

Kinetik der in Lösungen der Phtalsäure und ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff auftretenden Reaktionen

Von

Rud. Wegscheider, w. M. K. Akad., und Walter v. Amann

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

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1915)

Die hier mitzuteilenden Versuche wurden aus den gleichen Gesichtspunkten unternommen wie die gleichzeitig durchgeführten über die alkalische Verseifung der Phtalsäureester.¹ Bei der Veresterung mit fast wasserfreiem alkoholischem Chlorwasserstoff hat die Änderung des Wassergehaltes durch die Reaktion selbst auf ihren Verlauf großen Einfluß. Um diese Verwicklung tunlichst auszuschalten, wurde Alkohol mit 3·6 Gewichtsprozenten Wasser gewählt. Ein noch höherer Wassergehalt wurde nicht als wünschenswert erachtet, damit die verseifende Wirkung des Wassers nicht zu stark hervortrete. Außer den Veresterungs- und Verseifungsreaktionen kam auch die Chloräthylbildung aus Chlorwasserstoff und Alkohol in Betracht, die zwar schon öfter, aber noch nicht erschöpfend untersucht worden ist; es mußten daher darüber eigene Versuche ausgeführt werden, die allerdings auf das für diese Arbeit unbedingt Nötige beschränkt wurden.

¹ Siehe die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Abhandlung: »Über Esterverseifung durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phtalsäure«. Auf diese Arbeit wird im folgenden noch Bezug zu nehmen sein, um Wiederholungen zu vermeiden.

I. Historisches und Kritisches über Esterbildung aus Säure und Alkohol und Verseifung in saurer Lösung.¹

Die Literatur über die Theorie dieser für die vorliegende Arbeit in Betracht kommenden Reaktionen ist meines Wissens noch nicht übersichtlich zusammengestellt worden. Auch ist die Theorie dieser Reaktionen selbst für einbasische Säuren noch im Fluß. Zwar reift die Frage des Einflusses der Chlorwasserstoff- und Wasserkonzentration auf die Veresterung durch alkoholischen Chlorwasserstoff ihrer Lösung entgegen; aber der Zusammenhang zwischen den Gesetzen dieser Reaktion und der nicht durch starke Säuren katalysierten Esterbildung ist noch ziemlich unklar. Da auch bei Einzeluntersuchungen der Zusammenhang mit verwandten Erscheinungen nicht außer Augen gelassen werden soll, scheint es mir nicht überflüssig, eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur zu geben, die allerdings auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht. Insbesondere sind jene Arbeiten nicht angeführt, welche für die Theorie des Verlaufes der in Betracht kommenden Reaktionen nichts Neues bringen, sondern sich auf die Zahlenwerte der Konstanten und ihre Beziehungen zur chemischen Konstitution beziehen, und auch nicht die über Sulfosäuren.

1. Esterbildung aus Säure und Alkohol ohne Katalysator.

Diese Reaktion hat Petersen,² von unrichtigen Vorstellungen über den Verlauf der Chlorwasserstoffveresterung ausgehend, »direkte Veresterung« genannt. In neuerer Zeit wird sie auch häufig als Selbstveresterung bezeichnet. Auch dieser viel treffendere Ausdruck ist eigentlich nicht ganz passend. Denn Selbstveresterung liegt im strengsten Sinne dann vor, wenn die Säure zugleich ein alkoholisches Hydroxyl enthält, so daß sie mit sich selbst die Esterbindung herstellen kann, also bei der Laktonbildung. Die Theorie der hier zu besprechenden Reaktion steht noch nicht fest.

¹ Von R. Wegscheider.

² Z. physik. Ch., 16, 387 (1895).

Die Berechnung der Versuche von Berthelot und Péan de St. Gilles durch van't Hoff¹ und Guldberg und Waage² gab annähernde Übereinstimmung mit der Gleichung für bimolekulare Reaktionen mit Gegenreaktion, entsprechend der gewöhnlichen chemischen Reaktionsgleichung. Die Übereinstimmung ist besser, als man erwarten sollte, sowohl wegen der Art der Ausführung der Versuche als auch wegen der starken Änderung des Mediums,³ die bei äquivalenten Mengen eintritt, und wegen der erst später erkannten autokatalytischen Wirkungen.

Petersen⁴ hat bei Anwendung überschüssigen Alkohols, wobei die Änderung des Mediums zu vernachlässigen ist, die in diesem Falle zu erwartende Gültigkeit der Gleichung für monomolekulare Reaktionen geprüft und sie ungefähr bestätigt gefunden; doch zeigen seine Konstanten einen unverkennbaren sinkenden Gang.

H. Goldschmidt⁵ hat dann die Veresterung der Trichloressigsäure durch überschüssigen Alkohol untersucht. Die monomolekulare Gleichung, deren Gültigkeit nach dem Früheren erwartet werden konnte, war völlig unbrauchbar. Dagegen erwies sich die Gleichung der bimolekularen Reaktion als brauchbar. Zwar gab auch sie sinkende Konstanten. Da aber die Prüfung der Reaktionsordnung nach dem Verfahren von van't Hoff und Noyes zur Zahl 2 führte, nahm er den bimolekularen Verlauf als bewiesen an. Er erklärte ihn durch Autokatalyse unter der Annahme, daß der Dissoziationsgrad während der Reaktion als konstant betrachtet werden könne. Ohne diese Arbeit zu kennen, hat auch Knoblauch⁶ auf die Bedeutung der Autokatalyse hingewiesen. Donnan⁷ hat dann eine Ableitung gegeben, die unter der von ihm nicht bekämpften Annahme konstanten Dissoziationsgrades ergibt, daß

¹ Ber. D. ch. G., 10, 669 (1877).

² J. pr. Ch. (2), 19, 69 (1879).

³ Vgl. Ostwald, Z. physik. Ch., 24, 192 (1897).

⁴ Z. physik. Ch., 16, 394 (1895).

⁵ Ber. D. ch. G., 29, 2210 (1896).

⁶ Z. physik. Ch., 22, 272 (1897).

⁷ Ber. D. ch. G., 29, 2422 (1896).

der bezüglich der Säure bimolekulare Reaktionsverlauf herauskommt, wenn man annimmt, daß keine Autokatalyse eintritt und die Anionen der Säure mit dem Alkohol reagieren; wenn die Anionen reagieren und außerdem Autokatalyse vorliegt, so erhält man bei der gleichen Schlußweise eine Reaktion dritter Ordnung.

Ungefähr gleichzeitig legte auch Warder¹ dar, daß die Versuche von Lichty,² bei denen kein größerer Alkoholüberschuß angewendet wurde, sich nicht als bimolekulare Reaktion mit Gegenwirkung darstellen lassen; dagegen hat eine Berechnung der gleichen Versuche durch Prager³ das Gesetz der bimolekularen Reaktion mit Gegenwirkung bestätigt. Gleichzeitig mit allen diesen Arbeiten oder noch etwas früher hat auch Kistiakowsky⁴ seine Versuche ausgeführt, die aber zuerst nur in russischer Sprache veröffentlicht wurden. Auch er schloß auf Autokatalyse, da die bimolekular mit Gegenwirkung gerechneten Konstanten sich annähernd proportional der Anfangskonzentration der Säure änderten. Er fand auch bei Verwendung von wasserreichen Alkohol-Wassermischungen, daß die Konstanten mit steigendem Alkoholgehalt rasch abnehmen.

Zu einer Bestätigung des Gesetzes der bimolekularen Reaktion mit Gegenwirkung bei nicht stark überschüssigem Alkohol führten die Versuche von Rosanoff und Prager,⁵ die sich sowohl auf fette als auf aromatische Säuren (darunter auch Benzoesäure) erstreckten. Kailan⁶ fand wie Goldschmidt die Veresterung der Trichloressigsäure und auch die der Mandelsäure bei großem Alkoholüberschuß bimolekular, jedoch bei der Trichloressigsäure die Konstante vom Wassergehalt des Alkohols abhängig, und zwar steigt die Konstante bei mäßigen Wasserzusätzen. Goldschmidt⁷ fand

¹ Z. physik. Ch., 24, 192 (1897).

² Z. physik. Ch., 21, 319 (1896); Fortsetzung Lieb. Ann., 319, 369 (1901).

³ Z. physik. Ch., 66, 293 (1909).

⁴ Z. physik. Ch., 27, 264 (1898).

⁵ Z. physik. Ch., 66, 279, 292 (1909).

⁶ Mon. f. Ch., 28, 1200 (1907); 29, 801 (1908).

⁷ Z. El., 15, 4 (1909).

bei Ameisensäure und Sulfinensäuren mit Alkoholüberschuß Abweichungen von der Reaktionsgeschwindigkeit der zweiten Ordnung hinsichtlich der Säure. Auf Grund von Versuchen, die zeigten, daß der Zusatz der Natriumsalze die Veresterungsgeschwindigkeit nicht verkleinert, sondern sogar mäßig vergrößert, schloß er, daß in der Hauptsache keine Wasserstoffionenkatalyse vorliegen könne.¹ Er wies darauf hin, daß die kinetischen Ergebnisse mit der Annahme in Einklang stehen, daß Doppelmolekeln der Säure reagieren. Als Goldschmidt seine Auffassung der Katalyse durch starke Säuren bei der Veresterung durch die Annahme erweiterte, daß er auch der undissoziierten Katalysatorsäure eine beträchtliche Wirksamkeit zuschrieb, deutete er den bezüglich der Säure bimolekularen Reaktionsverlauf bei der unkatalysierten Veresterung durch die Annahme einer überwiegenden Wirksamkeit der undissoziierten Molekeln,² die sowohl als unwandelbarer Stoff als auch als Autokatalysator in die Geschwindigkeitsgleichung eingehen.

Kürzlich hat Rosanoff³ Versuche mitgeteilt, denen zufolge die unkatalysierte Veresterung (und auch ihre Gegenreaktion) eine Reaktion dritter Ordnung ist, und zwar bezüglich der Säure von der zweiten, bezüglich des Alkohols von der ersten Ordnung, was mit den bei großem Alkoholüberschuß erhaltenen bimolekularen Befunden von Goldschmidt und Kailan übereinstimmt. Er nimmt die Bildung eines Komplexes aus zwei Molekeln Säure und einer Molekel Alkohol an und stützt diese Annahme unter anderem dadurch, daß assoziierende Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.

Endlich erschien eine Arbeit von Kailan.⁴ Er erhielt bei der Esterbildung aus Essigsäure und Alkohol in äquivalenten

¹ Allerdings kann die Wasserstoffionenkatalyse nicht ganz fehlen, wenn sie bei der Veresterung mit Katalysatorsäuren auftritt (Goldschmidt, Z. El., 15, 308 [1909]). Demgegenüber hob Kailan (Z. El., 15, 109 [1909]) hervor, daß die Wasserstoffionenkatalyse, wenn sie überhaupt auftritt, keine ganz untergeordnete Rolle spielen könne.

² Z. physik. Ch., 70, 641 (1910).

³ Verh. Nat. Vers. Wien, 1913, II, 273. Eine ausführliche Veröffentlichung ist mir noch nicht bekannt geworden.

⁴ Mon. f. Ch., 35, 859 (1914).

Mengen oder bei Überschuß einer der Komponenten sinkende Konstanten sowohl beim bimolekularen Rechnen mit Gegenreaktion als auch bei Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse; auch die Annahme, daß die Reaktion bezüglich der Essigsäure bimolekular sei, stimmte nicht mit den Beobachtungen. Er nimmt Veränderungen des Assoziationsgrades an, ohne diese Annahme näher durchzuführen. Kleine Wassermengen beeinflussten die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Die Verseifung in einem Gemisch gleicher Mole Essigester, Alkohol und Wasser stimmte einigermaßen mit der Annahme, daß die Geschwindigkeit mit der Wasserstoffionenkonzentration proportional sei.

Eine erschöpfende theoretische Bearbeitung der Esterbildung ohne Katalysatoren liegt selbst für den Fall eines großen Alkoholüberschusses nicht vor. In diesem Fall ist der Reaktionsverlauf nicht selten bezüglich der Säure bimolekular (Goldschmidt, Kailan und vielleicht Rosanoff; im letzteren Fall liegen Angaben über die Mengenverhältnisse noch nicht vor). Dagegen scheint die Reaktion bei Anwendung ungefähr äquivalenter Mengen von Säure und Alkohol bezüglich der Säure wenigstens annähernd monomolekular zu verlaufen (Berthelot und Péan de St. Gilles, Rosanoff und Prager). Es wird abzuwarten sein, wie sich diese scheinbar widersprechenden Ergebnisse unter einen Hut bringen lassen.

Soweit die Berücksichtigung der Dissoziationsverhältnisse einer einbasischen Säure bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in Frage kommt, lassen sich die Geschwindigkeitsgleichungen bei großem Alkoholüberschuß ohne Schwierigkeit integrieren. Es seien folgende fünf Fälle besprochen: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration I. der dissoziierten Säure; II. der undissoziierten Säure; III. der dissoziierten Säure und der Wasserstoffionen, dieser Fall gibt dieselbe Geschwindigkeitsgleichung wie der vorige;¹ IV. der undissoziierten Säure und der Wasserstoffionen; V. der undissoziierten Säure zum Quadrat erhoben.

¹ Wegscheider, *Mon. f. Ch.*, 21, 699 (1900). Für den vorliegenden Fall hat dies schon Donnan erkannt.

Wenn die Dissoziationskonstante der Säure K und ihre Gesamtkonzentration C ist, so ist der Dissoziationsgrad $\alpha = Ku/2C$, wo $u = -1 + \sqrt{1 + \frac{4C}{K}}$. Die Differentialgleichungen sind dann $-dC/dt =$ I. $kC\alpha$; II. $kC(1-\alpha)$; III. $kC^2\alpha^2$; IV. $kC^2\alpha(1-\alpha)$; V. $kC^2(1-\alpha)^2$. Die Integrale sind:

$$\text{I. } kt = u_0 - u + l \frac{u_0}{u}; \quad \text{II. } \frac{kt}{2} = \frac{1}{u} - \frac{1}{u_0} + l \frac{u_0}{u};$$

$$\text{III. } \frac{kKt}{2} = \frac{1}{u} - \frac{1}{u_0} + l \frac{u_0}{u};$$

$$\text{IV.}^1 \frac{kKt}{4} = \frac{1}{u} - \frac{1}{u_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{u^2} - \frac{1}{u_0^2} \right);$$

$$\text{V. } \frac{kKt}{8} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{u^2} - \frac{1}{u_0^2} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{u^3} - \frac{1}{u_0^3} \right)$$

u_0 ist der Wert von u für $t = 0$.

Da die Dissoziationskonstanten der meisten Säuren (auch der Trichloressigsäure) in Alkohol sehr klein sind,² ist bei den in den Versuchen angewendeten Konzentrationen $4C/K$ sehr groß. Dies hat zur Folge, daß der Wert der Integrale wesentlich nur von einem der beiden Glieder bestimmt wird; die Reihenfolge des Einflusses der einzelnen Glieder ist $u > lu > 1/u > 1/u^2 > 1/u^3$. Dem entspricht die Möglichkeit einer näherungsweise Vereinfachung der Differentialgleichungen. Es ist annähernd $u = 2\sqrt{\frac{C}{K}}$ und $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$; ferner kann α neben 1 vernachlässigt werden. Daher gehen die Differentialgleichungen näherungsweise über in $-dC/dt =$ I. $k\sqrt{KC}$; II. kC ; III. kKC ; IV. $kK^{1/2}C^{3/2}$; V. kC^2 . Die Schlüsse, welche aus der Ableitung von Donnan hervorzugehen schienen, aber von ihm nicht ausdrücklich gezogen wurden, sind also irrig. Reagieren die Anionen ohne Autokatalyse, so ist die Ordnung der Reaktion nicht 2, sondern

¹ Dieses Integral ist schon von Collan (Z. physik. Ch., 10, 132 [1892]) abgeleitet worden.

² Siehe z. B. Goldschmidt, Z. El., 20, 476 (1914).

ungefähr $1/2$; reagieren die Anionen unter autokatalytischer Wirkung der Wasserstoffionen, so ist sie nicht 3, sondern ungefähr 1. Die unrichtigen Schlüsse aus der Ableitung von Donnan kamen dadurch zustande, daß er die Gleichung des Dissoziationsgleichgewichtes eingeführt und trotzdem der Annahme konstanten Dissoziationsgrades nicht widersprochen hat; es wurden also zwei Annahmen gemacht, die offenbar miteinander im Widerspruch stehen. Von den hier besprochenen Annahmen liefert nur die schon von Goldschmidt in Betracht gezogene Annahme V den bimolekularen Reaktionsverlauf. Hiervon kann man sich auch durch Berechnung von Versuchen mit Hilfe der hier gegebenen Integrale leicht überzeugen.

Bei dieser Sachlage dürfte die theoretische Bearbeitung dieser Reaktion an zweibasischen Säuren vorderhand ein schwieriges Unternehmen sein. Messungen liegen vor von Schwab¹ an verdünnten alkoholischen Lösungen von Fumar- und Maleinsäure bei 100° , deren Berechnung nicht versucht wurde, und von Petersen² an verdünnten alkoholischen Lösungen von Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Traubensäure und Zitronensäure, teils bei 66° , teils bei 100° . Die von ihm ausgerechneten einstufigen monomolekularen Konstanten nach Äquivalenten³ nehmen meist stark mit der Zeit ab. Auch die symmetrischen Säuren zeigen also bei dieser Reaktion das Verhalten von Stufenreaktionen, bei denen die Konstante der ersten Stufe größer ist, als der Proportionalität mit der Zahl der reagierenden Stoffe entspricht.⁴

2. Esterbildung mit Alkohol und starken Katalysatorsäuren.

Die Theorie dieser Reaktion ist bekanntlich noch nicht völlig abgeschlossen; je umfassender die hierher gehörigen

¹ Rec. trav. chim., 2, 64 (1883).

² Z. physik. Ch., 16, 405 (1895).

³ Siehe dazu und auch für die folgende Literatur über Veresterung und Verseifung bei zweibasischen Säuren meine ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mitteilung: »Zur Theorie der Stufenreaktionen«, Abschnitt IV.

⁴ Seither ist noch eine einschlägige Arbeit von Kailan (Z. physik. Ch., 89, 641 [1915]) erschienen (Anm. bei der Korrektur).

Erscheinungen untersucht wurden, desto mehr erwies sie sich als recht verwickelt. Ich beschränke mich im folgenden im wesentlichen auf die Veresterung mit Chlorwasserstoff. Die Versuche sind fast durchwegs mit großem Alkoholüberschuß angestellt, so daß nur die Reaktionsordnung bezüglich der zu veresternden und der Katalysatorsäure in Frage kam.

Zuerst erschien eine Arbeit von Petersen.¹ Er fand die Reaktionsgeschwindigkeit in methylalkoholischer Lösung proportional der Konzentration der zu veresternden Säure und ebenfalls proportional der Konzentration der Katalysatorsäure. Dabei ging er von der irrigen Ansicht aus, daß der Chlorwasserstoff sofort Chlormethyl bilde und daß es sich daher um eine Reaktion des Chlormethyls handle. Diese Annahme hatte schon damals keine Berechtigung² und wurde auch noch eingehend von Tafel³ widerlegt. Die kinetischen Feststellungen Petersen's bleiben aber hiervon unberührt. Unabhängig von ihm hat Goldschmidt⁴ ebenfalls Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Säure-⁵ und der Chlorwasserstoffkonzentration gefunden (letzteres wenigstens für nicht zu große Konzentrationen), außerdem aber den verzögernden Einfluß eines Wasserzusatzes erkannt. Er nahm eine einfache Wasserstoffionenkatalyse an. Auch die ungefähr gleichzeitigen Versuche von Kistiakowsky⁶ hatten das gleiche Ergebnis; insbesondere wurde er auch auf den Einfluß des Wassergehaltes aufmerksam. Proportionalität mit dem Chlorwasserstoffgehalt fanden auch Sudborough und Lloyd.⁷

In Fortsetzung seiner Versuche erkannte Goldschmidt,⁸ daß der Einfluß des Wassers so bedeutend ist, daß bei

¹ Z. physik. Ch., 16, 384 (1895), vgl. auch Chem. Zentr., 1906, II, 228.

² Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 16, 135 (1895), und die dort angegebene ältere Literatur.

³ Z. physik. Ch., 19, 592 (1896).

⁴ Ber. D. ch. G., 28, 3218 (1895).

⁵ Dies zeigen auch die Versuche von Knoblauch, Z. physik. Ch., 22, 268 (1897).

⁶ Z. physik. Ch., 27, 250 (1898).

⁷ Z. physik. Ch., 35, 380 (1900).

⁸ Ber. D. ch. G., 29, 2209 (1896).

Anwendung wasserarmen Alkohols dadurch ein Sinken der Konstante innerhalb einer Versuchsreihe durch die fortschreitende Wasserbildung entsteht. Er stützte ferner die Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse durch den Nachweis, daß die Wirkung des Katalysators durch den Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten vermindert wird. In einer weiteren Arbeit mit Sunde¹ zeigte er, daß bei Anwendung verschiedener Katalysatorsäuren die Wirkung nicht proportional dem Dissoziationsgrad ist, wodurch die Annahme einer einfachen Wasserstoffionenkatalyse unmöglich wurde, und daß bei schwächeren Katalysatorsäuren als Chlorwasserstoff die Wirkung nicht immer ihrer Konzentration proportional ist. Gleichzeitig hatte Kailan auf meine Veranlassung Versuche über die Veresterung der Benzoesäure ausgeführt,² die zeigten, daß bei Anwendung von Chlorwasserstoff Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und HCl-Konzentration zwar in angenähert wasserfreiem Alkohol besteht, daß dagegen in wasserreicherem Alkohol die Konstante rascher ansteigt als die HCl-Konzentration. Hierdurch wurde ein Einfluß der undissoziierten Chlorwasserstoffmolekeln angedeutet, wenn auch die Annahme, daß nur die undissoziierten Molekeln katalysieren, nicht ausreichend schien.³ Ferner konnte gezeigt werden, daß sich das Absinken der Konstanten innerhalb einer Versuchsreihe in wasserarmem Alkohol vollständig auf die Änderung der Wasserkonzentration zurückführen läßt.

Die Abweichungen von der Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Katalysatorkonzentration vermochten Goldschmidt und Udby⁴ durch eine Annahme zu deuten, die zugleich den Wassereinfluß darstellte. Sie nahmen an, daß die Reaktion zwischen der zu veresternden Säure und einer Verbindung des Wasserstoffions mit dem Alkohol⁵

¹ Ber. D. ch. G., 39, 711 (1906).

² Wegscheider, Ber. D. ch. G., 39, 1054 (1906); Kailan, Mon. f. Ch., 27, 543 (1906).

³ Kailan, a. a. O., p. 571, Anm.

⁴ Z. physik. Ch., 60, 728 (1907).

⁵ Komplexverbindungen des Wasserstoffions mit der Säure haben ungefähr gleichzeitig Acree und Johnson sowie Stieglitz eine Rolle

stattfinde¹ und daß diese Verbindung sich mit Wasser umsetzen könne, so daß also die »Hydrolysenkonstante des salzsauren Alkohols« in die Geschwindigkeitsformel eingeht. Die so erhaltene Formel ließ Proportionalität zwischen Katalysatorkonzentration und Geschwindigkeitskonstante in wasserfreiem Alkohol, dagegen ein stärkeres Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante in wasserhaltigem Alkohol erwarten, wie es die Versuche ergeben hatten. Goldschmidt und Udby heben aber auch schon hervor, daß die Formel nicht allen Beobachtungen gerecht wird. Auch Kailan² hat Erscheinungen beobachtet, welche mit dieser Theorie nicht ohne weiteres vereinbar sind. Bald darauf zog Goldschmidt³ die Möglichkeit in Erwägung, daß auch die undissoziierte Verbindung des Alkohols mit der Katalysatorsäure an der Reaktion beteiligt sein könne und hat später die auf dieser Annahme beruhende Theorie ausführlich entwickelt;⁴ auch hat er in neuen Versuchen die Wirkung des nicht dissoziierten Komplexes durch Zusätze von Neutralsalzen isoliert, welche die Dissoziation der verwendeten schwachen Katalysatorsäuren praktisch vollständig zurückdrängen mußten. Diese schon ziemlich verwickelte Theorie stellt die Erscheinungen bei der katalysierten Esterbildung recht gut dar und hat auch dadurch eine Stütze erhalten, daß die gleiche Auffassung sich auch bei den Untersuchungen über die Zersetzung des Diazoessigesters von Bredig und seinen Schülern gut bewährt hat.⁵

zugeschrieben. Literaturzusammenstellungen über Katalyse bei der Veresterung und Verseifung siehe bei Abel, *Z. El.*, 19, 937 (1913), und Stieglitz, *J. am. ch. soc.*, 35, 1774 (1913).

¹ Selbstverständlich kann man im Sinne der von Henry (*Ber. D. ch. G.*, 10, 2041 [1877]), mir (*Mon. f. Ch.*, 16, 137 [1895]) und dann auch von anderen vertretenen Anlagerungshypothese annehmen, daß sich bei der Esterbildung die Verbindung von Katalysator und Alkohol zunächst an die Säure anlagert, eine Annahme, die später auch von Goldschmidt (*Z. physik. Ch.*, 70, 630 [1910]) in Erwägung gezogen wurde.

² *Mon. f. Ch.*, 29, 843 (1908).

³ *Z. El.*, 15, 6 (1909).

⁴ *Z. physik. Ch.*, 70, 627 (1910); *Z. El.*, 20, 477 (1914); Goldschmidt und Thuesen, *Z. physik. Ch.*, 81, 30 (1913).

⁵ Siehe z. B. Bredig, *Z. El.*, 18, 535 (1912), und die Arbeiten von Miller, Braune, Snethlage, *Z. physik. Ch.*, 85, 129, 170, 211 (1913).

Immerhin scheinen aber doch noch gerade bezüglich der Chlorwasserstoffveresterung Unstimmigkeiten zu bestehen.¹ Fitzgerald und Lapworth,² welche die Reaktion in Acetonlösung untersuchten, haben die Goldschmidt'sche Auffassung des Wassereinflusses angefochten; aber auch die von Lapworth³ gegebene Formulierung des Wassereinflusses, welche auf anderen theoretischen Auffassungen beruht, ist in ihren Ergebnissen der Goldschmidt'schen ähnlich. Eine von der Goldschmidt'schen abweichende Auffassung entwickeln auch Dawson und Powis;⁴ sie nehmen an, daß das Wasserstoffion und die undissoziierte Säure katalytisch wirken und daß die starke Wirkung des H⁺ in alkoholischer Lösung auf der Unbeständigkeit seiner Verbindung mit dem Alkohol beruht.

Die zuletzt erwähnten Arbeiten beschäftigen sich fast ausschließlich mit dem Einfluß des Katalysators und des Wassers. Es sind noch zwei Arbeiten zu erwähnen, welche sich auf den Einfluß der zu veresternden Säure und des Alkohols beziehen.

In ersterer Beziehung haben Holleman und Sirks⁵ aus dem Umstand, daß bei den sechs isomeren Dinitrobenzoesäuren Dissoziations- und Veresterungsgeschwindigkeitskonstante antibat sind, geschlossen, daß die undissoziierten Molekeln reagieren. Dieser Schluß ist nicht zwingend; es ist ja bekannt, daß die Veresterungsgeschwindigkeit nicht in einem einfachen Zusammenhang mit der Dissoziationskonstante steht.⁶ Es ist aber in der Tat sehr wahrscheinlich, daß die undissoziierte Säure reagiert. In den an Chlorwasserstoff ziemlich reichen alkoholischen Lösungen sind jedenfalls alle Carbonsäuren sehr wenig dissoziiert, so daß der undissoziierte Anteil mit ihrer Gesamtmenge identifiziert werden darf. Statt der

¹ Vgl. Kailan, Z. physik. Ch., 88, 94 (1914).

² Chem. Zentr., 1909, I, 639.

³ Trans. ch. soc., 98, 2187 (1908); Lapworth und Partington, Chem. Zentr., 1910, I, 989.

⁴ Chem. Zentr., 1914, II, 209.

⁵ Kon. Ak. Wet. Proc. Meeting 27. X. 1906, p. 286; ausführlichere Mitteilung der Zahlenwerte Sirks, Rec. trav. chim., 27, 287 (1908).

⁶ Vgl. z. B. Wegscheider, Mon. f. Ch., 18, 97 (1897); Ö. Ch. Ztg., 4, 4 (1901).

Reaktion der undissoziierten Säure kann man natürlich auch annehmen, daß ihre beiden Ionen (abgesehen von der katalytischen Wirkung des Wasserstoffions) an der Reaktion beteiligt sind.¹ Würde man dagegen annehmen, daß nur die Säureanionen reagieren, so hätte die Geschwindigkeitsgleichung die Form $dx/dt = k\alpha(A-x)$, wo k eine Funktion der Konzentrationen des Alkohols und der katalysierenden Wasserstoffionen, $A-x$ die Konzentration der zu veresternden Säure und α ihr Dissoziationsgrad ist. Die wesentlich vom Chlorwasserstoff herrührende Wasserstoffionenkonzentration kann man als ungefähr konstant ansehen. Dann ist $\alpha[\text{H}^+]/(1-\alpha) = K$, wo K die Konstante der elektrolytischen Dissoziation und, da $1-\alpha$ von 1 wenig verschieden, $\alpha = K/[\text{H}^+]$, also $dx/dt = kK(A-x)/[\text{H}^+]$. Wenn also die Beobachtung ergibt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist, so müßte die Geschwindigkeitskonstante k dem Quadrat dieser Konzentration proportional sein, eine Annahme, die man ohne zwingenden Grund nicht so leicht machen wird. Reagiert dagegen die ganze Säuremolekel (sei es dissoziiert oder undissoziiert), so ist $dx/dt = k(1-\alpha)(A-x)$, wo $1-\alpha$ nahezu gleich ist.

Kailan² hat die Veresterung der Benzoesäure durch Alkohol und Chlorwasserstoff bei Zusatz von Äther, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Er hat auch unter diesen Umständen die Reaktion bezüglich der Benzoesäure monomolekular gefunden. Man kann die Versuche auch als Beweis dafür betrachten, daß die Reaktion bezüglich des Alkohols monomolekular ist. Bei Gemischen mit bis 25% Benzol ist die Geschwindigkeit dem Alkoholgehalt proportional, ein Ergebnis, welches allerdings auch durch gegenseitige Aufhebung der durch den Benzolzusatz bewirkten Veränderungen (Änderung des Mediums, der Konzentration der einfachen Alkoholmolekeln, des Dissoziationsgrades der Katalysatorsäure) entstehen kann. Diese Änderungen können auch die Abweichung von der Proportionalität mit dem Alkoholgehalt bei anderen Zusätzen erklären.

¹ Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., 21, 699 (1900).

² Z. physik. Ch., 88, 65 (1914).

Die Veresterung zweibasischer Säuren durch Alkohol und Chlorwasserstoff ist bisher sehr wenig bearbeitet worden. Blaise¹ hat die Veresterung der Bernsteinsäure und *α*-Dimethylbernsteinsäure in siedendem einprozentigem alkoholischem Chlorwasserstoff am Rückflußkühler untersucht. Er bestimmte die Menge des Chlorwasserstoffes und der freien organischen Säuren in einem durch Titration, wobei die Menge des Chlorwasserstoffes durch den Farbenumschlag von Helianthin, die der organischen Säuren durch den von Phenolphthalein erkannt wurde. Außerdem bestimmte er die Menge des Neutralestere durch Ausschütteln mit Petroläther. Die Theorie der Stufenreaktionen war ihm offenbar unbekannt. Er schließt, daß selbst bei der Bernsteinsäure nicht beide Carboxyle gleichzeitig verestert werden und daß, wenn das eine neutralisiert ist, das andere schwerer verestert wird. Ich glaube, daß er damit nur den stufenweisen Verlauf der Reaktion betonen, aber nicht die Aussage machen wollte, die Konstanten der beiden Reaktionsstufen stünden in einem größeren Verhältnis als 2 : 1. Für eine Prüfung der Frage, ob der stufenweise Verlauf seine Ergebnisse vollständig darstellt, sind die Versuche viel zu ungenau.

Kailan² hat die Veresterung der Bernsteinsäure, Weinsäure, Glutarsäure, Malonsäure, Oxalsäure und Äpfelsäure in absolutem und etwas wasserhaltigem Alkohol bei 25° untersucht. Er hat sich darauf beschränkt, acidimetrische Titrations auszuführen und die Konstanten der einstufigen monomolekularen Reaktion (nach Äquivalenten) auszurechnen.

In einer zweiten Arbeit³ untersucht Kailan die Veresterung der Bernstein-, Äpfel- und Weinsäure in alkoholischem Chlorwasserstoff mit Benzolzusatz. Aus dem Umstand, daß der Zusatz ebenso wirkt wie bei einbasischen Säuren,

¹ C. R., 126, 753, oder Bull. soc. chim. (3), 19, 387 (1898).

² Z. physik. Ch., 85, 706 (1913). Die Arbeit ist erst erschienen, nachdem die hier mitzuteilenden Versuche bereits im Gang waren. Über Bedenken gegen Kailan's Schlüsse siehe meine ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mitteilung: »Zur Theorie der Stufenreaktionen.«

³ Z. physik. Ch., 88, 77 (1914); siehe noch die mir erst bei der Korrektur bekannt gewordene Arbeit desselben Verfassers, ebendort 89, 676 (1915).

schließt er, daß die Reaktion bezüglich des Alkohols nicht bimolekular sein kann, also stufenweise verlaufen muß.

3. Verseifung durch wässrige Salzsäure.

Die Reaktion ist zuerst von Ostwald¹ kinetisch untersucht und als monomolekular erkannt worden. Er fand ferner, daß die Reaktion nicht vollständig verläuft. Dies berücksichtigte er in der Weise, daß er als Anfangskonzentration nur den zersetzbaren Teil des Esters (Unterschied zwischen Anfangskonzentration und Gleichgewichtskonzentration) einsetzte. Die Reaktionsgeschwindigkeit war nicht der Chlorwasserstoffkonzentration genau proportional, sondern nahm etwas rascher zu als diese. Auch der Einfluß von Aceton- oder Alkoholzusätzen wurde untersucht. Daß bei der katalytischen Wirkung der Säure ihr Dissoziationsgrad eine Rolle spielt, zeigte Moore.² Knoblauch³ und Kistiakowsky⁴ waren die ersten, welche die Rechnung nach der Formel für Gegenreaktionen durchführten und die Konstante der Verseifung auch aus Veresterungsversuchen berechneten. Sie arbeiteten in Alkohol-Wassermischungen und erhielten sehr gute Konstanten. Kistiakowsky fand auch, daß die auf die Einheit der Alkoholkonzentration reduzierte Konstante (abweichend von der Alkoholwirkung bei der »direkten« Veresterung und Verseifung) bei kleiner Alkoholkonzentration von dieser ziemlich unabhängig ist, bei großem Alkoholgehalt dagegen stark ansteigt. Knoblauch hat bimolekular gerechnet, Kistiakowsky wegen des großen Wasserüberschusses monomolekular. Ihre Versuche zeigen, daß die Reaktion sowohl bezüglich des Esters als des Wassers monomolekular, im ganzen also bimolekular ist.

Lapworth⁵ hat die Verseifung mit wässriger Salzsäure in Acetonlösung untersucht und nicht der Wasserkonzentration

¹ J. pr. Ch. (2), 28, 449 (1883).

² Z. physik. Ch., 9, 327 (1892).

³ Z. physik. Ch., 22, 274 (1897).

⁴ Z. physik. Ch., 27, 250 (1898).

⁵ Chem. Zentr., 1908, II, 1413; 1909, I, 638; Fitzgerald und Lapworth, ebendort, 1909, I, 639.

proportional gefunden. Er nimmt an, daß die katalytische Wirkung nur von den unverbundenen Wasserstoffionen, aber nicht von der ebenfalls vorhandenen Verbindung mit Wasser H_3O^+ ausgeht. Stieglitz¹ nimmt auf Grund der Analogie mit dem Verhalten der Iminoester an, daß die Verseifungsgeschwindigkeit in saurer Lösung durch Anlagerungsprodukte der Wasserstoffionen an die Ester bestimmt werde.

Holmberg² erhielt bei der Verseifung acetylierter Oxy-säuren gute monomolekulare Konstanten, fand aber, daß sie nicht der Chlorwasserstoffkonzentration proportional sind, sondern langsamer wuchsen. Diese Abweichung von dem Ostwald'schen Befund steht jedenfalls mit der eigenen Dissoziation der acetylierten Oxysäuren im Zusammenhang, sei es, daß die Wirkung der aus ihnen abgespaltenen Wasserstoffionen neben der der aus Salzsäure stammenden nicht vernachlässigt werden kann oder daß, wie Holmberg in der zweiten Abhandlung annimmt, die Anionen und die undissoziierte Säure mit verschiedener Geschwindigkeit verseift werden.

Die Verseifung durch wässrige Salzsäure unterliegt einer Neutralsalzwirkung, die von Trey,³ Ley,⁴ Armstrong und Watson,⁵ Kellogg,⁶ Poma⁷ sowie Henderson und Kellogg⁸ untersucht wurde. Trey fand eine Beschleunigung. Kellogg zeigte, daß die Beschleunigung bei großen Salz-mengen in eine Verzögerung übergeht. Nach Taylor⁹ ist die Neutralsalzwirkung von der Natur des Esters unabhängig. Derselbe¹⁰ stellte dann die Verseifung durch wässrige Säuren als Wirkung der undissoziierten Katalysatormolekeln und der

¹ Chem. Zentr., 1908, I, 1025, 1518; vgl. auch Acree, ebendort, 1907, II, 1889.

² Ber. D. ch. G., 45, 3006 (1912); Z. physik. Ch., 84, 454 (1913).

³ J. pr. Ch. (2), 34, 353 (1886).

⁴ Z. physik. Ch., 30, 230 (1899).

⁵ Chem. Zentr., 1907, II, 1472.

⁶ Chem. Zentr., 1909, I, 1468; II, 1212.

⁷ Chem. Zentr., 1911, II, 1191.

⁸ Chem. Zentr., 1913, I, 2102.

⁹ Chem. Zentr., 1913, II, 1547.

¹⁰ Z. El., 20, 201 (1914).

Wasserstoffionen dar und gab dem Satz von Sneathlage,¹ daß die Wirkung der undissoziierten Molekeln um so größer sei, je stärker die Säure, eine mathematische Form, indem er zeigte, daß in einer Reihe von Fällen das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die durch undissoziierte Molekeln und durch Wasserstoffionen katalysierte Reaktion proportional der Quadratwurzel aus der Affinitätskonstante ist.

An zweibasischen Säuren ist die Reaktion von J. Meyer² untersucht worden, und zwar an der Bernsteinsäure und Weinsäure. Er erhielt bei der einstufigen monomolekularen Rechnung nach Äquivalenten gute Konstanten, die ungefähr ebenso groß sind als die von ihm ebenfalls bestimmten Konstanten der Estersäuren, und schloß daraus sachgemäß auf den zwei-stufigen Verlauf mit dem Konstantenverhältnis 2 : 1. Für die unsymmetrische Kampfersäure fand er in wässrig-alkoholischer Lösung ein anderes Konstantenverhältnis und demgemäß bei der einstufigen Rechnung nach Äquivalenten stark sinkende Konstanten. Nach der Formel für Stufenreaktionen hat er seine Versuche am Neutralester nicht berechnet. Bei den von ihm angewandten Konzentrationen (0·02- und 0·1-n.) war die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffkonzentration proportional.

4. Verseifung der Ester durch alkoholischen Chlorwasserstoff.

Diese Reaktion ist (abgesehen von Versuchen in stark wasserhaltigen Lösungen, die schon bei der Verseifung in wässriger Lösung erwähnt sind) sehr wenig untersucht worden. Hinsichtlich der einbasischen Säuren liegen einige Beobachtungen von Kailan³ vor, die wesentlich zu dem Zweck angestellt wurden, zu ermitteln, ob diese Verseifung bei Versuchen über die Veresterung mit alkoholischem Chlorwasserstoff berücksichtigt werden muß. Von Interesse ist die

¹ Z. physik. Ch., 85, 234 (1913).

² Z. physik. Ch., 66, 96 (1909).

³ Mon. f. Ch., 27, 552, 1006, 1031 (1906); 29, 838 (1908); Lieb. Ann., 351, 197, 208 (1907).

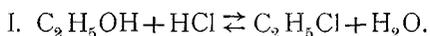
Angabe,¹ daß beim Benzoesäureäthylester die Verseifung wesentlich durch den Chlorwasserstoff (unter Chloräthylbildung) bewirkt wird, wenn der Wassergehalt des Alkohols 0·04 Mole im Liter beträgt, dagegen wesentlich durch Wasser, wenn 3·33 Mole im Liter vorhanden sind.

An zweibasischen Säuren hat Kailan² einige Versuche mit Alkohol von ungefähr 1·5 Molen H₂O im Liter ausgeführt, und zwar an den Estern der Weinsäure, Äpfelsäure und Oxalsäure. Er berechnet sie als Verseifungen durch Wasser mit Gegenreaktion nach der Formel für einbasische Säuren unter Konstantsetzung des Wassergehaltes und erhält so meist einen ausreichend konstanten Wert für die Summe der Veresterungs- und Verseifungskonstante.

II. Ergebnisse und Theorie der eigenen Versuche.³

1. Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol.

Bei den Versuchen über die Einwirkung von alkoholischem Chlorwasserstoff auf Phtalsäure und ihre Ester muß die Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf den Alkohol berücksichtigt werden. Folgende Reaktionen kommen in Betracht:



Die Reaktion I ist schon mehrfach bearbeitet worden. Zunächst hat Villiers⁴ festgestellt, daß sich in Gemischen von Alkohol, Chlorwasserstoff und Wasser ein Gleichgewicht einstellt, welches in Gemischen ohne Wasserzusatz und mit mäßig überschüssigem Alkohol weit nach der Chloräthylseite liegt. Ätherbildung war bei 100° bemerkbar,⁵ bei 44° nicht.⁶ Er hat auch Geschwindigkeitsversuche gemacht, sie aber

¹ Mon. f. Ch., 27, 552.

² Z. physik. Ch., 85, 753 (1913).

³ Von R. Wegscheider.

⁴ Ann. chim. phys. (5), 21, 95 (1880).

⁵ p. 100.

⁶ p. 96.

nicht berechnet. Ferner untersuchte er die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äther. Bei gewöhnlicher Temperatur war innerhalb sechs Monaten keine Einwirkung bemerkbar; dagegen war sie bei 44° beträchtlich und führte bei 100° innerhalb fünf Tagen zu 91·8% Chloräthylbildung. Aus seinen weiteren Arbeiten über diesen Gegenstand¹ ist noch hervorzuheben, daß die Spaltung des Äthers durch Chlorwasserstoff schon durch wenig Wasser verhindert wird.

Cain² hat Versuche über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlorwasserstoff und wasserfreiem oder stark wasserhaltigem Alkohol bei 80 und 99° ausgeführt, ferner einen Versuch, bei dem Chloräthyl von Anfang zugesetzt war. Er hebt hervor, daß der verzögernde Einfluß des Chloräthyls auffallend gering sei; eine kinetische Berechnung hat er nicht versucht. Ein Versuch betraf die Reaktion zwischen Chloräthyl und Wasser ohne Lösungsmittel. Für das Gleichgewicht fand er $\frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}][\text{HCl}]}$ ziemlich konstant, jedoch mit Ausnahme von zwei Fällen, in denen wahrscheinlich Entmischung eingetreten war.

Erwähnt sei, daß nach Tafel³ die Bildung von Chlorwasserstoff in einer methylalkoholischen Chlormethylösung überwiegend auf der Reaktion des Chlormethyls mit dem Alkohol, nicht mit dem Wasser beruht. Er schloß dies aus dem Vergleich der Chlorwasserstoffbildung in zwei Lösungen, die für Chlormethyl 0·37-n. waren und von denen die eine auch für Wasser 0·37-n. war. In der wasserhaltigen Lösung ging die Chlorwasserstoffbildung nicht viel schneller als in der wasserfreien. Dieses Ergebnis kann selbstverständlich nicht ohne weiteres als auch für die Äthylreihe gültig betrachtet werden und bezieht sich überdies nur auf sehr wasserarmen Alkohol.

Bemerkenswerte Ergebnisse erhielt Price.⁴ Er fand die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zwischen Chlorwasserstoff und Äthylalkohol stark abhängig von der Temperatur

¹ Compt. rend., 136, 1551; 137, 53 (1893).

² Z. physik. Ch., 12, 750 (1893).

³ Ebendort, 19, 596 (1896).

⁴ J. chem. soc., 79, 303 (1901).

und auch von dem Verhältnis zwischen Alkohol und Chlorwasserstoff, dergestalt, daß die »Konstante« um so größer wird, je weniger Chlorwasserstoff auf eine gegebene Alkoholmenge verwendet wird. Die Versuche Cain's hatten dies nicht erkennen lassen. Hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit konnte er aus seinen eigenen Versuchen und aus denen Cain's den Schluß ziehen, daß sie nicht der Konzentration des Chlorwasserstoffes proportional sein könne. Dagegen konnte er durch die Formel $dx/dt = k_1[C_2H_6O][HCl]^2 - k_2[C_2H_5Cl][H_2O][HCl]$ jene Versuche darstellen, bei denen von Anfang nur Alkohol und Chlorwasserstoff zugesetzt war. Die Versuche, bei denen auch Wasser zugesetzt war, gaben sinkende Konstanten. Er nimmt an, daß beide Reaktionen durch Chlorwasserstoff katalytisch beschleunigt werden.

Abweichend hiervon fand Petersen¹ bei großem Alkoholüberschuß streng monomolekularen Reaktionsablauf, während die Reaktion zwischen Methylalkohol und Chlorwasserstoff bezüglich des letzteren eine zwischen 1 und 2 liegende Ordnung zeigte. Die Abweichung von dem Price'schen Befund hängt wahrscheinlich mit der Anwendung kleinerer Chlorwasserstoffkonzentrationen zusammen. Wasserzusatz setzte die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab.

Ferner liegen Versuche von Kailan² vor, die wesentlich den Zweck hatten, zu ermitteln, inwieweit die Chloräthylbildung bei der Berechnung von Versuchen über Veresterung mit alkoholischem Chlorwasserstoff berücksichtigt werden müsse. Sie beziehen sich fast ausnahmslos auf Alkohol, der höchstens 0·7 Mole H₂O im Liter enthielt. Er fand, daß die (bei großem Alkoholüberschuß) monomolekular gerechnete Konstante mit der Chlorwasserstoffkonzentration ansteigt, was mit den Befunden von Price übereinstimmt. Nur in fast absolutem Alkohol wird dieser Gang undeutlich. Er hat die monomolekulare Konstante in dem von ihm untersuchten Konzentrationsbereich als empirische Funktion der Chlorwasserstoff- und Wasserkonzentration dargestellt.

¹ Chem. Zentr., 1906, II, 228.

² Mon. f. Ch., 28, 559 (1907); einige Beobachtungen finden sich auch Mon. f. Ch., 27, 551 (1906), und Lieb. Ann., 351, 188 (1907).

Endlich hat Kilpi¹ in einer nach Abschluß der hier mitzuteilenden Versuche erschienenen Arbeit die Reaktion in Alkohol mit 53·8 % Wasser untersucht und kam zu dem Schluß, daß wesentlich der undissoziierte Chlorwasserstoff reagiert. Die Geschwindigkeitsgleichung setzt er (bei großem Alkoholüberschuß) in der Form an $dx/dt = C_1' [\text{HCl}]^2 - C_2' [\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]$. Er nimmt also im Gegensatz zu Price keine katalytische Beschleunigung der Gegenreaktion durch Chlorwasserstoff an.

Die eben erwähnten Arbeiten gestatten nicht, den Betrag der Chloräthylbildung bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Konzentrationen mit genügender Sicherheit zu berechnen; daher wurden eigene Versuche ausgeführt, die sich auch auf die Gegenreaktion erstreckten. Die **Reaktion zwischen Chloräthyl und wasserhaltigem Alkohol** (mit 3·6 Gewichtsprozent Wasser) bei 60° wurde als monomolekular bezüglich des Chloräthyls angesetzt (Versuchsreihe I).² Die nach $d[\text{HCl}]/dt = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]$ berechnete Konstante war im Mittel $0\cdot94 \times 10^{-6}$ (Zeit in Minuten). Mit Rücksicht darauf, daß nach Villiers die Ätherbildung aus Chlorwasserstoff und Alkohol, daher auch aus Chloräthyl und Alkohol unbedeutend ist, während die Reaktion zwischen Chloräthyl und Wasser zur Ausbildung eines Gleichgewichtes führt, darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das Chloräthyl hauptsächlich mit dem Wasser reagiert. Setzt man die Geschwindigkeit der Wasserkonzentration proportional, so erhält man

$$d[\text{HCl}]/dt = 0\cdot641 \times 10^{-6} [\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}] [\text{H}_2\text{O}].$$

Die Konzentrationen sind bei 0° gemessen. Werden die Konzentrationen nicht bei 0°, sondern bei 60° gemessen, so ist die Konstante in folgender Weise zu ändern. Das Verhältnis der Volume bei 60 und 0° ist für Chloräthyl nach dem Ausdehnungskoeffizienten von Pierre (wobei allerdings eine weitgehende Extrapolation unterläuft) 1·107, für den im Gemisch enthaltenen Alkohol 1·0692. Für das Gemisch kann man daher das Verhältnis unter

¹ Z. physik. Ch., 86, 427 (1914).

² Der Wassergehalt wurde konstant gesetzt. Es ist durch diese Rechnung nicht bewiesen, daß die Reaktion wirklich für Chloräthyl monomolekular ist, da seine Konzentration sich nicht wesentlich änderte.

Annahme der Additivität der Volumina von Chloräthyl und alkoholischer Salzsäure zu 1.073 rechnen. Man darf also ohne großen Fehler den Ausdehnungskoeffizienten des Alkohols benutzen. Da nun die Konstante hinsichtlich der Konzentrationen die Dimension -1 hat, so wird sie bei Benutzung der bei 60° bestimmten Konzentrationen 0.685×10^{-6} .

Die Reaktion zwischen der gebildeten, noch sehr kleinen Chlorwasserstoffmenge und dem Alkohol kann diesen Wert nicht erheblich fehlerhaft machen, wie sich mit Hilfe der Konstante dieser Gegenreaktion leicht ergibt.

Eine katalytische Wirkung des Chlorwasserstoffes auf die Verseifung des Chloräthyls müßte eine starke Abweichung vom monomolekularen Reaktionsverlauf geben. Der Versuch ist also dieser Annahme von Price nicht günstig. Sie wurde offenbar mit Rücksicht auf den Satz gemacht, daß Katalysatoren das Gleichgewicht nicht verschieben, ein Satz, dessen Gültigkeitsbereich häufig überschätzt wird. Seine Anwendung auf weingeistige Lösungen mit beträchtlichem Chlorwasserstoffgehalt hat keine Berechtigung. Denn für Lösungen kann er nur unter der Voraussetzung abgeleitet werden, daß die Eigenschaften der Lösung additiv sind oder mit anderen Worten, daß der Katalysator die Eigenschaften des Lösungsmittels nicht verändert. Das trifft bei einigermaßen konzentrierten weingeistigen Chlorwasserstofflösungen sicher nicht zu und Price selbst nimmt Änderungen des Assoziationsgrades durch den Chlorwasserstoff an. In der Tat spricht auch die von Price beobachtete Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Chlorwasserstoffkonzentration dafür, daß bei der Verseifung des Chloräthyls entsprechend der von Kilpi für viel wasserreicheren Alkohol gemachten Annahme keine katalytische Wirkung des Chlorwasserstoffes anzunehmen ist. Die Gleichgewichtskonstante von Price ist $a = [\text{C}_2\text{H}_6\text{O}][\text{HCl}]/[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}]$. Setzt man

$$dx/dt = k_1[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}][\text{HCl}]^2 - k_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}],$$

so muß beim Gleichgewicht

$$k_2/k_1 = [\text{C}_2\text{H}_6\text{O}][\text{HCl}]^2/[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}] - a[\text{HCl}]$$

konstant sein. Das trifft auch immerhin viel besser zu als die Konstanz von a , wie folgende Zusammenstellung der Price'schen Versuche bei 76.5° zeigt:

a	1.263	0.730	0.426	0.226
[HCl] beim Gleichgewicht ...	1.05	1.90	3.26	4.27
a [HCl].....	1.326	1.387	1.389	0.965

Von den Versuchen über die **Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol** wurden zunächst die bei 60° ausgeführten berechnet (Versuchsreihen II bis V). Die Annahme, daß eine bezüglich des Gesamtchlorwasserstoffes monomolekulare Reaktion vorliege, führt zu stark fallenden Konstanten. Die Wirksamkeit des Chlorwasserstoffes nimmt also mit steigender Konzentration zu, übereinstimmend mit den Befunden von Price, Kailan und Kilpi. Es lag nahe, anzunehmen, daß dies auf eine Reaktion der undissoziierten Chlorwasserstoffmolekeln zurückzuführen sei. Bezeichnet man mit B die Anfangskonzentration des Chlorwasserstoffes, mit α seinen Dissoziationsgrad, mit K seine Dissoziationskonstante, mit v die verbrauchte Menge in der Raumeinheit, so hat man bei Vernachlässigung der Gegenreaktion und großem Alkoholüberschuß

$$\frac{dv}{dt} = k(B-v)(1-\alpha),$$

worin

$$\alpha = \frac{K}{2(B-v)} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B-v)}{K}} \right]$$

und daraus

$$kt = 2 \left(l \frac{u_0}{u} + \frac{1}{u} - \frac{1}{u_0} \right), \quad 1)$$

worin

$$u = -1 + \sqrt{1 + \frac{4(B-v)}{K}}.$$

Berücksichtigt man auch die Gegenreaktion, so ist diese nach den früheren Erörterungen bei großem Wasserüberschuß als monomolekulare Reaktion bezüglich des Chloräthyls, also

unabhängig von der Chlorwasserstoffkonzentration anzusetzen, daher

$$\frac{dv}{dt} = k(B-v) \left\{ 1 - \frac{K}{2(B-v)} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{4(B-v)}{K}} \right] \right\} - k'(D+v),$$

wo D die Anfangskonzentration des Chloräthyls.

Setzt man

$$P = \sqrt{1 + \frac{4(k+k')(B+D)}{k'K}},$$

so erhält man

$$(k+k')t = l \frac{0.5(k+k')u_0^2 + k'u_0 - 2k'(B+D)l}{0.5(k+k')u^2 + k'u - 2k'(B+D)l/K} + \frac{k}{k'P} l \frac{[(k+k')u_0 + k'(1-P)][(k+k')u + k'(1+P)]}{[(k+k')u_0 + k'(1+P)][(k+k')u + k'(1-P)]}, \quad 2)$$

worin u die frühere Bedeutung hat.

Die Integration der hier benutzten Geschwindigkeitsgleichung bei Kilpi (Geschwindigkeitsgleichung 3, Integral 8) ist unrichtig, weil er bei der Integration die Größe C_1' , die α enthält, als konstant behandelt hat. Das gleiche gilt auch für die Kilpi'sche Gleichung 13 und vermutlich auch für die folgenden, die ich nicht überprüft habe. Wegen der geringen Veränderlichkeit von α dürften aber die Schlussfolgerungen von Kilpi trotzdem bestehen bleiben.

Für die Anwendung der Formeln 1) und 2) ist es zunächst nötig, einen Wert für K anzunehmen. Hierzu habe ich zuerst die Messungen bei 18° von Wildermann¹ mit $\mu_\infty = 53$ und nach deren Erscheinen auch die auf 25° bezüglichen von Goldschmidt² für $n = 1$ und $n = 2$ benutzt.³ Bei letzteren Messungen wurden die für $v = 2560$ gefundenen Werte als μ_∞ gewählt. Dies geschah, weil die nach den Kohlrausch'schen Interpolationsformeln ermittelten μ_∞ unmöglich

¹ Z. physik. Ch., 14, 242 (1894).

² Z. physik. Ch., 89, 132 (1914).

³ Andere Messungen: Kablukoff, Z. physik. Ch., 4, 431 (1889); Benedicks, ebendort, 70, 26 (1910); Goldschmidt, Z. f. Elektroch., 15, 5 (1909); 20, 475 (1914); Lapworth und Partington, J. chem. soc., 99, 1426 (1911); Partington, ebendort, p. 1939; Kailan, Z. physik. Ch., 88, 91 (1914).

dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz entsprechen können. Handelt es sich darum, dieses Gesetz näherungsweise anzuwenden, so muß man μ_∞ entsprechend niedriger wählen.¹ So ergab sich als wahrscheinlicher Wert $K = 0.023$.

Nach Formel 1) wurde k_1 ausgerechnet. Man sieht aus den im experimentellen Teil gegebenen Zahlen, daß diese Formel durchaus nicht genügt. Die Zahlen machten aber den Eindruck, daß das Ergebnis durch Berücksichtigung der Gegenreaktion verbessert werden könne. Daher wurde auch nach Formel 2) gerechnet. Auf Grund der Anfangswerte der vorigen Rechnung wurde $k = 4.9 \times 10^{-5}$ gesetzt. k' wurde dem Versuch über die Gegenreaktion entnommen und als dem Wassergehalt proportional vorausgesetzt.² Daraus ergab sich bei den Versuchen II bis IV 1.04×10^{-6} , bei V 0.855×10^{-6} . So wurden die t_2 erhalten. Man sieht, daß die Anfangswerte der Reihen II und III gut dargestellt werden, daß man dagegen bei den späteren Werten und bei den Reihen IV und V einen zu raschen Reaktionsverlauf erhält. Man könnte daran denken, diesen Abweichungen durch eine Verstärkung der Gegenreaktion Rechnung zu tragen, etwa in der Weise, daß man annimmt, daß ihre Geschwindigkeit aus einem von der Chlorwasserstoffkonzentration unabhängigen und einem davon abhängigen Teil besteht. Letzterer würde bei Reihe I wegen der geringen Chlorwasserstoffkonzentration nicht zur Geltung kommen, aber bei höherer Chlorwasserstoffkonzentration beträchtlich werden. Gegen diese Annahme sprechen aber die Price'schen Gleichgewichtsversuche, die trotz der verwendeten nicht unerheblichen Chlorwasserstoffkonzentrationen auf eine von dieser Konzentration unabhängige Gegenreaktion hindeuten. Ich habe diese Frage nicht weiter verfolgt, da ja nicht die Absicht bestand, die Theorie der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol aufzuklären, sondern nur, die Reaktion so weit zu untersuchen, als es für die nachfolgenden Esterbildungsversuche nötig war. Daher richteten sich die

¹ Vgl. Wegscheider, Z. physik. Ch., 69, 621 (1909).

² Auch die Annahme, daß es dem Alkoholgehalt proportional sei, würde zu den gleichen Werten führen, da das Verhältnis von Wasser zu Alkohol in allen Versuchen dasselbe war.

Bestrebungen nunmehr darauf, die Chloräthylbildung durch Formeln von mehr empirischem Charakter darzustellen.

Die Rechnung nach $dv/dt = k(B-v)^2$ lieferte fallende Konstanten. Daher wurde diese Annahme unter Berücksichtigung der Gegenreaktion durchgeführt und diese (abweichend von Price) als von der Chlorwasserstoffkonzentration unabhängig angenommen, also $dv/dt = k(B-v)^2 - k'(D+v)$, worin k' proportional dem als konstant angenommenen Wassergehalt ist. Hieraus folgt

$$t-t_0 = \frac{1}{P} \ln \frac{[2k(B-v)+k'+P][2k(B-v_0)+k'-P]}{[2k(B-v)+k'-P][2k(B-v_0)+k'+P]} \quad 3) ^1$$

wo $P = \sqrt{4kk'(B+D)+k'^2}$. Daraus folgt

$$B-v = \frac{P(R+1)}{2k(R-1)} - \frac{k'}{2k}, \quad 3a)$$

wo

$$R = \frac{2k(B-v_0)+k'+P}{2k(B-v)+k'-P} e^{Pt}.$$

Für große R dient die Reihenentwicklung

$$\frac{R+1}{R-1} = 1 + 2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R^3} + \frac{1}{R^5} + \dots \right).$$

Für k wurde der aus den Anfangswerten bei der Rechnung ohne Gegenreaktion folgende Wert $5 \cdot 26 \times 10^{-5}$ gewählt; k' wurde gleich $1 \cdot 1 \times 10^{-6}$ gesetzt, entsprechend der Annahme, daß es dem Wassergehalt proportional sei, und unter Einführung des mittleren Wassergehaltes während der ganzen Versuchsdauer, der bei allen vier Versuchen nicht weit von 1.7 Mol/Liter liegt. So wurden die t_3 erhalten. Mit Rücksicht darauf, daß diese Rechnungen schon vorlagen, wurden die $B-v$ nicht nach 3a) gerechnet; vielmehr wurden die t auch für Werte von v gerechnet, für die keine Versuche vorlagen,

¹ Für $D = v_0 = 0$ ist dieses Integral in etwas anderer Form (unter Einführung der Gleichgewichtskonstante oder Gleichgewichtskonzentration) von Walker und Appleyard (Z. physik. Ch., 21, 165 [1896]) und Kistiakowsky (ebendort, 27, 252 [1898]) angegeben worden.

und dann die $B-v$ zu den t der Versuche durch graphische Interpolation gefunden. Sie sind als $(B-v)_3$ in den Tabellen angeführt. Die Darstellung der Versuche durch diese Formel ist nicht sehr befriedigend. Sie versagt bei weit vorgeschrittenem Umsatz bei jenen Versuchen, die ohne Chloräthylzusatz ausgeführt sind.

Daher wurde noch die Veränderlichkeit des Wassergehaltes unter der Annahme eingeführt, daß die Gegenreaktion nur durch Wasser bewirkt wird. Dann hat man $d v/d t = k(B-v)^2 - k'(w+v)(D+v)$, wo w die Anfangskonzentration des Wassers ist. Setzt man

$$M = \sqrt{4 k k' [B(B+w+D) + w D] + k'^2 (w-D)^2}$$

und

$$N = 2 k B + k'(w+D),$$

so folgt für $t = 0, v = 0$

$$t = \frac{1}{M} l \frac{[N+M-2(k-k')v](N-M)}{[N-M-2(k-k')v](N+M)}. \quad 4)^1$$

Nach Versuch I ist k' , welches sich nunmehr auf die Wasserkonzentration 1 bezieht, 0.641×10^{-6} . Setzt man außerdem $k = 5.26 \times 10^{-5}$, so unterscheiden sich die Ergebnisse nur wenig von den nach Gleichung 3) erhaltenen; es war daher berechtigt, die Veränderlichkeit der Wasserkonzentration zu vernachlässigen. Um eine bessere Annäherung bei weit vorgeschrittenem Umsatz zu erzielen, wurde daher $k = 5.0 \times 10^{-5}$ gesetzt. Hiermit wurden die t_4 und $(B-v)_4$ erhalten. Um die Größe der Abweichungen besser ersichtlich zu machen, ist auch der hieraus berechnete Verbrauch an Titerflüssigkeit für die jeweils angewendete Menge $(cm^3)_4$ beigefügt. Die Ergebnisse unterscheiden sich nicht sehr wesentlich von der vorhergehenden Berechnung. Immerhin steht einer mäßigen Verschlechterung der Übereinstimmung bei den ersten Werten der Versuchsreihen eine nicht unerheblich bessere

¹ Das Integral findet sich in allgemeinerer Form bei Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie, 2. Aufl., II², 255. Vgl. auch Kistiakowsky, a. a. O., p. 251.

Übereinstimmung bei weit vorgeschrittenem Umsatz gegenüber. Aber der berechnete Reaktionsverlauf bei weit vorgeschrittenem Umsatz ist noch zu rasch. Die Abnahme der Wirksamkeit des Chlorwasserstoffes bei sinkender Konzentration wird also selbst durch Einführung des Quadrates seiner Konzentration nicht genügend dargestellt.

Die angegebenen k -Werte gelten für bei 0° gemessene Konzentrationen und, wenn nicht von Anfang an Chloräthyl zugesetzt ist, für eine Alkoholkonzentration von 16·89 Mol/Liter. Werden die Gehalte bei 60° gemessen, so sind die k -Werte mit 1·062 zu multiplizieren, also statt 5·26 5·59 und statt 5·0 5·31 zu setzen. Über k' ist schon früher bei Besprechung der Gegenreaktion das Nötige gesagt worden.

Nachdem die Einführung des Quadrates des Chlorwasserstoffgehaltes in die Geschwindigkeitsgleichung kein sehr befriedigendes Ergebnis geliefert hatte, wurde noch eine neue Form versucht, nämlich

$$d v/d t = [a (B-v) - b] (B-v).$$

Die Integration ergibt

$$b t = l \frac{(a B - b) (B - v)}{B (a B - b - a v)}, \quad v = \frac{(a B - b) B}{a B + b / (M - 1)}, \quad (5)$$

$$B - v = \frac{b M B}{(M - 1) a B + b},$$

worin $M = e^{b t}$.

Durch Probieren wurde gefunden $a = 6 \cdot 681 \times 10^{-5}$, $b = 1 \cdot 316 \times 10^{-5}$ (Alkoholkonzentration 16·89 Mol/Liter, Gehalte bei 0° gemessen). Hiermit sind die $(B-v)_5$ berechnet. Werden die Gehalte bei 60° bestimmt, so wird $a = 7 \cdot 095 \times 10^{-5}$, während b unverändert bleibt. Die Formel schließt sich bei einer Anfangskonzentration des Chlorwasserstoffes von ungefähr 0·8 bis $B-v = 0 \cdot 5$ den Beobachtungen sehr gut an, unabhängig davon, ob Chloräthyl zugesetzt wurde oder nicht. In diesem Bereich ist die Formel 5) der Formel 4) überlegen. Bei geringerer Anfangskonzentration (Versuch IV) läßt dagegen die Übereinstimmung zu wünschen übrig, ebenso, wenn durch

den Umsatz $B-v$ auf $0\cdot3$ herabgegangen ist. Durch Berücksichtigung der Gegenreaktion¹ wird das Ergebnis nicht verbessert und bei Versuch II bis IV nur unwesentlich geändert. Im ganzen entsprechen daher die Formeln 3) und 4) noch am besten den Versuchen, ohne sie genau darzustellen; bei den Bedingungen der Versuche II und III ist aber 5) vorzuziehen.

Bei allen hier besprochenen Berechnungen wurden die Konstanten der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol (also die k -Werte, bei Formel 5 a und b) für die Reihen II bis V gleich gewählt, obwohl bei Reihe V infolge des starken Chloräthylzusatzes die Alkoholkonzentration wesentlich geringer war. Setzt man die k -Werte dem Alkoholgehalt proportional und benutzt man demgemäß bei Reihe V andere k -Werte, so wird die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung in der Regel schlechter und nur bei Formel 2) etwas besser, ohne aber auch nur einigermaßen befriedigend zu werden. Um dies zu zeigen, sind auch einige Rechnungen mit den abgeänderten k -Werten in die Tabelle V aufgenommen. Vermutlich wird die durch den Chloräthylzusatz bewirkte Konzentrationsabnahme des Alkohols durch eine Verminderung der elektrolytischen Dissoziation des Chlorwasserstoffes ungefähr ausgeglichen. Bei der Verwendung der hier ermittelten Konstanten bei den folgenden Veresterungsversuchen, bei denen kein Chloräthyl zugesetzt wurde, wurden aber die k , beziehungsweise a und b der Formel 5) dem Alkoholgehalt proportional gesetzt; dies scheint durch das Ergebnis dieser Rechnungen gerechtfertigt zu werden.

Die Berechnung der Versuche bei 25° gestaltete sich hiernach sehr einfach. Mit Rücksicht auf die ungefähre Brauchbarkeit der Formel 4) bei 60° und die Geringfügigkeit des Umsatzes bei 25° konnte man einfach $dv/dt = k(B-v)^2$ setzen. In der Tat erhielt man so eine befriedigende Konstante. Bei der Mittelbildung unter Hinweglassung eines stark abweichenden Wertes erhält man $10^7 k = 4\cdot58$ bei $16\cdot35$ Mol/Liter Alkohol (Gehalte bei 25° gemessen). Der mit diesem

¹ Bei konstantem Wassergehalt

$$\frac{dv}{dt} = [a(B-v) - b](B-v) - k'(D+v),$$

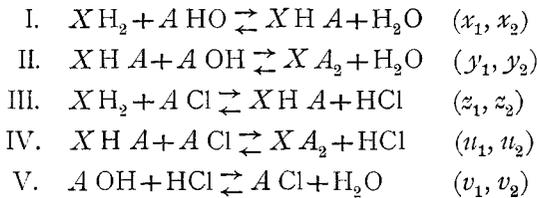
$$Lt = l \frac{(-2av + J + L)(J-L)}{(-2av + J - L)(J+L)}, \quad v = \frac{(J+L)(J-L)(M-1)}{2a[M(J+L) - (J-L)]}, \quad 5a)$$

worin $L = \sqrt{4ak'(B+D) + (b-k')^2}$, $J = -b + k' + 2aB$, $M = cLt$.

Wert errechnete Verbrauch von Natronlauge in Kubikzentimeter ist unter $cm^3_{\text{ber.}}$ angegeben.

2. Allgemeines über die Reaktionen organischer Dicarbonsäuren und ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff.

Wenn von der Bildung von Äthyläther abgesehen wird, kommen folgende Reaktionen in Betracht, wobei X ein zweiwertiges Säureion, A ein Alkyl bedeutet:



Die in Klammern beigeetzten Zeichen bedeuten den Umsatz nach der betreffenden Reaktionsgleichung in der Raumeinheit, und zwar die mit dem Beisatz 1 den Umsatz nach der von links nach rechts gelesenen Gleichung, die mit dem Zusatz 2 den Umsatz nach der Gegenreaktion. Der Gesamtumsatz nach einem Reaktionspaar ist mit demselben Zeichen ohne Zusatz bezeichnet, also $x = x_1 - x_2$, und ebenso bei den übrigen Reaktionen.

Bezeichnet man die Anfangskonzentrationen von XH_2 , XHA , XA_2 mit A_1 , A_2 , A_3 , die des Wassers mit w , die des Chlorwasserstoffes mit B , so sind die jeweiligen Konzentrationen der einzelnen Stoffe

$$\left. \begin{array}{l} [XH_2] = A_1 - x_1 + x_2 - z_1 + z_2 \\ [XHA] = A_2 + x_1 - x_2 - y_1 + y_2 + z_1 - z_2 - u_1 + u_2 \\ [XA_2] = A_3 + y_1 - y_2 + u_1 - u_2 \\ [H_2O] = w + x_1 - x_2 + y_1 - y_2 + v_1 - v_2 \\ [HCl] = B + z_1 - z_2 + u_1 - u_2 - v_1 + v_2 \end{array} \right\} 6)$$

$[HCl]$ kann durch Titration mit Silberlösung bestimmt werden. Der bei der acidimetrischen Titration gefundene Alkaliverbrauch für die Volumeinheit ist gegeben durch

$$[NaHO] = 2A_1 + A_2 + B - x_1 + x_2 - y_1 + y_2 - v_1 + v_2. \quad 7)$$

Von Interesse sind ferner noch die Beziehungen

$$[\text{Na HO}] - [\text{HCl}] = \\ = 2 A_1 + A_2 - x_1 + x_2 - y_1 + y_2 - z_1 + z_2 - u_1 + u_2 \quad 8)$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = w + 2 A_1 + A_2 + B - 2 [\text{Na HO}]. \quad 9)$$

Gleichung 8) stellt den Natronverbrauch der organischen Säuren beim Titrieren dar.

Die Berücksichtigung aller fünf Reaktionspaare dürfte auf große experimentelle und noch größere rechnerische Schwierigkeiten führen. Glücklicherweise sind aber, solange man sich mit einer angenäherten Darstellung der Versuche begnügt, weitgehende Vereinfachungen zulässig.

Zunächst zeigt sich, daß man die Reaktionspaare III und IV bei der Untersuchung der Reaktionspaare I und II vernachlässigen kann. Dies ging daraus hervor, daß die beobachtete Änderung der Chlorwasserstoffkonzentration in der Regel innerhalb der Versuchsfehler der durch Chloräthylbildung aus Alkohol und Chlorwasserstoff verursachten gleich war.

Für die Versuche bei 25° ist nach dem vorigen Abschnitt $\frac{dv}{dt} = \frac{4 \cdot 58 \times 10^{-7} \times [\text{C}_2\text{H}_6\text{O}](B-v)^2}{16 \cdot 35}$ zu setzen. Zieht man die annähernd konstanten Faktoren zusammen, so ist $\frac{dv}{dt} = k(B-v)^2$ und $B-v = \frac{1}{kt + 1/B}$. Die so berechneten Zahlen finden sich bei den Versuchen unter $\text{HCl}_{\text{ber.}}$. Sie stimmen mit den gefundenen größtenteils überein. Nur die zwei letzten Werte der Reihe XIV und ein Wert der Reihe XVI zeigen Abweichungen, welche die Versuchsfehler erheblich überschreiten. Da aber bei den ebenso lang fortgesetzten Versuchen XII und XV keine derartigen Abweichungen auftraten, dürfte es sich um zufällige größere Versuchsfehler (z. B. Pipettenverwechslung) handeln. Die Chloräthylbildung ist übrigens bei 25° gering. Daher lieferte auch die Silbertitration nach der Schüttelmethode (Versuche XV, XVI) brauchbare Ergebnisse.

Verwickelter liegen die Verhältnisse bei 60° , wo die Chloräthylbildung viel bedeutender ist. Die im vorigen Abschnitt mitgeteilten Berechnungen hatten nicht zu einer völlig befriedigenden Darstellung der Chloräthylbildung aus Alkohol geführt. Von den drei innerhalb gewisser Grenzen brauchbaren Formeln scheidet nunmehr 4) aus, weil sie vor 3) keinen erheblichen Vorzug hat und weil die bei Ableitung dieser Formel berücksichtigte Änderung des Wassergehaltes bei Veresterungsversuchen anders (unter Berücksichtigung der Wasserbildung durch die Veresterung) formuliert werden müßte; hierdurch würde die Rechnung viel verwickelter, zumal die Wasserbildung bei nicht weit vorgeschrittener Veresterung überwiegend durch diese verursacht wird. Die Betrachtung der Chloräthylversuche lehrt, daß Formel 3) für Chlorwasserstoffkonzentrationen zwischen 0·8 und 0·68 recht gut ist, für stärkere Änderungen des Gehaltes dagegen 5) besser ist. Daher wurden die Versuche XI, XIX bis XXII nach 3 a), X, XIII, XVIII nach 5) gerechnet.

Bei Versuchsreihe X sind Rechnungen nach beiden Formeln HCl_3 und HCl_5 und außerdem noch eine dritte HCl'_3 mitgeteilt. Dies hat folgenden Grund. Wegen der starken Veränderung der HCl -Konzentration war Formel 5) vorzuziehen. Diese Formel nimmt aber auf den Einfluß des Wassers keine Rücksicht. Man könnte nun den Einwand erheben, daß die Anwendung dieser Formel bei Veresterungsversuchen unzulässig sei, weil sich der Wassergehalt ganz anders ändere als bei reinen Chloräthylbildungsversuchen. Um nun zu sehen, ob die Wasserbildung infolge der Veresterung die Chloräthylbildung wesentlich beeinflussen kann, wurde auch nach Formel 3 a) nach zwei Arten gerechnet. Die unter HCl_3 aufgeführten Zahlen sind in gewöhnlicher Weise berechnet. Die unter HCl'_3 angeführten Zahlen wurden in der Weise gewonnen, daß jedes Intervall gesondert unter Benutzung des mittleren Wassergehaltes in diesem Intervall gerechnet wurde (Näheres im experimentellen Teil). HCl_3 und HCl'_3 unterscheiden sich nur ganz unbedeutend, so daß also der Einwand gegen die Benutzung der Formel 5) hinfällig ist.

Ein Teil der Versuche bei 60° war durchgeführt worden, ehe die Unbrauchbarkeit der Silbertitration nach der Schüttelmethode bei Gegenwart größerer Chloräthylmengen nachgewiesen war (siehe Abschnitt III, 2). Bei Anwendung dieser Methode (Versuche X, XVIII, XIX) unterschieden sich die Ergebnisse der Rechnung stark von denen der Versuche. Das

spricht natürlich nicht gegen die Rechnung. Die Unbrauchbarkeit der Schüttelmethode bei Anwesenheit erheblicher Mengen von Chloräthyl ergibt sich z. B. auch aus dem starken Unterschied zweier Parallelbestimmungen am Schluß der Versuchsreihe XIX, ferner daraus, daß bei der Reihe X die Differenz $[\text{Na HO}] - [\text{HCl}]$ negativ wird. Die Anführung dieser Versuchszahlen geschah überhaupt nur, weil die vom Chloräthylfehler freien Anfangswerte zur Ermittlung von B verwendet wurden und weil der Vergleich zwischen Versuch und Rechnung über die Größe dieses Fehlers Aufschluß gibt. Dagegen stimmen die mit K_2CrO_4 ausgeführten Titrierungen fast immer mit der Rechnung überein. Mangelhaft ist die Übereinstimmung (abgesehen von zwei Werten aus der Mitte der Versuchsreihen, bei denen wohl zufällige Fehler angenommen werden dürfen) bei den zwei Schlußwerten der Reihe XXII und ebenso bei denen der Reihe XIII, also bei sehr langer Versuchsdauer. Im ersteren Fall sind die berechneten Werte zu niedrig, im letzteren zu hoch. Die beiden Versuche sind nach verschiedenen Formeln gerechnet. Daß auch die Abweichungen nicht gleichsinnig sind, deutet darauf hin, daß die Ungenauigkeiten der Formeln mindestens zum Teil an den Abweichungen schuld sind.

Das Gesamtergebnis ist, daß man bei 25° und (mindestens bei nicht zu langer Versuchsdauer) auch bei 60° die Reaktionen III und IV vernachlässigen kann; die z und u sind also annähernd Null.

Eine weitere Vereinfachung des Ansatzes ergibt sich aus folgender Betrachtung. Die Versuche über die Einwirkung der weingeistigen Salzsäure auf den Neutralester ergaben, daß dieser nur in geringem Maß verseift wird, daß also die Konstante der Neutralesterverseifung durch Wasser klein ist gegenüber der der Estersäureveresterung. Mit Rücksicht auf den Einfluß der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel auf die Geschwindigkeitskonstanten darf es ferner als wahrscheinlich betrachtet werden, daß die Konstante der Estersäureverseifung kleiner sein wird als die der Neutralesterverseifung. Andererseits hat sich, wie zu erwarten, die Konstante der Phtalsäureveresterung viel größer ergeben als

die der Estersäureveresterung. Es war daher wahrscheinlich, daß die Verseifungskonstante der Estersäure so sehr viel kleiner sein werde als die Veresterungskonstante der Phtalsäure, daß in dem Reaktionspaar I die Gegenreaktion zu vernachlässigen ist. Bei dieser Sachlage mußte die Berechnung der Versuche über die Veresterung der Phtalestersäure am einfachsten sein und es wurde daher diese zuerst in Angriff genommen.

Die Berechnung der Alkoholkonzentration, welche durch die Annahme, daß die Konstante der Chloräthylbildung ihr proportional sei, erforderlich war, und ebenso die Berechnung der für die folgenden Rechnungen nötigen Wasserkonzentration wurde bei den nachfolgenden Versuchen mit Phtalsäure und ihren Estern in folgender Weise ausgeführt. Es wurde angenommen, daß beim Mischen der flüssigen organischen Substanz mit alkoholischem Chlorwasserstoff keine Volumänderung eintritt. Dabei wurde die Dichte der flüssigen Phtalsäure zu 1.43 angenommen, da die der festen nach Schröder¹ 1.59 und die der flüssigen wahrscheinlich um rund 10 %₀ niedriger ist. Die Dichte des Phtalsäurediäthylesters ist nach Brühl² 1.117. Für die Estersäure wurde angenommen, daß ihre Dichte im flüssigen Zustand in der Mitte liegt; sie wurde daher zu 1.27 geschätzt. Eine Korrektur wegen der Wärmeausdehnung wurde nicht angebracht. Zunächst wurde also der Rauminhalt der in einem Liter Lösung befindlichen aromatischen Substanz gerechnet. Nach Abzug dieses Volums erhielt man das Volum der weingeistigen Salzsäure, deren Chlorwasserstoffgehalt durch die Bestimmung der Zusammensetzung des Gemisches gegeben ist. Hieraus läßt sich die Konzentration der weingeistigen Chlorwasserstofflösung in Mol/Liter rechnen, die mit der flüssigen aromatischen Substanz vermischt ist. Nunmehr kann man mit Hilfe der mitgeteilten Dichtebestimmungen die Dichte dieser Chlorwasserstofflösung schätzen, wodurch dann die Berechnung ihres im Gemisch enthaltenen Gewichtes und nach Abzug des bekannten Chlorwasserstoffgewichtes die Berechnung der in der Mischung enthaltenen Gewichtsmengen von Alkohol und Wasser möglich wird.

3. Einwirkung von weingeistigem Chlorwasserstoff auf Phtaläthylestersäure.

Zur Ermittlung der beiden Geschwindigkeitskonstanten von Gegenreaktionen pflegt man gewöhnlich die Bestimmung der Lage des Gleichgewichtes heranzuziehen, woraus sich das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten ergibt.

¹ Ber. D. ch. G., 13, 1071 (1880).

² J. pr. Ch. (2), 49, 241 (1894).

Dieser Weg schien für den Fall des Reaktionspaares II nicht empfehlenswert, weil das Gleichgewicht bei den untersuchten Konzentrationsverhältnissen sehr weit nach der Neutralesterseite liegt, weil seine Lage wegen des bedeutenden Einflusses der Versuchsfehler nur ungenau bestimmt werden kann und weil keine Sicherheit bestand, daß der Einfluß des Reaktionspaares IV auch bei weit vorgeschrittenem Umsatz vernachlässigt werden könne. Somit mußten die Konstanten durch Probieren gefunden werden. Durch die nunmehr gewonnenen Erfahrungen wird es allerdings vielleicht gelingen, die Versuche so einzurichten, daß auch die Lage des Gleichgewichtes zur Konstantenberechnung herangezogen werden kann.

Die Geschwindigkeitsgleichung wurde unter Einführung von $y = y_1 - y_2$ in folgender Form angesetzt:

$$\frac{dy}{dt} = k_2(A_2 - y) - k'_2(w + y)(A_3 + y).$$

Hierbei wurde von der Änderung des Wassergehaltes durch die gleichzeitige Chloräthylbildung abgesehen, die bei den Versuchen bis zur Erreichung des Gleichgewichtes ziemlich gering war. A_3 ist Null, wenn man von der Phtalester-säure ohne Neutralesterzusatz ausgeht. Ich gebe aber die Formel in der allgemeineren Gestalt, da sie so auch zur Berechnung der Versuche mit Phtalsäure bei weit vorgeschrittenem Umsatz Anwendung finden kann und die Vereinfachung $A_3 = 0$ leicht durchführbar ist.

In dieser Differentialgleichung ist k_2 jedenfalls von der Alkohol-, Chlorwasserstoff- und Wasserkonzentration abhängig. Es wurde als innerhalb einer Versuchsreihe konstant betrachtet. Bezüglich des Einflusses der Alkohol- und Chlorwasserstoffkonzentration, die sich innerhalb einer Versuchsreihe nur wenig ändern, ist diese Annahme sicher genügend genau. Nicht so sicher ist dies bezüglich des Einflusses der Wasserkonzentration, die sich innerhalb einer Versuchsreihe nicht unerheblich ändert. Als Näherung ist die Annahme aber jedenfalls brauchbar.

Was die Gegenreaktion betrifft, so wurde der Einfluß der Veränderlichkeit der Wasserkonzentration beim Ansatz

wenigstens in der Hauptsache berücksichtigt. k'_2 kann aber außerdem von der Wasserkonzentration infolge Veränderung des Mediums abhängen und außerdem von der Chlorwasserstoffkonzentration. Es wurde aber angenommen, daß es sowohl von der Wasser- als von der Chlorwasserstoffkonzentration unabhängig sei. Diese Annahme erwies sich als ausreichend, zumal die Gegenreaktion ein geringfügiges, nur bei weit vorgeschrittenem Umsatz merkbares Verbesserungsglied darstellt. Es soll hiermit nicht die Unabhängigkeit des k'_2 von der Wasser- und Chlorwasserstoffkonzentration behauptet werden; doch machen es die Versuche wahrscheinlich, daß diese Abhängigkeit nicht sehr stark ist.

Zu beachten ist, daß k'_2 von der Raumeinheit abhängt. Da bei jenen Versuchen bei 60° , bei denen die Rauminhalte bei 0° gemessen worden waren, $k'_2 = 0.5 \times 10^{-4}$ gesetzt wurde, mußte es bei Messung der Rauminhalte bei 60° zu $1.06 \times 0.5 \times 10^{-4} = 0.53 \times 10^{-4}$ angenommen werden.

Das Integral der vorstehenden Differentialgleichung¹ ist für $t = 0$, $y = 0$

$$Pt = l \frac{[2k'_2 y + k_2 + k'_2(w + A_3) + P][k_2 + k'_2(w + A_3) - P]}{[2k'_2 y + k_2 + k'_2(w + A_3) - P][k_2 + k'_2(w + A_3) + P]} \quad 10)$$

oder

$$y = \frac{P(R-1)}{2k'_2(R+1)} - \frac{k_2 + k'_2(w + A_3)}{2k'_2}.$$

Hierin bedeuten

$$P = \sqrt{[k_2 + k'_2(w + A_3)]^2 + 4k'_2(k_2 A_2 - k'_2 w A_3)},$$

$$R = \frac{P + k_2 + k'_2(w + A_3)}{P - [k_2 + k'_2(w + A_3)]} e^{Pt}.$$

Für große t , beziehungsweise R ist folgende Reihenentwicklung zu verwenden:

$$\frac{R-1}{R+1} = 1 - 2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R^2} + \frac{1}{R^3} - \dots \right).$$

¹ Für den Fall $w = A_3 = 0$ ist dieses Integral von Kailan (Z. physik. Ch., 85, 710 [1913]) angegeben worden (Gleichung 10).

Eine beiläufige Schätzung von k_2 ist durch Berechnung der ersten Werte nach $dy/dt = k_2(A_2 - y)$ möglich. Doch ist sie ziemlich unsicher, da die Anfangswerte durch die Fehler der Anfangskonzentrationen stark beeinflusst werden. Die zur Rechnung verwendeten Konstantenwerte sind bei den einzelnen Versuchen angegeben und die damit berechneten Werte als $y_{\text{ber.}}$ angeführt. Um diese Zahlen mit den Versuchen zu vergleichen, wurde die Gleichung 8) benutzt, welche für den vorliegenden Fall übergeht in $y = A_2 - [\text{NaHO}] + [\text{HCl}]$. Für $[\text{HCl}]$ sind in der Regel die aus der Formel für die Chloräthylbildung berechneten Werte eingesetzt, weil die Zulässigkeit der Anwendung der Chloräthylformel bereits erwiesen war, und insbesondere, weil die zufälligen Fehler der HCl-Titrationen nicht zahlreich genug waren, weil die Zulässigkeit der Anwendung der Chloräthylformel bereits erwiesen war, und insbesondere, weil die zufälligen Fehler der HCl-Titrierung verhältnismäßig groß waren. So sind die $y_{\text{gef.}}$ erhalten. Nur bei Versuchsreihe XI, wo für jede Zeit auch eine Silbertitration vorlag, wurden außerdem unter $y_{1\text{gef.}}$ auch jene Zahlen angeführt, die sich bei Anwendung der gefundenen Chlorwasserstoffkonzentrationen ergeben. Um den Vergleich mit den direkten Versuchszahlen zu erleichtern, sind außerdem die $\text{NaHO}_{\text{ber.}} = A_2 - y_{\text{ber.}} + \text{HCl}_{\text{ber.}}$ angeführt.

Die Fehler der berechneten NaHO erreichen nur selten 2% und sind in der Regel unter 1%. Bedenkt man, daß in die Rechnung der berechnete Chlorwasserstoffgehalt eingeht, der selbst um 1% falsch sein kann, so wird man die Übereinstimmung als sehr befriedigend bezeichnen müssen und darin eine Bestätigung der gemachten Annahmen erblicken dürfen. Eine entschiedene Abweichung zeigt nur der letzte Wert der Versuchsreihe X; dieser liegt aber in einem Bereich, in welchem die Gültigkeit des hier gemachten Ansatzes nicht zu erwarten ist (vgl. Abschnitt II, 7).

Eine weitere Prüfung der $y_{\text{ber.}}$ ergibt sich daraus, daß sie mit den $[X A_2]$ übereinstimmen sollen, die auf den direkten Neutralesterbestimmungen beruhen. Bei den Versuchen VIII und IX waren diese Bestimmungen noch nicht mit aller nötigen Vorsicht ausgeführt worden und können daher sowohl infolge unvollständiger Ausätherung zu klein als auch infolge von Verunreinigungen des Äthers zu groß ausgefallen sein.

Mit Rücksicht darauf kann die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten als ausreichend betrachtet werden. Bei den Versuchen X und XI überschreitet die Abweichung nicht 0·005 Mol/Liter, was als recht befriedigend erachtet werden muß.

Die Neutralesterbestimmungen bei nicht weit vorgeschrittenem Umsatz sind insbesondere auch darum von Interesse, weil sie die Frage zu prüfen gestatten, ob die Vernachlässigung der Verseifung der Estersäure zulässig ist. Unter Einführung von $y = [X A_2]$ folgt aus Gleichung 8) $x_2 = [\text{Na HO}] - [\text{HCl}] - (A_2 - [X A_2])$. In die rechte Seite dieser Formel wurden bei Reihe XI durchwegs die gefundenen Werte eingesetzt. Bei den Reihen VIII bis X fehlten für die Zeiten der Neutralesterbestimmungen die Titrations. Es wurden daher für $[\text{HCl}]$ die berechneten Werte eingesetzt und die nächstliegenden gefundenen $[\text{NaHO}]$ mit Benutzung der Änderung der y_{ber} korrigiert. So erhält man

Reihe	VIII	IX	X	XI
Zeit	215	690	498	360
$A_2 - [X A_2]$	1·243	0·458	0·134	0·216
$[\text{Na HO}]$	2·793	1·942	0·883	0·837
$[\text{Na HO}] - [\text{HCl}]$	1·265	0·462	0·139	0·220
x_2	0·022	0·004	0·005	0·004

Man erhält zwar für x_2 positive Werte, die sich aber (mit Rücksicht auf die geringe Zuverlässigkeit der Neutralesterbestimmung bei VIII) von Null nicht um einen die möglichen Versuchsfehler überschreitenden Betrag unterscheiden.

Um zu zeigen, wie das Ergebnis der Rechnung durch die Wahl anderer Konstantenwerte beeinflusst wird, sind unter y' auch Rechnungen mit anderen Werten mitgeteilt. Man sieht, daß durch die vorgenommenen Änderungen die Übereinstimmung etwas schlechter wird. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Konstanten auf etwa 20 bis 30 % richtig sind.

Bei der Versuchsreihe XI sind endlich unter y'' auch noch Werte angeführt, die unter Vernachlässigung der Gegenreaktion berechnet sind. Man sieht, daß sie bei weit vorgeschrittenem Umsatz deutlich schlechter stimmen als die mit Berücksichtigung der Gegenreaktion gerechneten. Aus den Versuchsreihen (insbesondere aus IX und X) geht auch unmittelbar hervor, daß das Reaktionspaar II einem Gleichgewicht zustrebt. Es bleiben bei 25° und $[\text{H}_2\text{O}] = 1·89$ rund

14 0/0 unverestert, bei 60° und $[H_2O] = 1.83$ rund 10 0/0; doch sind diese Zahlen sehr unsicher.

4. Einwirkung von weingeistigem Chlorwasserstoff auf Phtalsäurediäthylester.

Für die Berechnung gilt wieder die Formel 10), worin dann $A_2 = 0$, A_3 von Null verschieden ist. Führt man für die verseifte Neutralestermenge in der Raumeinheit, die in der erwähnten Formel durch $-y$ dargestellt wird, das Zeichen s ein, so erhält man als Differentialgleichung

$$ds/dt = k'_2(w-s)(A_3-s) - k_2s$$

und als Integral für $t = 0$, $s = 0$

$$Pt = l \frac{(Q+P-2k'_2s)(Q-P)}{(Q-P-2k'_2s)(Q+P)},$$

beziehungsweise

$$s = \frac{Q}{2k'_2} - \frac{P(R-1)}{2k'_2(R+1)}, \quad (11)$$

wo $R = (P+Q)e^{Pt}/(P-Q)$,

$$P = \sqrt{[k'_2(w+A_3)+k_2]^2 - 4k'_2{}^2 w A_3} \quad \text{und} \quad Q = k_2 + k'_2(w+A_3).$$

Betrachtet man wegen der Geringfügigkeit des Umsatzes bei diesen Versuchen den Wassergehalt als konstant, so hat man $ds/dt = k'_2 w (A_3 - s) - k_2 s$ und für $t = t_0$, $s = s_0$

$$\left. \begin{aligned} t-t_0 &= \frac{1}{k_2+k'_2 w} l \frac{k'_2 w A_3 - (k_2+k'_2 w) s_0}{k'_2 w A_3 - (k_2+k'_2 w) s} \\ s &= \frac{1}{k_2+k'_2 w} \left\{ k'_2 w A_3 - \right. \\ &\quad \left. - [k'_2 w A_3 - (k_2+k'_2 w) s_0] e^{-(k_2+k'_2 w)(t-t_0)} \right\}. \end{aligned} \right\} (12)$$

Nach dieser Gleichung sind die $s_{\text{ber.}}$ ausgerechnet. Die benutzten Konstantenwerte sind wieder bei den Versuchen angegeben. Auf den bei 25° ausgeführten Versuch XII, bei dem die Chloräthylbildung unbedeutend war, wurde sie ohne

weiteres angewendet. Bei dem bei 60° ausgeführten Versuch XIII war dagegen die Veränderung des Chlorwasserstoffgehaltes sehr bedeutend. Es wurde daher intervallweise gerechnet¹ und für jedes Intervall der betreffende mittlere Wassergehalt unter der Annahme eingeführt, daß die Chlorwasserstoffabnahme vollständig auf der Reaktion mit Alkohol beruht. Auch k_2 konnte nicht als unveränderlich betrachtet werden, da seine Abhängigkeit von der Chlorwasserstoffkonzentration unzweifelhaft ist. Es wurde daher vorausgesetzt, daß es der Chlorwasserstoffkonzentration proportional sei und für jedes Intervall der betreffende Mittelwert benutzt.

Wenn das Reaktionspaar IV vernachlässigt werden kann, so muß $s = [\text{Na HO}] - [\text{HCl}]$ sein. Diese Größe wurde daher als $s_{\text{gef.}}$ in die Tabellen eingesetzt. Hierbei wurden die gefundenen Na HO benutzt, ferner bei Reihe XII die berechneten, bei XIII die gefundenen HCl-Werte. Diese verschiedene Behandlung der beiden Reihen ergab sich daraus, daß bei XII nicht genug HCl-Bestimmungen da waren und die vorhandenen mit den berechneten stimmten, während bei XIII das Gegenteil zutraf.

Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Zahlen ist ausreichend. Da die $s_{\text{gef.}}$ Unterschiede sehr viel größerer Zahlen sind, sind sie recht unsicher. Die Rechnung hatte daher nur den Zweck, zu zeigen, daß die Versuche über Verseifung des Neutralesters mit den für die Veresterung der Phtalestersäure angenommenen Konstantenwerten nicht im Widerspruch stehen.

Bei 25° und $\text{H}_2\text{O} = 1.39$ wurden nach den Versuchszahlen 7% verseift (nach der Rechnung 10%), bei 60° und $\text{H}_2\text{O} = 1.89$ 10%. Mit Rücksicht auf die bei den Phtalestersäureversuchen erhaltenen Zahlen kann es als wahrscheinlich betrachtet werden, daß das Gleichgewicht der Reaktion II sowohl bei 25° als bei 60° und bei einem Wassergehalt von ungefähr 1.8 Mol/Liter bei rund 90% Neutralester liegt. Dasselbe zeigt auch der bei 40° ausgeführte Versuch.

¹ Andere Anwendungen des Kunstgriffes der intervallweisen Konstantsetzung veränderlicher Größen siehe im folgenden sowie in der Arbeit »Über Esterverseifung durch Alkalien...«.

Aus dem Umstand, daß nur geringe, zu einem Gleichgewicht führende Verseifung eintritt, während die Chloräthylbildung fortschreitet, ergibt sich die aus Versuch XII unmittelbar ersichtliche Erscheinung, daß der Natronverbrauch zuerst etwas ansteigt und dann fällt.

5. Einwirkung von weingeistigem Chlorwasserstoff auf Phtalsäure.

Auf Grund der Berechnungen der vorhergehenden Abschnitte konnte bei den Phtalsäureversuchen angenommen werden, daß die Reaktionspaare III und IV zu vernachlässigen, beziehungsweise die Änderung des Silbertiters als Maß für die Chloräthylbildung aus Chlorwasserstoff und Alkohol zu betrachten ist, ferner, daß auch die Verseifung der Ester-säure vernachlässigt werden kann. Daß auch das letztere zulässig ist, wurde übrigens auch bei einem der Phtalsäureversuche durch Rechnung gezeigt, worauf noch zurückzukommen ist. Ferner lag ein ausreichender Näherungswert für die Verseifungskonstante des Neutralesters vor. Dagegen war für die Veresterungskonstante der Estersäure nur die Größenordnung festgelegt, da ihre Abhängigkeit vom Chlorwasserstoff-, Wasser- und Alkoholgehalt nicht untersucht worden war. Sie mußte daher für jeden Versuch durch Probieren gefunden werden. Die Werte der Veresterungskonstante der Phtalsäure konnten durch Rechnung nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen aus den ersten Beobachtungen jeder Versuchsreihe annähernd ermittelt werden. Wegen des großen Einflusses der Fehler der Anfangskonzentrationen erwies es sich als sehr zweckmäßig, diese Rechnung sowohl »nach Molen« als »nach Äquivalenten« zu führen.¹ Ein starker Einfluß der Versuchsfehler macht sich durch einen Gang der Konstanten bemerklich, der nicht mit dem von der Theorie geforderten übereinstimmt; ferner können jene Beobachtungen, bei denen ein solcher fehlerhafter Gang nicht eintritt, dazu

¹ Siehe meine schon erwähnte, ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Abhandlung: »Zur Theorie der Stufenreaktionen, insbesondere bei der Bildung und Verseifung der Dicarbonsäureester«, Abschnitt IV (Mon. f. Ch. 36, 488).

dienen, eine untere und obere Grenze für die Konstante zu gewinnen. Immerhin mußten die Werte noch durch Probieren genauer ermittelt werden.

Berücksichtigt man zunächst noch die Verseifung der Phtalestersäure und nimmt man an, daß von Anfang an Phtalsäure und Phtalestersäure da sind, so hat man

$$dx/dt = k_1(A_1 - x) - k'_1(w + x + y + v)(A_2 + x - y)$$

$$dy/dt = k_2(A_2 + x - y) - k'_2(w + x + y + v)y.$$

Hierin haben k_2 und k'_2 die frühere Bedeutung; k_1 ist die Veresterungskonstante der Phtalsäure, k'_1 die Verseifungskonstante der Phtalestersäure. k_1 wird von der Chlorwasserstoff-, Wasser- und Alkoholkonzentration abhängen. x , y und v sind Funktionen der Zeit. Dieser Ansatz bietet der rechnerischen Behandlung insbesondere wegen der veränderlichen Wasserkonzentration Schwierigkeiten. Zwar kann man v bei nicht zu langer Versuchsdauer vernachlässigen und auch bei langer Versuchsdauer ist sein Einfluß nicht groß. Aber auch das Auftreten von y^2 in den Gleichungen ist sehr störend. Von dieser Schwierigkeit kann man sich frei machen, wenn man die Versuche in Intervalle zerlegt und innerhalb derselben den Wassergehalt als konstant annimmt. Das ist zulässig, weil der Wassergehalt sich immerhin nicht sehr stark ändert und nur in Gliedern auftritt, die sich auf die langsamsten Reaktionen beziehen.

Daher kann man setzen:

$$dx/dt = k_1(A_1 - x) - k'_1 w(A_2 + x - y),$$

$$dy/dt = k_2(A_2 + x - y) - k'_2 w y.$$

Dieses System von linearen gleichzeitigen Differentialgleichungen läßt sich ohne Schwierigkeit integrieren. Führt man folgende Abkürzungen ein:

$$m = k_1 + k'_1 w, \quad n = k_2 + k'_2 w, \quad P = \sqrt{4 k'_1 k_2 w + (m - n)^2},$$

$$\vartheta_1 = 0.5(m + n + P), \quad \vartheta_2 = 0.5(m + n - P),$$

so erhält man

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{1}{2P} [C_2(n-m+P)e^{-\vartheta_2 t} - C_1(n-m-P)e^{-\vartheta_1 t}] - \\ &\quad - A_2 + \frac{n k_1 (A_1 + A_2)}{m n - k'_1 k_2 w} \\ y &= \frac{k_2}{P} (C_2 e^{-\vartheta_2 t} - C_1 e^{-\vartheta_1 t}) + \frac{k_1 k_2 (A_1 + A_2)}{m n - k'_1 k_2 w} \end{aligned} \right\} 13)$$

Ist für $t = t_0$, $x = x_0$, $y = y_0$, so haben die Integrationskonstanten C_1 und C_2 folgende Werte:

$$\begin{aligned} C_1 &= \left[x_0 + \frac{m-n-P}{2k_2} y_0 + A_2 - \frac{k_1 \vartheta_2 (A_1 + A_2)}{m n - k'_1 k_2 w} \right] e^{\vartheta_1 t_0} \\ C_2 &= \left[x_0 + \frac{m-n+P}{2k_2} y_0 + A_2 - \frac{k_1 \vartheta_1 (A_1 + A_2)}{m n - k'_1 k_2 w} \right] e^{\vartheta_2 t_0} \end{aligned}$$

Die Vereinfachungen für $A_2 = 0$ sind leicht anzubringen.

Wesentlich einfacher ist die Rechnung, wenn man $k'_1 = 0$ setzt. Ist außerdem $A_2 = 0$, so hat man die Differentialgleichungen

$$dx/dt = k_1(A_1 - x), \quad dy/dt = k_2(x - y) - k'_2 w y.$$

x ist dann vom Wassergehalt unabhängig, solange die Abhängigkeit des k_1 vom Wassergehalt vernachlässigt werden kann. Eine Rechnung mit intervallweise verschiedenem w ist dann nur für y nötig; daher sind in die folgende Formel für y die Anfangsbedingungen $t = t_0$, $x = x_0$, $y = y_0$ eingeführt, dagegen in die für x $t = 0$, $x = 0$. Setzt man $S = k_2 + k'_2 w$, so erhält man

$$\left. \begin{aligned} \frac{x}{A_1} &= 1 - e^{-k_1 t} \\ \frac{y}{A_1} &= k_2 \left(\frac{1}{S} + \frac{e^{-k_1 t}}{k_1 - S} \right) - \\ &\quad - \left[k_2 \left(\frac{1}{S} + \frac{1}{k_1 - S} e^{-k_1 t_0} \right) - \frac{y_0}{A_1} \right] e^{-S(t-t_0)}. \end{aligned} \right\} 14)$$

In dieser Formel können, wenn nötig, die Exponentiellen für kleine t oder t_0 in Reihen entwickelt werden.

Nach dieser Formel wurden die Versuche bei 25° und 60° berechnet. Die Werte von k'_2 wurden den Versuchen mit Phtalestersäure entnommen. Bei dem Versuch bei 40° , wo kein Versuch mit Phtalestersäure vorlag, wurde von der Berücksichtigung der Gegenreaktion abgesehen und daher nach den Formeln für zweistufige monomolekulare Reaktionen gerechnet,¹ wodurch die Endwerte etwas fehlerhaft werden. In den Tabellen sind angegeben in Bruchteilen der angewendeten Säure die umgesetzte Säuremenge (x/A), der gebildete Neutralester (y/A) und die gebildete Estersäure ($(x-y)/A$), ferner in Mol/Liter der auf die Phtalsäure und ihre Estersäure entfallende Alkaliverbrauch beim Titrieren $(2A-x-y)_{\text{ber.}}$ und für jene Zeiten, für die Neutralesterbestimmungen vorlagen, die Neutralestermenge $y_{\text{ber.}}$. In mehreren Fällen sind Berechnungen mit verschiedenen Konstantenwerten gegeben, zum Teil darum, weil die dem betreffenden Versuch am besten entsprechenden Werte nicht immer dem zu erwartenden Zusammenhang mit der Chlorwasserstoffkonzentration entsprechen; es zeigt sich, daß die Konstanten beträchtlich abgeändert werden können, ohne daß die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung allzu schlecht wird.

Bei Versuchsreihe XIV sind außerdem unter $(2A-x-y)_{13}$ und $(2A-x-y)_{14}$ Werte angegeben, die mit gleichen (aber nicht den schließlich gewählten) Konstanten nach Gleichung 13) und 14) gerechnet wurden. Bei der Rechnung nach 13), wo auch die Verseifung der Estersäure berücksichtigt ist, mußte ein Wert für k'_1 angenommen werden. Es wurde die Annahme gemacht, daß die Konstante der zweiten Verseifungsstufe halb so groß sei als die der ersten und demgemäß $k'_1 = 0.5 k'_2$ gesetzt. Der Vergleich dieser beiden Rechnungen zeigt, daß die Verseifung der Estersäure ohne erheblichen Fehler vernachlässigt werden kann, wenn k'_1 nicht einen unerwartet großen Wert hat. Daß dies nicht der Fall ist, wurde schon aus den Versuchen mit der Estersäure geschlossen.

¹ Siehe z. B. meine gleichzeitig erscheinende Mitteilung: »Zur Theorie der Stufenreaktionen«, Gleichung 17) und 20).

Für den Vergleich der Rechnungen mit den Beobachtungen dienen die $y_{\text{ber.}}$, die mit $[X A_2]$ übereinstimmen müssen, ferner die $(2A - x - y)_{\text{gef.}} = [\text{NaHO}]_{\text{gef.}} - [\text{HCl}]_{\text{gef.}}$ und behufs unmittelbaren Vergleiches mit den Versuchszahlen die $\text{NaHO}_{\text{ber.}} = (2A - x - y)_{\text{ber.}} + [\text{HCl}]_{\text{ber.}}$. In den Fällen, wo für die betreffenden Zeiten keine HCl-Bestimmungen vorlagen, wurden die $\text{HCl}_{\text{gef.}}$ so gut als möglich durch Interpolation geschätzt; diese geschätzten Werte sind in den Tabellen in Klammern angeführt. Bei den Versuchsreihen XVIII und XIX, bei denen keine brauchbaren HCl-Bestimmungen vorlagen, mußte auch bei der Berechnung von $(2A - x - y)_{\text{gef.}}$ statt $[\text{HCl}]_{\text{gef.}}$ $[\text{HCl}]_{\text{ber.}}$ eingesetzt werden. Andererseits mußten bei Reihe XVII mangels berechneter HCl-Werte auch für $\text{NaHO}_{\text{ber.}}$ die gefundenen HCl-Werte benutzt werden.

Für die Besprechung der Abweichungen sind in jenen Fällen, wo mit mehreren Konstanten gerechnet wurde, jene Berechnungen zugrunde gelegt, die am besten stimmen.

Die Neutralesterbestimmungen können immerhin als eine ungefähre Bestätigung der bei der Rechnung gemachten Annahmen gelten. Die Abweichungen betragen (abgesehen von einem Wert der Reihe XXII, bei dem aber der absolute Fehler nicht allzu groß ist) höchstens 10 %. Sie können zum Teil durch ungenaue Ausführung der Bestimmungen verursacht sein; immerhin ist auch bei den Versuchen bei 60°, bei denen die Bestimmungen vorsichtig ausgeführt wurden, die Übereinstimmung nicht so gut als erwartet wurde. Vielleicht ließe sich durch Abänderung der Konstantenwerte noch eine Verbesserung erzielen.

Am geeignetsten für die Prüfung der Rechnung ist der Vergleich zwischen den gefundenen und berechneten NaHO-Werten. Der gefundene NaHO-Verbrauch schließt außer der Möglichkeit einer Verseifung der Ester beim Titrieren keine beträchtliche Fehlerquelle in sich; der Gesamtfehler der Bestimmung wird auf höchstens 0.2 cm^3 Natronlauge zu veranschlagen sein. Der berechnete NaHO-Wert leidet namentlich bei den Versuchen bei 60° unter der Ungenauigkeit des berechneten HCl-Wertes.

Bei 25° besteht zwischen Versuch und Rechnung (mit Ausnahme von zwei vereinzelt Fällen) durchaus Übereinstimmung, solange nicht mehr als zwei Drittel der Säure in Neutralester verwandelt ist. Darüber hinaus bleibt die Übereinstimmung bei Reihe XVI bestehen. Bei XIV stimmen die beiden Endwerte nicht; die Übereinstimmung würde hergestellt, wenn man statt der berechneten die gefundenen HCl-Werte benutzen würde. Bei Reihe XV stimmen die fünf Beobachtungen von $y/A = 0.669$ ab nicht; die beiden Endwerte stimmen aber wieder.

Die Versuche bei 60° zeigen ebenfalls meist Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Abgesehen von drei vereinzelt Werten in den Versuchsreihen XX und XXII besteht Abweichung bei den beiden Endwerten der Reihe XXII (bei denen aber die Übereinstimmung durch Einsetzung der gefundenen statt der berechneten HCl-Werte hergestellt werden könnte), ferner bei Reihe XVIII von $y/A = 0.8$ ab. Letzterer Mangel verliert sehr dadurch an Gewicht, daß die beiden in diesen Bereich fallenden Neutralesterbestimmungen ziemlich gut stimmen.

Die $(2A - x - y)$ eignen sich weniger zur Prüfung der Rechnung, weil sie Differenzen großer Zahlen sind und die Genauigkeit der HCl-Bestimmungen zu wünschen übrig ließ. Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten ist übrigens meist befriedigend, zumal die Konstanten vielleicht noch besser gewählt werden könnten und die Rechnungen den Einfluß der Änderung des Wasser- und Chlorwasserstoffgehaltes auf die Konstanten gar nicht berücksichtigen und auch dort, wo die Konzentration des Wassers in der Formel auftritt, ihre Änderung durch Chloräthylbildung vernachlässigen. Bei weit vorgeschrittenem Umsatz zeigen die gefundenen $(2A - x - y)$ meist (Reihen XIV, XV, XVIII) ein Minimum, statt sich einem konstanten Grenzwert zu nähern, und sind beim Minimum nicht selten negativ (Reihen XV bis XVII, XIX). Das Negativwerden ist auf Versuchsfehler zurückzuführen; $2A - x - y$ kann nie kleiner als Null werden und könnte selbst diesen Wert nur erreichen, wenn infolge des Fehlens von Gegenreaktionen die Säure vollständig in Neutral-

ester überginge. Das Wiederansteigen kann von einer langsamen Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf den Neutral-ester unter Chloräthylbildung herrühren; hierauf wird noch zurückzukommen sein.

Die Lage des Gleichgewichtes Estersäure—Neutralester kann aus den Versuchen mit der freien Säure wegen des Einflusses der Versuchsfehler kaum erschlossen werden. Die Versuchsreihe XXII (60°, 1·9 Mol/Liter H₂O) ergibt 14% unveresterte Estersäure.

Das Endergebnis ist, daß die Versuche im großen ganzen durch die gewählte Berechnungsweise dargestellt werden können. Es läßt sich daher die Veresterung der Phtalsäure durch alkoholischen Chlorwasserstoff praktisch vollständig als stufenweise verlaufende Einwirkung des Alkohols auf die Säure darstellen, die (innerhalb der angewendeten Meßgenauigkeit und Versuchsdauer) nur durch die (hauptsächlich durch Wasser erfolgende) Verseifung des Neutralesters etwas beeinflußt wird.

6. Zusammenstellung der Konstantenwerte für die Reaktionen des weingeistigen Chlorwasserstoffes mit Phtalsäure und ihren Äthylestern.

Die folgende Zusammenstellung enthält die bei den einzelnen Versuchsreihen benutzten Konstantenwerte nebst den Alkohol-, Wasser- und Chlorwasserstoffgehalten der Lösung. Während für Alkohol und Chlorwasserstoff die Anfangswerte eingesetzt sind, finden sich unter w_1 die Wasserkonzentrationen, welche ungefähr dem Verbrauch der Hälfte der Phtalsäure entsprechen, also die mittlere Wasserkonzentration, auf die sich k_1 bezieht. Ebenso sind w_2 die Werte, welche der Gegenwart ungefähr gleicher Mengen Estersäure und Neutral-ester entsprechen und daher den k_2 zuzuordnen sind. Bei den Neutralesterversuchen sind jedoch die Anfangswerte des Wassergehaltes angegeben. Die A sind wie früher die Anfangskonzentrationen der Phtalsäure oder ihrer Ester.

Die Versuche sind nach der Temperatur und für dieselbe Temperatur nach sinkender Chlorwasserstoffkonzentration geordnet. Alle angegebenen Konzentrationen beziehen

sich auf bei der Versuchstemperatur gemessene Rauminhalte. Bei jenen Versuchen bei 60°, bei denen die Rauminhalte bei 0° gemessen wurden, sind daher die bei den Versuchen angegebenen Zahlen mit 1.063 dividiert. k_1 und k_2 sind vom Raummaß unabhängige, k'_2 hängt davon ab.

Reihe	Temp.	A_1	A_2	A_3	[C ₂ H ₆ O]	[HCl]	m_1	$10^3 k_1$	m_2	$10^4 k_2$	$10^6 k'_2$
XV.....	25°	0.259	—	—	15.8	1.88	1.6	6	1.9	2.7	14
XVI.....	25	0.113	—	—	16.1	1.60	1.6	6 (5)	1.7	2.7 (2.4)	14
VIII.....	25	—	1.321	—	13.0	1.53	—	—	1.8	2.2	14
IX.....	25	—	0.526	—	15.1	1.48	—	—	1.7	1.7	14
XII.....	25	—	—	0.531	14.6	1.48	—	—	1.4	1.7	14
XIV.....	25	0.292	—	—	15.8	1.47	1.7	2.25	1.9	1.2 (1.6)	14
XVII.....	40	0.259	—	—	15.6?	2.03	1.6?	17	1.9?	15	?
XIII.....	60	—	—	0.281	14.9	0.79	—	—	1.6	11	53
XIX.....	60	0.125	—	—	15.7	0.77	1.6	25 (16)	1.7	14	53
XX.....	60	0.167	—	—	15.6	0.77	1.6	16	1.7	13	53
X.....	60	—	0.261	—	15.2	0.76	—	—	1.6	13	53
XVIII.....	60	0.260	—	—	15.4	0.76	1.6	15.5	1.9	12	53
XXII.....	60	0.154	—	—	15.6	0.75	1.6	16	1.8	10	53
XXI.....	60	0.101	—	—	15.7	0.74	1.6	11 (14)	1.6	10 (11)	53
XI.....	60	—	0.284	—	15.2	0.59	—	—	1.6	8.8	53

Von den Konstantenwerten sind jene aufgeführt, welche die Versuche am besten darstellen, daneben in einzelnen Fällen in Klammern auch andere, welche noch eine leidliche Annäherung geben.

Man sieht, daß die Werte von k_1 und k_2 im allgemeinen mit der Chlorwasserstoffkonzentration steigen, was ja zu erwarten war. Nimmt man die nicht eingeklammerten Werte, so zeigen sich allerdings einige

Unregelmäßigkeiten. Die eingeklammerten Werte zeigen aber, daß sie von der Unsicherheit der Konstantenwerte, beziehungsweise dem Einfluß der Versuchsfehler herrühren. Die Fehlerbreite der Konstanten ist bei den Versuchen mit Phtalsäure etwas größer als bei denen mit Estersäure, übersteigt aber wohl auch nicht 30%. Somit ist die Größe der k_1 und k_2 für die verwendeten Alkohol-, Wasser- und Chlorwasserstoffkonzentrationen ungefähr festgelegt. Größer ist die Unsicherheit der k'_2 , welche die Berechnung nur in geringem Maß beeinflussen; insbesondere ist auch ihre der Einfachheit halber angenommene Unabhängigkeit von der Zusammensetzung des Mediums nicht bewiesen. Nachdem nunmehr der Verlauf der Reaktionen einer zweibasischen Säure in weingeistigem Chlorwasserstoff zum erstenmal in den Hauptzügen klargestellt ist, wird es auch möglich sein, durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen die Konstanten etwas genauer zu bestimmen. Zum Beispiel wird k_1 durch Vermehrung der Beobachtungen zu Beginn des Versuches und genauere Ermittlung der Anfangskonzentrationen mit größerer Sicherheit bestimmt werden können. Zu einer Ermittlung der Abhängigkeit der Konstanten vom Chlorwasserstoff- und Wassergehalt waren diese Versuche nicht bestimmt.

Das Verhältnis der Konstanten der ersten und zweiten Stufe weicht von 2 sehr stark ab. Bei 25° scheint es in der Gegend von 20 zu liegen, bei 60° in der Nähe von 13.¹ Die durch diese Zahlen angedeutete starke Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses möchte ich aber keineswegs als bewiesen betrachten.

Die Veresterungskonstante der ersten Stufe bei 25° ist sehr viel kleiner als die der Benzoesäure, für welche bei dem hier verwendeten Wassergehalt schon für 1-n. Chlorwasserstoff nach der Formel von Kailan² ein Konstantenwert von 0·019 zu erwarten ist, also ein neunmal so großer, als er für das k_1 der Phtalsäure bei der wesentlich höheren Chlorwasserstoffkonzentration 1·47-n. gefunden wurde. Dieses

¹ Siehe hierüber meine ungefähr gleichzeitig erscheinende Mitteilung »Zur Theorie der Stufenreaktionen«.

² Mon. f. Ch., 17, 572 (1906).

Ergebnis entspricht der bekannten Erscheinung der »sterischen Hinderung«.

Über die Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten geben die Versuche keinen sicheren Aufschluß, da bei den verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Chlorwasserstoffkonzentrationen angewendet wurden. Die k_1 und k_2 bei 60° und 0·77-n. HCl sind ungefähr achtmal so groß als die bei 25° und 1·48-n. HCl. Für gleichen Chlorwasserstoffgehalt dürften die Konstanten bei 60° etwa 20mal so groß sein als bei 25°, was ungefähr der normalen Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten entspricht.

7. Zur Theorie der Reaktionen organischer Säuren mit weingeistigem Chlorwasserstoff.

Die den Reaktionen II, IV und V (Abschnitt 2) entsprechenden Gleichgewichte sind voneinander nicht unabhängig, sondern das dritte wird durch die beiden anderen bestimmt. Dieser Umstand macht es unmöglich, anzunehmen, daß das durch die Veresterung leicht erreichbare Gleichgewicht zwischen Estersäure und Neutralester sowohl ein Gleichgewicht bezüglich der Reaktion II als bezüglich der Reaktion IV ist. Denn ein System, welches bezüglich dieser beiden Reaktionen im Gleichgewicht ist, muß es auch bezüglich der Reaktion V sein. Dies ist aber offenbar nicht der Fall; denn die Reaktion zwischen Alkohol und Chlorwasserstoff schreitet auch bei Erreichung des Gleichgewichtes zwischen Estersäure und Neutralester fort. Es ist auch bekannt, daß das Gleichgewicht der Reaktion V unter den hier angewendeten Versuchsbedingungen weit nach der Chloräthylseite liegt.

Das beobachtete Gleichgewicht zwischen Estersäure und Neutralester kann daher nur entweder der Reaktion II oder der Reaktion IV entsprechen. Eine deutliche, wenn auch vorübergehende Gleichgewichtseinstellung ist aber nur möglich, wenn das andere Reaktionspaar ganz wesentlich langsamer verläuft.

Schon die vorliegenden präparativen Erfahrungen¹ reichen aus, um zu zeigen, daß das beobachtete Gleichgewicht nur dem Reaktionspaar II entsprechen kann. Die Lage des Gleichgewichtes erfordert, daß die Reaktion von links nach rechts ungefähr zehnmal so rasch geht als die Gegenreaktion. Nun ist bekannt, daß die Veresterung der freien Säuren durch Halogenalkyle im Vergleich zu der mit Chlorwasserstoff und Alkohol verschwindend langsam geht. Das Reaktionspaar IV könnte also für die Gleichgewichtseinstellung nur in Betracht kommen, wenn die Verseifung des Esters durch Chlorwasserstoff unter Chloräthylbildung rasch verlaufen würde. Dann müßte aber das durch Reaktion IV bestimmte Gleichgewicht eine ganz andere Lage haben.

Man kann rechnerisch noch etwas tiefer in den Sachverhalt eindringen. Versieht man die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten mit der der Nummer der Reaktionsgleichung entsprechenden arabischen Ziffer und die Geschwindigkeitskonstanten der Gegenreaktionen außerdem mit einem Strich, so ist

$$\left. \begin{aligned} K_2 &= k_2/k'_2 = [X A_2] [H_2O] / [X H A] [A OH] \\ K_4 &= k_4/k'_4 = [X A_2] [HCl] / [X H A] [A Cl] \\ K_5 &= k_5/k'_5 = [A Cl] [H_2O] / [A OH] [HCl] \end{aligned} \right\} 15)$$

Durch Division der beiden ersten Gleichungen folgt $K_2/K_4 = K_5$.

K_5 ist, wie aus der Form der Geschwindigkeitsgleichung (siehe Abschnitt II, 1) hervorgeht, selbst eine Funktion des Chlorwasserstoffgehaltes und innerhalb des hier untersuchten Konzentrationsbereiches ihm ungefähr proportional. Daraus folgt, daß dasselbe auch für K_2/K_4 gilt. Würde also außerdem die Form der Abhängigkeit des K_2 vom Chlorwasserstoffgehalt bekannt sein, so würde die von K_4 berechnet werden können.

Die Gleichgewichtskonstanten können nun aus den im vorstehenden angegebenen Geschwindigkeitskonstanten bei 60° berechnet werden. Dabei sollen die Alkoholgehalte, die bei

¹ Siehe z. B. Friedel, Zeitschr. f. Ch., 12, 488 (1869); Sapper, Lieb. Ann., 211, 209 (1882).

allen Versuchen ungefähr gleich und annähernd konstant waren, mit den Gleichgewichtskonstanten vereinigt werden. Was $[C_2H_6O]K_5$ betrifft, so ist der zugehörige Geschwindigkeitsansatz durch Gleichung 4) gegeben und k_5 das Produkt aus der Chlorwasserstoffkonzentration und der dort gegebenen Konstante k , also für die Chlorwasserstoffkonzentration $0.763 \cdot 8 \times 10^{-5}$, ferner $k'_5 = 0.64 \times 10^{-6}$, also K_5 ungefähr 60. Entspricht das Estersäure-Neutralestergleichgewicht dem Reaktionspaar II, so ist $[C_2H_6O]K_5 = 0.0012 : 0.000053 = 23$. Daraus folgt $K_4 = k_4/k'_4 = 0.4$, ein Wert, der der Größenordnung nach richtig sein kann, da man ja mit alkoholischem Chlorwasserstoff nicht unerhebliche Verseifung bewirken kann. Da nun das Reaktionspaar IV von links nach rechts eine sehr geringe Geschwindigkeit hat, folgt aus dem Wert von K_4 , daß dies auch für die Konstante der Esterverseifung durch Chlorwasserstoff k'_4 gilt.

Es ist also das Reaktionspaar IV so langsam, daß es praktisch nicht in Betracht kommt. Der kinetische Ablauf bei Veresterungsversuchen mit weingeistigem Chlorwasserstoff besteht dann darin, daß zunächst die Veresterung durch Alkohol und Chlorwasserstoff und die Chloräthylbildung aus Chlorwasserstoff und Alkohol nebeneinander verlaufen; der ersteren Reaktion wirkt die Verseifung des gebildeten Esters durch das Wasser entgegen, so daß schließlich das beobachtete Estersäure-Neutralestergleichgewicht erreicht wird. Die weiterlaufende Chloräthylbildung bewirkt aber eine fortwährende Vermehrung des Wassergehaltes und dementsprechend muß sich das Neutralester-Estersäuregleichgewicht verschieben. Ein Teil des Neutralesters wird daher wieder verseift, was sich bei den Versuchen durch das Wiederanstiegen der $(2A - x - y)$ zeigt. Auch diese Gleichgewichtsverschiebung wird durch das Reaktionspaar II bewirkt und müßte daher durch die hier benutzten Ansätze wiedergegeben werden, wenn man sie durch Berücksichtigung der Wasserbildung aus Chlorwasserstoff und Alkohol erweitert. Die Verseifung durch Chlorwasserstoff unter Chloräthylbildung ist also in den hier untersuchten Lösungen eine durch Alkohol und Wasser bewirkte Zwischenreaktionskatalyse. Das endgültige

Gleichgewicht ist erst erreicht, wenn auch bezüglich des Reaktionspaares V Gleichgewicht eingetreten ist. Die Annahme, daß die Verseifung in dem hier angewendeten Alkohol durch Wasser erfolgt, liefert also eine widerspruchsfreie und mit den Beobachtungen im Einklang stehende Darstellung der Versuche.¹ Mit ihr steht sehr gut im Einklang, daß Kailan² in absolutem chlorwasserstoffhaltigem Alkohol (im Gegensatz zum wasserhaltigen) annähernd vollständige Veresterung der Säuren beobachtete. Das wäre nicht möglich, wenn die Reaktion IV für die Einstellung des ersten Gleichgewichtes in Betracht käme. Auch in anfangs absolutem Alkohol wird übrigens bei längerer Versuchsdauer Wiederverseifung eintreten müssen, da durch die Bildung von Ester und Chloräthyl Wasser entsteht.

Es hat ein gewisses Interesse, den Endzustand zu schätzen, dem ein derartiges System zustrebt, wenn dies auch ohne willkürliche und sicher nicht völlig richtige Annahmen nicht gemacht werden kann. Eine solche Schätzung soll ungefähr für die Bedingungen des Versuches X durchgeführt werden. Es sei also $B = 0.76$, $A_2 = 0.26$, $w = 1.5$. Ferner werde angenommen, daß K_5 und K_2 der Chlorwasserstoffkonzentration proportional seien. Daraus folgt dann, daß K_4 davon unabhängig ist. Ist y die gebildete Neutralestermenge, v die gebildete Chloräthylmenge in der Raumeinheit, so ist $[HCl] = B - v$, $[HXA] = A_2 - y$, $[H_2O] = w + y + v$. Bedeuten K_2 und K_5 die mit der Alkoholkonzentration multiplizierten Werte der Gleichgewichtskonstanten für Normalchlorwasserstoff, so hat man die Bedingungen

$$K_2 (B - v) = y (w + y + v) / (A_2 - y) \quad \text{und} \quad K_5 (B - v) = v (w + y + v) / (B - v).$$

Dabei ist $K_2 = 31$ und $K_5 = 80$ zu setzen. Die Auflösung dieser Gleichungen bei den hier in Frage kommenden Zahlenwerten geht leicht nach dem Verfahren der allmählichen Annäherung. In der Gleichung für K_5 kann man nämlich y vernachlässigen, wie man beim Ordnen der Gleichung leicht sieht. So erhält man $v = 0.62$ und dann aus der Gleichung für K_2 $y = 0.17$, welche Zahlen schon ziemlich richtig sind. Man überzeugt sich leicht, daß sie nicht bloß die Bedingungen für K_2 und K_5 , sondern auch $K_4 = y(B - v) / (A_2 - y)$ $v = 0.4$ ungefähr befriedigen. Die Gleichgewichtskonzentrationen

¹ Hierdurch erledigt sich die Erklärung, die Sapper (Lieb. Ann., 211, 208 [1882]) für die Erscheinung zu geben versucht hat, daß alkoholischer Chlorwasserstoff zuerst Ester bildet und dann wieder zersetzt. Bei Anwendung von Brom- oder Jodwasserstoff wird vielleicht auch das Reaktionspaar IV in Betracht kommen.

² Z. physik. Ch., 85, 711 (1913).

sind also: Estersäure 0·09, Neutralester 0·17, HCl 0·14, C_2H_5Cl 0·62, Wasser 2·29. Es tritt daher eine nicht unbeträchtliche Verseifung des gebildeten Neutralesters, der schon die Konzentration 0·24 erreicht hatte, ein. Das ist ein nach den beim präparativen Arbeiten gemachten Erfahrungen durchaus wahrscheinliches Ergebnis. Die Wiederverseifung des Esters wird übrigens noch begünstigt, wenn das Chloräthyl zum Teil entweichen kann.

III. Versuche.¹

1. Präparate.

Die angewendeten Präparate waren dieselben wie bei den Versuchen über die alkalische Verseifung der Phtalsäureester und es wird daher diesbezüglich auf diese Arbeit verwiesen.² Insbesondere finden sich dort auch alle Angaben über den verwendeten Alkohol und die Berechnung seiner Wasserkonzentration bei verschiedenen Temperaturen. Hinzuzufügen ist folgendes:

Zur Gewinnung reiner Phtalsäure wurde das Anhydrid mit Wasser gekocht, die auskrystallisierende Phtalsäure sublimiert, das so erhaltene Anhydrid neuerdings in die Säure verwandelt und mehrmals aus Wasser krystallisiert.

Zu den kleinen Unterschieden des Wassergehaltes der verwendeten Alkoholproben und der Unsicherheit dieser Zahlen ist folgendes zu bemerken. Ein Fehler der Molenzahl im Liter von 0·04 bewirkt bei der Veresterung der Benzoesäure mit alkoholischem Chlorwasserstoff nach der Formel von Kailan³ einen Fehler der Geschwindigkeitskonstante von 0·4%. Nach derselben Formel sollen sich die Konstanten im Alkohol I und II um 1·6% unterscheiden. Die Unsicherheit des Wertes der Wasserkonzentration und die kleinen Unterschiede in der Zusammensetzung der verwendeten Alkohole können daher als belanglos bezeichnet werden.

¹ Von W. v. Amann.

² Über Esterverseifung durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phtalsäure, von Wegscheider und v. Amann (erscheint ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle).

³ Mon. f. Ch., 27, 574 (1906).

Die Lösungen von Chlorwasserstoff in Weingeist wurden durch Einleiten des trockenen Gases in gekühlten Alkohol dargestellt.

2. Titrierverfahren.

Hinsichtlich der Vorsichtsmaßregeln bei den acidimetrischen Titrierungen sei ebenfalls auf die Arbeit über die alkalische Verseifung verwiesen. Da die Phtalestersäure beim Titrieren etwas zu viel Alkali verbraucht, wurde in der Regel jedes Übertitrieren mit Natronlauge vermieden.

Die Bestimmung des Chlorwasserstoffes neben organischen Säuren wurde durch Silbertitrationen ausgeführt. Die Stellung der Silberlösung wurde mit gewogenem Chlornatrium oder mit auf metallisches Silber gestellten Chlornatriumlösungen nach der Schüttelmethode ohne Indikator gemacht, deren Ergebnisse von der Gewichtsanalyse höchstens um $\frac{1}{4}\%$ abwichen. Nach der Methode von Rothmund und Burgstaller¹ konnten ähnlich günstige Ergebnisse nur bei raschem Titrieren erhalten werden.

Bei den Geschwindigkeitsversuchen wurde zum Teil auch die Schüttelmethode verwendet. Sie ist aber (wenigstens nach Bildung größerer Chloräthylmengen) nicht einwandfrei, da das Chloräthyl beim Erwärmen angegriffen wird. Daher wurde bei anderen Versuchen die mit Wasser stark verdünnte Lösung nach der Methode von Rothmund und Burgstaller titriert.² In frisch bereiteter alkoholischer Salzsäure fiel diese Bestimmung um ungefähr 1% niedriger aus als die acidimetrische Titrierung. Bei den späteren Versuchen wurde in derselben Probe in einer Stöpselflasche zuerst die acidimetrische Titrierung ausgeführt und dann in der so neutralisierten Lösung mit AgNO_3 und K_2CrO_4 titriert. Bei dieser Art der Ausführung gab die Silbertitration in frischer alkoholischer Salzsäure im Mittel einen um 0.5% (Einzelwerte zwischen 0.37 und 0.70%) niedrigeren Wert als die acidimetrische.

¹ Z. anorg. Ch., 63, 330 (1909).

² Alkohol verursacht nach Jahn (Z. physik. Ch., 53, 653 [1907]) bei der Volhardbestimmung bedenkliche Störungen. Vielleicht ist er auch bei anderen Methoden nicht unschädlich.

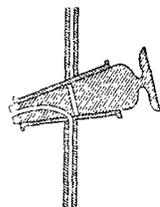
Das Verhalten des Chloräthyls¹ geht aus folgenden Versuchen hervor:

I. Gleiche Mengen derselben stark chloräthylhaltigen alkoholischen Salzsäure ergaben bei der acidimetrischen Titrierung 0·000622, bei der Silbertitrierung nach der Schüttelmethode 0·000696 Mole HCl. Chloräthyl wird also bei der Schüttelmethode angegriffen.

II. Gleiche Mengen alkoholischer Salzsäure wurden das eine Mal mit Alkohol, das andere Mal mit Alkohol und 10 cm^3 Chloräthyl auf 100 cm^3 aufgefüllt. Die chloräthylhaltige Probe verbrauchte 48·30, 48·38, die chloräthylfreie 48·39, 48·55 cm^3 Natronlauge. Chloräthyl stört also die acidimetrische Bestimmung des Chlorwasserstoffes nicht.

3. Probenahme bei höheren Temperaturen.

Zunächst wurden gewöhnliche Pipetten verwendet, die mit einem Mantel umgeben waren; dieser wurde mit Thermostatenwasser gefüllt. Es zeigte sich aber, daß das Einstellen zur Marke ziemlich zeitraubend war. Daher wurde automatische Einstellung versucht. Überlaufpipetten mit geschlossenem Raum für den Überschuß waren nicht verwendbar, da wegen des zum Teil hohen Dampfdruckes der aufgesaugten Flüssigkeiten der Pipettenraum nicht bis zum Augenblick der Entleerung gefüllt blieb. Dagegen erwies sich



die von Jakowkin² empfohlene Rüting'sche Form mit einigen Abänderungen als zweckmäßig. Der Hahn wurde schräg gestellt, so daß die Pipettenröhre gerade bleiben konnte (siehe vorstehende Figur). Die Pipette selbst erhielt die von Ostwald für kleine Pipetten empfohlene Form. Der Querschnitt der Pipettenröhre war ungefähr 1 mm^2 ; das Ende der Pipette lief in eine dünne Spitze aus; die Ausflußzeit betrug für 1 cm^3 -Pipetten 45 Sekunden, für 2 bis 3 cm^3 60 Sekunden. Nach Beendigung des freiwilligen Ausfließens würde an die Gefäßwand angelegt und ausgeblasen. Die Pipette war mit einem Mantel umgeben, der mit Thermostatenwasser gefüllt wurde; es empfiehlt sich nicht, einen angeschmolzenen Mantel

¹ Prätorius (Mon. f. Ch., 27, 474 [1907]) hat das Verhalten des Chloräthyls bei Titrierungen unter anderen Bedingungen geprüft.

² Z. physik. Ch., 29, 626 (1899).

zu verwenden, da solche Pipetten infolge des Temperaturwechsels sehr leicht springen. Bei Versuchen, bei denen für jede Bestimmung eine eigene Probe angesetzt wurde, erwies es sich als besser, das Reaktionsgemisch in Eiswasser zu tauchen, wodurch die Reaktion praktisch zum Stillstand kommt, und dann bei 0° mit einer Pipette, deren Mantel mit Eiswasser gefüllt war, abzumessen.

Die Pipetten wurden mit Wasser von 14 bis 20° kalibriert; die größte Abweichung einer Bestimmung vom Mittelwert betrug bei Pipetten von 2 bis 10 cm^3 0·01 bis 0·03 %, bei 1 cm^3 -Pipetten 0·03 bis 0·05 %, der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes unter 0·01 %. Für die Umrechnung des Rauminhaltes auf andere Temperaturen wurde der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases zu $\frac{1}{40000}$ angenommen. Hierdurch können die Rauminhalte bei 25° höchstens um 0·01 %, bei 0° um 0·02 %, bei 60° um 0·04 % unrichtig werden.

4. Dichte alkoholischer Chlorwasserstofflösungen.

Bei den im nachfolgenden mitzuteilenden Versuchen über Chloräthylbildung und über die Einwirkung alkoholischen Chlorwasserstoffes auf Phtalsäure und ihre Ester war es wünschenswert, die bei einer Temperatur bestimmten Konzentrationen auf andere Temperaturen umrechnen, ferner den Wassergehalt chlorwasserstoffhaltigen Alkohols in Molen/Liter ausdrücken zu können. Zu diesem Zweck wurden einige Dichtebestimmungen an alkoholischem Chlorwasserstoff gemacht.

Die Lösungen wurden mit dem Alkohol III hergestellt (3·603 Gewichtsprozente Wasser).

Die Dichtebestimmungen wurden in mit Wasser bei 19 bis 20° geeichten Meßkolben zu 25 oder 50 cm^3 ausgeführt. Für die Berechnung der Rauminhalte wurden die Dichten des Wassers den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein (4. Auflage von Börnstein-Roth, 1912) entnommen. Zur Umrechnung der Rauminhalte auf andere Temperaturen wurde der Ausdehnungskoeffizient des Glases zu

$\frac{1}{40000}$ angenommen. Der Kolbenhalsdurchmesser betrug ungefähr 2 mm. Die Füllung mit alkoholischem Chlorwasserstoff bis zur Marke geschah in Eiswasser, beziehungsweise im Thermostaten bei 25 oder 60°. Die Gewichte wurden auf den luftleeren Raum korrigiert.

Behufs Gehaltsbestimmung der alkoholischen Chlorwasserstofflösung wurde sie bei 0° mit der Hahnpipette, deren Mantel mit Eiswasser gefüllt war, abgemessen und mit 0.06343-n.-Natronlauge titriert.

Nr. 1. $1 \cdot 2362 \text{ cm}^3$ (0°) brauchten $34 \cdot 97 \text{ cm}^3$ Natronlauge, entsprechend $1 \cdot 7943$ Mol/Lit.

Nr. 2. $1 \cdot 2362 \text{ cm}^3$ brauchten $27 \cdot 54 \text{ cm}^3$, entsprechend $1 \cdot 4131$ Mol/Lit.

Nr. 3. $2 \cdot 2361 \text{ cm}^3$ brauchten $28 \cdot 27, 28 \cdot 29 \text{ cm}^3$, entsprechend $0 \cdot 8022$ Mol/Lit.

Nr. 4. $2 \cdot 2361 \text{ cm}^3$ brauchten $22 \cdot 10, 22 \cdot 12 \text{ cm}^3$, entsprechend $0 \cdot 6272$ Mol/Lit.

Der Prozentgehalt ergab sich dann aus der Dichtebestimmung.

So wurden folgende Dichten, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit, gefunden:

HCl		Dichte bei		
Mol/Lit bei 0°	Prozentgehalt	0°	25°	60°
1.7943	7.575	0.8639	0.8449	0.8169
1.4131	6.045	0.8526	0.8328	0.8047
0.8022	3.498	0.8364	0.8167	0.7873
0.6272	2.749	0.8321	0.8122	0.7828

Hieraus ergeben sich (unter Hinzuziehung der Zahlen für chlorwasserstofffreien Alkohol von dem verwendeten Wassergehalt¹⁾) folgende Verhältnisse der Dichten bei verschiedenen Temperaturen:

d_0	HCl	0	2.749	3.498	6.045	7.575
d_0/d_{25}	1.0270		1.0245	1.0241	1.0237	1.0225
d_{25}/d_{60}	1.0411		1.0376	1.0373	1.0350	1.0342
d_0/d_{60}	1.0692		1.0630	1.0623	1.0595	1.0575

Der Ausdehnungskoeffizient nimmt also mit steigendem Chlorwasserstoffgehalt ab.

¹ Siehe die Arbeit: „Über Esterverseifung durch Alkalien...“.

5. Reaktionen zwischen Alkohol, Chlorwasserstoff und Chloräthyl.

Die Versuche wurden im Thermostaten bei 25° und 60° ausgeführt. Bei 25° befand sich das Reaktionsgemisch in einem Kolben; die Proben wurden bei 25° entnommen. Die Herstellung und Messung der Reaktionsgemische für 60° geschah dagegen bei 0°; sie wurden in mehrere Einschmelzröhrchen verteilt, diese in Eis liegend zugeschmolzen und die Zeit vom Augenblick des Eintauchens in den Thermostaten gemessen. Zu geeigneten Zeiten wurde je ein Einschmelzröhrchen wieder in Eiswasser getaucht, geöffnet und die Proben mit Pipetten der früher beschriebenen Form entnommen. Die Zeit wurde bis zum Eintauchen in das Eiswasser gerechnet.

Für die Berechnung der Anfangskonzentrationen des Wassers, Alkohols und Chloräthyls in Mol/Liter wurde angenommen, daß bei der Mischung von Chloräthyl mit alkoholischem Chlorwasserstoff keine Volumänderung eintritt. Die Dichte der alkoholischen Chlorwasserstofflösungen wurde mit Hilfe der früher angeführten Dichtebestimmungen durch Interpolation gefunden. Was die Dichte des Chloräthyls bei 0° betrifft, so folgt aus den Zahlen von Perkin¹ durch lineare Interpolation $d_2^0 = 0.92588$ oder $d_4^0 = 0.92586$. Aus der Zahl von Perkin für d_2^2 und dem von Pierre² bestimmten Ausdehnungskoeffizienten ergibt sich $d_4^0 = 0.92584$. Daher wurde $d_4^0 = 0.92585$ gesetzt.

Die Versuche wurden mit dem Alkohol III ausgeführt.

Versuche bei 60°.

Einwirkung von Alkohol auf Chloräthyl (*Versuchsreihe I*).

Bei 0° wurden 10 cm³ Chloräthyl und 90 cm³ Alkohol vermisch. 5 cm³ des Gemisches wurden bei Gegenwart von Phenolphthalein durch einen Tropfen Natronlauge gerötet.

$$[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}] = 15.40, [\text{H}_2\text{O}] = 1.471, [\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}] = 1.435 \text{ Mol/Lit bei } 0^\circ.$$

¹ J. pr. Ch. (2), 31, 491 (1885).

² Ann. Chem. Pharm., 56, 139 (1845).

Je 3·0325 cm^3 (bei 0° gemessen) wurden mit 0·06343-n. NaHO titriert.

Zeit Min.	NaHO cm^3	HCl Mol/Lit	$10^6 k'$
18660	1·19	0·0249	0·934
28800	1·85	0·0387	0·946

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohol.

Bei den Reihen II bis IV wurde frisch bereiteter alkoholischer Chlorwasserstoff verwendet. Mit Rücksicht auf den Chlorwasserstoffgehalt war bei II und III

$$[C_2H_5O] = 16·89, [H_2O] = 1·615, \text{ bei Reihe IV } [C_2H_5O] = 16·93, [H_2O] = 1·618.$$

Bei Reihe V wurden 17·2 cm^3 Chloräthyl mit 82·8 cm^3 alkoholischen Chlorwasserstoffes vermischt. Das verwendete Chloräthyl war säurefrei; 10 cm^3 wurden schon durch einen Tropfen Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein gefärbt. Daher $[H_2O] = 1·337, [C_2H_5Cl] = 2·468, [C_2H_5O] = 13·96$.

Die Titrierungen wurden mit 0·06343-n. Natronlauge ausgeführt. Mit zwei Ausnahmen sind sie Mittelwerte aus zwei Bestimmungen, die sich im Mittel um 0·036 cm^3 (höchstens um 0·10 cm^3) unterschieden.

Versuchsreihe II.

Zeit Min.	Abgemessen cm^3	NaHO cm^3	HCl Mol/Lit	$10^5 k_1$	t_2	t_3	t_4	$(B-v)_3$	cm^3_4	$(B-v)_5$
0	2·2361	28·155	0·7986	—	—	—	—	—	—	—
1260	2·2361	26·74	0·7586	4·88	1257	1266	1315	0·7588	0·762	0·7604
16560	3·0325	23·87	0·4992	3·44	11710	14420	15200	0·4764	0·485	0·4998

Zeit Min.	Abgemessen cm^3	NaHO cm^3	HCl Mol/Lit	$10^5 k_1$	t_2	t_3	$(B-v)_3$	t_4	$(B-v)_4$	cm^3_4	$(B-v)_5$
--------------	----------------------	----------------	----------------	------------	-------	-------	-----------	-------	-----------	----------	-----------

Versuchsreihe III.

0	2·2361	28·20	0·7998	—	—	—	—	—	—	—	—
2460	2·2361	25·54	0·7244	4·84	2432	2479	0·7250	2598	0·727	25·6	0·7287
4080	2·2361	24·22	0·6871	4·50	3756	3880	0·682	4102	0·688	24·3	0·6884
9814	3·0325	27·85	0·5825	3·88	7805	8907	0·565	9387	0·576	27·5	0·5833
50040	3·0325	14·45	0·3023	2·42	25250	40990	0·269	43710	0·281	13·5	0·3230

Versuchsreihe IV.

0	3·0325	30·19	0·6316	—	—	—	—	—	—	—	—
8580	3·0325	23·60	0·4937	3·52	6201	8439	0·492	8884	0·488	23·3	0·5112

Versuchsreihe V.

Rechnung mit den gleichen Konstanten wie bei Reihe II bis IV.

0	2·2361	28·11	0·7976	—	—	—	—	—	—	—	—
9480	2·2361	20·365	0·5778	4·10	8836	10340	0·592	10730	0·593	20·9	0·5876
16560	3·0325	24·005	0·5021	3·29	12570	16530	0·502	17210	0·510	24·4	0·4994
56820	3·0325	15·65	0·3273	1·72	23390	50570	0·3162	55300	0·324	15·5	0·3062

Rechnung mit entsprechend dem kleineren Alkoholgehalt verkleinerten Konstanten [bei t_2 $10^5 k = 4·05$, $10^6 k' = 0·355$; bei t_3 $10^5 k = 4·342$, $10^6 k' = 1·008$ für den mittleren Wassergehalt $1·572$; bei $(B-v)_3$ $10^5 a = 5·514$, $10^6 b = 1·086$];

9480	—	—	0·5778	—	10620	12720	0·6200	—	—	—	0·6145
16560	—	—	0·5021	—	15500	20420	0·5366	—	—	—	0·5310
56820	—	—	0·3273	—	32120	65370	0·3437	—	—	—	0·3328

Versuche bei 25°.

Es wurden je 1·2370 cm^3 (bei 25° gemessen) mit 0·06343-n. Natronlauge titriert. $[H_2O] = 1·565$ bei Reihe VI, 1·560 bei VII; $[C_2H_6O] = 16·37$ bei VI, 16·34 bei VII.

Versuchsreihe VI.

Zeit Min.	0	22710	57150	97605
Na HO cm^3	28·59	28·30	27·54	26·94
HCl Mol/Lit	1·466	1·451	1·412	1·381
$10^7 k$	—	3·13	4·57	4·26
cm^3 ber.	—	28·16	27·53	26·83

Versuchsreihe VII.

Zeit Min.	0	24515	57300
Na HO cm^3	36·69	35·88	34·97
HCl Mol/Lit	1·881	1·840	1·793
$10^7 k$	—	4·94	4·57
cm^3 ber.	—	35·93	34·96

6. Veresterung der Phtaläthylestersäure durch weingeistigen Chlorwasserstoff.

Bei der Mehrzahl der Versuche wurde die Estersäure in einen Meßkolben eingewogen, in Alkohol gelöst, zur Marke aufgefüllt und im Thermostaten bei 25°, 40° oder 60° mit dem gleichen Volum alkoholischen Chlorwasserstoffes vermischt. Die Probeentnahme geschah bei den Versuchen bei 25° und 40° mit Auslaufpipetten nach Ostwald, bei 60° mit der früher beschriebenen Hahnpipette, deren Mantel mit Thermostatenwasser gefüllt war. Die Zeit wurde vom Augenblick der Mischung der beiden Lösungen bis zur Entleerung der Hälfte des Pipetteninhaltes bei der Probenahme gerechnet. Bei 60° hat dieses Verfahren verschiedene Schwierigkeiten. Auch seine Genauigkeit unterliegt Bedenken, da der schädliche Raum im Kolben das Entweichen von Chlorwasserstoff und Chloräthyl ermöglicht. Daher wurden die letzten Versuche ähnlich wie die über Chloräthylbildung ausgeführt. Die Estersäure und die Chlorwasserstofflösung wurden bei 0° gemischt, das Gemisch in Anteilen von 6 bis 15 cm^3 in Einschmelzröhrchen verteilt, diese in Eiswasser liegend zugeschmolzen und in den Thermostaten gebracht. Nach Ablauf der gewünschten Zeit wurde je ein Röhrchen in Eiswasser getaucht, eröffnet und die Proben mit Hilfe von Hahnpipetten

mit Eiswassermantel entnommen. Die Zeit wurde vom Eintauchen in den Thermostaten bis zum Eintauchen in das Eiswasser gerechnet.

Der Neutralester wurde dadurch bestimmt, daß die Lösung ammoniakalisch gemacht und rasch mehrmals mit Äther ausgeschüttelt wurde. Es erwies sich als schwierig, genaue Ergebnisse zu erzielen. Einmaliges Ausäthern genügt nicht; infolgedessen ist immerhin eine teilweise Verseifung durch das Ammoniak nicht ganz ausgeschlossen. Der Äther wurde dann verdampft und der Neutralester im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht, wozu 2 bis 3 Tage erforderlich waren. Bei langem Verweilen im Vakuum verflüchtigt sich auch der Neutralester merklich. Liegt schon hierin eine gewisse Unsicherheit, so kommt noch hinzu, daß es auch schwierig ist, den Äther genügend rein zu bekommen. Er wurde für diesen Zweck zuerst mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, dann mit einer von schwefliger Säure geschüttelt, dann über Natrium gekocht und rektifiziert. Die ersten Neutralesterbestimmungen sind noch nicht mit aller nötigen Vorsicht ausgeführt; sie sind trotzdem angeführt, weil sich die hieraus entspringenden Fehler immerhin in mäßigen Grenzen halten.

In den Tabellen ist die Zeit in Minuten angegeben, dann die bei den Titrierungen verbrauchten Kubikzentimeter NaHO - und AgNO_3 -Lösungen sowie die erhaltenen Gramme Neutralester für die tatsächlich abgemessenen Mengen des Gemisches, dann unter $[\text{NaHO}]$, $[\text{HCl}]$ und $[\text{XA}_2]$ der Natronverbrauch bei der acidimetrischen Titrierung, der aus der Silbertitrierung berechnete Chlorwasserstoffgehalt und der durch Ausäthern gefundene Neutralestergehalt in Mol/Liter bei der Temperatur der Raummessung, die bei den 60° -Versuchen bei jedem Versuch angegeben ist. Unter $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]$ und w sind die Anfangskonzentrationen dieser Stoffe in Mol/Liter angegeben, unter A_2 (bei den Säure- und Neutralesterversuchen unter A_1 , A_3), B die der Estersäure (Säure, Neutralester) und des Chlorwasserstoffes ebenfalls in Mol/Liter bei der Temperatur der Raummessung. Die Bedeutung der übrigen Zahlen ist aus dem theoretischen Teil ersichtlich.

Versuche bei 25°.

Alle Rauminhalte sind bei 25° gemessen.

Versuchsreihe VIII.

Alkohol I. 10·2565 g Estersäure in 40 cm³ Mischung, A₂ = 1·321.

Je 0·9508 cm³ mit 0·09525-n. NaHO und 0·09823-n. Ag NO₃ titriert. Silbernitrationen nach Rothmund und Burgstaller. Mit Rücksicht auf die bei der Prüfung dieser Methode unter den hier herrschenden Bedingungen gemachten Erfahrungen ist unter [HC₁] ein gegen das Ergebnis der Bestimmung um 1^{0/10} erhöhter Betrag eingesetzt. B = 1·528 (Mittelwert der Anfangswerte mit Ausnahme des für t = 435). Berechneter Alkaliverbrauch für t = 0 1·321 + 1·528 = 2·849 Mol/Liter.

Für die Neutraliterbestimmungen wurden je 5 cm³ verwendet.

w = 1·234, [C₂H₆O] = 13·03.

Bei der Berechnung verwendete Konstanten: Chloräthylbildung 10⁷ k = 3·65, für y_{ber.} k₂ = 2·2 × 10⁻⁴, k₂' = 0·14 × 10⁻⁴, für y' k₂ = 2·3 × 10⁻⁴, k₂' = 0·19 × 10⁻⁴.

Zeit Min.	Na HO cm ³	Ag NO ₃ cm ³	Neutral- ester g'	[Na HO]	[HC ₁]	[X A ₂]	HC ₁ ' _{ber.}	y _{ber.}	y _{gef.}	NaHO _{ber.}	y'
120	28·41	—	—	2·845	—	—	1·528	0·035	0·004	2·814	0·035
135	—	14·63	—	—	1·526	—	1·528	—	—	—	—
182	27·99	—	—	2·803	—	—	1·528	0·053	0·046	2·796	0·054
195	—	14·69	—	—	1·532	—	1·528	—	—	—	—
215	—	—	0·0864	—	—	0·078	1·528	0·063	—	—	0·065
435	—	14·55	—	—	1·518	—	1·528	—	—	—	—
480	26·74	—	—	2·678	—	—	1·528	0·132	0·171	2·717	0·138
1320	25·03	—	—	2·507	—	—	1·528	0·328	0·342	2·521	0·342
1338	—	14·65	—	—	1·529	—	1·528	—	—	—	—
1355	—	—	0·3876	—	—	0·349	1·528	0·338	—	—	—
2006	23·85	—	—	2·389	—	—	1·527	0·463	0·459	2·385	0·475
3185	—	14·44	0·6036	—	1·507	0·598	1·525	0·64	—	—	—
3198	21·96	—	—	2·200	—	—	1·525	0·646	0·646	2·200	0·656

Versuchsreihe IX.

Alkohol I. 4·0806 g Estersäure in 40 cm³. A₂ = 0·52564.

Für die Titrirungen wurden bis einschließlich t = 8760 0·9508, später 0·9289 cm³ abgemessen. 0·09511-n. NaHO, 0·09823-n. AgNO₃. Silberfärbungen nach Rothmund und Burgstaller. Die angegebenen HCl-Konzentrationen sind gegenüber dem Ergebnis der Bestimmung um 1/10 erhöht. B = 1·481. Berechneter Alkaliverbrauch für t = 0 1·481 + 0·526 = 2·007 Mol/Liter.

Für die Neutralesterbestimmungen wurden je 5 cm³ verwendet.

w = 1·427, [C₂H₆O] = 15·06.
 Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylobildung 10⁷ k = 4·22, für y_{ber.} 10⁴ k₂ = 1·7, 10⁴ k₂ = 0·14; für y' 10⁴ k₂ = 1·7, 10⁴ k₂ = 0·08.

Zeit Min.	Na HO cm ³	Ag NO ₃ cm ³	Neutral- ester g	[Na HO]	[HCl]	[X A ₂]	HCl _{ber.}	y _{ber.}	y _{gef.}	Na HO _{ber.}	y'
66	20·05	14·19	—	2·005	1·481	—	1·481	0·004	0·002	2·003	0·00
360	19·57	14·11	—	1·958	1·473	—	1·481	0·028	0·049	1·979	0·03
690	—	—	0·0760	—	—	0·068	—	0·056	—	—	—
720	19·39	—	—	1·940	—	—	1·480	0·058	0·066	1·948	0·06
1710	—	14·06	—	—	1·467	—	1·480	—	—	—	—
1740	18·68	—	—	1·868	—	—	1·480	0·130	—	—	—
3210	—	14·10	—	—	1·471	—	1·478	—	—	1·876	0·13
3220	—	—	0·2440	—	—	0·220	—	0·213	—	—	—
3240	17·95	—	—	1·796	—	—	1·478	0·214	0·208	1·780	0·22
4513	17·35	—	—	1·735	—	—	1·477	0·267	0·268	1·736	0·27
6060	16·90	—	—	1·690	—	—	1·476	0·318	0·312	1·684	0·33
8760	16·34	—	—	1·635	—	—	1·474	0·376	0·365	1·624	0·39
9840	15·62	—	—	1·600	—	—	1·472	0·392	0·398	1·606	0·41
16020	15·19	—	—	1·555	—	—	1·467	0·437	0·438	1·556	0·46
16050	—	—	0·4957	—	—	0·446	—	0·437	—	—	—
21780	14·98	—	—	1·534	—	—	1·461	0·449	0·453	1·538	0·47
29220	14·97	—	—	1·533	—	—	1·454	0·454	0·447	1·526	0·48
42080	—	13·68	—	—	1·460	—	1·443	—	—	—	—

Versuche bei 60°.

Versuchsreihe X.

Rauminhalte bei 60° gemessen, Versuch im Kolben. Alkohol II.

5·0562 g Estersäure in 100 cm^3 . $A_2 = 0\cdot2605$.

Für die Titrationen bis einschließlich $t = 468$ 0·87919, später 0·92339 cm^3 abgemessen. 0·04864-n. NaHO, 0·04892-n.

AgNO₃. Silberfärbungen nach der Schüttelmethode. $B = 0\cdot7577$. Berechneter Alkaliverbrauch für $t = 0$ 0·2605 + 0·7577 = 1·0182.

Für die Neutraliterbestimmungen wurden je 7·5954 cm^3 abgemessen.

$w = 1\cdot458$, $[C_2H_5O] = 15\cdot23$.

Bei der Rechnung verwendete Konstantenwerte: Chloräthylbildung nach Gleichung 3 a) $10^5 k = 5\cdot04$, $10^6 k' = 1$, nach Gleichung 5) $10^5 a = 6\cdot40$, $10^5 b = 1\cdot19$; für $y_{\text{ber.}}$ $10^3 k_2 = 1\cdot297$, $10^1 k'_2 = 0\cdot53$. Bei der Ausrechnung von HCl'_3 wurde der mittlere Wasserzuwachs durch Esterbildung aus $A_2 + B - [NaHO]$ für jedes Intervall ermittelt und außerdem die Wasserbildung durch Chloräthylbildung aus der Rechnung des vorhergehenden Intervalls zugeschlagen. Demgemäß wurden folgende Werte benutzt:

Zeit	0 bis 68	68 bis 2008	über 2008
H ₂ O	1·469	1·580	1·772
10 ⁵ k'	1·006	1·082	1·214

Bei der Berechnung von $y_{\text{gef.}}$ wurde HCl'_3 verwendet.

Zeit Min.	NaHO cm^3	AgNO ₃ cm^3	Neutral- ester g	[NaHO]	[HCl]	[X.A ₂]	HCl ₃	HCl' ₃	HCl ₃	$y_{\text{ber.}}$	$y_{\text{gef.}}$	NaHO _{ber.}
26	18·24	—	—	1·009	—	—	—	—	0·7568	0·008	0·009	1·009
54	18·08	—	—	1·000	—	—	—	—	0·7563	0·017	0·017	0·999
68	—	13·62	—	—	0·7577	—	0·754	0·754	0·7559	—	—	—
93	17·80	—	—	0·9847	—	—	—	—	0·7553	0·029	0·031	0·987
107	17·80	—	—	0·9847	—	—	—	—	0·7548	0·034	0·031	0·982
181	17·81	—	—	0·9574	—	—	—	—	0·7529	0·054	0·056	0·960
468	16·07	—	—	0·8890	—	—	—	—	0·7447	0·116	0·116	0·890

498	—	0.2137	—	—	0.127	—	—	0.7439	0.122	—	—
2008	—	13.70	—	0.7528	—	0.703	—	0.7065	—	—	—
2024	14.235	—	0.7499	—	—	—	—	0.7060	0.229	0.217	0.738
2055	—	0.3915	—	—	0.232	—	—	0.7003	0.230	—	—
3466	—	13.22	—	0.7003	—	0.669	—	0.6788	—	—	—
3500	13.25	—	0.6979	—	—	—	—	0.6783	0.241	0.236	0.693
6043	—	12.51	—	0.6627	—	0.616	—	0.6243	—	—	—
6067	12.38	—	0.6521	—	—	—	—	0.6241	0.243	0.233	0.642
11988	11.46	12.085	—	0.6036	—	0.521	—	0.5376	0.243	0.195	0.556

Versuchsreihe XI.

Rauminhalte bei 0° gemessen, Versuch in Einschmelzröhren. Alkohol II.

5.8503 g Estersäure in 100 cm³. A₂ = 0.3014.

Für die Titrationsen bei t = 0 wurden 2.2361 cm³ abgemessen, für die übrigen 3.0325, für die Neutralsterbestimmung 7.5760 cm³.

0.06343-n. NaHO, 0.04911-n. AgNO₃, Titrierungen mit K₂CrO₄. Die Zahlen sind Mittel aus zwei Bestimmungen, die sich im Mittel um 0.03 cm³ unterscheiden. B = 0.6272.

w = 1.548, [C₂H₆O] = 16.16.

Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylbildung 10⁵ k = 5.03, 10⁶ k' = 1.068 (mittlerer Wassergehalt 1.666); für y_{ber.} 10⁴ k₂ = 8.78, 10⁴ k₂' = 0.5; für y'' 10⁴ k₂ = 8.78.

Zeit Min.	NaHO cm ³	AgNO ₃ cm ³	Neutral-ester g'	[NaHO]	[HCl]	[X A ₂]	HCl _{ber.}	y _{ber.}	y _{gef.}	y _{1gef.}	NaHO _{ber.}	y''
0	32.74	28.555	—	0.9286	0.6272	—	0.6272	0	0	0	0.928	—
30	44.20	38.645	—	0.9245	0.6259	—	0.6272	0.009	0.004	0.003	0.919	0.008
60	43.86	38.75	—	0.9175	0.6277	—	0.6261	0.018	0.012	0.012	0.909	0.015
180	42.115	38.335	—	0.8810	0.6209	—	0.6239	0.044	0.044	0.044	0.881	0.044
360	39.995	38.105	0.1438	0.8366	0.6172	0.085	0.6204	0.080	0.085	0.082	0.841	0.082
1200	34.18	37.08	—	0.7150	0.6007	—	0.6036	0.189	0.190	0.187	0.716	0.196
1515	33.115	36.735	—	0.6924	0.5950	—	0.5983	0.209	0.207	0.204	0.690	0.222

7. Verseifung des Phtalsäurediäthylesters durch weingeistigen Chlorwasserstoff.

Die Ausführung der Versuche geschah ebenso wie bei der Veresterung der Estersäure.

Versuch bei 25°.

Versuchsreihe XII.

Alle Rauminhalte wurden bei 25° gemessen. Alkohol I.

4·7168 g Neutralester in 40 cm³. $A_3 = 0·5309$.

Für die Titrierungen bis einschließlich $t = 4620$ wurden 0·9508, später 0·9289 cm³ abgemessen. 0·09511-n. NaHO, 0·09823-n. AgNO₃, Titrierungen nach Rothmund-Burgstaller. Die angegebenen HCl-Konzentrationen sind gegen das Ergebnis der Bestimmung um 1% erhöht. $B = 1·476$.

$w = 1·387$, $[C_2H_6O] = 14·63$.

Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylbildung $10^7 k = 4·10$, für s_{ber} . $10^4 k_2 = 1·7$, $10^4 k_2' = 0·14$.

Zeit Min.	NaHO cm ³	AgNO ₃ cm ³	[NaHO]	[HCl]	HCl _{ber.}	s_{ber} .	s_{gef} .
60	14·86	14·15	1·486	1·476	1·476	0·001	0·010
1560	14·89	14·06	1·489	1·467	1·475	0·014	0·014
2880	14·99	14·12	1·500	1·474	1·473	0·023	0·027
2940	14·93	—	1·494	—	1·473	0·023	0·021
4620	14·95	—	1·495	—	1·472	0·032	0·023
7800	14·62	—	1·497	—	1·470	0·042	0·027
11580	14·64	—	1·499	—	1·469	0·048	0·030
20220	14·60	—	1·495	—	1·459	0·053	0·036
30490	14·445	—	1·479	—	1·450	0·054	0·029
41786	14·335	13·545	1·468	1·446	1·440	0·054	0·028
70760	14·10	13·225	1·443	1·413	1·416	0·054	0·027

Versuch bei 40°.

8·4137 g Neutralester wurden in Alkohol II gelöst und mit alkoholischem Chlorwasserstoff auf 100 cm³ aufgefüllt. $A_3 = 0·3787$. Die Lösung enthielt anfangs 2·01 Mole/Liter HCl (Raummessung bei 40°). Nach 28905 Minuten gab die Lösung beim Ausäthern noch eine Neutralestermenge, die 0·336 Mol/Liter entsprach. Es waren daher ungefähr 11% verseift. Die HCl-Konzentration war zu dieser Zeit 1·7, die Wasserkonzentration ebenfalls 1·7 Mol/Liter.

Versuch bei 60°.

Versuchsreihe XIII.

Raummessung bei 0°, Versuch in Einschmelzröhrchen, Alkohol III.

6·6423 g Neutralester in 100 cm³. A₃ = 0·2990.

Für die Titrierungen bis einschließlich t = 4380 wurden 2·2361, später 3·0325 cm³ abgemessen. 0·06343-n. Na HO, 0·04919-n. Ag NO₃, Titrierung mit K₂CrO₄. B = 0·835. Die Titrierung mit Na HO gab (wahrscheinlich infolge Verseifung des Esters) einen etwas höheren Wert.

w = 1·520, [C₂H₆O] = 15·90.

Konstanten der Chloräthylbildung 10⁵ a = 6·681, 10⁵ b = 1·316; sie sind nicht wegen des abweichenden Alkoholgehaltes korrigiert. Führt man diese Korrektur ein, so werden die berechneten HCl noch etwas höher (höchstens um 0·011).

Die Rechnung der Esterverseifung wurde intervallweise geführt (siehe Abschnitt II, 4). Die Konstanten wurden entsprechend der Versuchsreihe XI gewählt, also 10⁴ k₂ = 8·78 für [HCl] = 0·6272, 10⁴ k'₂ = 0·5. Demgemäß wurden folgende Werte benutzt:

Zeit	0—1620	1620—4380	4380—10080	10080—19140
w	1·551	1·623	1·722	1·834
10 ⁴ k ₂	11·26	10·24	8·868	7·288

Zeit Min.	Na HO cm ³	Ag NO ₃ cm ³	[Na HO]	[HCl]	HCl _{ber.}	s _{ber.}	s _{gef.}
0	29·65	37·96	0·8410	0·8350	0·8350	—	—
1620	27·81	35·12	0·7889	0·7725	0·7818	0·0165	0·0164
4380	25·11	31·43	0·7124	0·6913	0·7068	0·0217	0·0211
10080	28·78	35·48	0·6020	0·5755	0·5956	0·0264	0·0265
19140	23·63	28·70	0·4943	0·4656	0·4851	0·0334	0·0287

8. Veresterung der Phtalsäure durch weingeistigen Chlorwasserstoff.

Die Versuche wurden ebenso wie mit der Estersäure ausgeführt.

Versuche bei 25°.

Alle Rauminhalte sind bei 25° gemessen.

Versuchsreihe XIV.

Alkohol I. 1·9420 g Säure in 40 cm³. A₁ = 0·2924.

Abgemessen wurden für die Titrierungen bis einschließlich t = 9780 0·9508, später 0·9289, für die Neutralesterbestimmungen 5 cm³. 0·09511-n. Na HO, 0·09823-n. Ag NO₃, Titrierungen nach Rothmund-Burgstaller. Die angegebenen [HCl]-Werte sind gegenüber dem Ergebnis der Bestimmung um 10₁₀ erhöht. B = 1·473 (Mittel der Anfangswerte mit Ausnahme des für t = 2700). Berechneter Alkaliverbrauch für t = 0 1·473 + 2 × 0·2924 = = 2·058 Mol/Liter.

$w = 1.500$, $[C_3H_6O] = 15.83$.

Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylbildung $10^7 k = 4.43$, Rechnung der Esterbildung $10^3 k_1 = 2.25$, $10^4 k_2 = 1.2$, $10^4 k'_2 = 0.14$, angenommener Wassergehalt 1.6 bis $t = 400$, 1.8 bis $t = 4200$, darüber 2.0. Für $(2A-x-y)_{13}$ und $(2A-x-y)_{14}$ $10^3 k_1 = 2.1$, $10^4 k_2 = 1.6$, $10^4 k'_2 = 0.14$, bei $(2A-x-y)_{13}$ außerdem $10^6 k'_1 = 7$.

Zeit Min.	Na HO cm^3	AgNO ₃ cm^3	Neutral- ester g	[Na HO]	[HCl]	[X A ₂]	HCl _{ber.}	x/A	y/A	$(x-y)/A$
90	—	14.08	—	—	1.469	—	1.473	0	0	0
120	19.94	—	—	1.995	(1.473)	—	1.473	0.237	0.002	0.234
245	19.27	—	—	1.928	(1.473)	—	1.473	0.424	0.007	0.417
270	—	14.22	—	—	1.474	—	1.473	—	—	—
400	—	—	—	—	(1.473)	—	—	0.594	0.016	0.578
1260	17.61	—	—	1.761	(1.473)	—	1.471	0.941	0.094	0.847
2700	17.05	14.02	—	1.705	1.462	—	1.470	0.998	0.230	0.768
4200	16.57	14.15	—	1.658	1.476	—	1.469	1.000	0.346	0.654
5700	16.38	—	—	1.639	(1.473)	—	1.468	1.000	0.439	0.561
5740	16.40	—	0.1547	1.641	(1.473)	0.1393	1.468	1.000	0.441	0.559
7085	16.11	—	—	1.612	(1.473)	—	1.467	1.000	0.508	0.492
9780	15.91	—	—	1.591	(1.473)	—	1.464	1.000	0.608	0.392
12660	15.27	—	—	1.563	(1.473)	—	1.461	1.000	0.678	0.322
15725	15.17	—	0.2559	1.553	(1.473)	0.2304	1.458	1.000	0.727	0.273
23040	14.84	—	—	1.520	(1.473)	—	1.451	1.000	0.782	0.218
31500	14.81	—	—	1.516	(1.473)	—	1.443	1.000	0.803	0.197
43025	14.68	13.795	—	1.503	1.474	—	1.432	1.000	0.809	0.191
54462	14.76	—	—	1.511	(1.471)	—	1.422	1.000	0.811	0.189
73580	14.97	13.73	—	1.533	1.467	—	1.405	1.000	0.811	0.189

Zeit Min.	$(2A-x-y)_{\text{ber.}}$	$(2A-x-y)_{\text{gef.}}$	$y_{\text{ber.}}$	NaHO _{ber.}	$(2A-x-y)_{14}$	$(2A-x-y)_{13}$
90	—	—	—	—	—	—
120	0·515	0·522	—	1·988	0·519	0·519
245	0·459	0·455	—	1·932	0·465	0·465
270	—	—	—	—	—	—
400	0·407	—	—	—	0·413	0·413
1260	0·282	0·288	—	1·753	0·278	0·279
2700	0·226	0·243	—	1·696	0·209	0·210
4200	0·191	0·182	—	1·660	0·167	0·168
5700	0·164	0·166	—	1·632	—	—
5740	0·163	0·168	0·129	1·631	—	—
7085	0·144	0·139	—	1·611	—	—
9780	0·115	0·118	—	1·579	—	—
12660	0·094	0·090	—	1·555	—	—
15725	0·080	0·080	0·212	1·538	—	—
23040	0·064	0·047	—	1·515	—	—
31500	0·058	0·043	—	1·501	—	—
43025	0·056	0·029	—	1·488	—	—
54462	0·055	0·040	—	1·477	—	—
73580	0·055	0·066	—	1·460	—	—

Versuchsreihe XV.

Alkohol II. 4·3010 g Säure in 100 cm^3 . $A_1 = 0·2590$.

Für die Titrierungen wurden 0·9289 cm^3 abgemessen, für die Neutraliterbestimmungen 5 cm^3 .

Bis $t = 30480$ 0·07107-n. NaHO, 0·04829-n. AgNO₃; später 0·04864-n. NaHO. Normalität der Ag-Lösung bei $t = 53421$ 0·04744, bei $t = 75200$ 0·04892. Titrierungen nach der Schüttelmethode. $B = 1·883$. Berechneter Alkaliverbrauch für $t = 0$ 1·883 + $2 \times 0·259 = 2·401$ Mol/Liter.

$$w = 1.515, [C_2H_6O] = 15.82.$$

Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylbildung $10^4 k = 4.43$; Esterbildung $k_1 = 0.006$, $10^4 k_2 = 2.7$, $10^4 k'_2 = 0.14$, angenommener Wassergehalt 1.6 bis $t = 253$, 1.8 bis $t = 3227$, darüber 1.97.

Zeit Min.	Na HO cm^3	Ag NO ₃ cm^3	[NaHO]	[HCl]	HCl _{ber.}	x/A	y/A	$(x-y)/A$	$(2A-x-y)_{ber.}$	$(2A-x-y)_{gef.}$	Na HO _{ber.}
29	30.48	—	2.331	(1.883)	1.883	0.160	0.001	0.159	0.476	0.448	2.359
48	30.34	36.22	2.321	1.883	1.883	0.250	0.002	0.248	0.453	0.438	2.386
88	29.91	—	2.289	(1.883)	1.883	0.410	0.005	0.405	0.410	0.406	2.293
162	29.38	—	2.247	(1.883)	1.883	0.622	0.015	0.607	0.353	0.364	2.236
253	28.62	—	2.190	(1.883)	1.883	0.781	0.032	0.749	0.307	0.307	2.190
278	—	36.25	—	1.884	1.883	—	—	—	—	—	—
374	28.12	—	2.152	(1.883)	1.883	0.894	0.058	0.836	0.271	0.269	2.154
489	27.87	—	2.132	(1.883)	1.883	0.947	0.084	0.863	0.251	0.249	2.134
1697	26.51	—	2.028	(1.883)	1.880	1.000	0.332	0.668	0.173	0.145	2.053
1748	—	36.27	—	1.885	1.880	1.000	—	—	—	—	—
3227	25.99	—	1.988	(1.882)	1.878	1.000	0.544	0.456	0.118	0.106	1.996
4656	25.33	—	1.937	(1.881)	1.876	1.000	0.669	0.331	0.086	0.056	1.962
6180	25.00	—	1.912	(1.879)	1.874	1.000	0.756	0.244	0.063	0.033	1.937
7463	24.61	—	1.883	(1.877)	1.872	1.000	0.804	0.196	0.051	0.006	1.923
19049	24.06	35.65	1.841	1.853	1.854	1.000	0.904	0.096	0.025	-0.012	1.879
30480	23.87	35.48	1.826	1.844	1.837	1.000	0.907	0.093	0.024	-0.018	1.861
53421	34.54	35.22	1.808	1.799	1.803	1.000	0.907	0.093	0.024	0.009	1.827
75200	34.36	33.87	1.789	1.783	1.772	1.000	0.907	0.093	0.024	0.016	1.796

Neutralesterbestimmungen:

Zeit Min.	Neutralester g	$[X A_2]$	$y_{\text{ber.}}$
6180	0·2019	0·182	0·196
75200	0·2784	0·251	0·235

Eine Berechnung mit $k_1 = 0·005$, $10^4 k_2 = 2·7$ gab bis $t = 489$ einen wesentlich langsameren Verlauf als die hier mitgeteilte Rechnung.

Versuchsreihe XVI.

Alkohol II. 1·8680 g Säure in 100 cm^3 . $A_1 = 0·1125$.

Abgemessen wurden für die Titrierungen je 0·9289 cm^3 , für die Neutralesterbestimmungen 5 cm^3 .

Normalität der NaHO-Lösung bis $t = 20340$ 0·07107, dann 0·04864. Normalität der Ag-Lösung bis $t = 20340$ 0·04829, bei $t = 40320$ 0·04744, später 0·04892; Titrierung nach der Schüttelmethode. $B = 1·603$. Berechneter Alkaliverbrauch für $t = 0$ 1·603 + $2 \times 0·1125 = 1·831$.

$w = 1·542$, $[C_3H_6O] = 16·10$.

Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylbildung $10^7 k = 4·51$; Esterbildung $10^4 k'_2 = 0·14$, angenommener Wassergehalt 1·6 bis $t = 329$, dann 1·7, ferner bei Rechnung I $k_1 = 0·006$, $10^4 k_2 = 2·7$ (Rechnung II siehe unten).

Rechnung I.

Zeit Min.	Na HO cm^3	Ag NO ₃ cm^3	[NaHO]	[HCl]	HCl _{ber.}	x/A	y/A	$(x-y)/A$	$(2A-x-y)_{\text{gef.}}$	$(2A-x-y)_{\text{ber.}}$	Na HO _{ber.}
42	23·88	—	1·827	(1·603)	1·603	0·223	0·001	0·222	0·200	0·224	1·803
64	23·25	—	1·778	(1·603)	1·603	0·319	0·003	0·316	0·189	0·175	1·792
102	23·06	—	1·764	(1·603)	1·603	0·458	0·007	0·451	0·173	0·161	1·776
185	—	30·84	—	1·603	1·603	—	—	—	—	—	—
191, 22·82	—	—	1·746	(1·603)	1·603	0·682	0·020	0·662	0·146	0·143	1·749

Zeit Min.	Na HO cm^3	Ag NO ₃ cm^3	[Na HO]	[HCN]	HCl _{ber.}	π/A	y/A	$(x-y)/A$	$(2A-x-y)$ _{ber.}	$(2A-x-y)$ _{gef.}	Na HO _{ber.}
210	—	30·92	—	1·607	1·603	—	—	—	—	—	—
329	22·60	—	1·729	(1·603)	1·603	0·861	0·048	0·813	0·123	0·126	1·726
1676	21·72	—	1·661	(1·603)	1·601	1·000	0·328	0·672	0·075	0·058	1·676
1701	21·82	—	1·669	(1·603)	1·601	1·000	0·333	0·667	0·075	0·066	1·676
1710	—	30·94	—	1·608	1·601	1·000	—	—	—	—	—
3090	21·63	—	1·655	(1·600)	1·600	1·000	0·529	0·471	0·047	0·055	1·647
6083	21·19	—	1·621	(1·599)	1·596	1·000	0·757	0·243	0·027	0·022	1·623
11849	20·77	—	1·590	(1·595)	1·590	1·000	0·889	0·111	0·012	—0·005	1·602
20283	20·58	—	1·575	(1·585)	1·580	1·000	0·917	0·083	0·009	—0·010	1·589
20340	—	30·49	—	1·585	1·580	1·000	—	—	0·009	—	—
40320	29·87	30·26	1·564	1·545	1·558	1·000	0·919	0·081	0·009	0·019	1·567
72164	29·51	—	1·545	(1·553)	1·524	1·000	0·919	0·081	0·009	—0·008	1·533
72180	—	29·64	—	1·561	1·524	1·000	0·919	0·081	0·009	—	—
72250	—	29·34	—	1·545	1·523	1·000	0·919	0·081	0·009	—	—

Rechnung II mit $k_1 = 0·005$, $10^4 k_2 = 2·4$:

Zeit Min.	π/A	y/A	$(2A-x-y)$ _{ber.}	Na HO _{ber.}
42	0·189	0·001	0·204	1·807
64	0·274	0·002	0·194	1·797
102	0·400	0·006	0·179	1·782
191	0·615	0·016	0·152	1·755

329	0·807	0·039	0·130	1·733
1701	1·000	0·297	0·079	1·680
3090	1·000	0·485	0·058	1·658
6083	1·000	0·717	0·032	1·628

Neutralesterbestimmungen:

Zeit Min.	Neutral- ester g	$[X A_2]$	$y_{\text{her. I}}$	$y_{\text{her. II}}$
3090	0·0543	0·049	0·059	0·055
75000	0·1205	0·108	0·103	—

Im ganzen stimmt Rechnung II kaum schlechter als I.

Versuch bei 40°.

Versuchsreihe XVII.

Raummessung bei 40°. Alkohol II. 4·2969 g Säure in 100 cm^3 . $A_1 = 0·2588$.

Für die Titrierungen wurden je 0·9289, für die Neutralesterbestimmung 5 cm^3 abgemessen. 0·07107-n. NaHO, 0·04829-n. AgNO₃, Schüttelmethode. $B = 2·0285$ (Mittel der beiden ersten Bestimmungen). Berechneter NaHO-Verbrauch für $t = 0·2·0285 + 2 \times 0·2588 = 2·546$ Mol/liter.

Rechnung mit $k_1 = 0·017$, $k_2 = 0·0015$.

Zeit Min.	NaHO cm^3	AgNO ₃ cm^3	[NaHO]	[HCl]	x/A	y/A	$(x-y)/A$	$(2A-x-y)$ ber.	$(2A-x-y)$ gef.	NaHO _{ber.}
40	31·52	—	2·412	(2·029)	0·493	0·016	0·477	0·386	0·383	2·415
68	30·73	—	2·351	(2·029)	0·685	0·040	0·645	0·330	0·322	2·359
99	30·21	—	2·311	(2·029)	0·814	0·073	0·741	0·288	0·282	2·317
149	29·61	—	2·266	(2·029)	0·921	0·131	0·790	0·246	0·237	2·275
152	—	39·02	—	2·028	—	—	—	—	—	—
212	—	39·03	—	2·029	—	—	—	—	—	—
215	29·24	—	2·237	(2·029)	0·974	0·208	0·766	0·212	0·208	2·241
446	28·11	—	2·151	(2·027)	0·999	0·438	0·561	0·145	0·124	2·173
467	28·21	—	2·158	(2·027)	1·000	0·456	0·544	0·141	0·131	2·168
1841	26·56	—	2·032	(2·006)	1·000	0·931	0·069	0·018	0·026	2·024
3122	25·95	—	1·986	(1·991)	1·000	—	—	—	—0·005	—
3152	—	38·31	—	1·991	1·000	—	—	—	—	—

Neutralesterbestimmung: $t = 4462$, g Neutralester $0·2681$, $[XA_2] 0·241$.

Versuche bei 60°.

Versuchsreihe XVIII.

Raummessung bei 60°, Versuch im Kolben, Alkohol II.

4·3227 g Säure in 50 cm^3 gelöst und mit 50 cm^3 weingeistigen Chlorwasserstoffes vermischt, der 1·510 Mol/Liter HCl enthielt (0·87919 cm^3 brauchten 27·30 cm^3 0·04864-n. NaHO). Daher $A_1 = 0·2604$, $B = 0·755$.

Abgemessen für die Titrierungen bis $t = 1636$ 0·87919 cm^3 , bis $t = 3351$ 0·87538, später 0·92339 cm^3 , für die Neutralesterbestimmungen 7·5954 cm^3 , 0·04864-n. NaHO, 0·04892-n. AgNO₃, Schüttelmethode. Berechneter Alkaliverbrauch für $l = 0·755$ + $2 \times 0·2604 = 1·276$ Mol/Liter.

$w = 1.473$, $[C_3H_6O] = 15.39$.

Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylybildung $10^5 a = 6.463$, $10^5 b = 1.200$; Esterbildung $k_1 = 0.0155$, $10^4 k_2 = 12$, $10^4 k'_2 = 0.53$, angenommener Wassergehalt 1.6 bis $t = 86$, 1.8 bis $t = 65S$, 1.946 bis $t = 3316$, später 2.07 .

Zeit Min.	Na HO cm^3	Ag NO ₃ cm^3	[Na HO]	[HCl]	HCl _{ber.}	x/A	y/A	$(x-y)/A$	$(2A-x-y)$ _{ber.}	$(2A-x-y)$ _{gef.}	NaHO _{ber.}
48	20.38	—	1.127	—	0.7537	0.525	0.017	0.508	0.380	0.373	1.133
61	19.99	—	1.106	—	0.7534	0.611	0.025	0.586	0.355	0.353	1.108
86	19.23	—	1.064	—	0.7527	0.736	0.044	0.692	0.318	0.311	1.070
141	—	13.67	—	0.7605	—	—	—	—	—	—	—
179	17.97	—	0.9942	—	0.7489	0.938	0.130	0.808	0.243	0.244	0.993
186	—	13.62	—	0.7577	—	—	—	—	—	—	—
298	17.16	—	0.9493	—	0.7467	0.990	0.240	0.750	0.200	0.203	0.947
311	17.13	—	0.9475	—	0.7462	0.992	0.252	0.740	0.197	0.201	0.943
321	—	13.66	—	0.7599	—	—	—	—	—	—	—
497	16.44	—	0.9095	—	0.7415	1.000	0.396	0.603	0.157	0.168	0.899
511	16.40	—	0.9072	—	0.7411	1.000	0.406	0.594	0.155	0.166	0.896
636	—	13.64	—	0.7590	—	1.000	—	—	—	—	—
658	15.93	—	0.8812	—	0.7370	1.000	0.497	0.503	0.131	0.144	0.868
1598	—	13.40	—	0.7456	—	1.000	—	—	—	—	—
1618	14.39	—	0.7962	—	0.7129	1.000	0.800	0.200	0.052	0.083	0.765
1636	14.38	—	0.7956	—	0.7126	1.000	0.802	0.198	0.051	0.083	0.764
3301	13.09	—	0.7275	—	0.6747	1.000	0.907	0.093	0.024	0.053	0.699
3316	13.03	—	0.7239	—	0.6743	1.000	0.908	0.092	0.024	0.050	0.698
3351	—	12.70	—	0.7098	—	1.000	—	—	—	—	—
4836	—	12.97	—	0.6871	—	1.000	—	—	—	—	—

Zeit Min.	Na HO <i>cm</i> ³	Ag NO ₃ <i>cm</i> ³	[Na HO]	[HCl]	HCl _{ber.}	x/A	y/A	$(x-y)/A$	$(2A-x-y)$ _{ber.}	$(2A-x-y)$ _{gef.}	Na HO _{ber.}
4848	13·52	—	0·7120	—	0·6436	1·000	0·915	0·085	0·022	0·068	0·666
7786	12·65	—	0·6663	—	0·5936	1·000	0·916	0·084	0·022	0·073	0·615
7791	—	12·70	—	0·6728	—	1·000	0·916	0·084	0·022	—	—
7846	—	12·63	—	0·6691	—	1·000	0·916	0·084	0·022	—	—
11736	—	12·43	—	0·6585	—	1·000	0·916	0·084	0·022	—	—
11741	12·02	—	0·6331	—	0·5380	1·000	0·916	0·084	0·022	0·095	0·560
11763	11·94	—	0·6289	—	0·5379	1·000	0·916	0·084	0·022	0·091	0·560
11796	—	12·32	—	0·6526	—	1·000	0·916	0·084	0·022	—	—

Neutralesterbestimmungen:

Zeit Min.	Neutral- ester <i>g</i>	$[X A_3]$	y _{ber.}
658	0·2196	0·130	0·129
3316	0·3828	0·227	0·236
11763	0·4182	0·248	0·239

Versuchsreihe XIX.

Raummessung bei 60°, Versuch im Kolben, Alkohol II.

2·0695 *g* Säure in 100 *cm*³. $A_1 = 0·1246$,

Für die Titrierungen je 0.92339 cm^3 abgemessen, für die Neutraliterbestimmung 7.5954 cm^3 . 0.04864-n. Na HO , $0.04892\text{-n. Ag NO}_3$, Schüttelmethode. $B = 0.7746$ (Mittel der zwei ersten Werte). Berechneter Alkaliverbrauch für $t = 0$ $0.7746 + 2 \times 0.1246 = 1.0238 \text{ Mol/Liter}$.

$$w = 1.499, [\text{C}_2\text{H}_6\text{O}] = 15.65.$$

Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylbildung $10^5 k = 5.17$, $10^6 k' = 1.157$ (unter Annahme eines mittleren Wassergehaltes von 1.69); Esterbildung $10^4 k_2 = 0.53$, angenommener Wassergehalt 1.6 bis $t = 652$, später 1.773, ferner bei Rechnung I $k_1 = 0.025$, $10^4 k_2 = 14$ (Rechnung II siehe unten).

Rechnung I.

Zeit Min.	NaHO cm^3	Ag NO ₃ cm^3	[Na HO]	[HCl]	HCl _{ber.}	x/A	y/A	$(x-y)/A$	$(2A-x-y)$ _{ber.}	$(2A-x-y)$ _{gef.}	NaHO _{ber.}
20	—	14.60	—	0.7736	0.774	—	—	—	—	—	—
26	18.38	—	0.9681	—	0.774	0.478	0.010	0.468	0.189	0.195	0.962
55	17.54	—	0.9239	—	0.772	0.747	0.034	0.713	0.152	0.152	0.924
70	—	14.64	—	0.7757	0.772	—	—	—	—	—	—
86	17.13	—	0.9022	—	0.772	0.884	0.068	0.816	0.131	0.130	0.903
159	16.49	—	0.8686	—	0.769	0.981	0.153	0.829	0.108	0.100	0.876
300	16.00	—	0.8427	—	0.766	0.999	0.301	0.698	0.087	0.077	0.853
323	16.02	—	0.8437	—	0.764	1.000	0.323	0.677	0.084	0.080	0.849
652	15.27	—	0.8044	—	0.753	1.000	0.563	0.437	0.054	0.051	0.808
1673	14.20	13.90	0.7480	0.7364	0.726	1.000	0.856	0.144	0.018	0.022	0.744
1695	14.19	—	0.7475	—	0.724	1.000	0.858	0.142	0.018	0.023	0.742
3298	13.20	—	0.6953	—	0.683	1.000	0.930	0.070	0.009	0.012	0.692
3315	13.18	—	0.6944	—	0.683	1.000	0.930	0.070	0.009	0.011	0.692
3345	—	13.52	—	0.7161	0.683	1.000	—	—	—	—	—
3345	—	13.78	—	0.7302	0.683	1.000	—	—	—	—	—

Rechnung II mit $k_1 = 0.016$, $k_2 = 0.0014$:

Zeit Min.	x/A	y/A	$2A - x - y$ ber.	NaHO ber.	NaHO gef.
26	0.340	0.008	0.206	0.980	0.968
55	0.585	0.022	0.174	0.946	0.924
86	0.747	0.050	0.150	0.922	0.902
159	0.922	0.131	0.118	0.887	0.869
300	0.992	0.279	0.091	0.857	0.843
652	1.000	0.549	0.056	0.809	0.804
1695	1.000	0.855	0.018	0.742	0.748

Neutralesferbestimmung: $t = 1710$, g Neutralesfer 0.1678 , $[XA_2] = 0.100$, y ber. $= 0.107$.

Versuchsreihe XX.

Raummessung bei 60° , Versuch im Kolben, Alkohol II.

$2.7652 g$ Säure in $100 cm^3$. $A_1 = 0.1669$.

Für die Titrierungen abgemessen bis einschließlich $t = 108$ 2.2458 , später $2.7324 cm^3$. 0.06343 -n. NaHO, 0.04911 -n. AgNO₃; Titrierung mit K₂CrO₄. $B = 0.767$ (Mittel der beiden ersten Titrierungen). Berechneter Alkaliverbrauch für $t = 0$ $0.767 + 2 \times 0.1669 = 1.101$ Mol/Liter.

$w = 1.491$, $[C_2H_6O] = 15.57$.

Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylbildung $10^5 k = 5.15$, $10^6 k' = 1.101$ (mittlerer Wassergehalt 1.6089); Esterbildung $k_1 = 0.016$, $10^4 k_2 = 13$, $10^4 k_2' = 0.53$.

Zeit Min.	Na HO cm^3	Ag NO ₃ cm^3	[Na HO]	[HCl]	HCl _{ber.}	x/A	y/A	$(x-y)/A$	$(2A-x-y)$ _{ber.}	$(2A-x-y)$ _{gef.}	Na HO _{ber.}
28	36·69	35·09	1·037	0·7674	0·7669	0·361	0·007	0·354	0·272	0·270	1·039
108	33·57	35·06	0·9480	0·7667	0·7653	0·822	0·070	0·753	0·185	0·181	0·950
316	38·06	42·31	0·8835	0·7603	0·7574	0·994	0·276	0·717	0·122	0·123	0·879
345	37·97	42·42	0·8814	0·7625	0·7574	0·996	0·302	0·694	0·117	0·119	0·874
445	37·31	41·89	0·8660	0·7529	0·7540	0·999	0·385	0·614	0·103	0·113	0·857

Versuchsreihe XXI.

Raummessung bei 0°, Versuch in Einschmelzröhrchen, Alkohol II.

0·8945 g Säure in 50 cm^3 . $A_1 = 0·1077$.

Je 2·2424 cm^3 abgemessen. 0·06343-n. Na HO, 0·04911-n. Ag NO₃, Titrierungen mit K₂CrO₄. $B = 0·7882$. Berechneter Alkaliverbrauch für $t = 0$ 0·7782 + 2 × 0·1077 = 1·0036 Mol/Liter.

$w = 1·599$, $[C_2H_6O] = 16·69$.

Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylbildung $10^5 k = 5·198$, $10^6 k' = 1·070$ (mittlerer Wassergehalt 1·669); Esterbildung Wassergehalt 1·669, $10^4 k'_2 = 0·5$, ferner bei Rechnung I $k_1 = 0·011$, $k_2 = 0·001$ (Rechnung II siehe unten).

Rechnung I.

Zeit Min.	Na HO cm^3	Ag NO ₃ cm^3	[Na HO]	[HCl]	HCl _{ber.}	x/A	y/A	$(x-y)/A$	$(2A-x-y)$ _{ber.}	$(2A-x-y)$ _{gef.}	Na HO _{ber.}
47	33·89	35·98	0·9587	0·7882	0·7868	0·404	0·010	0·394	0·171	0·171	0·958
134	32·14	36·18	0·9091	0·7925	0·7833	0·771	0·061	0·710	0·126	0·117	0·909
355	30·56	35·82	0·8644	0·7845	0·7763	0·980	0·228	0·752	0·085	0·080	0·862

Rechnung II mit $k_1 = 0.014$, $k_2 = 0.0011$:

Zeit Min.	x/A	y/A	$(2A - x - y)$ ber.	NaHO _{ber.}	NaHO _{gef.}
47	0.482	0.014	0.162	0.949	0.959
134	0.847	0.076	0.116	0.899	0.909
355	0.993	0.263	0.080	0.856	0.864

Versuchsreihe XXII.

Raummessung bei 0°, Versuch in Einschmelzröhren, Alkohol II.

2.7193 g Säure in 100 cm³. $A_1 = 0.1638$.

Die für die Titrierungen abgemessenen Mengen sind aus der Tabelle ersichtlich. 0.06343-n. NaHO, 0.04911-n. AgNO₃, Titrierung mit K₂CrO₄. $B = 0.7958$.

$w = 1.588$, C₂H₆O = 16.58.

Bei der Rechnung verwendete Konstanten: Chloräthylbildung $10^5 k = 5.163$, $10^6 k' = 1.14$ (mittlerer Wassergehalt 1.78); Esterbildung $k_1 = 0.016$, $k_2 = 0.001$, $10^4 k_2' = 0.5$, Wassergehalt bis $t = 300$ 1.7, später 1.88.

Zeit Min.	Abgemessen cm ³	NaHO cm ³	AgNO ₃ cm ³	[NaHO]	[HCl]	HCl _{ber.}	x/A	y/A	$(x - y)/A$	$(2A - x - y)$ ber.	$(2A - x - y)$ gef.	NaHO _{ber.}
0	2.2424	39.73	36.33	1.124	0.7958	0.7958	0	0	0	0.328	0.328	1.123
30	2.2424	37.21	36.17	1.052	0.7921	0.7956	0.381	0.006	0.375	0.264	0.260	1.060
46	2.2424	36.71	36.29	1.039	0.7949	0.7940	0.521	0.013	0.508	0.240	0.244	1.034

60	2·2424	35·97	—	1·017	—	0·7940	0·617	0·021	0·596	0·223	0·223	1·017
60*	2·2361	35·76	36·17	1·014	0·7943	0·7940	0·617	0·021	0·596	0·223	0·220	1·017
135	2·2424	33·83	36·09	0·9570	0·7905	0·7923	0·885	0·075	0·810	0·170	0·167	0·963
181	2·2424	33·56	36·29	0·9493	0·7949	0·7888	0·945	0·113	0·832	0·154	0·154	0·943
300*	3·0325	43·84	48·69	0·9170	0·7855	0·7858	0·992	0·208	0·784	0·131	0·129	0·917
360	3·0123	43·04	48·11	0·9063	0·7843	0·7840	0·997	0·253	0·744	0·123	0·122	0·907
484	2·2424	31·08	35·38	0·8792	0·7750	0·7786	1·000	0·336	0·663	0·109	0·104	0·887
1189	3·0123	38·70	46·59	0·8149	0·7596	0·7585	1·000	0·647	0·353	0·058	0·055	0·816
1745*	3·0325	37·55	46·17	0·7854	0·7477	0·7422	1·000	0·769	0·231	0·038	0·048	0·780
3060*	3·0325	35·39	44·29	0·7403	0·7173	0·7070	1·000	0·880	0·120	0·020	0·025	0·727
3079	3·0123	35·13	43·80	0·7396	0·7142	0·7070	1·000	0·880	0·120	0·020	0·023	0·727

Neutralesterbestimmungen (abgemessen je 7·5845 cm³):

Zeit Min.	Neutral- ester g	[X _{A₂}]	$\eta_{\text{ber.}}$
300	0·0855	0·051	0·034
1086	0·1809	0·107	0·101

Die mit einem Stern bezeichneten Versuche sind mit einer gesondert bereiteten Mischung von gleicher Zusammensetzung ausgeführt.

IV. Zusammenfassung.

1. Die Literatur der Theorie der Esterbildung aus Säure und Alkohol bei Gegenwart und Abwesenheit von Chlorwasserstoff wird zusammengestellt und zum Teil kritisch besprochen. Unter anderem wird dargelegt, welche Ordnung bezüglich der Säurekonzentration die Veresterungsgeschwindigkeit unter Voraussetzung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes haben kann, wenn die Ionen oder die undissoziierten Molekeln reagieren, und gezeigt, daß bei schwachen Säuren eine Reaktion zweiter Ordnung nur herauskommt, wenn die Geschwindigkeit dem Quadrat der Konzentration der undissoziierten Säuremolekeln proportional ist. Reagieren die Anionen der Säure unter autokatalytischer Wirkung ihrer Wasserstoffionen, so hat die Reaktion bezüglich der gesamten Säurekonzentration nur ungefähr erste Ordnung.

2. Die Geschwindigkeit der Chloräthylbildung aus Chlorwasserstoff und Alkohol mit 3·6 Gewichtsprozenten Wasser ist bei beträchtlichen Chlorwasserstoffgehalten ungefähr dem Quadrat der Chlorwasserstoffkonzentration proportional; in Fällen, wo diese Formulierung nicht ausreicht, wird noch ein der ersten Potenz dieser Konzentration proportionales Glied hinzugefügt. Die Geschwindigkeit läßt sich nicht durch die Annahme darstellen, daß sie der Konzentration der undissoziierten Chlorwasserstoffmolekeln proportional sei. Während somit diese Reaktion als durch Chlorwasserstoff katalytisch beschleunigt betrachtet werden kann, läßt dagegen die Gegenreaktion keine katalytische Beschleunigung durch Chlorwasserstoff erkennen. Es muß daher auch beim Ansatz der Gleichgewichtsbedingung die von früheren Autoren gemachte Voraussetzung fallen gelassen werden, daß Chlorwasserstoff beide Reaktionen beschleunige; dies wird auch durch die Versuche dieser Autoren gerechtfertigt.

3. Bei den Reaktionen zwischen Phtalsäure und ihren Äthylestern mit Alkohol von 3·6 Gewichtsprozent Wasser, der Chlorwasserstoff gelöst enthält, kann bei Temperaturen von 25 bis 60° die Änderung des Chlorwasserstoffgehaltes ausschließlich auf die Reaktion zwischen Chlorwasserstoff

und Alkohol zurückgeführt werden. Eine direkte Verseifung der Ester durch Chlorwasserstoff unter Chloräthylbildung kommt für den Reaktionsablauf nicht merklich in Betracht. Von den Verseifungsreaktionen ist nur die Verseifung des Neutralesters durch Wasser merklich; die der Estersäure kann vernachlässigt werden. Die Veresterung der Phtalsäure kann restlos als Stufenreaktion dargestellt werden. Die Konstanten der Veresterung der Phtalsäure zur Estersäure sind sehr viel größer als die der Veresterung der Estersäure zu Neutralester, aber wesentlich kleiner als die Veresterungskonstante der Benzoesäure. Aus diesen Feststellungen ergibt sich folgender Verlauf der Einwirkung von wasserhaltigem alkoholischen Chlorwasserstoff auf Phtalsäure. Die Phtalsäure geht praktisch vollständig in Estersäure zu einer Zeit über, wo erst ungefähr ein Drittel weiter zu Neutralester verestert ist. Dann schreitet die Veresterung der Estersäure bis zu einem Gleichgewicht fort, welches durch die Verseifung des Neutralesters durch Wasser bedingt ist. Dabei bleiben etwa 10% der Säure als Estersäure übrig. Dieses Gleichgewicht ist aber kein endgültiges, da die fortschreitende Chloräthylbildung aus Chlorwasserstoff und Alkohol den Wassergehalt vermehrt. Daher tritt eine nicht unbeträchtliche Wiederverseifung des Neutralesters ein, bis schließlich auch das Gleichgewicht der Chloräthylbildung erreicht ist.

4. Es werden Dichtebestimmungen an weingeistigem Chlorwasserstoff bei 0, 25 und 60° mitgeteilt.

5. Es werden mehrere Integrale von kinetischen Differentialgleichungen mitgeteilt, darunter für eine monomolekulare Reaktion eines dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz folgenden, nur mit seinem undissoziierten Bruchteil reagierenden Stoffes mit und ohne monomolekulare Gegenreaktion und für zwei monomolekulare Folgereaktionen mit monomolekularen Gegenreaktionen. Verwickeltere Fälle werden dadurch auf einfachere zurückgeführt, daß wenig veränderliche Größen intervallweise als konstant betrachtet werden.