung sind auf eine später zu besprechende Art berechnet.

² Mittelwert.

³ $w_m = 1.345$.

Tabelle IV.

$$w_o = 1.968 - 2.003.$$

Nr. 1.

$$A = 0.5672; \quad a = 23.90; \quad w_o = 1.970 \quad w_m = 2.006.$$

t	$a-x$	k	k'
1.1	23.85	—	—
23.1	22.10	0.00147	0.00622
44.2	20.47	0.00155	0.00670
72.0	18.93	0.00140	0.00643
330.3	12.95	0.00081	0.00451

Arithm. Mittel der ersten drei Bestimmungen . . . 0.00645

Nr. 2.

$$A = 0.2705; \quad a = 11.40; \quad w_o = 1.970; \quad w_m = 1.980.$$

t	$a-x$	k	k'
1	11.38	—	—
23.2	10.95	0.000750	0.00655
45.3	10.50	0.000788	0.00699
73.0	10.11	0.000715	0.00646
331.2	7.41	0.000565	0.00601

Arithm. Mittel der ersten drei Bestimmungen . . . 0.00667

Nr. 3.

$$A = 0.1436; \quad a = 6.05; \quad w_o = 1.968; \quad w_m = 1.986.$$

t	$a-x$	k	k'
0.5	6.05	—	—
71.0	5.61	0.000460	0.00770
329.5	4.45	0.000405	0.00760
379.1	4.32	0.000386	0.00736
430.4	4.17	0.000375	0.00730
451	4.15	0.000363	0.00707

Arithm. Mittel . . . 0.00740

Mittelwert 0.00732

Nr. 4.

$$A = 0.7248; \quad a = 26.31; \quad w_0 = 2.003; \quad w_m = 2.078.$$

t	$a-x$	k	k'
0.3	26.30	—	—
21.3	23.75	0.00209	0.00698
43.5	21.70	0.00192	0.00674
75.5	19.50	0.00172	0.00638
91.9	18.52	0.00166	0.00632
140.0	16.68	0.00141	0.00569
217.0	14.92	0.00114	0.00485

Arithm. Mittel der ersten vier Bestimmungen . . . 0.00658

Nr. 5.

$$A = 0.3817; \quad a = 13.86; \quad w_0 = 1.973; \quad w_m = 2.006.$$

t	$a-x$	k	k'
0.6	13.86	—	—
23.5	13.04	0.00113	0.00701
48.4	12.34	0.00104	0.00667
91.4	11.24	0.00100	0.00653
161.7	9.92	0.00090	0.00644

Arithm. Mittel . . . 0.00666

Nr. 6.

$$A = 0.1905; \quad a = 6.92; \quad w_0 = 1.975; \quad w_m = 1.993.$$

t	$a-x$	k	k'
0.4	6.95	—	—
23.4	6.70	0.00059	0.00736
48.3	6.47	0.00060	0.00756
91.6	6.25	0.00056	0.00717
161.6	5.68	0.00053	0.00709

Arithm. Mittel . . . 0.00725

Arithm. Mittel . . . 0.00725

Tabelle V.

Nr. 1.

$$A = 0.1901; \quad a = 6.90; \quad w_o = 3.39; \quad w_m = 3.40.$$

t	$a-x$	k	k'
0.2	6.88	—	—
48.2	6.40	0.00068	0.00818
90.7	6.06	0.00062	0.00801
161.0	5.60	0.00056	0.00758
213.0	5.37	0.00051	0.00704

Arithm. Mittel... 0.00770

Nr. 2.

$$A = 0.1415; \quad a = 5.96; \quad w_o = 3.755; \quad w_m = 3.767.$$

t	$a-x$	k	k'
1.0	5.90	—	—
23.0	5.76	0.00066	0.01066
42.1	5.65	0.00056	0.00923
71.0	5.38	0.00063	0.01073
329.5	4.38	0.00041	0.00775
379.0	4.28	0.00038	0.00732
455.7	4.15	0.00035	0.00677

Arithm. Mittel... 0.00874

Nr. 3.

$$A = 0.1424; \quad a = 6.00; \quad w_o = 18.15; \quad w_m = 18.16.$$

t	$a-x$	k	k'
0.2	6.00	—	—
2570.0	5.8000.0	0.000209	0.00360
3300.0	5.2500.0	0.000175	0.00304
3300.0	5.2000.0	0.000188	0.00327
3780.0	5.2000.0	0.000165	0.00287

Arithm. Mittel... 0.00320

Stellt man das Ergebnis der Versuche in wasserreicherem Alkohol mit dem der Bestimmungen in wasserarmem Alkohol zusammen, so erhält man:

w_m	A: 0·14	0·28	0·57
	$k' \cdot 10^5$		
0·1	683	655	625
0·7	702	654	638
1·4	744	682 ¹	700
2·0	732	667	645

Es ergibt sich also daraus die sehr auffallende Tatsache, daß Wasserzusatz auf die direkte Esterbildung der Trichloressigsäure in Alkohol nicht verzögernd wirkt. Ja bei der kleinsten der untersuchten Konzentrationen ist sogar eher ein Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten zu bemerken, das bei noch größerem Wasserzusatz unverkennbar wird, denn man erhält z. B. bei Versuch Tabelle V, Nr. 1, für $w = 3·7$ $k' \cdot 10^5 = 867$,² ein sehr großer Wasserzusatz bewirkt dann aber wieder ein Sinken der Konstanten, da bei $w = 18·2$ $10^5 \cdot k'$ nur mehr gleich 320 gefunden wurde; allerdings ist dieser letztere Wert sicher zu niedrig, da bei diesen großen Wasserkonzentrationen — worauf auch das starke Sinken der bimolekularen Konstanten deutet — schon beträchtliche Verseifung stattfindet.

Vergleicht man diese Erscheinungen mit den bei der Benützung von Chlorwasserstoff als Katalysator beobachteten, wo bei $\frac{1}{6}$ n. HCl ein Wasserzusatz von $1\frac{1}{3}$ Molen entsprechend einem Alkohol von 97 Gewichtsprozenten den Wert der Konstanten im Durchschnitt auf etwa 9%³ des

¹ korr.

² Gerade diese Erhöhung, die sonst schwer zu erklären wäre, scheint — abgesehen von den von Goldschmidt angeführten Tatsachen — darauf hinzuweisen, daß eine Beziehung zwischen Esterifizierungsgeschwindigkeit und Konzentration der Wasserstoffionen besteht. (Goldschmidt und Sunde, l. c.)

³ Bei der Trichloressigsäure sinken, wie später gezeigt werden soll, die Konstanten unter den genannten Bedingungen — also mit Chlorwasserstoff als Katalysator — allerdings nur auf zirka 18%. Aber gerade diese Abweichung spricht ja dafür, daß der Reaktionsmechanismus jedenfalls ein viel komplizierterer ist, als sich nach der Goldschmidt'schen Hypothese erwarten ließe.

bei 0·05 (zirka 99·9%) Molen gemessenen Betrages herabsetzt, so müßte man, wenn die Goldschmidt'sche Hypothese, daß die Esterbildung durch ein Alkohol-Wasserstoff-Komplexion erfolgt und ihre Geschwindigkeit der Konzentration des letzteren proportional ist, richtig ist, annehmen, daß der Dissoziationsgrad der Trichloressigsäure zwischen Alkohol von 99·9 und 97 Gewichtsprozenten mindestens 11mal stärker zunimmt als der der Salzsäure unter gleichen Bedingungen. Das Leitvermögen der alkoholischen Salzsäure ändert sich allerdings nach den Messungen von Kablukoff¹ nur verhältnismäßig wenig bei Zusatz kleinerer Wassermengen; so findet der genannte Forscher in »absolutem« Alkohol für $v = 5·95 \text{ l } \mu = 16·94$; bei 3·26 Gewichtsprozenten Wasser für $v = 6·36 \text{ l } \mu = 20·81$ und bei 8·05 Gewichtsprozenten für $v = 7·26 \text{ l } \mu = 27·40$. Über den Wassereinfluß auf den Dissoziationsgrad der Trichloressigsäure liegen leider keine Messungen vor.² Wohl aber hat Godlewski³ die Dissoziationskonstanten der Salizylsäure, Cyanessigsäure und Bromessigsäure in absolutem Alkohol und in Alkohol-Wassergemischen untersucht und gefunden, daß sie in Alkohol von 90 Volumprozenten etwa 30mal größer sind als in »absolutem«. Da nun der Dissoziationsgrad α , solange α gegen 1 zu vernachlässigen ist, bei gleichem Volum der Quadratwurzel aus den Dissoziationskonstanten proportional ist, so würde er sich im obigen Intervall nur im Verhältnis von 1 zu 5 bis 6 ändern.

Macht man nun die Annahme, daß sich die Trichloressigsäure ähnlich verhält wie die genannten Säuren⁴ und vernachlässigt man selbst die gleichzeitige Zunahme des Dissoziationsgrades der Salzsäure, so würde sich bei 90 Volumprozenten

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 4, 429.

² Ich beabsichtige daher auch, diesbezügliche Bestimmungen auszuführen.

³ Chemisches Zentralblatt, 1904, II, 1275.

⁴ Allerdings dürfte Wasserzusatz den Dissoziationsgrad der Trichloressigsäure in stärkerem Maße erhöhen als den der oben genannten Säuren. Denn nach den Versuchen von Godlewski und Meyer-Wildermann ist die Konstante der Trichloressigsäure (bei 25°) in »absolutem« Alkohol nur zirka 25mal größer als die der Cyanessigsäure (bei 18°), während sie doch in wässriger Lösung mehr als 300mal so groß gefunden wird.

erst eine halb so starke Zunahme des α ergeben als die oben schon für 97 Gewichtsprocente oder etwa 98 Volumprocente geforderte.

Noch größer wird dieser Unterschied, wenn man auch die Versuche mit noch höherem Wassergehalt heranzieht. So erhält man bei der Benzoesäure mit 0·15 normalem Chlorwasserstoff bei $2\frac{1}{4}$ Molen Wasser (zirka 95 Gewichtsprocente) mehr als 30mal, bei 0·4 normalem Chlorwasserstoff und 4·2 Molen Wasser (zirka $90\frac{1}{2}$ Gewichtsprocente) mehr als 50mal kleinere Geschwindigkeitskonstanten als in Alkohol von 99·9%. Nach der Goldschmidt'schen Theorie müßte man daher annehmen, daß die Konzentration des wirksamen Alkohol-Wasserstoff-Komplexions durch den Wasserzusatz im letzteren Falle auf weniger als ein Fünfzigstel ihres Wertes in Alkohol von 99·9% herabgedrückt wurde. Bei der Trichloressigsäure aber beobachtet man bei $3\frac{3}{4}$ Molen Wasser (zirka $91\frac{1}{2}$ Gewichtsprocente) sogar eine größere Veresterungsgeschwindigkeit als in wasserarmem Alkohol, es müßte daher, um die zersetzende Wirkung des Wassers auf das Komplexion überzukompensieren, der Dissoziationsgrad auf mehr als das 50fache seines Betrages in Alkohol von 99·9% gestiegen sein, was wohl als recht unwahrscheinlich zu bezeichnen ist.

Für die einfachste Annahme, das abweichende Verhalten der Trichloressigsäure gegenüber dem der Salzsäure durch eine viel stärkere Erhöhung des Dissoziationsgrades der ersteren Säure im Vergleich zu dem der letzteren zu erklären, ergibt sich also auch hier wieder nur qualitative und sicher nicht quantitative Übereinstimmung. Aber es wäre sehr merkwürdig, daß in dem ganzen großen untersuchten Intervall von $A = 0\cdot1$ bis $2\cdot0$ und $A = 0\cdot14$ bis $0\cdot72$ sich die beiden entgegengesetzten Wirkungen des Wassers — Steigerung des Dissoziationsgrades der Trichloressigsäure einerseits und damit Erhöhung, Verminderung der Komplexionenkonzentration andererseits und damit Verminderung der Veresterungsgeschwindigkeit — in solcher Weise kompensieren sollten, daß durchwegs, wenigstens innerhalb der möglichen Versuchsfehler, angenähert die gleichen bimolekularen Konstanten erhalten werden. Dazu kommt noch die weitere Schwierigkeit,

daß nach dem in der Anmerkung 1 auf p. 806 Gesagten eigentlich gar keine bimolekularen Konstanten zu erwarten waren.

Man wird also bloß sagen können, daß die Veresterung der Trichloressigsäure sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol angenähert nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen verläuft, ohne daß man eine einwandfreie Erklärung für diesen Reaktionsverlauf erbringen könnte.

B. Versuche über die durch Trichloressigsäure katalysierte Veresterung der Hydrozimsäure.

In den nachstehenden Tabellen wurde bei den mit Sternchen versehenen Versuchsreihen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und Phenolphthalein titriert. Da dabei der Trichloressigsäureester verseift wird, so wurde dessen Bildung nur bei der Berechnung der k/c_m und w_m berücksichtigt; die $(a-x)$ blieben bei diesen Versuchsreihen unkorrigiert.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle VI.

Nr. 1.

$$c = 0.1730; \quad A^1 = 0.1144; \quad C = 7.29; \quad a = 4.82;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78548; \quad w_o = 0.035; \quad w_m = 0.062; \quad c_m = 0.169.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr. ²	k unkorrr. ²	k korr. ²	k korr./ c_m^2
0.05	5.01	—	—	—	—
2.01	4.81	4.83	0.00908	0.00816	0.0472
15.23	3.76	3.88	0.00821	0.00732	0.0427
17.78	3.41	3.56	0.00942	0.00838	0.0489
23.85	3.00	3.20	0.00936	0.00818	0.0480
40.45	2.08	2.41	0.00945	0.00787	0.0466
63.85	1.14	1.65	0.01008	0.00757	0.0452
			Mittelwerte...	0.00783	0.0463

¹ Der Farbenumschlag, sowohl bei der Titration der Hydrozimsäure — 0.2925 g des von Kahlbaum bezogenen Präparates verbrauchten mit Rosolsäure als Indikator 16.2 cm³ 0.1184 n. NH₃ (berechnet 16.48 cm³) — als auch bei der Bestimmung des Säuregemisches war ein äußerst unscharfer.

² Die Berechnung der infolge von Veresterung verschwundenen Mole des Katalysators geschah nach der Gleichung $y = \frac{c^2 k' t}{1 + c k' t}$, wobei $k' = 0.0068$ die für bimolekulare Reaktionen berechnete Veresterungskonstante ist. Sämtliche k sind von der ersten Bestimmung von $t = 0.05$, $a-x = 5.01$ ab gerechnet.

Nr. 2.*

$$c = 0.3334; \quad A = 0.0947; \quad C = 13.29; \quad a = 3.78;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78578; \quad w_o = 0.079; \quad w_m = 0.115; \quad c_m = 0.324.$$

t	$a-x$	Korrektur ¹		
		in cm^3	k	k/c_m
0.4	3.87	—	—	—
15.45	2.27	0.43	0.0143	0.0436
16.40	2.14	0.46	0.0150	0.0459
22.0	1.83	0.61	0.0143	0.0439
40.5	0.92	1.07	0.0151	0.0473
Mittelwerte...			0.0147	0.0453

Nr. 3.

$$c = 0.3334; \quad A = 0.0947; \quad C = 12.06; \quad a = 3.38;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 2; } w_m = 0.127; \quad c_m = 0.320.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr. ¹	korr.	
			k	k/c_m
0.2	3.34	—	—	—
40.4	-0.06	0.92	0.0140	0.0437

Nr. 4.

$$c = 0.1664; \quad A = 0.0947; \quad C = 6.02; \quad a = 3.38;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 2; } w_m = 0.116; \quad c_m = 0.161.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr. ²	korr.	
			k	k/c_m
0.3	3.33	—	—	—
63.7	0.71	1.13	0.0747	0.0465

¹ $k' = 0.0065$ angenommen.

² $k' = 0.007$ angenommen.

Nr. 5.*

$c = 0.1664$; $A = 0.0947$; $C = 6.63$; $a = 3.78$;

Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0.108$; $c_m = 0.163$.

t	$a-x$	Korrektur in cm^3 ¹	k	k/c_m
0.4	3.73	—	—	—
15.5	2.86	0.11	0.00778	0.0472
22.10	2.47	0.16	0.00834	0.0507
40.60	1.71	0.30	0.00848	0.0521
63.65	1.03	0.46	0.00886	0.0551
Mittelwerte...			0.00849	0.0522

Nr. 6.

$c = 0.3322$; $A = 0.0928$; $C = 14.00$; $a = 3.91$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.063$; $c_m = 0.325$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr. ²	korr.	
			k	k/c_m
0.1	3.90	—	—	—
1.35	3.65	3.69	0.0185	0.056
3.65	3.35	3.46	0.0145	0.044
19.1	1.35	1.90	0.0164	0.050
Mittelwerte...			0.0163	0.049

Nr. 7.*

$c = 0.3371$; $A = 0.0943$; $C = 13.44$; $a = 3.76$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.064$; $c_m = 0.3305$.

t	$a-x$	Korrektur in cm^3 ²	k	k/c_m
0.1	3.73	—	—	—
19.2	1.94	0.53	0.0150	0.045

¹ $k' = 0.007$ angenommen.

² $k' = 0.0065$ angenommen.

Nr. 8.*

$c = 0.0886$; $A = 0.0905$; $C = 3.53$; $a = 3.61$;
 Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0.104$; $c_m = 0.0878$.

t	$a-x$	Korrektur in cm^3 ¹	k	k/c_m	
0.25	3.60	—	—	—	
21.07	2.66	0.05	0.00603	0.0686	
42.8	2.01	0.09	0.00581	0.0665	
48.15	1.90	0.10	0.00567	0.0650	
91.2	1.13	0.19	0.00547	0.0635	
Mittelwerte...				0.0563	0.0642

Nr. 9.

$c = 0.0886$; $A = 0.0905$; $C = 3.22$; $a = 3.29$;
 Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0.114$; $c_m = 0.0864$.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr. ¹	korr.	
			k	k/c_m
0.15	3.16	—	—	—
91.3	4.00	4.17	0.00560	0.0650

Nr. 10.*

$c = 0.1817$; $A = 0.0918$; $C = 7.24$; $a = 3.66$;
 Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0.103$; $c_m = 0.176$.

t	$a-x$	Korrektur in cm^3 ¹	k	k/c_m	
0.2	3.67	—	—	—	
21.0	2.42	0.19	0.00856	0.0478	
43.0	1.42	0.38	0.00956	0.0541	
48.2	1.32	0.42	0.00919	0.0521	
91.2	0.56	0.75	0.00894	0.0520	
Mittelwerte...				0.00911	0.0518

¹ $k' = 0.007$.

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Werten von c_m , so erhält man:

c_m	$10^3 \cdot k/c_m$	n_m
0·086	65	0·114
0·088 *	64·2	0·104*
0·161	46·5	0·116
0·163 *	52·2*	0·108*
0·169	46	0·062
0·176	51·8	0·103
0·320	43·7	0·127
0·324 *	45·3*	0·115*
0·325	49	0·063
0·3305*	45 *	0·064

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit namentlich zwischen $c = 0·09$ und $0·16$ langsamer als die Trichloressigsäurekonzentration wächst.

H. Goldschmidt und E. Sunde¹ fanden zwischen $0·05$ - und $0·1$ normaler Trichloressigsäure für Phenylessigsäure und Essigsäure eine starke Abweichung von der Proportionalität im gleichen Sinne; sie titrieren mit Natronlauge und brauchen daher die $a-x$ nicht zu korrigieren. Ihre Versuche sind also mit meinen mit Sternchen versehenen vergleichbar, unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, daß keine Korrekturen wegen der Abnahme der Katalysatormenge angebracht wurden. Diese Korrekturen würden die Abnahme von der Proportionalität um einen allerdings nur geringfügigen Betrag — 1 bis 2% — verringern.

Die beiden eben genannten Forscher finden in Alkohol, »der zwischen $0·2$ und $0·3$ Volumprozent (Wasser) enthielt«, mit $0·1$ normaler Trichloressigsäure für die Phenylessigsäure als Anfangswert $0·00587$;² ich finde bei meinen Versuchen für

¹ L. c.

² Bei Berücksichtigung der Abnahme der Katalysatorkonzentration ergibt sich als Mittelwert $\frac{k}{10 c_m} = 0·00590$; der mittlere Wassergehalt dürfte, wie später gezeigt werden wird, etwa $0·17$ Mole gewesen sein.

die Hydrozimtsäure mit zirka 0·09 normaler Trichloressigsäure, reduziert auf $\frac{1}{10}$ normale Katalysatorkonzentration, 0·00646 im Mittel für einen allerdings etwas geringeren Wassergehalt. Da aber Wasserzusatz, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden soll, eine nur sehr schwach verzögernde Wirkung auf die durch diesen Katalysator beschleunigte Veresterung ausübt, kann von diesem geringen Unterschied abgesehen werden und es ergibt sich somit, daß die Hydrozimtsäure mit Trichloressigsäure rascher verestert als die Phenyl-essigsäure. Das gleiche Verhalten zeigen die beiden Säuren auch bei der unter dem Einflusse von alkoholischem Chlorwasserstoff vor sich gehenden Esterbildung.

Um dies zu zeigen, habe ich bei einigen der von H. Goldschmidt und O. Udby¹ angegebenen Versuche mit Phenyl-essigsäure mit $c = 0\cdot2$ und $c = 0\cdot5$ in der bekannten Weise die Mittelwerte der Konstanten und die mittleren Wasserkonzentrationen berechnet und damit die nach meiner allgemeinen Formel für die Hydrozimtsäure für die gleichen Salzsäure- und Wasserkonzentrationen abgeleiteten Werte zusammengestellt. Man erhält:

Tabelle VII.

Nr. 1.

 $c = 0\cdot2$.

w_m	Phenyl-essigsäure		Hydrozimtsäure
	k	(Nr.) ²	k
0·032	1·448	(5)	1·458
0·132	1·032	(19)	1·136
0·231	0·778	(20)	0·886
0·430	0·486	(21)	0·572
0·828	0·271	(23)	0·289

¹ L. c.² Die Zahlen in Klammern geben die Versuchsnummern in der Arbeit von Goldschmidt und Udby.

Nr. 2.

$$c = 0.5.$$

w_m	Phenyllessigsäure		Hydrozimtsäure
	k	(Nr.) ¹	k
0.430	1.559	(25)	1.940
0.828	0.948	(26)	1.076

Bei $w_m = 0.032$ fallen für $c = 0.2$ die Konstanten der beiden Säuren so nahe zusammen, daß die Reihenfolge zweifelhaft sein könnte, zumal bei Ableitung der Formel, nach der die k der Hydrozimtsäure berechnet sind, Versuchsreihen mit so kleinen mittleren Wasserkonzentrationen nicht vorlagen und somit die Formel für dieses Gebiet keine sicheren Werte mehr gibt. Doch verestert tatsächlich, was ich einer mündlichen Mitteilung des Herrn H. Goldschmidt verdanke, auch bei so kleinen Wassergehalten die Hydrozimtsäure rascher als die Phenyllessigsäure.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle VIII.

$$w_o = 0.645.$$

Nr. 1.

$$c = 0.1730; \quad A = 0.1144; \quad C = 7.29; \quad a = 4.82;$$

$$w_m = 0.679; \quad c_m = 0.168.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr. ²	korr.	
			k^3	k/c_m^3
0.05	5.01	—	—	—
15.03	3.71	3.83	0.00834	0.0486
23.7	3.31	3.51	0.00653	0.0383
40.3	2.36	2.69	0.00671	0.0397
53.05	1.61	2.04	0.00736	0.0439
63.5	1.41	1.92	0.00656	0.0393
Mittelwerte . . .			0.00693	0.0411

¹ Die Zahlen in Klammern geben die Versuchsnummern in der Arbeit von Goldschmidt und Udby.

² $k' = 0.0068$.

³ Von der ersten Bestimmung ($a-x = 5.01$) ab gerechnet.

Nr. 2.

$$c = 0.3322; \quad A = 0.0928; \quad C = 14.00; \quad a = 3.91;$$

$$w_m = 0.678; \quad c_m = 0.3205.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr. ¹	korr.	
			k	k/c_m
0.1	3.90	—	—	—
3.35	3.35	3.45	0.0162	0.049
19.1	1.75	2.30	0.0121	0.037
32.2	0.80	1.71	0.0112	0.035
43.6	0.00	1.20	0.0118	0.037
Mittelwerte . . .			0.0117	0.036

Nr. 3.*

$$c = 0.3371; \quad A = 0.0943; \quad C = 13.44; \quad a = 3.76;$$

$$w_m = 0.669; \quad c_m = 0.3305.$$

t	$a-x$	Korrektur in cm^3 ²	k	k/c_m
19.2	2.31	1.15	0.0110	0.033

Tabelle IX.

$$w_o = 1.257.$$

Nr. 1.

$$c = 0.1730; \quad A = 0.1144; \quad C = 7.29; \quad a = 4.82;$$

$$w_m = 1.289; \quad c_m = 0.169.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr. ³	korr.	
			k ⁴	k/c_m ⁴
0.07	4.91	—	—	—
14.85	3.81	3.93	0.00654	0.0381
17.40	3.66	3.81	0.00636	0.0372
23.60	3.26	3.46	0.00646	0.0379
40.60	2.46	2.79	0.00606	0.0359
63.30	1.51	2.02	0.00610	0.0365
Mittelwerte . . .			0.00621	0.0368

¹ $k' = 0.0065.$

² $k' = 0.0065.$

³ $k' = 0.0068.$

⁴ Von der ersten Bestimmung ($a-x = 4.91$) ab gerechnet.

Nr. 2.

$$c = 0.3322; \quad A = 0.0928; \quad C = 14.00; \quad a = 3.91;$$

$$w_m = 1.293; \quad c_m = 0.321.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr. ¹	korr.	
			k	k/c_m
0.05	3.85	—	—	—
3.05	3.45	3.54	0.0141	0.043
18.45	1.90	2.43	0.0112	0.034
31.9	0.83	1.73	0.0111	0.035
43.3	0.05	1.24	0.0115	0.036
Mittelwerte...			0.0113	0.035

Nr. 3.*

$$c = 0.3371; \quad A = 0.0943; \quad C = 13.44; \quad a = 3.76;$$

$$w_m = 1.281; \quad c_m = 0.3305.$$

t	$a-x$	Korrektur		
		in cm^3 ¹	k	k/c_m
0.1	3.70	—	—	—
19.1	2.41	0.52	0.0101	0.031

Tabelle X.

$$w_o = 1.363.$$

Nr. 1.*

$$c = 0.1664; \quad A = 0.0947; \quad C = 6.63; \quad a = 3.78;$$

$$w_m = 1.389; \quad c_m = 0.162.$$

t	$a-x$	Korrektur		
		in cm^3 ²	k	k/c_m
0.45	3.74	—	—	—
2.75	3.63	0.02	0.00621	0.0374
21.98	2.78	0.16	0.00605	0.0368
40.65	2.13	0.30	0.00612	0.0376
63.15	1.57	0.46	0.00601	0.0375
Mittelwerte...			0.00605	0.0374

¹ $k' = 0.0065.$

² $k' = 0.007.$

Nr. 2.

$$c = 0.1664; \quad A = 0.0947; \quad C = 6.02; \quad a = 3.33;$$

$$w_m = 1.397; \quad c_m = 0.161.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr. ¹	korr.	
			k	k/c_m
0.55	3.33	—	—	—
63.25	0.93	1.35	0.00630	0.0392

Stellt man wieder die Mittelwerte aus den Versuchen mit wasserreicherem Alkohol mit denen aus den Bestimmungen in sehr wasserarmen weingeistigen Lösungen zusammen, so erhält man:

Tabelle XI.

	$c = 0.17$	$c = 0.3$
w_m	$10^3 \cdot k/c_m$	$10^3 k/c_m$
0.1	49	46
0.7	41	35
1.3	37	33

Aus obiger Tabelle ergibt sich zweifellos, daß Wasserzusatz einen verzögernden Einfluß auf die durch Trichloressigsäure katalysierte Veresterung der Hydrozimtsäure ausübt. Dieses Resultat ist wichtig, weil sich bei der direkten Veresterung der Trichloressigsäure eine solche Wasserwirkung nicht beobachten ließ und so beweist, daß ein Unterschied zwischen der direkten und der indirekten Esterbildung besteht, beziehungsweise, daß bei gleichem Katalysator auch die Natur der zu veresternden Säure in bezug auf den Wassereinfluß eine wichtige Rolle spielt. Eine ähnliche Beobachtung machten Goldschmidt und Sunde,² wie bereits erwähnt, in bezug auf das Abfallen der Konstanten, während nach der später in der Arbeit von Goldschmidt und Udby³ entwickelten Hypothese

¹ $k' = 0.007$.

² L. c.

³ L. c.

sich ein so bedeutender Unterschied jedenfalls nicht voraussehen läßt.¹

C. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Trichloressigsäure unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle XII.

Nr. 1.

$$c = 0.3290; \quad C = 13.86; \quad A = 0.1545; \quad a = 6.52;$$

$$\text{Alkohol } d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78548 = 99.92\%;$$

$$w_o = 0.035; \quad w_m = 0.089.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.10	6.44	—	—
1.05	5.89	0.0420	0.128
8.20	3.09	0.0395	0.120
9.00	2.94	0.0384	0.117
18.65	1.34	0.0369	0.112
19.65	1.31	0.0355	0.108
25.05	1.04	0.0318	0.097
Mittelwerte...		0.0365	0.111

¹ Die kleinen Abweichungen seiner Konstante r , also Abweichungen im Wassereinflusse bei gleichem Katalysator (HCl) und verschiedener zu veresternder Säure, führt Goldschmidt auf Bindung eines Teiles des Katalysators (HCl) durch den Ester der letzteren zurück, ein Einfluß, der sich je nach der Natur dieser Säure verschieden äußern müsse. Nun habe ich allerdings gleichfalls nachweisen können, daß bei Wahl von Salzsäure als Katalysator zwar weitgehende Analogien in bezug auf den Wassereinfluß bei den verschiedenen Säuren sich zeigen, daß aber dennoch die Versuchsfehler übersteigende Abweichungen vorhanden sind, Abweichungen, die zu groß sind, als daß sie durch die verschiedene Esterwirkung, die sich überdies nicht bei den Anfangswerten, sondern erst bei weiter vorgeschrittenem Umsatze zeigen könnte, erklärt werden könnten. Denn dieser Einfluß des Esters ist, wie ich bei der Benzoesäure (Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. IIb, p. 392 [1906]) dargelegt habe, neben

Nr. 2.

$$c = 0.1649; \quad C = 6.95; \quad A = 0.1553; \quad a = 6.55;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.082$.

t	$a-x$	k	k/c
0.1	6.63	—	—
7.85	4.43	0.0216	0.131
8.50	4.33	0.0211	0.128
18.15	2.80	0.0203	0.123
20.50	2.52	0.0202	0.123
23.45	2.30	0.0194	0.118
42.80	1.25	0.0168	0.102

Mittelwerte... 0.0196 0.119

Nr. 3.

$$c = 0.6727; \quad C = 28.35; \quad A = 0.1098; \quad a = 4.63;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.066$.

t	$a-x$	k	k/c
0.09	4.58	—	—
1.61	3.63	0.0655	0.0974
3.97	2.45	0.0696	0.1036
4.42	2.30	0.0687	0.1021
5.97	1.80	0.0687	0.1021
8.57	1.23	0.0670	0.0996

Mittelwerte... 0.0683 0.102

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

der Wasserwirkung, zumal bei kleineren Konzentrationen der zu veresternden Säure, zu vernachlässigen — auch H. Goldschmidt bemerkt, »daß der Fehler, der durch diese Beeinflussung in die Konstante r hineingebracht wird, nicht sehr groß sein kann« — und kann auch bei den übrigen Säuren nicht wesentlich größer sein, sonst hätte sich dies bei der Rückrechnung der Versuche mit größeren A -Konzentrationen mit Hilfe der nur aus Versuchsreihen mit kleinen A -Konzentrationen abgeleiteten Formeln, die also wesentlich nur die Wasserwirkung berücksichtigen, zeigen müssen.

c	k/c	$10^3 \cdot w_m$
0·1649	0·119	82
0·3290	0·111	89
0·6727	0·102	66

Aus obigen Zahlen ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in wasserarmem Alkohol langsamer als die Salzsäurekonzentration ansteigt, wie ich dies schon für eine größere Anzahl von Säuren für w_m etwa = 0·04—0·08 habe konstatieren können.¹ Freilich zeigen eine Reihe von Säuren, so namentlich die 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure und die Amidobenzenoesäuren, letztere, wie es scheint, auch dann, wenn man nur die »freie« Salzsäure in Betracht zieht, das entgegengesetzte Verhalten.² Mit Rücksicht auf die zum Teil sehr beträchtlichen Abweichungen der zuletzt genannten Säuren kann es wohl als ausgeschlossen betrachtet werden, daß bei völligem Ausschluß von Wasser die Veresterungsgeschwindigkeiten sämtlicher Säuren der Forderung der Goldschmidt'schen Hypothese gemäß langsamer wachsen als die Chlorwasserstoffkonzentrationen.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle XIII.

$$w_o = 0\cdot645.$$

Nr. 1.

$$c = 0\cdot1649; \quad C = 6\cdot95; \quad A = 0\cdot1553; \quad a = 6\cdot55;$$

$$w_m = 0\cdot668.$$

t	$a-x$	k	k/c
0·30	6·63	—	—
7·80	5·73	0·00743	0·0451
18·40	4·80	0·00734	0·0445
23·20	4·45	0·00723	0·0438
27·50	4·20	0·00702	1·0426
42·70	3·45	0·00652	0·0395
	Mittel ³ . . .	0·00717	0·0435

¹ Vgl. Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch., math.-naturw. Klasse, Bd. CXVI, Abt. IIb, 1907, 66, 88, 577, 593, 881, 980, 988, 1098.

² Bd. CXV (1906), 807, 812, 826; Bd. CXVI (1907), 475, 479, 872, 1090.

³ Hier und bei den folgenden Versuchsreihen mit wasserreicherem Alkohol wurde nicht der sogenannte Mittelwert, sondern das arithmetische Mittel angegeben, wobei überdies die letzte Bestimmung nur mit halb so großem

Nr. 2.

$$c = 0.3312; \quad C = 13.96; \quad A = 0.1557; \quad a = 6.56;$$

$$w_m = 0.682.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.05	6.64	—	—
8.05	4.91	0.0157	0.0473
18.60	3.44	0.0151	0.0455
23.65	2.87	0.0152	0.0460
42.95	1.89	0.0126	0.0380
	Mittel...	0.0149	0.0451

Nr. 3.

$$c = 0.6707; \quad C = 28.26; \quad A = 0.1095; \quad a = 4.61;$$

$$w_m = 0.671.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.10	4.42	4.56	-0.14	—	—
2.10	3.62	3.65	-0.03	0.0502	0.0748
4.55	2.72	2.79	-0.07	0.0504	0.0752
5.75	2.42	2.45	-0.03	0.0488	0.0727
8.85	1.74	1.74	± 0.00	0.0479	0.0714
24.90	0.57	0.31	+0.26	0.0365	0.0544
			Mittel...	0.0479	0.0714

Tabelle XIV.

$$w_o = 1.255.$$

Nr. 1.

$$c = 0.1649; \quad C = 6.95; \quad A = 0.1553; \quad a = 6.55;$$

$$w_m = 1.273.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.05	6.65	—	—
7.67	6.15	0.00356	0.0216
18.30	5.45	0.00436	0.0264
23.20	5.17	0.00443	0.0268
42.55	4.35	0.00428	0.0253
67.00	3.55	0.00397	0.0241
	Mittel...	0.00414	0.0251

Gewichte wie die übrigen Bestimmungen berücksichtigt ist, denn es findet, wie in dem Abschnitt über die Verseifung gezeigt werden wird, in wasserreicherem Alkohol Wiederverseifung des gebildeten Esters statt.

Nr. 2.

$$c = 0.3304; \quad C = 13.92; \quad A = 0.1553; \quad a = 6.55;$$

$$w_m = 1.282.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.10	6.63	—	—
7.97	5.55	0.00900	0.0272
18.60	4.48	0.00886	0.0268
23.35	4.03	0.00902	0.0273
27.65	3.83	0.00842	0.0255
42.90	3.00	0.00790	0.0239
	Mittel...	0.00872	0.0264

Nr. 3.

$$c = 0.6712; \quad C = 28.28; \quad A = 0.1096; \quad a = 4.62;$$

$$w_m = 1.267.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.22	4.45	4.56	-0.11	—	—
4.42	3.52	3.58	-0.06	0.0267	0.0397
6.24	3.13	3.22	-0.09	0.0271	0.0403
25.07	1.65	1.09	+0.56	0.0178	0.0266
			Mittel...	0.0251	0.0373

Obige Versuche lassen wieder erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in wasserreicherem Alkohol, wie stets bei Benützung von Salzsäure als Katalysator, rascher als die Konzentration des letzteren zunimmt:

$$w_m = 0.668 \text{ bis } 0.682$$

c	0.1649	0.3312	0.6707
$10^4 k/c$	435	451	714

$$w_m = 1.267 \text{ bis } 1.283$$

c	0.1649	0.3304	0.6712
$10^4 k/c$	251	264	373

Auffallend ist die sehr geringe Abweichung von der Proportionalität zwischen $\frac{1}{6}$ - und $\frac{1}{3}$ normalem Chlorwasserstoff.

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Trichloressigsäure (für Brigg'sche Logarithmen, 25° und Zeit in Stunden) lassen sich durch nachstehende Formel als Funktionen vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} = & 6.554 + \frac{4.850}{c} + \frac{0.0985}{c^2} + \\ & + \left(-40.15 + \frac{35.39}{c} - \frac{0.9550}{c^2} \right) w + \\ & + \left(-16.90 + \frac{12.98}{c} - \frac{1.259}{c^2} \right) w^2. \end{aligned}$$

Sie gilt für Wassergehalte von $w = 0.07$ bis 1.3 und für Salzsäurekonzentrationen von $c = 0.16$ bis 0.67 .

Die Rückrechnung der Versuchsreihen nach obiger Formel in jenen Fällen, wo sie sich als notwendig erwies, zeigt — mit Ausnahme der jeweiligen letzten Bestimmungen in wasserreicherem Alkohol, wo, wie früher bemerkt, bereits Verseifung eintritt — eine hinlängliche Übereinstimmung. H. Goldschmidt und O. Udby¹ finden für 0.1 n. HCl bei $w_m = 0.30$, $k = 0.152$, bei $w_m = 0.070$, $k = 0.141$; nach obiger Formel würde man $k = 0.140$, beziehungsweise 0.125 berechnen, was mit Rücksicht darauf, daß die Gleichung für dieses Gebiet extrapoliert wurde, noch als eine hinreichende Annäherung bezeichnet werden darf.

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 60, 728 (1907).

D. Verseifungsversuche mit Trichloressigsäureäthylester.

1. Versuch mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle XV.

$$A^1 = 0.2912; \quad a = 12.27; \quad E^2 = 0.1755; \quad e = 7.40;$$

$$w_o = 0.046.$$

t	$a-x$	k	k'
0.5	12.32	—	—
270.0	8.13	0.000662	0.00648
336.0	7.50	0.000636	0.00650
336.3	7.55	0.000627	0.00639
363.5	7.31	0.000619	0.00641
384	7.29	0.000589	0.00625

Arithm. Mittel... 0.00640

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle XVI.

$$w_o = 0.687.$$

$$A = 0.0071; \quad a = 0.30; \quad E = 0.1753; \quad e = 7.39.$$

t	$a+y^3$
0.5	0.30
263.5	0.30
336	0.35
336.1	0.35
383.7	0.33
383.8	0.35

¹ Mole Trichloressigsäure pro Liter.

² E = Mole Trichloressigsäureäthylester pro Liter.

³ y sind die durch Verseifung entstandenen Mengen Trichloressigsäure, ausgedrückt in Kubikzentimetern 0.1184 n. NH_3 für 4.99 cm^3 Mischung.

Tabelle XVII.

$$w_0 = 1.28.$$

Nr. 1.

$$A = 0.0071; \quad a = 0.30; \quad E = 0.1753; \quad e = 7.39.$$

t	$a+y$	$k_1 = \frac{1}{t(A+E)} \cdot \ln \frac{E}{A} \frac{A+Y}{E-Y}$
0.5	0.25	—
264	0.35	0.0033
336	0.50	0.0088
336.1	0.45	0.0069
383.9	0.50	0.0077
384	0.50	0.0077

Nr. 2.

$$A = 0.2909; \quad a = 12.26; \quad E = 0.1753; \quad e = 7.39.$$

t	$a-x$	x gef.	x ber. ¹	k	k'	x ber.- x gef. = y	k_2 ¹
0.5	12.32	—	—	—	—	—	—
264.0	9.10	3.16	4.16	0.000490	0.00452	1.00	0.00167
336.0	8.75	3.51	4.84	0.000436	0.00410	1.33	0.00174
336.2	8.70	3.46	4.84	0.000443	0.00407	1.38	0.00181
363.6	8.58	3.68	5.07	0.000426	0.00405	1.39	0.00168
383.7	8.60	3.66	5.24	0.000401	0.00373	1.58	0.00182

Arithm. Mittel... 0.00174

Bei obigen Versuchen wurde die Trichloressigsäure als Katalysator hinzugefügt, da Versuche mit reinem Ester, also bei Abwesenheit von freier Säure, mit den bei der Veresterung angestellten nicht vergleichbar gewesen wären und sich somit die Frage, ob unter den bei der Veresterung eingehaltenen Bedingungen Verseifung eintritt oder nicht, in einwandfreier Weise nicht hätte entscheiden lassen.

¹ Berechnet in der nachstehend besprochenen Weise.

In wasserarmem Alkohol läßt sich nun keine Verseifung konstatieren, wie aus der guten Übereinstimmung der in Tabelle XV, Nr. 1, erhaltenen Konstanten $k' = 0.00640$ mit dem Mittelwerte von Tabelle I, Nr. 2, $k' = 0.00655$, hervorgeht. Letzterer Versuch wird deshalb zum Vergleich herangezogen, weil er bei fast gleichen Wasser- und Trichloressigsäurekonzentrationen angestellt wurde wie der Verseifungsversuch.

In wasserreicherem Alkohol findet dagegen, wenigstens von $w = 1.28$ ab, Verseifung statt, und zwar sowohl bei Anwesenheit von sehr kleinen als auch von größeren Mengen freier Säure.

Die bei Tabelle XVII, Nr. 1, angegebene Konstante wurde in folgender Weise ermittelt: Bezeichnet A die Anfangskonzentration der Trichloressigsäure, Y den Zuwachs der letzteren infolge der Verseifung des Trichloressigsäureäthylesters E , alles ausgedrückt in Molen pro Liter bei 25° , so erhält man für die Verseifungsgeschwindigkeit:

$$\frac{dY}{dt} = k_1(A + Y)(E - Y),$$

wenn man die Annahme macht, daß sie der freien Trichloressigsäurekonzentration¹ proportional ist.² Die Integration obiger Differentialgleichung zwischen den Grenzen 0 und t ergibt dann

$$k_1 = \frac{1}{t(A + E)} \cdot \ln \frac{E(A + Y)}{A(E - Y)}.$$

Bei Tabelle XVII, Nr. 2, wurde die Konstante k_2 der Verseifungsgeschwindigkeit in folgender Weise angenähert zu berechnen versucht:

¹ Beziehungsweise den dieser angenähert proportionalen Wasserstoffionen.

² Die Veresterung ist dabei nicht berücksichtigt; nimmt man auch hier die Veresterungskonstante $k' = 0.007$ an, so wären bei obigem Versuche von den ursprünglich vorhandenen 0.0071 Molen Trichloressigsäure nach 384 Stunden erst 0.00013 Mole (zirka 2%), von den im Durchschnitt vorhandenen 0.009 Molen erst 0.00021 Mole ($2\frac{1}{8}\%$) nach der gleichen Zeit verestert.

Bei dem Veresterungsversuche von Tabelle III, Nr. 2, dessen Trichloressigsäure- und Wasserkonzentration angenähert die gleiche ist wie die des in Rede stehenden Versuches, ergaben die ersten drei Messungen, die sich auf geringen Umsatz beziehen und wo daher die Verseifung noch nicht stark in Betracht kommen konnte, die bimolekulare Veresterungskonstante $k' = 0.00667$. Mit Hilfe dieses Wertes wurden dann die x ermittelt, die man hätte finden müssen, falls keine Verseifung stattgefunden hätte und der Ester ebenso wie in wasserarmem Alkohol auch keine merklich verzögernde Wirkung auf die Veresterungsgeschwindigkeit ausübt. Die Differenz zwischen den berechneten und den gefundenen x gibt dann die verseifte Menge y (in Kubikzentimetern oder Y in Molen).

Setzt man nun diese verseifte Menge

$$Y = k_2 A_m \cdot E_m \cdot t,$$

wobei $A_m = A - \frac{X}{2}$,¹ $E_m = E + \frac{X}{2}$ ¹ die jeweils als konstant angenommene mittlere Säure-, beziehungsweise Estermenge bedeuten, so hat man lauter bekannte Größen, aus denen sich das k_2 berechnen läßt.

Die so ermittelten k_2 stimmen mit den ungefähr für die gleiche Wasser- und Esterkonzentration, aber eine etwa 30mal kleinere Säuremenge berechneten k_1 wenigstens der Größenordnung nach überein. Bei der infolge des minimalen Umsatzes bei k_1 und der sonstigen Versuchsfehler bedingten Unsicherheit dieser Werte wird man sich damit begnügen können, zumal die Abweichung in dem Sinne liegt, wie man sie bei einer Wasserstoffionenkatalyse erwarten sollte. In der Tat muß eine etwa $1/100$ normale alkoholische Lösung von Trichloressigsäure erheblich stärker dissoziiert sein als eine etwa $1/4$ normale. Nach Meyer-Wilder mann² verhalten sich auch — in Alkohol, der dreimal besser leitete als der von 99% — die μ_v für $1/4$ - und $1/100$ normale Trichloressigsäure bei 25° etwa wie 0.5 zu 1.7, während k_2 zu k_1 im Verhältnis 1:4 steht.

¹ $X = X$ gef.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 14, 231 (1894).

Mit Hilfe dieser Verseifungskonstante $k_2 = 0.000174$ wurden dann nach der Gleichung $y = \left(A - \frac{X}{2}\right) \cdot \frac{x}{2} \cdot k_2 t$ bei Tabelle III, Nr. 2, die wiederverseiften Mengen in Kubikzentimetern berechnet und daraus die k' korr.; die letzteren zeigen eine befriedigende Konstanz.

Nachstehend gebe ich noch einen Versuch über die Verseifung des Trichloressigsäureesters durch alkoholischen Chlorwasserstoff; dabei ist die Wiederveresterung der gebildeten Säure berücksichtigt und die Esterkonzentration als konstant angenommen. Man hat also $\frac{dy}{dt} = kce_m - k'(a+y)$ und durch Integration obiger Differentialgleichung zwischen den Grenzen 0 und t erhält man:

$$t = \frac{1}{k'} \ln \frac{kce_m - k'a}{kce_m - k'(a+y)}.$$

Darin bedeutet wieder c die Chlorwasserstoffkonzentration in Molen pro Liter, während e_m die mittlere Esterkonzentration, a die schon bei Beginn des Versuches vorhandene, y die während der Reaktion entstandene Trichloressigsäuremenge bedeuten, alles in Kubikzentimetern äquivalenter Ammoniaklösung für 5 cm^3 Mischung; k' ist 0.0204 , die nach der bereits besprochenen Formel für das c und w_m des Versuches und natürliche Logarithmen berechnete Veresterungskonstante.

Tabelle XVIII.

$c = 0.2175$; $C = 7.90$; $A = 0.0071$; $a = 0.26$;
 $E = 0.1753$; $e = 6.36$; $e_m = 6.10$; $w_o = 0.725$; $w_m = 0.718$.

t	y	$k.c$
0.1	0.04	—
3.1	0.09	0.0058
18.5	0.34	0.0044 ₉
42.3	0.62	0.0044 ₆
72.0	0.73	0.0040 ₅
141.6	0.84	0.0038 ₅

Arithm. Mittel der vier letzten Bestimmungen... 0.0042₂¹

¹ Im Gleichgewichte wären also zirka 83₀/₀ Ester und 17₀/₀ Säure vorhanden.

Daraus berechnet sich $k = 0.0194$, also etwa 100mal größer als der obige für etwa gleiche Trichloressigsäurekonzentration und $w = 1.28$ erhaltene Wert; vergleichsweise füge ich hinzu, daß die Hydrozimsäure in wasserarmem Alkohol mit $\frac{1}{6}$ normalem Chlorwasserstoff als Katalysator etwa 150mal rascher verestert als mit Trichloressigsäure, die Essigsäure nach Goldschmidt und Sunde 104mal rascher. In wasserreichem Alkohol sind diese Verhältniszahlen allerdings viel kleiner, für Hydrozimsäure bei $w = 1\frac{1}{3}$, $c = \frac{1}{6}$ nur zirka 19.

E. Vergleich mit anderen Säuren.

Nachstehend gebe ich einen Vergleich der Konstanten der Trichloressigsäure und der Benzoesäure — die der letzteren sind als Einheit gewählt — bei verschiedenen Wasser- und Salzsäurekonzentrationen:

Tabelle XIX.

	$c = 0.1667$	$c = 0.3333$	$c = 0.6667$
w	k	k	k
0.052	2.44	2.13	1.94
0.720	4.73	3.70	4.04
1.333	6.31	5.20	6.47

Aus obiger Zusammenstellung erhellt, daß der verzögernde Einfluß des Wassers bei der Trichloressigsäure ein weit geringerer ist als bei der Benzoesäure.

Ein solches abweichendes Verhalten ergibt sich auch, wenn man die nach den schon öfter besprochenen Punkten 1 und 2¹ für die Trichloressigsäure (T) gebildeten Faktoren mit den Mittelwerten der Faktoren von 18 früher untersuchten Säuren (M_{18}) vergleicht:

¹ Vgl. Monatshefte für Chemie, 27, 1037 (1906).

Tabelle XX.

1. T	0·317, 0·185; 0·365, 0·216; 0·661, 0·500
M_{18}	0·190, 0·087; 0·241, 0·112; 0·386, 0·183
2. T	2·14, 6·63; 2·16, 8·58
M_{18}	2·72, 8·28; 2·64, 8·59

Aus Punkt 1 ergibt sich, daß der verzögernde Einfluß des Wassers bei $1\frac{1}{3}$ Molen bei der Trichloressigsäure nur halb so groß — bei $\frac{2}{3}$ n. HCl sogar noch beträchtlich kleiner — ist als bei den früher untersuchten Säuren. Dabei sind die für die Trichloressigsäure in wasserreicherem Alkohol erhaltenen Konstanten eher etwas zu niedrig, da die Verseifung nicht berücksichtigt wurde.

Eine so bedeutende Abweichung im Wassereinfluß bei verschiedenen Säuren und gleichem Katalysator steht wieder im Widerspruch zur Goldschmidt'schen Theorie, nach der sich, wie bereits bei der Besprechung der katalysierenden Wirkung der Trichloressigsäure ausgeführt, nur geringfügige Abweichungen erklären ließen. Man muß also auch bei diesem Katalysator annehmen, daß die Natur der zu veresternden Säure von Einfluß auf die Art der Wasserwirkung ist, während nach Goldschmidt's Hypothese bekanntlich die letztere nur in dem Einfluß auf die Dissoziation des Alkohol-Wasserstoff-Komplexions bestehen soll, demnach von der Natur der zu veresternden Säure unabhängig sein müßte.

Interessant war es auch, sich die Frage vorzulegen, ob das Verhältnis zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten, welche die Trichloressigsäure sich selbst zu dem, welches ihr Chlorwasserstoff erteilt, das gleiche ist wie das zwischen den mit den beiden genannten Katalysatoren bei einer anderen Säure — der Hydrozimtsäure — gemessenen Geschwindigkeiten, wie es bei der Annahme, daß nur die Alkohol-Wasserstoff-Komplexionen reagieren, zu erwarten war.

Indessen haben schon Goldschmidt und Sunde,¹ die ähnliche Betrachtungen mit den beiden obigen Katalysatoren

¹ L. c.

und Essigsäure einerseits, Phenylessigsäure andererseits anstellten, als auf »eine schwer zu erklärende Erscheinung« auf den Umstand hingewiesen, »daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Katalysatoren von der zu veresternden Säure nicht unabhängig zu sein scheint«. Denn sie fanden für 0·1 normale Katalysatorkonzentration und Alkohol, der 0·2 bis 0·3 Volumprozent Wasser enthielt, unter Benützung der jeweiligen Anfangswerte der einzelnen Versuchsserien bei der Phenylessigsäure $\frac{k_{HCl}}{k_T^1} = \frac{0\cdot45}{0\cdot00587} = 76$ und bei Essigsäure $\frac{k_{HCl}}{k_T} = \frac{1\cdot15}{0\cdot011} = 104$. Benützt man statt der jeweiligen ersten Bestimmungen die Mittelwerte und bringt man überdies bei der Trichloressigsäure die wegen der Abnahme der letzteren durch Veresterung nötigen Korrekturen an, so wird der Unterschied etwas geringer. Man erhält für die Phenylessigsäure $\frac{k_{HCl}}{k_T} = \frac{0\cdot429}{0\cdot00590} = 73$ und bei der Essigsäure $\frac{k_{HCl}}{k_T} = \frac{1\cdot075}{0\cdot117} = 92$.

Es zeigt sich also noch immerhin wenigstens eine angenäherte Übereinstimmung. Wesentlich anders verhält es sich dagegen, wenn man die Trichloressigsäure mit der Hydrozimsäure vergleicht.

Tabelle XXI.

$$n = 0\cdot1.$$

Konzentration des Katalysators . . .	Trichloressigsäure			Hydrozimsäure	
	0·1667; 0·3333; 0·6667.	0·1667; 0·3333			
$\frac{k_{HCl}}{k_T^2}$	37	36	33	124 ³	149 ³

¹ k_T = monomolekulare Konstante, die mit Trichloressigsäure als Katalysator erhalten wurde.

² Die bimolekulare Konstante der Trichloressigsäure wurde durchwegs = 0·007 angenommen; zum Vergleich mußten dann die k_{HCl} auf natürliche Logarithmen und normale Salzsäurekonzentration reduziert werden.

³ Um die Faktoren bei der Hydrozimsäure mit den von Goldschmidt und Sunde für Essigsäure und Phenylessigsäure erhaltenen vergleichen zu

Hier kann auch nur von einer angenäherten Übereinstimmung der für die beiden Säuren geltenden Faktoren keine Rede mehr sein, was eben im Widerspruch steht mit der Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse oder mit der Hypothese von den Komplexionen als wirksames Zwischenprodukt.

Als eine nur zufällige Übereinstimmung möchte ich noch erwähnen, daß der für Trichloressigsäure und $\frac{1}{6}$ normale Katalysatoren erhaltene Faktor (37) fast identisch ist mit dem von Goldschmidt und Sunde für die $\frac{1}{10}$ normalen Katalysatoren berechneten Verhältnis der Dissoziationsgrade $\frac{\alpha_{HCl}}{\alpha_T} = \frac{0.4}{0.0114} = 35$, Werte, die sich indessen auf Alkohol beziehen, »der dreimal besser leitete als der von 99⁰/₁₀. In wasserreicherem Alkohol erhält man aber ganz andere Faktoren:

Tabelle XXII.

$$w = 1.333.$$

Konzentration des Katalysators . . .	Trichloressigsäure			Hydrozimtsäure	
	0.1667; 0.3333; 0.6667.			0.1667; 0.3333	
$\frac{k_{HCl}}{k_T^1}$	7.9	8.5	17	19	28

können, müßte man sie für $c = 0.1$ und die mittlere Wasserkonzentration der Goldschmidt-Sunde'schen Versuche berechnen. Nun lassen sich aus den von Goldschmidt und Udby angeführten Versuchsreihen für Essigsäure mit Salzsäure als Katalysator folgende zusammengehörige Wertepaare ermitteln:

w_m	0.035	0.037	0.133	0.2305
c_m	1.809	1.767	1.201	0.877

Durch graphische Interpolation findet man daraus, daß sich der oben benützte Mittelwert für Essigsäure 1.075 auf $w_m = 0.17$ beziehen muß. Extrapoliert man nun nach der Formel für die Konstanten der Hydrozimtsäure den Wert für $c = 0.1$ und $w = 0.17$ und vernachlässigt man andererseits die jedenfalls nur geringfügige Verminderung, welche die Konstante der Hydrozimtsäure mit Trichloressigsäure als Katalysator bei der Zunahme des Wassergehaltes von 0.104 auf 0.17 erfährt, sowie die kleine Abweichung von der Proportionalität zwischen $c = 0.0088$ bis 0.1, so erhält man den Faktor 64, in angenäherter Übereinstimmung mit dem von Goldschmidt und Sunde für Phenylessigsäure gefundenen Werte, zumal die Formel extrapoliert ist und sich mein Faktor ohne die erwähnten Vernachlässigungen noch etwas erhöhen würde.

¹ Vgl. Anmerkung 2 auf p. 841.

F. Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß Wasserzusatz bis zu zirka 4 Molen pro Liter keine verzögernde Wirkung auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung der Trichloressigsäure ausübt und daß die nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen berechneten »Konstanten« in den einzelnen Versuchsreihen im allgemeinen keinen ansteigenden Gang zeigen und zwischen Anfangskonzentrationen der Trichloressigsäure von 0·14 bis 0·7 und des Wassers von 0·1 bis 2·0 Molen im Liter angenähert den gleichen Wert behalten, bei Wasserkonzentrationen von mehr als 2 Molen aber größer werden.

Es wird auch die Wirksamkeit der Trichloressigsäure als Katalysator für die Veresterung der Hydrozimtsäure sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol untersucht und gefunden, daß der verzögernde Einfluß des Wassers zwar im Vergleich zu den bei Benützung von Chlorwasserstoff als Katalysator beobachteten Erscheinungen auffallend klein, aber doch noch deutlich merkbar ist.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Trichloressigsäure mit Salzsäure als Katalysator sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und eine Formel aufgestellt, welche die Konstanten als Funktionen vom Wassergehalt des Alkohols und von der Salzsäurekonzentration darstellt. Dabei wird gefunden, daß Wasserzusatz einen viel schwächer verzögernden Einfluß ausübt als bei den übrigen bisher unter Anwendung des gleichen Katalysators untersuchten Säuren.

Es wird gezeigt, daß das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten mit Salzsäure und Trichloressigsäure als Katalysatoren ein ganz verschiedenes ist, je nachdem Hydrozimtsäure oder Trichloressigsäure selbst verestert wird und im ersteren Falle in Alkohol von 0·1 Mol Wasser pro Liter rund viermal größer ist als im zweiten.

Alle diese Tatsachen stehen mit der Annahme einer einfachen Wasserstoffionenkatalyse in Widerspruch und lassen auch — zumal mit Rücksicht darauf, daß der Wassereinfluß so weitgehend von der Natur der zu veresternden Säure abhängig

ist — erkennen, daß die Verhältnisse jedenfalls wesentlich komplizierter sind als nach der Goldschmidt'schen Hypothese zu erwarten wäre, wonach ein Alkohol-Wasserstoff-Komplexion das wirksame Zwischenprodukt wäre und die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des letzteren proportional sein müßte.

Es wird gezeigt, daß der Zusatz des Äthylesters der Trichloressigsäure keinen merklich verzögernden Einfluß auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung dieser Säure ausübt und der genannte Ester in sehr wasserarmem Alkohol nicht merklich verseift wird, wohl aber in wasserreicherem, und zwar sowohl unter dem Einfluß von Trichloressigsäure selbst als auch unter dem von Chlorwasserstoff — im letzteren Falle etwa 100mal rascher als im ersteren bei gleicher Katalysatorkonzentration — und bei weiter vorgeschrittenem Umsatz die Wiederverseifung neben der Veresterung bereits in Betracht kommt.
