

Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Essigsäure

Von

ANTON KAILAN und RUDOLF RAFF

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1932)

Wie KAILAN und BRUNNER¹ gezeigt haben, lassen sich die Veresterungsgeschwindigkeiten von in Ameisensäure gelösten Alkoholen aus den Geschwindigkeiten der Zunahmen der Gefrierpunkterniedrigungen dieser Lösungen bestimmen.

In der gleichen Versuchsanordnung und nach der gleichen Methode sind solche Messungen auch mit Lösungen von Alkoholen in wasserärmerer und wasserreicherer Essigsäure — bei 25° — von den Herren REICHL, HAAS und RAFF ausgeführt worden. Die letzteren werden nachstehend mitgeteilt.

A. Versuchsanordnung.

Die Rührung erfolgte durchwegs magnetisch mit einem Platinrührer, dessen Eisenkern in ein 0·5 mm dickes Platinblech eingeschlagen war.

Für die Bereitung der wasserärmeren Essigsäure, deren Wassergehalt 0·112 Mole Wasser pro *kg* 100 % iger Säure betrug, wurde der von Kahlbaum gelieferte Eisessig (Acid. acet. glaciale) unter Verwendung eines Siedeaufsatzes mit Innenkühler unter Atmosphärendruck destilliert, wobei die Luftfeuchtigkeit durch Vorlage eines mit Kalziumchlorid, entwässertem Natriumsulfat und gekörnter Natronlauge gefüllten Rohres abgehalten wurde. Nach einem geringen Vorlaufe destillierte die Hauptmenge bei zirka 117° C über.

Für die Bereitung der wasserreicheren Essigsäure, deren Wassergehalt 1·100 Mole pro *kg* 100 % iger Säure betrug, wurde der gewöhnliche käufliche Eisessig unter Verwendung eines Kugelaufsatzes

¹ Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 334, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 82.

einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei sich der über 100° übergehende Anteil als brauchbar erwies².

Da selbst geringe Unterschiede im Wassergehalte größere Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bewirken konnten, wurden frisch destillierte Produkte möglichst genau auf diese beiden Wassergehalte (0·112 und 1·100) durch tropfenweises Hinzufügen von destilliertem Wasser, bzw. wasserfreiem Eisessig bis zur Erreichung des gewünschten mit einem absolut geeichten Beckmannthermometer bestimmten Gefrierpunktes eingestellt.

Für die durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterungen wurde in die Essigsäure durch einige Zeit ein über konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet und der Gehalt an Chlorwasserstoff gravimetrisch ermittelt.

Die große Hygroskopizität der Essigsäure machte es erforderlich, die Säure in Kappenflaschen aufzubewahren, deren Kappen mit zerkleinertem Ätznatron gefüllt waren.

Der Gefrierpunkt der Essigsäure wurde bei den vorliegenden Berechnungen mit 16·65° C angenommen³.

Die kryoskopische Konstante der Essigsäure wird bekanntlich mit 3·9 angegeben, während die aus der Schmelzwärme berechnete 3·57 beträgt⁴.

Auf Grund der Messungsergebnisse mit den hier untersuchten Essigsäureestern in Essigsäure wurde bei ersteren mit 3·85 gerechnet.

Die für die Versuche verwendeten Alkohole wurden längere Zeit über Silberoxyd stehen gelassen, hierauf durch acht Stunden mit Kalk am Rückflußkühler gekocht, abdestilliert und zweimal unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit rektifiziert. Verwendet wurden die nachstehenden Alkohole; die angegebenen (korr.) Siedepunkte beziehen sich im Mittel auf 742 mm Druck. Propanol-1: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, 96·5°; Propanol-2: $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_3$, 81·6°; Butanol-1: $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_2\text{—CH}_2\text{OH}$, 117·0°; Butanol-2: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$

² A. KAILAN und W. HAAS (diese Ber. i. Dr.) konnten zeigen, daß die gleichen Versuchsergebnisse erhalten werden, gleichgültig ob man eine durch Destillation des käuflichen Eisessigs hergestellte Probe verwendet oder eine durch Verdünnen des Kahlbaumschen Eisessigs mit Wasser bis zum gleichen Gefrierpunkt erhaltene.

³ Landolt-Börnstein, phys.-chem. Tabellen, 2. Erg.-Bd., S. 1468.

⁴ Landolt-Börnstein, phys.-chem. Tabellen, 2. Erg.-Bd., S. 1468.

—CHOH—CH₃, 98·8°; Methylpropanol-1: (CH₃)₂CH—CH₂OH, 107·2°; Methylpropanol-2: (CH₃)₂CH—OH, 81·9°; Pentanol-1: CH₃—(CH₂)₃—CH₂OH, 137·2°; Pentanol-2: CH₃—CH₂—CH₂—CHOH—CH₃, 118·3°; Pentanol-3: CH₃—CH₂—CHOH—CH₂—CH₃, 115·8°; Methyl-2-butanol-4: (CH₃)₂CH—CH₂—CH₂OH, 129·4°; Oktanol-1: CH₃—(CH₂)₆—CH₂OH, 194·2°; Oktanol-2: CH₃—(CH₂)₅—CHOH—CH₃, 177·7°.

Dem Methyl-2-butanol-4 waren 20·8% an optisch aktivem, linksdrehendem Methyl-2-butanol-1 beigemischt. Pentanol-3 wurde durch Einwirkung von Magnesiumäthylbromid auf Äthylformiat und Zersetzung mit Wasser dargestellt⁵. Die übrigen Alkohole wurden von Kahlbaum oder Merck bezogen.

Zur Darstellung der Essigsäureester der angewendeten Alkohole wurden die Alkohole mit einem großen Überschuß wasserfreier Essigsäure unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff auf dem kochenden Wasserbad einen Tag lang mit Rückflußkühlung erhitzt, danach das Reaktionsgemisch in Wasser ausgegossen, die Esterschicht im Scheidetrichter abgetrennt, mit einer verdünnten Lösung von Natriumbikarbonat entsäuert, hierauf dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und zweimal rektifiziert. Das Azetat von Methylpropanol-2 konnte nicht auf diese Weise, wohl aber durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Reaktionsprodukt von Methylmagnesiumbromid und Methylpropanol-2 hergestellt werden⁶.

Die korrigierten Siedepunkte bei im Mittel 742 mm Druck betragen: Propanol-1-azetat 100·9°; Propanol-2-azetat 91·3°; Butanol-1-azetat 123·7°; Butanol-2-azetat 111·3°; Methylpropanol-1-azetat 115·8°; Methylpropanol-2-azetat 95·3°; Pentanol-2-azetat 133·3°; Pentanol-3-azetat 131·3°; Methyl-2-butanol-4-azetat 141·3°; Oktanol-2-azetat 191·2°.

Wie diesbezügliche Versuche ergaben, friert aus den Lösungen obiger Alkohole und Ester und des Wassers in Essigsäure praktisch reine Essigsäure aus.

Alle untersuchten Alkohole zeigten in dieser ein höheres als das berechnete Molekulargewicht, was auf Assoziation schließen läßt.

Auch sind, wie die Tabelle Nr. 1 erkennen läßt, die Molekulargewichte der untersuchten Alkohole vom Wasser- und Chlorwasserstoffgehalt der verwendeten Essigsäure nicht ganz unabhängig. Mit Ausnahme von Oktanol-1 und Oktanol-2 zeigen die Alkohole in der wasserärmeren Essigsäure geringere Assoziation als in der wasserreicheren, dagegen nimmt sowohl mit steigender Alkohol- als auch

⁵ GRIGNARD, Compt. rend. 132, S. 336

⁶ HENRY, Chem. Centr. 1887, (II), S. 584.

mit steigender Chlorwasserstoffkonzentration in beiden Lösungsmitteln die Assoziation der Alkohole zu und daher die für das normale Molekulargewicht berechnete kryoskopische Konstante ab. Bei den hier mitgeteilten Versuchsreihen ist diese Vergrößerung der Assoziation mit steigender Alkoholkonzentration jedoch belanglos, da letztere mit Rücksicht auf die beschränkte Gültigkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen höchstens 0·30 Mole pro *kg* Essigsäure betrug. Von dieser Konzentration abwärts liegen aber die durch Assoziationsänderungen bedingten Schwankungen der scheinbaren Molekulargewichte innerhalb der Versuchsfehler.

In der Tabelle Nr. 1 sind die für normale Molekulargewichte berechneten kryoskopischen „Konstanten“ der betreffenden Alkohole eingetragen, ferner unter w_0 die Mole Wasser pro *kg* wasserfreier, unter *c* die Mole Chlorwasserstoff pro *kg* wasserhaltiger Essigsäure.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der kryoskopischen Konstanten der Alkohole vom Wasser- (w_0) und Chlorwasserstoffgehalt (*c*).

w_0	0·112			0·100		
	0·000—0·017	0·017—0·050	über 0·050	0·000—0·017	0·017—0·050	über 0·050
<i>c</i>						
Propanol-1. . . .	3·64	3·51	3·44	3·43	3·30	3·20
Propanol-2. . . .	3·65	3·57	3·42	3·36	3·30	3·10
Butanol-1	3·64	—	3·58	3·49	3·37	3·33
Butanol-2	3·80	—	3·54	3·71	3·61	3·33
Methylpropanol-1.	3·66	—	3·42	3·42	3·41	3·21
Methylpropanol-2.	3·82	—	3·48	3·57	3·41	3·40
Pentanol-1	3·70	—	—	3·63	3·36	—
Pentanol-2	3·72	—	3·38	3·44	—	3·37
Pentanol-3	—	—	2·75	—	—	3·01
Methyl-2-butanol-4	3·65	—	3·48	3·53	3·47	3·44
Oktanol-1	3·58	—	—	3·80	3·47	—
Oktanol-2	3·69	—	3·36	3·73	3·64	—

Als kryoskopische Konstante (k_e) sämtlicher Essigsäureester der untersuchten Alkohole ergab sich unabhängig vom Wasser- und Chlorwasserstoffgehalt im Mittel aus allen Messungen 3·85, bezogen auf die jeweilig als Lösungsmittel verwendete, salzsäurefreie, aber nicht völlig wasserfreie Essigsäure. Diese k_e müßten mit steigendem Wassergehalt ansteigen — z. B., wenn w_0 von 0·11 auf 1·10 steigt, von $\frac{3·85}{0·998} = 3·86$ auf $\frac{3·85}{0·98} = 3·93$ — falls das auf 100% ige Säure bezogene k_e unabhängig vom Wassergehalt (= 3·85) wäre.

Tabelle 2 zeigt die einzelnen Versuchsergebnisse. Es enthalten Kolonne I die Säure-, Kolonne II die Estereinwaagen in Grammen, λ bezeichnet die durch Auflösung des betreffenden Esters in der

Säure gefundene Erniedrigung des Gefrierpunktes der Essigsäure in Celsiusgraden.

Tabelle 2.

Azetat von:	I	II	Δ	k_e
Propanol-1. . . .	28·70	0·6371	0·944	3·88
Propanol-2. . . .	30·11	0·6259	0·788	3·87
Butanol-1	29·65	0·9290	1·031	3·83
Butanol-2	19·99	0·4706	0·793	3·92
Methylpropanol-1.	18·38	0·4120	0·746	3·87
Methylpropanol-2.	39·35	1·0699	0·891	3·82
Pentanol-2. . . .	19·68	0·6937	1·028	3·83
Pentanol-3. . . .	20·13	0·5529	0·815	3·86
Methyl-2-butanol-4	25·11	0·9163	1·088	3·87
Oktanol-2	21·69	0·8536	0·880	3·85

Für Lösungen von Wasser in Essigsäure nimmt bekanntlich die kryoskopische Konstante k_w mit steigendem Wassergehalte (w in Molen pro kg reiner Essigsäure) zu. Die diesbezüglichen Werte wurden den von Herrn SCHWEBEL ausgeführten, in der Abhandlung KAILAN und HAAS mitgeteilten Messungen entnommen und ebenso wie dort die daraus abgeleitete Gleichung $k_{Dw} = 3·826 - 1·304 w + 0·2891 w^2$ (1) zur Berechnung der $k_{w\infty} = k_{Dw}$ benützt, die dem nach der vollständigen Veresterung von x Molen Alkohol eingetretenen Wasserzuwachs von $w - x$ bis w entsprechen.

Aus seinen erwähnten Messungen hat Herr SCHWEBEL nach der Methode der kleinsten Quadrate die Gleichung $w = 0·2460 \Delta + 0·02512 \Delta^2 - 0·001061 \Delta^3$ (2) abgeleitet. Damit konnte mit einem in mehreren Punkten der Skala absolut geeichten Beckmannthermometer der Wassergehalt der jeweils verwendeten Essigsäure aus deren Gefrierpunktsdifferenz Δ gegenüber $16·65^\circ$ mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

Wie die Tabelle 3 erkennen läßt, zeigen Lösungen von Chlorwasserstoff in wasserärmerer Essigsäure ($w_0 = 0·112$) ungefähr ihren Konzentrationen proportionale Gefrierpunktserniedrigungen, solche in wasserreicherer Essigsäure ($w_0 = 1·100$) dagegen stets gleichfalls ungefähr ihren Konzentrationen proportionale Gefrierpunktserhöhungen.

Wie oben dargelegt, sind nun sowohl Wasser als auch die Alkohole in Essigsäure assoziiert, u. zw. in einem mit der Eigenkonzentration und (mit Ausnahme der Oktanole) anscheinend auch mit der Konzentration des Wassers steigenden Maße. Dies dürfte sich durch Annahme von Mischassoziaten erklären lassen: Es lagern sich Wasserassoziate mit Alkoholassoziaten zusammen, die dadurch

bewirkte Verringerung der Molekelzahl täuscht ein höheres Molekulargewicht des Alkohols vor, bzw. ergibt eine kleinere kryoskopische „Konstante“ desselben. Das abweichende Verhalten der Oktanole ist vielleicht durch deren höheres Molekulargewicht bewirkt.

Ferner rufen, wie erwähnt, steigende Mengen von Chlorwasserstoff sowohl in wasserärmerer als auch in wasserreicher Essigsäure ein Absinken der kryoskopischen Konstanten aller untersuchten Alkohole einschließlich der Oktanole hervor. Ebenso zeigt auch Wasser in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure ein höheres Molekulargewicht als in chlorwasserstofffreier.

Da auf Grund der kryoskopischen Befunde eine stärkere Assoziation des Chlorwasserstoffes in wasserärmerer Essigsäure nicht stattfindet, läßt sich das Verhalten der Alkohole und des Wassers in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure kaum durch Mischassoziation erklären. Es dürfte vielmehr dem Chlorwasserstoff eine gewisse assoziationsfördernde Wirkung zukommen. In wasserreicher Essigsäure überwiegt nun die dadurch verursachte Verringerung der Wassermolekeln, in wasserärmerer dagegen die durch die Auflösung und Dissoziation des Chlorwasserstoffes bewirkte Vergrößerung der Molekel- und Ionenzahl.

Tabelle 3.

Salzsäure in Essigsäure.

Gefrierpunktsdepressionen in wasserarmer Säure ($w_0 = 0.112$).

$c/kg.10^5$	1571	2354	7194	8673
Depression in C°	0.020	0.060	0.230	0.300

Gefrierpunkts-elevationen in wasserreicher Säure ($w_0 = 1.100$).

$c/kg.10^5$. . .	1770	1793	2362	3024	3887	5650	7134	8303	10600
Elevation i. C°	0.015	0.010	0.015	0.020	0.027	0.050	0.060	0.078	0.073

Die Ausführung der Versuche ist schon in der Arbeit des einen von uns mit W. HAAS⁷ beschrieben. Als Kältebad diente wie dort Wasser, dessen Temperatur etwa 1° tiefer als die des zu erwartenden Gefrierpunktes gehalten wurde. Gegenüber Versuchen, bei denen auf Koïnzidenztemperatur eingestellt und geimpft worden war, zeigte sich kein die Grenzen der Meßgenauigkeit übersteigender Unterschied.

Die Zeitkorrekturen, die ebenso wie bei den Versuchen von W. HAAS ausgeführt wurden, spielen hier höchstens bei einigen An-

⁷ l. c.

fängsbestimmungen eine Rolle, da auch bei den am raschesten versternden von den untersuchten Alkoholen bis zum halben Umsatz etwa eine Stunde erforderlich war.

Zur beiläufigen Kontrolle wurden in einem Falle auch noch die Geschwindigkeitskonstanten aus der Abnahme des azidimetrischen Titors berechnet. Sie stimmten innerhalb der hier sehr weiten Fehlergrenzen mit den aus den kryoskopischen Messungen ermittelten überein.

In den nachstehenden Tabellen haben c und w_0 die schon erwähnte Bedeutung, a bezeichnet die Mole Alkohol pro kg Lösungsmittel zu Versuchsbeginn, x_1 die Mole Ester zur Zeit t_1 , der ersten Bestimmung, von der ab gerechnet wurde, Δ_0 ist die aus a berechnete, Δ_1 , Δ und Δ_∞ sind die nach t_1 und t Stunden und nach verhältnismäßig sehr langer Zeit beobachteten Erniedrigungen des Gefrierpunktes gegenüber dem der jeweils als Lösungsmittel dienenden, chlorwasserstoffhaltigen oder -freien wasserhaltigen Essigsäure, k_a ⁸ die kryoskopische Konstante des betreffenden Alkohols, $k_{w_\infty} = k_{Dw}$ die nach Gleichung (1) berechnete, dem nach vollständiger Veresterung eingetretenen Wasserzuwachs entsprechende kryoskopische Konstante.

Unter k ist die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante für 25°, Stunden und Briggsche Logarithmen angegeben. Sie ist, da, wie weiter unten ausgeführt wird, wie bei den Versuchen von W. HAAS die Reaktion stets praktisch zu Ende geht, wie dort nach der Gleichung $k = \frac{1}{t - t_1} \ln \frac{\Delta_\infty - \Delta_1}{\Delta_\infty - \Delta}$ (3) berechnet.

Unter k_m und w_m finden sich die mit Berücksichtigung des $(t - t_1)^2 (\Delta_\infty - \Delta)^2$ proportional angenommenen Gewichtes jeder Einzelbestimmung berechneten Mittelwerte der k und w .

Bei den Versuchen ohne Katalysator, wo die Δ_∞ nicht experimentell bestimmt worden waren, mußten sie berechnet werden. Da bei den mit dem gleichen Alkohol, aber mit Zusatz von Salzsäure bei gleichem Wassergehalt ausgeführten Veresterungen, wie aus den dort durchwegs gemessenen Grenzwerten, bzw. den noch zu besprechenden V -Werten hervorgeht, vollständige Veresterung eintrat, wurde dies auch für die betreffenden nichtkatalysierten Versuche angenommen. Daraus findet man, da pro kg dann noch vorhandener

⁸ Mit k_a sind aus den Δ_1 die angegebenen $a + x_1 = a - x_1 + 2x_1$ berechnet, was bei den kleinen hier in Betracht kommenden Werten für x_1 sicher noch zulässig ist.

reiner Säure je $\frac{a}{1 - 0.018 w_0 - 0.06 a}$ Mole Ester und Wasser entstanden sein müssen, $\Delta_\infty = \frac{a (k_e + k_{w_\infty})}{1 - 0.018 w_0 - 0.06 a}$. Die daraus nach Abzug der Δ_1 sich ergebenden Werte sind in der Rubrik der $\Delta - \Delta_1$ bei den Versuchen mit wasserarmer Essigsäure ($w_0 = 0.112$) in runden Klammern angeführt. Die diesbezüglichen Werte für die Versuche mit wasserreicherer Essigsäure ($w_0 = 1.100$) sind dagegen eckig geklammert, da hier noch eine Korrektur angebracht werden mußte. Wegen des Verbrauches von Essigsäure durch die Veresterung nimmt nämlich der auf das ursprünglich vorhandene Wasser (w_0 pro kg wasserfreier Essigsäure) entfallende Depressionsanteil Δ_{w_0} beständig zu, u. zw. von $w_0 k_{w_0}$ auf $\frac{w_0 k_{w_0}}{1 - 0.06 a}$ bei vollständiger Veresterung. Die wirklichen Depressionszunahmen sind daher alle kleiner als die unter der Annahme eines konstant bleibenden Δ_{w_0} gefundenen. Dies gilt natürlich auch vom Grenzwerte, wo dieser *gemessen* werden konnte, da aber von diesem ab gerechnet wurde, ist die Wirkung die gleiche, wie wenn die Anfangskonzentration des Alkohols größer gewesen wäre; davon ist aber bekanntlich der Wert der monomolekularen Konstante unabhängig. Nur der berechnete mittlere Wassergehalt w_m ist etwas größer als der wirkliche, was jedoch bei dessen geringem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit gar keine Rolle spielt.

Wo aber die Δ_∞ *berechnet* wurden, sind sie im Verhältnis zu den zu großen *gemessenen* Δ zu klein. Es mußten daher entweder die letzteren durchwegs verhältnismäßig unter Berücksichtigung des Anstieges der Δ_{w_0} von $w_0 k_{w_0}$ auf $\frac{w_0 k_{w_0}}{1 - 0.06 a}$ verkleinert oder, was natürlich viel einfacher war, die berechneten Δ_∞ um $w_0 k_{w_0} \left(\frac{1}{1 - 0.06 a} - 1 \right) = \frac{w_0 k_{w_0} \cdot 0.06 a}{1 - 0.06 a}$ vergrößert werden. Da nun bei den Versuchen mit wasserarmer Essigsäure $w_0 = 0.112$ und somit wegen $k_{w_0} = 3.8$ $\Delta_{w_0} = 0.426^\circ$ betrug, so hätte hier diese Korrektur nur etwa $0.025 a^\circ$ oder für $a = 0.2$ 0.005° ausgemacht, konnte daher noch vernachlässigt werden. Bei den Versuchen mit wasserreicherer Essigsäure betrug dagegen $w_0 = 1.100$ und mit dem hier geltenden $k_{w_0} = 3.12$ $\Delta_{w_0} = 3.43^\circ$, so daß die Korrektur $0.21 a^\circ$ oder für $a = 0.2$ 0.042° erreichte, also unbedingt berücksichtigt werden mußte.

So findet man z. B. bei Nr. 44 $\Delta_\infty - \Delta_1 = 0.847^\circ + 0.059^\circ = 0.906^\circ$, womit nach der Gleichung (3) die k berechnet wurden. Praktisch den gleichen Wert erhält man aus den Δ_∞ , der mit dem

gleichen Alkohol beim gleichen Wassergehalt, aber in Gegenwart von Salzsäure ausgeführten Versuche Nr. 47 und 48 nach dem Verhältnis $\Delta_\infty : \Delta_{\infty c} = a : a_c$, worin a_c bzw. a die Anfangskonzentrationen des Alkohols im katalysierten, bzw. nichtkatalysierten Versuche bedeuten. Aus Nr. 47 findet man so $\Delta_\infty = 1.936^\circ$, aus Nr. 48 $\Delta_\infty = 1.901^\circ$, im Mittel daher 1.919° und für $\Delta_\infty - \Delta_1 = 0.905^\circ$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit obigem direkt berechneten Werte 0.906° . Dadurch ist auch bestätigt, daß tatsächlich, wie oben erwähnt, die kryoskopische Konstante des Esters in Essigsäure auch in Gegenwart der hier in Betracht kommenden Wasser- und Chlorwasserstoffmengen praktisch den Wert 3.85 beibehält.

Unter V ist das Verhältnis $\frac{x_\infty}{e}$ angegeben. Darin bedeuten x_∞ bzw. e die Mole Ester auf 1 kg wasserfreier Säure, die schließlich entstanden sind, bzw. bei vollständiger Veresterung entstehen konnten. Findet tatsächlich letztere statt, so ist $x_\infty = \frac{\Delta_\infty}{k_e + k_{w_\infty}}$, bei unvollständiger Veresterung dagegen ist $x_\infty = \frac{\Delta_\infty - \Delta_0}{k_e + k_{w_\infty} - k_a}$. Es wurde durchwegs mit ersterer Formel gerechnet, denn da man dann Werte von V erhält, die sehr nahe gleich Eins sind, muß die Veresterung jedenfalls eine sehr weitgehende sein und der durch Vernachlässigung der noch vorhandenen Alkoholmengen begangene Fehler praktisch nicht in Betracht kommen. Die $\frac{\Delta_\infty}{k_e + k_{w_\infty}}$ stellen nun die Mole Ester dar, die schließlich pro kg wasserfreier Säure entfallen. Da nun a die Mole Alkohol bedeuten, die ursprünglich pro kg wasserhaltiger, also pro $(1 - 0.018 w_0)$ kg wasserfreier Säure vorhanden waren, konnten, da von letzterer nach vollständiger Veresterung nur mehr $(1 - 0.018 w_0 - 0.06 a)$ kg übrigbleiben, pro kg wasserfreier Säure, wie erwähnt, $e = \frac{a}{1 - 0.018 w_0 - 0.06 a}$ Mole Ester entstehen. Es ist daher $V = \frac{\Delta_\infty (1 - 0.018 w_0 - 0.06 a)}{a (k_e + k_{w_\infty})}$. Diese Δ_∞ sind, wie oben angeführt, bei $w_0 = 0.11$ um $0.025 a^\circ$, bei $w_0 = 1.10$ um $0.21 a^\circ$ zu groß und wurden daher um diese Beträge verkleinert in obige Formel zur Berechnung der V eingesetzt.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter $t - t_1$ bzw. $\Delta - \Delta_1$ die Zeit- bzw. Depressionsdifferenzen gegenüber den Zeiten bzw. Depressionen, von denen ab gerechnet wurde, für die erste und letzte Messung und bei den $\Delta - \Delta_1$ auch für den Grenz-

wert (rund oder eckig geklammert, wo letzterer nur berechnet wurde) mitgeteilt, unter $k \cdot 10^4$ der höchste und tiefste Einzelwert, unter $k_m \cdot 10^4$ der Mittelwert; f bedeutet fallende, s steigende Konstanten, Z . die Anzahl der bei der betreffenden Versuchsreihe ausgeführten Einzelmessungen.

B. Versuchsreihen.

α) **Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.**

Propanol-1.

Nr. 1.			Nr. 5.		
$c \cdot 10^5 = 0$	$w_0 = 0 \cdot 112$		$c \cdot 10^5 = 0$	$w_0 = 1 \cdot 100$	
$a = 0 \cdot 198$	$a + x_1 = 0 \cdot 199$		$a = 0 \cdot 244$	$a + x_1 = 0 \cdot 237$	
$\Delta_0 = 0 \cdot 720$	$\Delta_1 = 0 \cdot 724$		$\Delta_0 = 0 \cdot 836$	$\Delta_1 = 0 \cdot 814$	
$k_a = 3 \cdot 64$	$k_{w_\infty} = 3 \cdot 44$		$k_a = 3 \cdot 43$	$k_{w_\infty} = 2 \cdot 57$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$
114·0	0·191	114	65·0	0·088	72
192·0	0·276	106	184·0	0·260	85
282·0	0·378	110	352·0	0·416	82
479·0	0·478	95	520·0	0·511	75
714·0	0·585	96	686·0	0·611	79
—	(0·737)	—	855·0	0·715	90
$w_m = 0 \cdot 170$	$k_m = 0 \cdot 00102$		1027	0·700	71
			—	[0·860]	—
			$w_m = 1 \cdot 194$	$k_m = 0 \cdot 00079$	

Nr. 9.			Nr. 18.		
$c \cdot 10^5 = 2354$	$w_0 = 0 \cdot 112$		$c \cdot 10^5 = 1793$	$w_0 = 1 \cdot 100$	
$a = 0 \cdot 266$	$a + x_1 = 0 \cdot 272$		$a = 0 \cdot 359$	$a + x_1 = 0 \cdot 364$	
$\Delta_0 = 0 \cdot 933$	$\Delta_1 = 0 \cdot 954$		$\Delta_0 = 1 \cdot 186$	$\Delta_1 = 1 \cdot 199$	
$k_a = 3 \cdot 51$	$k_{w_\infty} = 3 \cdot 37$		$k_a = 3 \cdot 30$	$k_{w_\infty} = 2 \cdot 51$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$
0·237	0·051	100	0·237	0·062	90
0·487	0·118	117	0·484	0·096	71
0·995	0·187	95	0·739	0·156	78
1·495	0·272	97	0·993	0·229	89
2·333	0·370	91	1·657	0·355	88
2·830	0·430	92	2·987	0·526	90
3·330	0·480	91	3·983	0·702	90
5·073	0·623	91	48·0	1·246	—
70·0	0·956	—	$w_m = 1 \cdot 191$	$V = 0 \cdot 993$	$k_m = 0 \cdot 085$
$w_m = 0 \cdot 182$	$V = 0 \cdot 971$	$k_m = 0 \cdot 092$			

β. Auszugsweise mitgeteilte Versuchsreihen.

Nr.	c.10 ⁶	w ₀	w _m	k _{w∞}	a	t	t - t _i	Δ _i	Δ	—	Δ _i	k.10 ⁴	k _m .10 ⁴	V.10 ³	Z.	
2	0	0.112	0.180	3.38	0.253	24.0	881.0	0.923	0.052	0.809	(0.938)	8.7	10.7	9.6	11	
3		0.185	3.35	0.282	0.282	16.0	1025	1.020	0.031	0.948	(1.048)	7.8	10.0	8.4 s	8	
4		1.154	2.62	0.155	2.62	66.0	1265	0.542	0.074	0.491	[0.526]	10.1	7.7	8.5	5	
6		1.214	2.56	0.262	2.56	51.0	547.0	0.897	0.070	0.560	[0.901]	6.9	8.5	8.0	5	
7		1.239	2.52	0.359	2.52	45.0	1729	1.237	0.092	1.138	[1.230]	9.5	6.5	8.7	9	
8		0.150	3.50	0.154	3.50	0.487	7.500	0.552	0.042	0.440	0.568	690	960	850	975	7
10		2354	0.185	3.34	0.291	0.291	0.481	2.980	1.013	0.105	0.486	1.060	1030	880	920	967
11	0.188	3.30	0.380	3.30	0.478	4.712	1.150	0.125	0.751	1.185	1080	900	950	965	9	
12	0.194	3.23	0.387	3.23	0.387	3.947	1.350	0.080	0.783	1.436	1070	870	940 f	986	12	
13	0.184	3.36	0.158	3.36	0.158	2.480	0.563	0.090	0.464	0.488	3750	2920	3340 f	893	5	
14	8673	0.188	3.39	0.248	0.248	0.153	2.408	0.860	0.100	0.643	0.790	3850	3030	3450 f	900	7
15	0.200	3.27	0.349	3.27	0.349	1.153	1.430	1.145	0.172	0.859	1.246	4210	2990	3290	937	8
16	1793	1.146	2.62	0.157	0.157	0.987	5.827	0.521	0.083	0.425	0.559	710	1060	880	998	5
17	0.164	2.56	0.262	2.56	0.262	1.070	3.627	0.873	0.165	0.453	0.907	790	830	820	990	5
19	1.163	2.62	0.159	2.62	0.159	0.287	3.742	0.523	0.090	0.485	0.556	3190	2380	2850 f	985	8
20	5650	1.191	2.56	0.252	0.252	0.153	3.662	0.792	0.109	0.773	0.857	3850	2670	2930	954	10
21	1.222	2.52	0.349	2.52	0.349	0.320	5.520	1.103	0.217	1.102	1.137	2870	2460	2750	933	9
22	0	0.163	3.44	0.199	0.199	49.0	600.0	0.723	0.096	0.592	(0.747)	12.0	9.3	10.6	8	
23		0.172	3.39	0.248	3.39	49.0	478.0	0.892	0.107	0.690	(0.933)	8.6	12.2	10.5 s	8	
24		0.183	3.35	0.281	3.35	49.0	553.0	1.069	0.120	0.832	(0.991)	9.6	14.4	11.9 s	8	
25		1.156	2.59	0.205	2.59	68.0	1217	0.719	0.109	0.659	[0.686]	9.0	11.5	10.5	4	
26		1.182	2.56	0.256	2.56	47.0	555.0	0.871	0.100	0.591	[0.886]	12.3	8.6	10.1	7	
27		1.208	2.54	0.294	2.54	42.0	883.0	1.036	0.135	0.902	[0.979]	15.4	9.6	10.8	10	
28		1.218	2.52	0.344	2.52	47.0	1133	1.188	0.116	1.102	[1.256]	11.0	8.0	8.9	7	

Alkohol

Propanol-1

Butanol-1

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	$k_{w_{\infty}}$	a	t	t_1	Δ_1	Δ	Δ_1	$k \cdot 10^4$	$k_m \cdot 10^4$	$V \cdot 10^3$	Z.		
55	1571	0.112	0.160	3.45	0.193	0.986	8.49	0.691	0.092	0.485	0.702	640	610	971	6	
56			0.170	3.37	0.260	0.737	7.71	0.941	0.092	0.611	0.947	600	530	580	985	6
57	3024	1.100	0.180	3.32	0.309	0.487	7.13	1.097	0.054	0.692	1.095	440	690	580	964	7
58			1.199	2.58	0.239	1.487	5.253	0.844	0.356	0.770	0.831	1790	1360	1530	1020	6
59	3024	1.100	1.212	2.54	0.305	0.320	5.002	1.052	0.163	0.846	1.062	2250	1310	1520	1009	10
60			1.236	2.53	0.337	0.320	6.59	1.135	0.107	1.065	1.177	1290	1720	1510	996	9

61	0	0.112	0.166	3.43	0.215	72.0	744.0	0.773	0.090	0.683	(0.817)	7.0	10.5	9.6s	—	8
62			0.179	3.38	0.256	72.0	744.0	0.934	0.934	0.105	0.896	(0.950)	7.0	11.8	9.6	—
63	0	1.100	0.192	3.33	0.298	101.0	744.0	1.069	0.230	0.898	(1.112)	10.0	8.3	9.0	—	8
64			1.176	2.57	0.250	44.0	719.0	0.860	0.860	0.085	0.622	[0.856]	10.2	7.2	7.8	—
65	1571	1.100	1.209	2.54	0.303	113.0	862.0	1.082	0.167	0.788	[0.995]	7.0	9.1	8.1	—	7
66			1.239	2.51	0.362	85.0	1196	1.229	0.163	0.998	[1.254]	10.0	5.8	7.9	—	7
67	1571	0.112	0.152	3.44	0.199	0.736	6.58	0.762	0.066	0.409	0.730	563	435	491	1011	7
68			0.170	3.38	0.256	0.736	6.46	0.955	0.955	0.082	0.447	0.935	535	409	449	998
69	7197	0.112	0.191	3.33	0.301	0.736	5.73	1.085	0.106	0.545	1.099	590	498	518	984	6
70			0.167	3.43	0.214	0.237	3.06	0.732	0.880	0.094	0.557	0.764	2400	1820	1960	953
71	2360	1.100	0.178	3.38	0.257	0.237	2.80	0.880	0.107	0.674	0.900	2440	2140	2160	937	8
72			1.151	2.63	0.151	1.811	6.20	0.526	0.526	0.210	0.399	0.528	1220	990	1100	1012
73	8303	1.100	1.178	2.57	0.254	0.320	6.49	0.844	0.106	0.708	0.888	1730	970	1060	991	9
74			1.196	2.52	0.344	0.320	6.55	1.173	0.898	0.078	0.898	1.122	870	1090	1000	972
75	8303	1.100	1.147	2.63	0.148	0.237	1.983	0.482	0.095	0.399	0.503	3800	2550	3090	963	6
76			1.156	2.63	0.152	0.487	2.82	0.470	0.470	0.167	0.474	0.531	3960	3030	3480	955
77	8303	1.100	1.194	2.57	0.250	0.237	2.54	0.820	0.183	0.710	0.850	2940	3840	3280	970	9
78			1.237	2.51	0.351	0.237	3.19	1.123	1.123	0.254	1.050	1.186	3650	2950	3240	956

Alkohol

Okтанол-1

Methylpropanol-1

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	k_{w_0}	a	t	t_1	Δ_1	Δ	Δ_1	$k \cdot 10^4$	$k_m \cdot 10^4$	$V \cdot 10^3$	Z.				
109	1793	1.164	2.62	0.157	20.3	67.5	0.529	0.236	0.453	0.543	134	116	125	992				
110					7.5	55.6	0.838	0.183	0.650	0.879	134	105	119	966	5			
111					4.0	48.8	1.135	0.153	0.862	1.206	153	111	119	981	5			
112					1.5	28.0	0.515	0.038	0.495	0.523	397	214	367	975	5			
113	5660	1.192	2.56	0.256	1.0	32.0	0.797	0.053	0.769	0.863	278	522	373	944				
114					0.75	7.2	1.130	0.096	0.590	1.224	472	290	379	963	7			
115	0	0.160	3.43	0.214	119.5	1176	0.824	0.029	0.417	0.756	1.42	3.48	2.76	—				
116					120.0	1559	0.967	0.040	0.452	0.915	1.52	3.36	2.06	—	—	8		
117					120.0	1559	1.126	0.057	0.530	1.086	1.87	2.14	2.07	—	—	8		
118					1.154	2.60	0.201	0.2414	0.746	0.071	0.420	[0.638]	2.76	1.93	2.02	—	9	
119					1.171	2.57	0.248	387.0	2450	0.907	0.116	0.470	[0.798]	2.44	1.58	1.90	—	
120					1.194	2.51	0.350	363.0	2402	1.271	0.113	0.792	[1.127]	1.16	2.19	1.84	—	
121					0.172	3.43	0.215	8.0	143.0	0.835	0.050	0.647	0.759	36.8	59.3	55	998	
122					0.177	3.38	0.251	7.0	102.0	0.952	0.070	0.642	0.878	51.7	59.6	56	981	
123					0.189	3.32	0.306	6.5	103.0	1.156	0.073	0.769	1.020	50.2	59.3	57	969	
124					1571	0.112	0.178	3.42	0.986	44.0	0.770	0.043	0.662	0.756	257	164	206	944
125									0.986	7.14	0.863	0.050	0.252	0.857	265	217	220	952
126					7197	0.181	3.31	0.320	0.986	48.0	1.142	0.054	0.981	1.072	240	201	220	943
127	3.0	98.0	0.595	0.031					0.490	0.535	87	112	97	1045	7			
128	4.0	98.0	0.905	0.074					0.788	0.861	97	121	101	1012	9			
129	0.75	95.0	1.062	0.018					0.903	1.028	85	133	104	1014	6			
130	2362	1.100	2.52	0.355	4.5	94.5	1.228	0.137	1.075	1.213	131	100	107	1003				
131					0.988	8.81	0.534	0.060	0.285	0.524	541	380	409	930	4			
132	8303	1.204	2.57	0.242	0.486	27.0	0.808	0.033	0.715	0.828	444	320	404	983				
133					119.0	1559	0.801	0.062	0.419	0.769	2.98	2.18	2.54	—	—	8		
134	0	0.112	0.170	3.38	119.5	1559	0.939	0.065	0.486	0.931	3.93	2.05	2.30	—				
135					119.5	1559	0.939	0.065	0.486	0.931	3.93	2.05	2.30	—	—	8		

Alkohol

Propanol-2

Butanol-2

Pentanol-2

135	0.112	0.179	3.33	0.300	119.5	1559	1.106	0.070	0.571 (1.094)	2.46	2.00	2.31	8
136	0	1.151	2.58	0.217	601.0	3405	0.702	0.135	0.502 [0.787]	2.20	1.30	1.48	6
137		1.202	2.57	0.251	144.0	3204	0.865	0.030	0.505 [0.860]	1.07	2.24	1.61	9
138		0.136	3.44	0.200	0.986	8.64	0.667	0.026	0.215	0.681	170	208	906
139	7197	0.112	3.37	0.264	1.320	40.0	0.882	0.062	0.754	0.873	249	206	901
140		0.180	3.32	0.306	1.152	59.0	1.082	0.064	0.893	0.992	241	166	922
141		1.164	3.38	0.256	1.635	15.0	0.869	0.134	0.552	0.781	492	289	873
142	7134	1.100	3.32	0.312	1.488	20.60	1.071	0.081	0.800	1.001	246	404	904
143		0.112	3.45	0.195	119.0	1558	0.726	0.043	0.363 (0.715)	2.38	1.98	2.26	8
144		0.170	3.39	0.246	119.0	1558	0.904	0.065	0.482 (0.906)	2.67	2.12	2.21	8
145	0	1.153	2.59	0.203	334.0	2166	0.771	0.074	0.419 [0.624]	2.31	1.29	1.64	7
146		1.100	2.57	0.253	192.0	3551	0.942	0.042	0.522 [0.795]	1.23	2.01	1.51	9
147		1.174	2.55	0.270	219.0	3480	0.973	0.088	0.617 [0.883]	2.07	1.39	1.52	8
148		0.168	3.44	0.199	1.986	37.60	0.660	0.060	0.571	0.682	200	236	892
149	7197	0.112	3.38	0.250	1.738	22.50	0.846	0.068	0.700	0.836	265	208	910
150		0.180	3.32	0.308	0.099	36.0	1.037	0.063	0.853	1.020	240	178	909
151		1.167	2.57	0.218	4.0	150.0	0.813	0.049	0.615	0.650	89	73	976
152	1793	1.100	2.59	0.220	4.0	120.0	0.801	0.061	0.621	0.739	94	64	1010
153		1.193	2.56	0.264	4.0	146.0	0.935	0.073	0.788	0.845	97	79	982
154	7197	0.153	3.44	0.201	18.0	137.0	0.554	0.085	0.402	0.876	27.0	19.5	958
155		0.164	3.39	0.249	16.0	444.0	0.677	0.090	0.802	0.932	27.8	17.7	873
156	7134	1.100	2.56	0.258	6.5	79.0	0.765	0.090	0.640	0.925	68	58	953
157		1.196	2.55	0.290	24.0	76.0	0.901	0.316	0.659	1.018	67	55	962
158	1571	0.128	3.32	0.308	2976	—	1.178	0.115	— (1.072)	0.165	—	0.165	1
159	7197	0.155	3.34	0.286	1344	2976	0.996	0.188	0.355 (1.097)	0.59	0.57	0.58	2
160	1811	1.230	2.54	0.292	864.0	3120	1.019	0.177	0.523 [0.985]	1.00	1.06	1.05	2
161	3887	1.184	2.57	0.244	888.0	2376	0.787	0.291	0.565 [0.887]	1.95	1.85	1.88	2

*) Die Geschwindigkeit der Selbstveresterung wurde hier nicht gemessen, da sie zu klein gewesen wäre.

C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

I. Die Grenzen der Veresterung.

Bildet man bei den mit Chlorwasserstoff katalysierten Versuchen für jeden Alkohol das arithmetische Mittel der „ V “ ($= V_m$), so erhält man:

Alkohol	Zahl der Versuchsreihen	V_m
Propanol-1	14	0·961
Propanol-2	13	0·967
Butanol-1	14	0·988
Butanol-2	12	0·981
Methylpropanol-1 .	12	0·975
Pentanol-1	4	0·993
Pentanol-2	5	0·901
Pentanol-3	4	0·937
Methyl-2-butanol-4	12	0·989
Oktanol-1	6	0·991
Oktanol-2	6	0·947
Gesamtmittel	{ ohne } Berücksichtigung der	{ 0·966
	{ mit } Zahl d. Versuchsreihen	{ 0·971

Wie man aus der geringen Abweichung der V vom Werte 1·0 erkennt, findet stets praktisch vollständige Veresterung statt. Dies geht auch daraus hervor, daß die Lösungen der Essigsäureester dieser Alkohole auch nach längerem Verweilen im Thermostaten, gleichgültig, ob die als Lösungsmittel verwendete Essigsäure wasserarm oder wasserreich, chlorwasserstoffhaltig war oder nicht, keine Änderung des sofort nach dem Zusatze des Esters beobachteten Gefrierpunktes erkennen ließen.

Bei den Versuchen in unkatalysierter Essigsäure konnte ein Endwert innerhalb der für diese Arbeit zur Verfügung gestandenen Zeit in keinem Falle erreicht werden. Es wurde jedoch, wie schon erwähnt, auch hier auf Grund der oben angeführten Ergebnisse die Veresterung als eine vollständige angenommen und der jeweilige Endwert berechnet.

II. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchsreihen ohne Katalysator vom Wassergehalte.

Den Wasseranfangskonzentrationen $w_0 = 0·112$ bzw. $1·100$ entsprechen im Mittel aus allen Versuchsreihen die mittleren Wasserkonzentrationen $w_m = 0·173$ bzw. $1·187$, denn die Alkoholkonzentrationen wurden stets gleich variiert und die Messungen in fast allen Fällen bis über zwei Drittel des Umsatzes ausgedehnt, daher war der Wasserzuwachs bei der Veresterung, mithin auch der mittlere Wassergehalt im Mittel für jede der beiden Gruppen von Versuchsreihen praktisch gleich. Somit können die Geschwindigkeitskon-

stanten der verschiedenen untersuchten Alkohole in wasserarmer bzw. wasserreicherer Essigsäure ohne weitere Reduktion verglichen werden.

Ordnet man nun die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten nach steigenden Wasserkonzentrationen, so erhält man:

a) Primäre Alkohole.

I. Propanol-1.

	$w_0 = 0.112$		$w_m = 0.170-0.185$	
Tabelle Nr.	1	2	3	Mittelwerte
w_m	0.170	0.180	0.185	0.178
$10^5 \cdot k_m$. .	102	96	84	94
	$w_0 = 1.100$		$w_m = 1.154-1.239$	
Tabelle Nr.	4	5	6	7 Mittelwerte
w_m	1.154	1.194	1.214	1.239 1.200
$10^5 \cdot k_m$. .	85	79	80	87 83

II. Butanol-1.

	$w_0 = 0.112$		$w_m = 0.163-0.183$	
Tabelle Nr.	22	23	24	Mittelwerte
w_m	0.163	0.172	0.183	0.173
$10^5 \cdot k_m$. .	106	105	119	110
	$w_0 = 1.100$		$w_m = 1.156-1.218$	
Tabelle Nr.	25	26	27	28 Mittelwerte
w_m	1.156	1.182	1.208	1.218 1.191
$10^5 \cdot k_m$. .	105	101	108	89 101

III. Pentanol-1.

$w_0 = 0.112$	$w_m = 0.172$	$w_0 = 1.100$	$w_m = 1.190$
Tabelle Nr.	43	Tabelle Nr.	44
w_m	0.172	w_m	1.190
$10^5 \cdot k_m$. .	111	$10^5 \cdot k_m$. .	122

IV. Oktanol-1.

	$w_0 = 0.112$		$w_m = 0.160-0.205$	
Tabelle Nr.	49	50	51	Mittelwerte
w_m	0.160	0.182	0.205	0.182
$10^5 \cdot k_m$. .	103	105	101	103
	$w_0 = 1.100$		$w_m = 1.156-1.210$	
Tabelle Nr.	52	53	54	Mittelwerte
w_m	1.156	1.182	1.210	1.183
$10^5 \cdot k_m$. .	87	94	85	89

V. Methylpropanol-1.

	$w_0 = 0\cdot112$	$w_m = 0\cdot166—0\cdot192$		
Tabelle Nr.	61	62	63	Mittelwerte
w_m	0·166	0·179	0·192	0·179
$10^5 \cdot k_m$. .	96	96	90	94
	$w_0 = 1\cdot100$	$w_m = 1\cdot176—1\cdot238$		
Tabelle Nr.	64	65	66	Mittelwerte
w_m	1·176	1·209	1·238	1·208
$10^5 \cdot k_m$. .	78	81	79	80

VI. Methyl-2-butanol-4.

	$w_0 = 0\cdot112$	$w_m = 0\cdot163—0\cdot190$		
Tabelle Nr.	79	80	81	Mittelwerte
w_m	0·163	0·168	0·190	0·174
$10^5 \cdot k_m$. .	101	106	101	103
	$w_0 = 1\cdot100$	$w_m = 1\cdot159—1\cdot194$		
Tabelle Nr.	82	83	84	Mittelwerte
w_m	1·159	1·179	1·194	1·177
$10^5 \cdot k_m$. .	109	90	120	106

b) Sekundäre Alkohole.

I. Propanol-2.

	$w_0 = 0\cdot112$	$w_m = 0\cdot162—0\cdot195$		
Tabelle Nr.	97	98	Mittelwerte	
w_m	0·162	0·195	0·179	
$10^6 \cdot k_m$. .	205	204	205	
	$w_0 = 1\cdot100$	$w_m = 1\cdot168—1\cdot183$		
Tabelle Nr.	99	100	101	Mittelwerte
w_m	1·168	1·174	1·183	1·175
$10^6 \cdot k_m$. .	218	181	177	192

II. Butanol-2.

	$w_0 = 0\cdot112$	$w_m = 0\cdot160—0\cdot180$		
Tabelle Nr.	115	116	117	Mittelwerte
w_m	0·160	0·172	0·180	0·171
$10^6 \cdot k_m$. .	276	206	207	230
	$w_0 = 1\cdot100$	$w_m = 1\cdot154—1\cdot194$		
Tabelle Nr.	118	119	120	Mittelwerte
w_m	1·154	1·171	1·194	1·173
$10^6 \cdot k_m$. .	202	190	184	192

III. Pentanol-2.

	$w_0 = 0.112$	$w_m = 0.160-0.179$	
Tabelle Nr.	133	134	135 Mittelwerte
w_m	0.160	0.170	0.179 0.173
$10^6 \cdot k_m$. .	254	230	236 238
	$w_0 = 1.100$	$w_m = 1.151-1.202$	
Tabelle Nr.	136	137	Mittelwerte
w_m	1.151	1.202	1.177
$10^6 \cdot k_m$. .	148	161	155

IV. Oktanol-2.

	$w_0 = 0.112$	$w_m = 0.156-0.170$	
Tabelle Nr.	143	144	Mittelwerte
w_m	0.156	0.170	0.163
$10^6 \cdot k_m$. .	226	221	224
	$w_0 = 1.100$	$w_m = 1.153-1.174$	
Tabelle Nr.	145	146	147 Mittelwerte
w_m	1.153	1.164	1.174 1.164.
$10^6 \cdot k_m$. .	164	151	152 156

Setzt man nun die für $w_0 = 0.112$ erhaltenen Konstanten = 100%, so erhält man:

a) Primäre Alkohole.

I. Propanol-1.			II. Butanol-1.		
w_0	$10^5 \cdot k_m$	%	w_0	$10^5 \cdot k_m$	%
0.112	94	100	0.112	110	100
1.100	83	88	1.100	101	92
III. Pentanol-1.			IV. Oktanol-1.		
w_0	$10^5 \cdot k_m$	%	w_0	$10^5 \cdot k_m$	%
0.112	111	100	0.112	103	100
1.100	122	110	1.100	89	86
V. Methylpropanol-1.			VI. Methyl-2-butanol-4.		
w_0	$10^5 \cdot k_m$	%	w_0	$10^5 \cdot k_m$	%
0.112	94	100	0.112	103	100
1.100	80	85	1.100	106	103

b) Sekundäre Alkohole.

I. Propanol-2.			II. Butanol-2.		
w_0	$10^6 \cdot k_m$	%	w_0	$10^6 \cdot k_m$	%
0.112	205	100	0.112	230	100
1.100	192	94	1.100	192	83

III. Pentanol-2.			IV. Oktanol-2.		
w_0	$10^6 \cdot k_m$	%	w_0	$10^6 \cdot k_m$	%
0·112	238	100	0·112	224	100
1·100	155	65	1·100	156	70

Im Mittel ergibt sich daraus:

Primäre Alkohole.			Sekundäre Alkohole.		
w_0	$10^6 \cdot k_m$	%	w_0	$10^6 \cdot k_m$	%
0·112	103	100	0·112	224	100
1·100	97	94	1·100	174	78

Bei den primären Alkoholen läßt sich somit ein Einfluß des Wasserzusatzes auf die Veresterungsgeschwindigkeit nicht mit Sicherheit feststellen, denn eine Erhöhung des Wasseranfangsgehaltes von 0·112 auf 1·100 erniedrigt hier die Geschwindigkeitskonstanten im Mittel nur um 6%, bei den sekundären Alkoholen dagegen im Mittel um 22%, was zweifellos die Grenzen der möglichen Versuchsfehler überschreitet. Die Geschwindigkeitskonstanten der primären Alkohole verhalten sich im Mittel zu denen der sekundären in wasserärmerer Essigsäure wie 1:0·22, in wasserreicherer wie 1:0·18.

Eine ähnliche Vergrößerung, wie sie hier bei den sekundären Alkoholen beobachtet worden ist, hat auch Fräulein BRUNNER⁹ bei den von ihr in *Ameisensäure* veresterten sekundären Alkoholen, dem Isopropylalkohol und dem 1,3-Glyzerindiformin, gefunden. Denn bei Erhöhung des Wassergehaltes von 0·3 auf 1·37 Mole pro Liter erhöhen sich die Geschwindigkeitskonstanten um 15 bzw. 21%, beim tertiären Butylalkohol sogar um 46% und beim Glykolmonoformin, also einem primären Alkohol, im Gegensatz zu obigen Messungen in Essigsäure, um 30%.

III. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchsreihen mit Katalysator vom Chlorwasserstoff und Wassergehalte.

Die Veresterungsgeschwindigkeiten sind bei der gleichen Wasseranfangskonzentration den Chlorwasserstoffkonzentrationen (in Molen pro 1 kg Lösungsmittel) ungefähr proportional:

⁹ l. c.

Propanol-1.

$w_0 = 0.112$			$w_0 = 1.100$		
c	k/c	%	c	k/c	%
0.02354	3.91	100	0.01793	4.73	100
0.08673	3.88	99	0.05650	5.02	106

Propanol-2.

$w_0 = 0.112$			$w_0 = 1.100$		
c	k/c	%	c	k/c	%
0.02354	0.424	100	0.01793	0.675	100
0.08673	0.396	93	0.05650	0.660	98

Butanol-1.

$w_0 = 0.112$			$w_0 = 1.100$		
c	k/c	%	c	k/c	%
0.01571	3.72	100	0.02362	4.82	100
0.07197	3.56	96	0.08303	4.33	90

Butanol-2.

$w_0 = 0.112$			$w_0 = 1.100$		
c	k/c	%	c	k/c	%
0.01571	0.356	100	0.02362	0.432	100
0.07197	0.299	84	0.08303	0.490	114

Methylpropanol-1.

$w_0 = 0.112$			$w_0 = 1.100$		
c	k/c	%	c	k/c	%
0.01571	3.09	100	0.02362	4.46	100
0.07197	2.86	93	0.08303	3.94	89

Methylpropanol-2.

$w_0 = 0.112$			$w_0 = 1.100$		
c	k/c	%	c	k/c	%
0.01571	0.00105	100	0.01811	0.0058	100
0.07197	0.00081	77	0.03887	0.00483	83

Methyl-2-butanol-4.

$w_0 = 0.112$			$w_0 = 1.100$		
c	k/c	%	c	k/c	%
0.01571	3.39	100	0.01793	5.31	100
0.07197	3.18	94	0.07134	5.04	95

Im Mittel betragen daher die k/c für die größere Salzsäurekonzentration bei $w_0 = 0.112$ 91% und bei $w_0 = 1.100$ 97% von den k/c für die kleinere Salzsäurekonzentration. Die Abweichungen von der Proportionalität überschreiten nicht die Grenzen der Meßgenauigkeit.

Während bei den Versuchen in unkatalysierter Essigsäure die Veresterungsgeschwindigkeiten der primären Alkohole durch Wasser-

zusatz praktisch nicht verändert, die der sekundären aber verringert werden, wirkt Wasserzusatz bei der Veresterung in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure stets beschleunigend, u. zw. bei den Alkoholen, die in wasserarmer Essigsäure eine geringere Veresterungsgeschwindigkeit zeigen, im allgemeinen stärker. Setzt man die für $w_0 = 0.112$ ermittelten Mittelwerte von $k/c = 100\%$, so erhält man:

Propanol-1.			Butanol-1.		
w_0	k/c	%	w_0	k/c	%
0.112	3.90	100	0.112	3.64	100
1.100	4.88	125	1.100	4.58	126
Pentanol-1.			Oktanol-1.		
w_0	k/c	%	w_0	k/c	%
0.112	4.01	100	0.112	3.75	100
1.100	4.79	120	1.100	5.03	134
Methylpropanol-1.			Methyl-2-butanol-4.		
w_0	k/c	%	w_0	k/c	%
0.112	2.98	100	0.112	3.29	100
1.100	4.20	141	1.100	5.18	158
Propanol-2.			Butanol-2.		
w_0	k/c	%	w_0	k/c	%
0.112	0.410	100	0.122	0.328	100
1.100	0.668	163	1.100	0.461	140
Pentanol-2.			Oktanol-2.		
w_0	k/c	%	w_0	k/c	%
0.112	0.276	100	0.112	0.306	100
1.100	0.500	181	1.100	0.440	144
Pentanol-3.			Methylpropanol-2.		
w_0	k/c	%	w_0	k/c	%
0.112	0.0274	100	0.112	0.00093	100
1.100	0.086	314	1.100	0.0053	570

Der beschleunigende Wassereinfluß ist somit am größten beim tertiären Alkohol, dem Methylpropanol-2, am geringsten bei den primären Alkoholen, bei den sekundären liegt er dazwischen, u. zw. ist er für Pentanol-3 weitaus größer als für die übrigen sekundären Alkohole. Eine Erhöhung des Wasseranfangsgehaltes von 0.112 auf 1.100 erhöht die k/c bei den primären Alkoholen im Mittel um 34%, beim Pentanol-3 um 214%, bei den übrigen sekundären Alkoholen um 57%, bei dem tertiären Methylpropanol-2 um 470%.

Bildet man die Quotienten (Q_1 für die primären, Q_2 für die sekundären Alkohole) aus den k_m/c der katalysierten und den k_m — die hier mit k'_m bezeichnet sind — der nicht katalysierten Veresterungen, so erhält man:

$$A. w_0 = 0.112.$$

I. Primäre Alkohole.

Alkohol:	Propanol-1	Butanol-1	Pentanol-1	Oktanol-1
k_m/c	3.90	3.64	4.01	3.75
$k'_m \cdot 10^5$	94	110	111	103
$Q_1 = k_m/k'_m \cdot c$	4200	3300	3600	3600

II. Sekundäre Alkohole.

Alkohol:	Propanol-2	Butanol-2	Pentanol-2	Oktanol-2
k_m/c	0.410	0.328	0.276	0.306
$k'_m \cdot 10^5$	20.5	23.0	24.3	23.8
$Q_2 = k_m/k'_m \cdot c$	2000	1400	1100	1300

$$B. w_0 = 1.100.$$

I. Primäre Alkohole.

Alkohol:	Propanol-1	Butanol-1	Pentanol-1	Oktanol-1
k_m/c	4.88	4.58	4.79	5.03
$k'_m \cdot 10^5$	83	101	122	89
$Q_1 = k_m/k'_m \cdot c$	5900	4500	3900	5700

II. Sekundäre Alkohole.

Alkohol:	Propanol-2	Butanol-2	Pentanol-2	Oktanol-2
k_m/c	0.668	0.461	0.500	0.440
$k'_m \cdot 10^5$	19.2	19.2	15.5	15.6
$Q_2 = k_m/k'_m \cdot c$	3500	2400	3220	2800

Geordnet nach steigender Kohlenstoffatomzahl (C) der verglichenen Alkohole ergibt sich:

C		3	4	5	8
Q_1/Q_2	$w_0 = 0.112$	2.1	2.4	3.3	2.8
	$w_0 = 1.100$	1.7	1.9	1.2	2.0

Wie man sieht, erhöht Chlorwasserstoff die Veresterungsgeschwindigkeit der primären Alkohole viel stärker als die der analog gebauten sekundären, und zwar in wasserarmer Essigsäure mehr als in wasserreicher. Erhöhung des Wassergehaltes vergrößert den Unterschied zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der primären und der sekundären Alkohole bei der unkatalysierten Veresterung und verkleinert ihn bei der katalysierten. Denn bei der letzteren betragen

die Geschwindigkeitskonstanten der sekundären Alkohole bei $w_0 = 0.112$ im Mittel 8.6%, bei $w_0 = 1.1$ aber 11% von denen der primären Alkohole, bei der Veresterung ohne Katalysator aber, wie schon erwähnt, 22% bei $w_0 = 0.112$ und nur 18% bei $w_0 = 1.1$.

Die Verhältnisse bei der Veresterung von Säuren in Alkoholen mit und ohne Katalysatorsäuren können nicht zum Vergleich herangezogen werden, da der sterische Einfluß nur im ersteren Falle, wo die Dissoziation der zu veresternden Säure vernachlässigt werden kann, rein zum Ausdrucke kommt, nicht aber im letzteren Falle, wo auch die Stärke der zu veresternden Säure eine Rolle spielt und daher ein Vergleich nur bei in dem betreffenden Alkohol ungefähr gleich stark dissoziierten Säuren möglich ist.

IV. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur des Alkohols.

Alle folgenden Angaben beziehen sich, wo nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt wird, auf Messungen in chlorwasserstoffhaltiger, wasserarmer Essigsäure, da hier der sterische Einfluß am deutlichsten hervortritt.

Die Veresterungsgeschwindigkeiten der normalen primären Alkohole werden durch Verlängerung der Kette, bis diese vier Kohlenstoffatome erreicht hat, verringert, so noch beim Übergang von Propanol-1 zu Butanol-1 um zirka 7%, von da an bleiben sie gleich, soweit hier Messungen ausgeführt worden sind, d. h. bis zum Oktanol-1.

Die analoge Erscheinung findet sich bekanntlich bei der durch starke Säuren katalysierten Veresterung der Fettsäuren in Alkoholen.

Eine Verzweigung der Kette verringert die Veresterungsgeschwindigkeit, und zwar um so stärker, je näher der Ort der Verzweigung der Hydroxylgruppe ist: Methylpropanol-1 verestert um 18%, Methyl-2-butanol-4¹⁰ um 10% langsamer als Butanol-1.

Die sekundären Alkohole zeigen, abgesehen vom Pentanol-3, eine etwa zehnmal geringere Veresterungsgeschwindigkeit als die analog gebauten primären Alkohole; beim Übergang vom Propanol-2 zum Butanol-2 wird diese um etwa 20% verkleinert und bleibt dann wie bei den primären Alkoholen bei einer weiteren Verlängerung der Kohlenstoffatomkette innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

¹⁰ Das verwendete enthielt, wie erwähnt, 20.8% optisch-aktives Methyl-2-butanol-1; da dieses langsamer verestern muß als Methyl-2-butanol-4, hätte letzteres in reinem Zustande eine noch etwas größere Veresterungsgeschwindigkeit gezeigt.

Pentanol-3 hingegen zeigt eine zehnmal kleinere Geschwindigkeitskonstante als Pentanol-2: Das Hineinrücken der Hydroxylgruppe um ein Kohlenstoffatom bewirkt also eine ungefähr ebenso starke Verzögerung wie der Übergang von einem primären zu einem sekundären Alkohol.

Die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante des tertiären Alkohols Methylpropanol-2 ist mehr als dreihundertmal kleiner als die des Butanols-2 und fast viertausendmal kleiner als die des Butanols-1.

D. Zusammenfassung.

Für die Lösungen von Propanol-1, Propanol-2, Butanol-1, Butanol-2, Methylpropanol-1, Methylpropanol-2, Pentanol-1, Pentanol-2, Pentanol-3, Methyl-2-butanol-4, Oktanol-1, Oktanol-2, ferner der Essigsäureester dieser Alkohole in wasserärmerer sowie in wasserreicherer, in chlorwasserstoffhaltiger wie in chlorwasserstofffreier Essigsäure wurden die bei Annahme normaler Molekulargewichte sich ergebenden kryoskopischen Konstanten bestimmt.

In den gleichen vier Säuretypen wurden die Veresterungsgeschwindigkeiten der obigen Alkohole bei 25° C durch Messung der Zunahme der Gefrierpunktserniedrigungen ermittelt und die Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnet.

Alle hier untersuchten Alkohole zeigen praktisch vollständige Veresterung. Durch Erhöhung des Wassergehaltes werden die Geschwindigkeitskonstanten bei der Veresterung in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure vergrößert, bei der in chlorwasserstofffreier verkleinert.

Erstere Konstanten nehmen ungefähr proportional dem Chlorwasserstoffgehalt zu. Der Unterschied gegenüber den ohne Katalysator gefundenen Konstanten ist im allgemeinen desto größer, je größer diese selbst sind, so daß der gleiche Chlorwasserstoffzusatz die Konstanten der primären Alkohole stärker erhöht als die der sekundären. In wasserarmer, chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure, wo der sterische Einfluß am deutlichsten hervortritt, sind die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten der normalen primären Alkohole etwa zehnmal größer als die der normalen sekundären mit der OH-Gruppe am vorletzten C-Atom und nehmen in beiden Fällen bis zur Kohlenstoffatomzahl vier ab. Eine weitere Verlängerung der unverzweigten Kette ist ohne Einfluß. Durch Verzweigung der Kette werden die

Konstanten um so stärker verkleinert, je näher der Ort der Verzweigung der Hydroxylgruppe ist.

Die Konstanten von Pentanol-3 sind zehnmal kleiner als die von Pentanol-2, so daß also das Hineinrücken der OH-Gruppe um ein C-Atom eine ungefähr ebenso starke Verkleinerung bewirkt wie der Übergang von einer primären zu einer am vorletzten C-Atom haftenden sekundären OH-Gruppe. Die Konstanten des tertiären Alkohols, Methylpropanol-2, sind mehr als dreihundertmal kleiner als die des Butanols-2 und fast viertausendmal kleiner als die des Butanols-1.