

Die Veresterungsgeschwindigkeiten von Methyl- und Äthylalkohol in Essigsäure

Von

ANTON KAILAN und WALTHER HAAS

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1932)

Ebenso wie in Ameisensäure¹ lassen sich auch in Essigsäure die Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen aus den Zunahmen der Gefrierpunkterniedrigungen ermitteln.

Bezeichnen a' bzw. w'_0 die zur Zeit $t=0$ pro l Lösung vorhandenen Mole Alkohol bzw. Wasser, x'_1 , x' , x'_∞ die nach t_1 bzw. t Stunden, bzw. nach verhältnismäßig sehr langer Zeit vorhandenen Mole Ester bzw. entstandenen Mole Wasser, so gilt, falls die Reaktion praktisch zu Ende geht, nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen bekanntlich

$$k = \frac{1}{t - t_1} \ln \frac{a' - x'_1}{a' - x'} \quad (1)$$

Geht die Reaktion nicht zu Ende und ist die ursprünglich vorhandene Wassermenge so groß, daß wir die bei der Reaktion entstandene daneben vernachlässigen und daher den mittleren Wassergehalt w'_m im ganzen Reaktionsverlauf als konstant annehmen können, so erhalten wir nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit monomolekularen Gegenreaktionen

$$k_1 + k_2 w'_m = \frac{1}{t - t_1} \ln \frac{x'_\infty - x'_1}{x'_\infty - x'} \quad (2)$$

wobei k_1 bzw. k_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Veresterung bzw. für die Verseifung bedeuten.

Kann dagegen das bei der Reaktion entstandene Wasser neben dem schon zu Versuchsbeginn vorhandenen nicht mehr vernachlässigt werden, so haben wir eine monomolekulare Reaktion mit bimolekularer Gegenreaktion, daher

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a' - x) - k_2 x' (w'_0 + x') \quad (3)$$

Setzen wir

¹ Vergleiche ANTON KAILAN und GERTRUD BRUNNER, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 334, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 82.

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{x'_\infty (w'_0 + x'_\infty)}{a' - x'_\infty},$$

ferner

$$x' + \frac{K + w'_0}{2} = Z: x'_1 + \frac{K + w'_0}{2} = Z_1; K a' + \left(\frac{K + w'_0}{2} \right)^2 = A^2,$$

so wird

$$k_1 = \frac{K}{2A(t-t_1)} \ln \frac{(A+Z)(A-Z_1)}{(A-Z)(A+Z_1)}. \quad (4)$$

Bei den vorliegenden Versuchen in Essigsäure kann nun, wie später gezeigt wird, die Gegenreaktion vernachlässigt und daher nach Gleichung (1) gerechnet werden. Da deren Konstanten unabhängig von der Konzentration sind, kann man statt mit Molen pro l Lösung auch mit Molen (a, x_1, x, x_∞) pro kg Lösungsmittel rechnen, wenn dessen Menge und das Volumen der Lösung im ganzen Reaktionsverlauf als konstant angenommen werden können, was bei den hier gewählten Konzentrationen noch zulässig ist.

Hätten nun alle hier vorhandenen Stoffe die gleiche kryoskopische Konstante, so könnte man ohne weiteres statt der Mole pro Kilogramm die entsprechenden Erniedrigungen der Gefrierpunkte gegenüber den vor Zusatz des Alkohols beobachteten einsetzen, also wenn diese zu Versuchsbeginn, ferner nach t_1, t, t_∞ Stunden $\Delta_0, \Delta_1, \Delta, \Delta_\infty$ betragen, für a Δ_0 , für x_1 $\Delta_1 - \Delta_0$, für x $\Delta - \Delta_0$, für x_∞ $\Delta_\infty - \Delta_0$; bei praktisch vollständiger Reaktion auch für a $\Delta_\infty - \Delta_0$ und daher für Δ_∞ $2 \Delta_0$. Daraus ergibt sich die monomolekulare Konstante:

$$k = \frac{1}{t-t_1} \ln \frac{2\Delta_0 - \Delta_1}{2\Delta_0 - \Delta} \quad (5)$$

oder

$$k = \frac{1}{t-t_1} \ln \frac{\Delta_\infty - \Delta_1}{\Delta_\infty - \Delta}. \quad (6)$$

Dabei wird es meist zweckmäßiger sein, nach Gleichung (6) zu rechnen, da die Δ_0 nicht beobachtet, sondern aus den Einwaagen berechnet sind.

Falls dagegen die kryoskopischen Konstanten nicht gleich sind, sondern, was hier sicher noch annähernd zutrifft, ohne Rücksicht auf deren Konzentrationen für den Alkohol κ_a , für den Ester κ_e und für den Wasserzuwachs während der Reaktion im Mittel² κ_{Dw}

² Da höchstens 0.3 Mole Alkohol pro Kilogramm Essigsäure verestert wurden, ist — wie die Tabellen I und II zeigen — die Abnahme der κ_{Dw} im Versuchsverlaufe so gering, daß der durch das Rechnen mit einem Mittelwerte bedingte Fehler selbst bei den Versuchen mit wasserarmer Essigsäure noch innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit bleibt.

betragen und die entsprechenden Depressionen Δ_α , Δ_ε und Δ_{Dw} , so erhalten wir, wenn je x Mole Ester und Wasser entstanden sind, für die Gesamtd Depression:

$$\begin{aligned}\Delta &= \Delta_\alpha + \Delta_\varepsilon + \Delta_{Dw} = (a - x) \kappa_\alpha + x \kappa_\varepsilon + x \kappa_{Dw} = \\ &= a \kappa_\alpha + x (\kappa_\varepsilon + \kappa_{Dw} - \kappa_\alpha),\end{aligned}\quad (7)$$

daher

$$x = \frac{\Delta - a \kappa_\alpha}{\kappa_\varepsilon + \kappa_{Dw} - \kappa_\alpha} = \frac{\Delta - \Delta_0}{\kappa_\varepsilon + \kappa_{Dw} - \kappa_\alpha}, \text{ da } a \kappa_\alpha = \Delta_0; \quad x_1 = \frac{\Delta_1 - \Delta_0}{\kappa_\varepsilon + \kappa_{Dw} - \kappa_\alpha}$$

und, falls nicht praktisch vollständige Veresterung eintritt,

$$x_\infty = \frac{\Delta_\infty - \Delta_0}{\kappa_\varepsilon + \kappa_{Dw} - \kappa_\alpha}.$$

Setzen wir diese Werte für x , x_1 , x_∞ an Stelle der Werte für x' , x'_1 , x'_∞ in Gleichung (2) ein und für w'_m w_m , so ergibt sich:

$$k_1 + k_2 w_m = \frac{1}{t - t_1} \ln \frac{\Delta_\infty - \Delta_1}{\Delta_\infty - \Delta}. \quad (8)$$

Findet dagegen praktisch vollständige Veresterung statt, so wird gemäß Gleichung (1)

$$k = \frac{1}{t - t_1} \ln \frac{a - \frac{\Delta_1 - a \kappa_\alpha}{\kappa_\varepsilon + \kappa_{Dw} - \kappa_\alpha}}{a - \frac{\Delta - a \kappa_\alpha}{\kappa_\varepsilon + \kappa_{Dw} - \kappa_\alpha}} = \frac{1}{t - t_1} \ln \frac{a (\kappa_\varepsilon + \kappa_{Dw}) - \Delta_1}{a (\kappa_\varepsilon + \kappa_{Dw}) - \Delta} \quad (9)$$

Da natürlich bei vollständiger Veresterung aus a Molen Alkohol je ebenso viele Mole Ester und Wasser entstehen, ist $a (\kappa_\varepsilon + \kappa_{Dw}) = \Delta_\infty$ und wir erhalten Gleichung (6), nach der die in den Versuchsreihen angegebenen „Konstanten“ — aber mit Briggschen Logarithmen — berechnet sind.

A. Versuchsanordnung.

Wegen der großen Hygroskopizität der Essigsäure wurden die Versuche wie bei der Ameisensäure in etwa 80 cm^3 fassenden Eprouvetten mit sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfen, die bei der Messung leicht und rasch gegen das ebenfalls eingeschliffene Beckmannthermometer ausgetauscht werden konnten, ausgeführt. Die Rührung erfolgte mit dem auch bei der Ameisensäure benutzten Rührer aus Feingold, dessen Eisenkern in ein 0.5 mm dickes Goldblech eingeschlagen war.

Die Veresterungsgeschwindigkeit der untersuchten Alkohole in Essigsäure kann auch in der Nähe von deren Erstarrungstemperatur nicht vernachlässigt werden. Daher wurden wie bei den Versuchen mit Ameisensäure die entnommenen Proben rasch und stark abgekühlt, die Gefrierpunktsbestimmungen möglichst

schnell ausgeführt und Zeitkorrekturen für die Zeit, während der das Reaktionsgemisch nicht die Temperatur von 25° hatte, angebracht.

Zunächst wurden die Molekulargewichte (M) von Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigsäuremethylester und Essigsäureäthylester in Essigsäure vom Gefrierpunkte 16·40° (entsprechend 0·065 Molen Wasser pro kg) als Lösungsmittel bestimmt. Bei der Essigsäure bedeuten die eingeklammerten Zahlen das jeweilige Gewicht der somit vorhandenen 100%igen Essigsäure, bei den $M_{gef.}$ die mit diesen Gewichten und der kryoskopischen Konstante 3·85 ermittelten Molekulargewichte. Die nicht eingeklammerten Werte sind mit 3·90³ und den Gewichten der wasserhaltigen Essigsäure gefunden. Die Unterschiede sind belanglos.

W a s s e r:

Essigsäure . . 22·82 g (22·55 g)
 Wasser. . . . 0·1091 g

$$\Delta = 0·960$$

$$M_{gef.} = 19·4 (19·4)$$

$$M_{ber.} = 18·02$$

M e t h y l a l k o h o l:

Essigsäure . . 25·14 g (24·85 g)
 Methylalkohol 0·2765 g

$$\Delta = 1·133$$

$$M_{gef.} = 37·9 (37·8)$$

$$M_{ber.} = 32·03$$

Essigsäuremethylester:

Essigsäure . . 23·12 g (22·85 g)
 Ester 0·2793 g

$$\Delta = 0·628$$

$$M_{gef.} = 75·0 (74·9)$$

$$M_{ber.} = 74·05$$

Ä t h y l a l k o h o l:

Essigsäure . . 22·20 g (21·94 g)
 Äthylalkohol. 0·1555 g

$$\Delta = 0·525$$

$$M_{gef.} = 52·0 (52·0)$$

$$M_{ber.} = 46·05$$

Essigsäureäthylester:

Essigsäure . . 24·19 g (23·91 g)
 Ester 0·2738 g

$$\Delta = 0·494$$

$$M_{gef.} = 89·4 (89·3)$$

$$M_{ber.} = 88·06$$

Essigsäureäthylester:

Essigsäure . . 20·88 g (20·65 g)
 Ester 0·2693 g

$$\Delta = 0·571$$

$$M_{gef.} = 88·1 (87·9)$$

$$M_{ber.} = 88·06$$

Der Gefrierpunkt der wasserfreien Essigsäure wird von den

³ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., II. Erg.-Bd., 1931, S. 1468. Aus dem wahrscheinlichsten Werte der Schmelzwärme (46·7 cal/g) findet man 3·57.

einzelnen Autoren ⁴ verschieden angegeben. Hier wurde er durchwegs mit 16·65° C angenommen.

Die beiden Ester zeigen, wie man sieht, richtige, Wasser und die beiden Alkohole ⁵ dagegen zu hohe Molekulargewichte. Für Wasser könnten die von Herrn SCHWEBEL auf Veranlassung des einen von uns ausgeführten, mit dessen Zustimmung nachstehend mitgeteilten Messungen benutzt werden, bei denen zu wasserarmer Essigsäure nach und nach gewogene Wassermengen hinzugefügt und die jeweiligen Depressionen bestimmt wurden, wobei in guter Übereinstimmung mit den Angaben von RÜDORFF ⁶ ein Absinken der kryoskopischen Konstanten mit steigender Wasserkonzentration beobachtet werden konnte.

Herr S. SCHWEBEL verwendete zu seinen in den Tabellen I und II zusammengestellten Messungen 23·940 bzw. 25·622 g Essigsäure mit den Schmelzpunkten 16·238° bzw. 16·206°. Wird der Schmelzpunkt der wasserfreien Essigsäure mit 16·65°, die kryoskopische Konstante mit 3·85 angenommen, so waren 0·0461 bzw. 0·0531 g Wasser und 23·894 bzw. 25·569 g wasserfreie Essigsäure vom Schmelzpunkt 16·65° vorhanden. Die in den Tabellen I und II angeführte erste Wasserzuwaage von 0·0461 bzw. 0·0531 g ist mit hin nicht tatsächlich erfolgt, sondern berechnet. In den Tabellen I und II bedeuten: I die Wasserzuwaage in Gramm, II die Depressionszunahmen in Graden, III die Gesamtwassergehalte in Gramm, IV bzw. V die Gramm bzw. die Mole Wasser pro Kilogramm reiner Säure, VI die Mole Wasser pro Kilogramm Mischung, VII die Gesamtdepressionen in Graden, VIII die von Intervall zu Intervall („Schriftformel“) auf 1 kg Mischung berechneten „differentialen“ kryoskopischen Konstanten κ_{aw} , IX dieselben berechnet für 1 kg reiner Säure, X die gleichfalls auf 1 kg reiner Säure bezogenen, aber unter Überspringung je eines Intervalls (Sprungschrittformel) gefundenen, bzw. nach der aus den Messungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate abgeleiteten

⁴ 16·70° C, RÜDORFF, Ber. D. ch. G. 3, 1870, S. 391; 16·70° C, FAUCON, Comp. rend. 143, S. 39; 16·6713° C, DE[V]ISSER, Rec. trav. chim. 12, S. 139; 16·55° C, PETERSON, J. prakt. Chem. (2), 24, S. 299; 16·54° C, MEYER, Chem. Centr. 1909, (II), S. 1842; 16·65° C, HESS, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 521, 534.

⁵ Vgl. A. KAILAN und R. RAFF, Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Essigsäure. Diese Berichte im Druck.

⁶ Ber. D. ch. G. 3, 1870, S. 390.

Gleichung $\kappa_{Dw} = 3.826 - 1.304 w + 0.2891 w^2$ ($w =$ Mole Wasser pro kg reiner Säure) (10) berechneten kryoskopischen Konstanten κ_{Dw} , XI die für den jeweiligen gesamten Wassergehalt (Sprungformel) berechneten „integralen“ kryoskopischen Konstanten κ_{iw} .

Tabelle I.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X gef. ber.		XI
0.0461	0.412	0.0461	1.930	0.1070	0.1069	0.412		3.85			3.85
0.0327	0.269	0.0788	3.298	0.1830	0.1824	0.681	3.55	3.54	3.72	3.60	3.72
0.0519	0.405	0.1307	5.469	0.3035	0.3018	1.086	3.37	3.36	3.43	3.46	3.58
0.0191	0.142	0.1498	6.270	0.3479	0.3458	1.228	3.23	3.20	3.32	3.41	3.53
0.0455	0.343	0.1953	8.174	0.4535	0.4499	1.571	3.27	3.25	3.23	3.29	3.46
0.0711	0.514	0.2664	11.15	0.6187	0.6119	2.085	3.14	3.11	3.16	3.13	3.37
0.0581	0.397	0.3245	13.58	0.7536	0.7433	2.482	2.98	2.94	3.04	3.01	3.30
0.0476	0.327	0.3721	15.57	0.8640	0.8507	2.809	3.00	2.96	2.95	2.92	3.25
0.0344	0.214	0.4065	17.01	0.9439	0.9281	3.023	2.72	2.68	2.84	2.85	3.20
0.0522	0.342	0.4587	19.20	1.065	1.046	3.365	2.71	2.67	2.77	2.77	3.16
0.0621	0.387	0.5208	21.80	1.210	1.183	3.752	2.74	2.68	2.74	2.67	3.10
0.0832	0.484	0.6040	25.27	1.403	1.368	4.236	2.56	2.51	2.58	2.57	3.02
0.0399	0.236	0.6439	26.95	1.495	1.455	4.472	2.61	2.55	2.53	2.52	2.99
0.1514	0.829	0.7953	33.29	1.847	1.787	5.301	2.42	2.36	2.40	2.40	2.87
0.1382	0.695	0.9335	39.06	2.168	2.085	5.996	2.24	2.17	2.27	2.36	2.77

Tabelle II.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X gef. ber.		XI
0.0531	0.444	0.0531	2.077	0.1153	0.1150	0.444		3.85			
0.0398	0.305	0.0929	3.634	0.2016	0.2009	0.749	3.54	3.53	3.72	3.57	3.72
0.0531	0.396	0.1460	5.711	0.3169	0.3151	1.145	3.45	3.44	3.48	3.44	3.61
0.0526	0.370	0.1986	7.767	0.4310	0.4277	1.515	3.26	3.24	3.34	3.32	3.52
0.0534	0.373	0.2520	9.856	0.5469	0.5417	1.888	3.25	3.22	3.23	3.20	3.45
0.0495	0.309	0.3015	11.80	0.6543	0.6468	2.197	2.90	2.88	3.05	3.10	3.36
0.0574	0.359	0.3589	14.04	0.7789	0.7681	2.556	2.92	2.88	2.88	2.99	3.28
0.0572	0.345	0.4161	16.28	0.9031	0.8884	2.901	2.82	2.78	2.83	2.88	3.21
0.0563	0.334	0.4724	18.48	1.025	1.007	3.235	2.78	2.73	2.76	2.79	3.16
0.0551	0.316	0.5275	20.63	1.145	1.121	3.551	2.69	2.64	2.69	2.71	3.10
0.1533	0.833	0.6808	26.63	1.478	1.439	4.384	2.56	2.50	2.54	2.53	2.97
0.1470	0.767	0.8278	32.38	1.797	1.740	5.151	2.47	2.41	2.45	2.42	2.87
0.1581	0.776	0.9859	38.56	2.130	2.061	5.927	2.34	2.26	2.37	2.36	2.77

⁷ Sie dient zur Berechnung der Wasserzunahme D_w zwischen $w - D_w$ und w — wobei D_w etwa $0.2 - 0.3$ betragen kann und für $w > 1.5$ bis zu 0.6 — aus den Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen, bzw. dieser aus den Wasserzunahmen. Das Minimum der κ_{Dw} wird bei $w = 2.255$ erreicht, für $w > 2.255$ ist daher die Gleichung nicht zu verwenden.

Zur Ermittlung des Wassergehaltes der jeweils verwendeten Essigsäure wurde stets mehrmals deren Gefrierpunkt mit einem geeichten, in Zehntelgrade geteilten Thermometer bestimmt. Die Differenz gegen 16.65° C ergab Δ . Aus den Werten der SCHWEBEL^{SCHEN} Tabellen wurden mit Hilfe der den gefundenen Gesamtdpressionen entsprechenden integralen kryoskopischen Konstanten des Wassers die Wassergehalte berechnet. Die Bestimmung der relativen Wassergehalte geschah durch Gefrierpunktbestimmungen mit einem Beckmanthermometer.

Tabelle III.

w_0	Essigsäure <i>g</i>	Methylalk. <i>g</i>	Mole Alk./kg	Δ	<i>K</i>
0.143	25.14	0.2765	0.344	1.133	3.30
0.145	24.71	0.2050	0.259	0.895	3.45
0.168	21.61	0.2017	0.292	1.029	3.53
0.168	23.50	0.2375	0.316	1.062	3.36
0.215	27.55	0.2022	0.229	0.799	3.48
0.220	27.31	0.1776	0.203	0.675	3.32
0.220	23.61	0.2248	0.298	1.026	3.45
0.220	23.81	0.1538	0.202	0.660	3.27
0.236	22.79	0.2020	0.277	0.947	3.42
0.240	23.84	0.2045	0.268	0.923	3.44
0.628	26.34	0.1745	0.207	0.712	3.44
0.628	29.91	0.1712	0.179	0.620	3.47
1.063	20.56	0.1731	0.263	0.890	3.38
1.070	24.87	0.2063	0.259	0.892	3.44
1.131	23.12	0.1827	0.247	0.824	3.34
1.142	22.73	0.2368	0.326	1.036	3.18

Zur Messung der Molekulargewichte bzw. der kryoskopischen Konstanten von in Essigsäure gelösten Alkoholen mußten eigene Versuche angestellt werden: Es wurden bestimmte Mengen Methylalkohol in Essigsäuren von verschiedenen Wassergehalten aus Wäggläschen eingewogen und die Depressionen gemessen. Die gefundenen kryoskopischen „Konstanten“ schwanken unregelmäßig zwischen 3.11 und 3.50, das Mittel aus 16 Messungen beträgt 3.39. Die Konstanten sind hier unabhängig sowohl von der Konzentration des Alkohols, die allerdings nur zwischen 0.179 und 0.344 Molen pro *l* variiert wurde, als auch von der des Wassers, wie die Tab. III zeigt, in der die mit Methylalkohol erhaltenen Werte, nach steigenden Wasserkonzentrationen geordnet, zusammengestellt sind.

In gleicher Weise wurde mit Äthylalkohol verfahren. Die

Ergebnisse sind — gleichfalls nach steigenden Wasserkonzentrationen geordnet — in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle IV.

w_0	Essigsäure g	Alkohol g	Mole/kg	Δ	K
0·139	21·16	0·2033	0·209	0·735	3·52
0·210	22·68	0·2600	0·249	0·870	3·49
0·210	21·29	0·2465	0·252	0·887	3·52
0·216	21·50	0·2187	0·221	0·798	3·61
0·446	24·44	0·2020	0·180	0·631	3·51
0·685	26·61	0·1910	0·156	0·552	3·54
1·130	22·09	0·2762	0·272	0·952	3·50
1·132	22·41	0·2035	0·197	0·685	3·47
1·135	22·23	0·2587	0·253	0·880	3·48
1·137	21·52	0·1492	0·151	0·531	3·52
1·169	22·18	0·2126	0·208	0·718	3·45
1·357	22·74	0·2080	0·199	0·690	3·47

Wie beim Methylalkohol sind auch hier die kryoskopischen Konstanten von der Konzentration des Wassers und anscheinend auch von der des Alkohols unabhängig; sie schwanken zwischen 3·45 und 3·60, das Mittel aus den 12 Versuchen beträgt 3·51.

Um etwaige Fehler durch Verdunstung auszuschließen, wurden auch noch Versuche angestellt, bei welchen in neue, gründlich gereinigte 1-cm³-Ampullen, wie sie in der Pharmazie üblich sind, bestimmte Mengen Alkohol eingewogen und die zugeschmolzenen Ampullen in den Schliffeprouvetten nach Zuwaage der Essigsäure mit dem Thermometer zertrümmert. Das Ergebnis war:

Methylalkohol:		Äthylalkohol:	
Essigsäure.	22·29 g	Essigsäure.	20·82 g
Alkohol	0·1239 g	Alkohol	0·1679 g
<hr/>		<hr/>	
$\Delta = 0·615$		$\Delta = 0·634$	
$\alpha = 3·54$		$\alpha = 3·62$	

Diese Werte stimmen sehr gut mit den von RAOULT⁸ angegebenen (3·57 bzw. 3·64) überein, mit den hier ohne Ausschaltung des möglichen Verdunstungsfehlers wenigstens beim Äthylalkohol beobachteten noch innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Die Abweichungen liegen im richtigen Sinne auch in der Hinsicht, daß sie beim flüchtigeren Methylalkohol etwas größer sind als beim Äthylalkohol.

⁸ RAOULT, Ann. chim. phys. (6) 2, 1884, S. 66.

Bei einigen Versuchen wurden auch die Schmelzpunkte der gesammelten ausgeschiedenen Anteile ermittelt. Sie stimmten mit dem der als Lösungsmittel verwendeten Essigsäure innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit überein. Bei der großen Hygroskopizität der Essigsäure sind diese Messungen natürlich unsicher. Jedenfalls ließ sich aber im ausgeschiedenen Anteile kein größerer — nicht durch anhaftende Teile der Lösung erklärbarer — Alkoholgehalt nachweisen.

Mehrmals destilliertes Phenol zeigte in wasserarmer Essigsäure so geringe und schwankende Veränderungen der Depressionen, daß daraus keine Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden konnten, zumal die schon nach wenigen Tagen auftretende Bräunung des Reaktionsgemisches das Eintreten noch anderer Reaktionen außer der Esterbildung bewies. Phenolazetat in Essigsäure ließ zwar schon nach einigen Tagen eine starke Abnahme der Depression erkennen, gleichzeitig aber auch Verfärbung, so daß die Verseifung nicht die einzige Reaktion sein konnte.

Dagegen wurden durch Vorversuche mit Methylalkohol und Äthylalkohol gut meßbare Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt und daher mit diesen Alkoholen Versuche in wasserarmer und wasserreicherer Essigsäure mit und ohne Salzsäure als Katalysator ausgeführt.

Zur Bereitung der Essigsäuren mit den größeren Wassergehalten wurde gewöhnlicher Eisessig unter Verwendung eines Kugelaufsatzes fraktioniert destilliert. Der Vorlauf, etwa ein Viertel, ging bei 90—100° C über, die für die Messungen verwendete Hauptfraktion bei 113—115° C. Luftfeuchtigkeit wurde durch Vorlage eines Chlorkalziumrohres nach Zwischenschaltung von zerkleinertem Ätznatron — letzteres zur Vermeidung einer Verunreinigung mit Chlorwasserstoff — abgehalten. Der Wassergehalt dieser Essigsäure betrug 0.6 Mole pro *kg*; sie wurde durch Hinzufügen von Wasser auf den gewünschten Wassergehalt eingestellt.

Zur Bereitung der wasserärmeren Essigsäure (0.2 Mole pro *kg*) wurde, da sich die weitere Reinigung durch abermaliges Ausfrieren oder abermalige Destillation der nach obigem Verfahren erhaltenen als unzweckmäßig erwies, Kahlbaumscher Eisessig unter Verwendung eines Siedeaufsatzes mit Innenkühler unter gewöhnlichem Druck destilliert, gegen Luftfeuchtigkeit durch eine mit Chlorkalzium, entwässertem Natriumsulfat und Ätznatron beschickte Röhre geschützt. In den Innenkühler wurde vor Beginn der Destillation destilliertes, vorgewärmtes Wasser eingefüllt. Nach allmählichem Erhitzen der Essigsäure im Luftbad kondensiert sich das Destillat am Innenkühler und erhitzt das darin befind-

liche Wasser zum Sieden. Sind genügend wirksame Mengen eines Siederleichterer (ausgeglühte Tonscherben) im Innenkühler vorhanden — dies ist für das klaglose Funktionieren außerordentlich wichtig —, so geht zunächst praktisch nur Wasser über, die Essigsäure kondensiert sich an dem im Innenkühler kochenden Wasser und fließt zurück. Das Thermometer zeigt dabei 98—102°. Nachdem etwa ein Achtel der Flüssigkeit abdestilliert ist, geht nichts mehr über, obwohl das Wasser im Innenkühler lebhaft kocht. Nun wird die Erhitzung kurz unterbrochen, der Innenkühler mit gewöhnlichem, vorgewärmtem Eisessig gefüllt und dann wird vorsichtig weiterdestilliert. Nach kurzer Zeit beginnt die Essigsäure im Innenkühler zu kochen — auch hier sind Siederleichterer von größter Wichtigkeit — und fast die gesamte Essigsäure geht bei 745 mm Druck bei 117.5° (korr.) über. Ihr Wassergehalt beträgt 0.1 bis 0.2 Mole Wasser pro *kg*⁹.

Für die durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterungen wurde in die Essigsäure durch einige Zeit ein über konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Der Salzsäuregehalt wurde gravimetrisch gemessen, doch stimmte das Mittel aus zwei bis drei Titrationen nach VOLHARD mit den gravimetrisch gefundenen Werten genügend überein.

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

Die für die Versuche verwendeten Alkohole wurden 12 Stunden über etwa 450 g Kalk pro *l* gekocht, abdestilliert, längere Zeit mit Silberoxyd stehen gelassen und endlich über etwa 20 g Kalziumspänen pro *l* abdestilliert. Die Siedepunkte bei 743—745 mm Druck waren 65 bzw. 78° (korr.).

Die Messungen der Veresterungsgeschwindigkeiten wurden mit je etwa 22 g Essigsäure ausgeführt, die auf Hundertstelgramm genau in die früher beschriebenen Eprovetten eingewogen wurden. Nach Einführung des eingeschliffenen Beckmannthermometers stand die Flüssigkeit etwa 0.5 cm höher als das obere Ende der Quecksilberkugel. Nach der Bestimmung des Gefrierpunktes wurde die Essigsäure durch Anwärmen mit der Hand vollständig aufgetaut, um keine Entmischung beim Herausnehmen des Rührers und Thermometers hervorzurufen. Nach neuerlicher starker Abkühlung der Essigsäure wurde der in einem Wägegläschen eingewogene Alkohol, dessen Gewicht durch Zurückwägen des Wägegläschens er-

⁹ Von den Versuchen mit wasserreicherer Essigsäure ($w_0 > 1$) wurde bei Nr. 28, 32 und 47 durch Zuwaage der entsprechenden Wassermenge der gewünschte größere Wassergehalt hergestellt. Die hier erhaltenen *k*-Werte unterscheiden sich nicht von jenen der entsprechenden übrigen Versuche mit wasserreicherer Essigsäure, bei denen diese, wie erwähnt, aus gewöhnlichem Eisessig bereitet war, daher einen Anfangswassergehalt von etwa 0.6 Molen zeigte und zur Einstellung auf den gewünschten w_0 -Wert eine kleinere Wasserzuwaage erforderte.

mittelt wurde, in die Säure geschüttet. Zur möglichsten Vermeidung von Verdunstungsfehlern wurde das den Alkohol enthaltende Wäggläschen in ein größeres gestellt und immer beide gemeinsam gewogen. Nach kräftigem Durchschütteln wurden Rührer und Thermometer eingesetzt und der Gefrierpunkt bestimmt. Als Kältebad genügte Leitungswasser, das im Sommer und Winter nach längerem Abrinnen etwa 11° zeigte, bloß bei den Versuchen mit sehr wasserreicher Essigsäure (1·2 Mole) mußte gegen Ende der Reaktion das Kältebad durch einige Stückchen Eis noch weiter abgekühlt werden. Da die Gefrierpunktsbestimmungen in möglichst kurzer Zeit ausgeführt werden mußten, erwies es sich zweckmäßig, das Reaktionsgemisch mit eingeschalteter Rührung bis zur beginnenden Kristallisation in einem Gefäß mit kaltem Wasser abzukühlen, im Luftmantel das Steigen des Quecksilberfadens bis zum höchsten Punkt zu verfolgen und hierauf bei ausgeschalteter Rührung das Thermometer zu erschlüttern, um dann genau den Gefrierpunkt ablesen zu können. Der erstarrte Anteil wurde sodann unter Rühren wieder verflüssigt, rasch Thermometer und Rührer entfernt und das Reaktionsgemisch mit dem eingeschliflenen Glasstöpsel und der Ätznatronkappe versehen und in den Thermostaten gebracht. Diese Ätznatronkappen erwiesen sich als sehr praktisch, da sie einerseits rasch entfernt werden können und andererseits das Reaktionsgemisch gegen Luftfeuchtigkeit vollständig schützen. Versuche haben gezeigt, daß auch wasserärmste Essigsäure, nachdem sie sich in derart verschlossenen Gefäßen drei Monate lang im Thermostaten befunden hatte, ihren Gefrierpunkt nicht geändert hatte.

Die Rührung erfolgte, wie schon erwähnt, auf elektrischem Wege. Ein passend gebauter Elektromagnet wurde um die Eprouvette gelegt und durch intermittierenden Gleichstrom der Eisenkern des Rührers gehoben und wieder fallengelassen. Die regelmäßige Unterbrechung des elektrischen Stromes bewirkte ein rotierender Unterbrecher mit Schleifkontakten, den ein Elektromotor über eine Zahnradübersetzung gleichmäßig drehte. Diese Art der Unterbrechung war sehr zweckmäßig und versagte niemals.

Die Veresterungsgeschwindigkeiten wurden nun so gemessen, daß nach bestimmten, genau abgelesenen Zeiten Gefrierpunktsbestimmungen vorgenommen wurden, davon einige nach der zehnfachen Zeit des halben Umsatzes zur Ermittlung der überhaupt umsetzbaren Menge.

Alle Versuche wurden bei 25° C ausgeführt. Die Zeit, während der die Versuchslösungen außerhalb des Thermostaten waren, wurde mit einem Viertel, die Zeit der Erwärmung von der Kristallisationstemperatur auf die Reaktionstemperatur mit 0·7 Minuten in Rechnung gestellt. Da selbst bei der größten hier gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit zur Erreichung des halben Umsatzes etwa eine Stunde erforderlich war, fallen diese Zeitkorrekturen nirgends stark ins Gewicht.

In den Tabellen bezeichnen wie oben w_0 , a_0 und w_1 , a_1 die Konzentrationen des Wassers und des Alkohols in Molen pro Kilogramm der verwendeten wasserhaltigen Essigsäure zu Versuchsbeginn und zur Zeit t_1 der ersten Bestimmung, von der ab gerechnet wurde; c ist die gravimetrisch bestimmte Konzentration der Salzsäure; Δ_0 die aus a_0 ¹⁰ berechnete Depression. Δ_1 und Δ sind die t_1 und t Stunden nach Versuchsbeginn gefundenen Gesamtniedrigungen der Gefrierpunkte gegenüber dem der als Lösungsmittel verwendeten wasser- und salzsäure- oder nur wasserhaltigen Essigsäure. Unter k sind die für Briggsche Logarithmen und Stunden nach Gleichung (6) berechneten Veresterungskonstanten angegeben; unter k_m und w_m die unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelbestimmung — das proportional $[(\Delta_\infty - \Delta) t]^2$ angenommen wurde — berechneten Mittelwerte der k und w .

Unter w''_∞ sind die nach vollständiger Veresterung pro kg wasserfreier Essigsäure vorhandenen Mole Wasser angeführt. Es ist $w''_\infty = \frac{w_0 + a}{1 - 0.018 w_0 - 0.06 a}$. Unter V ist das Verhältnis $\frac{x_\infty}{a}$ angegeben. Nun gibt $\frac{\Delta_\infty}{\kappa_\varepsilon + \kappa_{w_\infty}} = x''_\infty$ die nach praktisch unendlich langer Zeit entstandenen Mole Ester (bzw. Wasserzuwachs) pro kg dann noch vorhandener reiner Säure an. Es ist daher $x_\infty = x''_\infty (1 - 0.018 w_0 - 0.06 a)$. Somit wird $V = \frac{\Delta'_\infty (1 - 0.018 w_0 - 0.06 a)}{a (\kappa_\varepsilon + \kappa_{w_\infty})}$. Die beobachteten Δ'_∞ sind etwas zu groß, da die auf das ursprünglich vorhandene Wasser entfallende Depression von $\Delta_{w_0} = \frac{w_0 \cdot \kappa_{w_0}}{1 - 0.018 w_0}$ auf $\Delta'_{w_0} = \frac{w_0 \cdot \kappa_{w_0}}{1 - 0.018 w_0 - 0.06 a}$ ansteigt. Es ist daher

$$\Delta_\infty = \Delta'_\infty - w_0 \cdot \kappa_{w_0} \left(\frac{1}{1 - 0.018 w_0 - 0.06 a} - \frac{1}{1 - 0.018 w_0} \right).$$

Diese Korrektur beträgt rund 6 a/o von Δ_{w_0} .

Die κ_{r_∞} sind die aus Gleichung (10) mit den w''_∞ berechneten k_{Dw} , die für die Ermittlung des Wasserzuwachses aus der jeweiligen auf diesen entfallenden Depressionszunahme gelten. Für die kryoskopische Konstante der beiden Ester wurde $\kappa_\varepsilon = 3.9$ angenommen.

¹⁰ Durch die Verdunstung des Alkohols bis zur Zurückwägung ist eine Korrektur der Werte für a_0 und Δ_0 und daher auch für V notwendig. In den Tabellen bedeutet die eingeklammerte Zahl den gefundenen, die andere den korrigierten Wert.

B. Versuchsreihen.**I. Versuche mit Methylalkohol.****a) Versuche ohne Katalysator.**

Nr. 1.			Nr. 2.		
$w_0 = 0.214$		$\kappa_{v\infty} = 3.34$	$w_0 = 0.215$		$\kappa_{v\infty} = 3.31$
$a_0 = (0.202) 0.192$		$a_1 = 0.190$	$a_0 = (0.230) 0.218$		$a_1 = 0.218$
$\Delta_0 = (0.720) 0.685$		$\Delta_1 = 0.678$	$\Delta_0 = (0.821) 0.779$		$\Delta_1 = 0.779$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$
38.0	0.063	113	45.0	0.121	153
96.5	0.155	120	72.7	0.186	152
193.0	0.259	111	168.7	0.316	124
408.5	0.441	117	264.7	0.456	132
601.0	0.516	110	387.7	0.561	128
2005	0.660	—	1150.7	0.796	127
$w_m = 0.275$		$k_m = 0.00113$	2530	0.824	—
$w''_{\infty} = 0.413$		$V = 0.94$	$w_m = 0.286$		$k_m = 0.00131$
			$w''_{\infty} = 0.440$		$V = 1.00$

Nr. 3.			Nr. 4.		
$w_0 = 0.215$		$\kappa_{v\infty} = 3.31$	$w_0 = 0.220$		$\kappa_{v\infty} = 3.23$
$a_0 = (0.230) 0.218$		$a_1 = 0.224$	$a_0 = (0.298) 0.283$		$a_1 = 0.287$
$\Delta_0 = (0.821) 0.780$		$\Delta_1 = 0.799$	$\Delta_0 = (1.063) 1.010$		$\Delta_1 = 1.026$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$
21.7	0.061	158	27.3	0.072	109
67.5	0.157	138	78.4	0.217	128
160.8	0.366	162	174.4	0.448	138
278.1	0.441	132	287.9	0.631	139
398.0	0.571	145	625.4	0.851	116
540.5	0.661	141	776.4	0.872	100
684.0	0.726	131	1930	1.049	—
1032	0.810	—	$w_m = 0.326$		$k_m = 0.00112$
$w_m = 0.296$		$k_m = 0.00141$	$w''_{\infty} = 0.514$		$V = 1.00$
$w''_{\infty} = 0.440$		$V = 1.00$			

Nr. 5.			Nr. 6.		
$w_0 = 0.390$		$\kappa_{v\infty} = 3.13$	$w_0 = 0.570$		$\kappa_{v\infty} = 2.95$
$a_0 = (0.234) 0.222$		$a_1 = 0.210$	$a_0 = (0.244) 0.232$		$a_1 = 0.236$
$\Delta_0 = (0.835) 0.794$		$\Delta_1 = 0.750$	$\Delta_0 = (0.870) 0.826$		$\Delta_1 = 0.845$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$
52.1	0.095	129	47.0	0.123	144
136.6	0.197	112	171.4	0.373	145
232.6	0.310	118	2063	0.857	—
305.8	0.395	128	$w_m = 0.627$		$k_m = 0.00144$
1305	0.663	—	$w''_{\infty} = 0.821$		$V = 1.03$
$w_m = 0.453$		$k_m = 0.00122$			
$w''_{\infty} = 0.625$		$V = 0.88$			

Nr. 7.			Nr. 8.		
$w_0 = 1.069$	$\kappa_{v\infty} = 2.62$		$w_0 = 1.070$	$\kappa_{v\infty} = 2.59$	
$a_0 = (0.199) 0.189$	$a_1 = 0.185$		$a_0 = (0.267) 0.254$	$a_1 = 0.250$	
$\Delta_0 = (0.710) 0.674$	$\Delta_1 = 0.660$		$\Delta_0 = (0.952) 0.906$	$\Delta_1 = 0.892$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$
72.0	0.115	119	48.6	0.140	147
170.0	0.245	123	144.8	0.327	131
336.5	0.384	118	240.6	0.440	117
528.5	0.482	115	414.1	0.600	111
2020	0.640	—	583.1	0.735	119
			2320	0.920	—
$w_m = 1.131$	$k_m = 0.00116$		$w_m = 1.140$	$k_m = 0.00118$	
$w''_{\infty} = 1.300$	$V = 0.99$		$w''_{\infty} = 1.370$	$V = 1.03$	

Nr. 9.

$w_0 = 1.100$	$\kappa_{v\infty} = 2.56$	
$a_0 = (0.270) 0.256$	$a_1 = 0.237$	
$\Delta_0 = (0.964) 0.915$	$\Delta_1 = 0.846$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^5$
25.1	0.081	152
57.3	0.121	103
123.8	0.244	103
220.5	0.426	116
390.3	0.631	120
582.3	0.706	100
990.3	0.874	109
2230	0.954	—
$w_m = 1.202$	$k_m = 0.00107$	
$w''_{\infty} = 1.420$	$V = 1.01$	

b) Versuche mit Katalysator.

1. $c = 0.0037 - 0.0038$.

Nr. 10.			Nr. 11.		
$w_0 = 0.168$	$\kappa_{v\infty} = 3.41$		$w_0 = 0.168$	$\kappa_{v\infty} = 3.29$	
$a_0 = (0.183) 0.174$	$a_1 = 0.174$		$a_0 = (0.294) 0.279$	$a_1 = 0.288$	
$\Delta_0 = (0.655) 0.622$	$\Delta_1 = 0.621$		$\Delta_0 = (1.039) 0.985$	$\Delta_1 = 1.029$	
$c = 0.0038$	$\Delta_c = 0.015$		$c = 0.0038$	$\Delta_c = 0.015$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
1.07	0.054	371	0.99	0.083	371
2.73	0.132	382	2.31	0.163	326
3.89	0.182	389	3.30	0.263	386
5.38	0.232	379	4.29	0.322	382
11.37	0.391	382	17.60	0.793	363
52.00	0.619	—	56.03	1.028	—
$w_m = 0.210$	$k_m = 0.0382$		$w_m = 0.243$	$k_m = 0.0368$	
$w''_{\infty} = 0.346$	$V = 0.96$		$w''_{\infty} = 0.456$	$V = 1.00$	

Nr. 12.

$$\begin{aligned}
 w_0 &= 0.220 & \kappa_{v_\infty} &= 3.33 \\
 a_0 &= (0.203) 0.193 & a_1 &= 0.189 \\
 \Delta_0 &= (0.725) 0.689 & \Delta_1 &= 0.675 \\
 c &= 0.0038 & \Delta_c &= 0.015
 \end{aligned}$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
1.15	0.090	496
2.44	0.170	474
3.89	0.232	430
5.89	0.328	444
9.59	0.450	439
56.78	0.725	—

$$\begin{aligned}
 w_m &= 0.271 & k_m &= 0.0451 \\
 w''_\infty &= 0.419 & V &= 0.98
 \end{aligned}$$

Nr. 13.

$$\begin{aligned}
 w_0 &= 0.223 & \kappa_{v_\infty} &= 3.31 \\
 a_0 &= (0.217) 0.206 & a_1 &= 0.211 \\
 \Delta_0 &= (0.775) 0.736 & \Delta_1 &= 0.752 \\
 c &= 0.0038 & \Delta_c &= 0.015
 \end{aligned}$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
0.99	0.080	459
1.99	0.130	384
2.98	0.186	382
3.97	0.261	429
19.27	0.643	365
40.37	0.803	—

$$\begin{aligned}
 w_m &= 0.282 & k_m &= 0.0367 \\
 w''_\infty &= 0.436 & V &= 1.02
 \end{aligned}$$

Nr. 14.

$$\begin{aligned}
 w_0 &= 0.220 & \kappa_{v_\infty} &= 3.32 \\
 a_0 &= (0.212) 0.202 & a_1 &= 0.185 \\
 \Delta_0 &= (0.719) 0.682 & \Delta_1 &= 0.660 \\
 c &= 0.0038 & \Delta_c &= 0.015
 \end{aligned}$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
3.52	0.215	450
5.70	0.310	443
11.69	0.480	425
22.97	0.605	371
52.0	0.704	—

$$\begin{aligned}
 w_m &= 0.284 & k_m &= 0.0419 \\
 w''_\infty &= 0.429 & V &= 0.92
 \end{aligned}$$

Nr. 15.

$$\begin{aligned}
 w_0 &= 0.240 & \kappa_{v_\infty} &= 3.24 \\
 a_0 &= (0.268) 0.254 & a_1 &= 0.258 \\
 \Delta_0 &= (0.956) 0.909 & \Delta_1 &= 0.923 \\
 c &= 0.0038 & \Delta_c &= 0.015
 \end{aligned}$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
0.99	0.072	338
1.98	0.157	381
2.97	0.227	385
3.97	0.307	414
4.94	0.352	396
5.97	0.387	369
7.97	0.489	380
9.96	0.535	348
12.76	0.634	360
63.63	0.970	—

$$\begin{aligned}
 w_m &= 0.313 & k_m &= 0.0372 \\
 w''_\infty &= 0.502 & V &= 1.01
 \end{aligned}$$

Nr. 16.

$$\begin{aligned}
 w_0 &= 0.236 & \kappa_{v_\infty} &= 3.24 \\
 a_0 &= (0.277) 0.263 & a_1 &= 0.265 \\
 \Delta_0 &= (0.988) 0.939 & \Delta_1 &= 0.947 \\
 c &= 0.0038 & \Delta_c &= 0.015
 \end{aligned}$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
0.98	0.081	375
2.08	0.168	381
3.07	0.253	405
4.07	0.328	418
5.08	0.383	407

Nr. 17.

$$\begin{aligned}
 w_0 &= 1.063 & \kappa_{v_\infty} &= 2.59 \\
 a_0 &= (0.263) 0.250 & a_1 &= 0.249 \\
 \Delta_0 &= (0.940) 0.894 & \Delta_1 &= 0.890 \\
 c &= 0.0037 & \Delta_c &= 0.014
 \end{aligned}$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
1.14	0.088	398
2.18	0.153	376
3.70	0.237	364
6.66	0.392	379
9.82	0.506	372

(Zu Tabelle 16.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
6·08	0·415	379
8·09	0·543	415
10·92	0·583	370
13·75	0·693	366
21·93	0·823	334
64·24	1·010	—
$w_m = 0·321$	$k_m = 0·0379$	
$w''_\infty = 0·506$	$V = 1·02$	

(Zu Tabelle 17.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
13·94	0·632	384
18·20	0·709	379
70·26	0·891	—
$w_m = 1·180$	$k_m = 0·0378$	
$w''_\infty = 1·358$	$V = 1·03$	

Nr. 18.

$w_0 = 1·134$	$\alpha_{v\infty} = 2·59$
$a_0 = (0·191) 0·181$	$a_1 = 0·179$
$\Delta_0 = (0·687) 0·654$	$\Delta_1 = 0·640$
$c = 0·0037$	$\Delta_c = 0·014$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
1·05	0·051	336
2·55	0·128	380
4·55	0·206	370
7·54	0·308	376
18·24	0·509	375
62·34	0·642	—

$w_m = 1·190$	$k_m = 0·0374$
$w''_\infty = 1·359$	$V = 1·01$

Nr. 19.

$w_0 = 1·135$	$\alpha_{v\infty} = 2·54$
$a_0 = (0·277) 0·263$	$a_1 = 0·240$
$\Delta_0 = (0·987) 0·938$	$\Delta_1 = 0·858$
$c = 0·0037$	$\Delta_c = 0·014$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
1·07	0·082	380
4·47	0·298	387
7·48	0·468	424
9·48	0·486	353
20·64	0·769	401
65·26	0·903	—

$w_m = 1·220$	$k_m = 0·0386$
$w''_\infty = 1·450$	$V = 0·97$

Nr. 20.

$w_0 = 1·135$	$\alpha_{v\infty} = 2·50$
$a_0 = (0·328) 0·312$	$a_1 = 0·287$
$\Delta_0 = (1·170) 1·110$	$\Delta_1 = 1·023$
$c = 0·0037$	$\Delta_c = 0·014$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
2·94	0·257	384
6·06	0·508	430
8·05	0·578	389
19·69	0·857	317
22·00	0·952	369
78·04	1·125	—

$w_m = 1·260$	$k_m = 0·0368$
$w''_\infty = 1·500$	$V = 1·00$

2. $c = 0·0236 - 0·0238$.

Nr. 21.

$w_0 = 0·145$	$\alpha_{v\infty} = 3·35$
$a_0 = (0·259) 0·246$	$a_1 = 0·250$
$\Delta_0 = (0·925) 0·876$	$\Delta_1 = 0·895$
$c = 0·0236$	$\Delta_c = 0·092$

Nr. 22.

$w_0 = 0·148$	$\alpha_{v\infty} = 3·34$
$a_0 = (0·268) 0·254$	$a_1 = 0·260$
$\Delta_0 = (0·959) 0·910$	$\Delta_1 = 0·928$
$c = 0·0236$	$\Delta_c = 0·092$

(Zu Tabelle 21.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^3$
0·24	0·125	293
0·49	0·245	306
0·73	0·330	295
0·97	0·407	293
1·61	0·562	296
10·24	0·847	—
$w_m = 0·205$	$k_m = 0·296$	
$w''_\infty = 0·398$	$V = 0·95$	

(Zu Tabelle 22.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^3$
0·28	0·152	286
0·52	0·267	291
0·68	0·339	300
0·93	0·435	309
1·17	0·482	284
1·42	0·572	307
3·03	0·801	318
10·25	0·900	—
$w_m = 0·212$	$k_m = 0·297$	
$w''_\infty = 0·409$	$V = 0·97$	

Nr. 23.

$w_0 = 0·143$	$\kappa_{v_\infty} = 3·27$
$a_0 = (0·344) 0·327$	$a_0 = 0·318$
$\Delta_0 = (1·226) 1·164$	$\Delta_1 = 1·133$
$c = 0·0236$	$\Delta_c = 0·092$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^3$
0·24	0·190	316
0·48	0·350	321
0·72	0·467	294
0·93	0·552	286
1·46	0·720	271
9·85	1·203	—
$w_m = 0·230$	$k_m = 0·286$	
$w''_\infty = 0·481$	$V = 0·97$	

Nr. 24.

$w_0 = 0·168$	$\kappa_{v_\infty} = 3·27$
$a_0 = (0·315) 0·300$	$a_1 = 0·298$
$\Delta_0 = (1·127) 1·070$	$\Delta_1 = 1·062$
$c = 0·0236$	$\Delta_c = 0·092$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^3$
0·15	0·110	306
0·32	0·213	303
0·48	0·295	290
0·72	0·417	294
1·04	0·551	298
2·04	0·822	304
10·18	1·083	—
$w_m = 0·244$	$k_m = 0·295$	
$w''_\infty = 0·478$	$V = 0·97$	

Nr. 25

$w_0 = 0·628$	$\kappa_{v_\infty} = 2·95$
$a_0 = (0·179) 0·170$	$a_1 = 0·174$
$\Delta_0 = (0·638) 0·606$	$\Delta_1 = 0·620$
$c = 0·0238$	$\Delta_c = 0·093$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^3$
0·25	0·099	299
0·51	0·174	282
0·76	0·245	292
1·90	0·439	286
10·23	0·614	—
$w_m = 0·680$	$k_m = 0·288$	
$w''_\infty = 0·816$	$V = 1·02$	

Nr. 26.

$w_0 = 0·628$	$\kappa_{v_\infty} = 2·93$
$a_0 = (0·206) 0·196$	$a_1 = 0·200$
$\Delta_0 = (0·739) 0·702$	$\Delta_1 = 0·712$
$c = 0·0236$	$\Delta_c = 0·092$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^3$
0·24	0·118	335
0·49	0·207	311
0·74	0·279	296
1·24	0·397	294
1·90	0·503	290
10·18	0·700	—
$w_m = 0·685$	$k_m = 0·298$	
$w''_\infty = 0·841$	$V = 1·01$	

Nr. 27.

$w_0 = 0.631$	$\kappa_{v\infty} = 2.95$
$a_0 = (0.179) 0.170$	$a_1 = 0.175$
$\Delta_0 = (0.640) 0.608$	$\Delta_1 = 0.623$
$c = 0.0238$	$\Delta_c = 0.093$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
$k \cdot 10^3$	
0.24	0.105
0.48	0.193
0.72	0.268
3.27	0.517
8.36	0.617
	—
$w_m = 0.688$	$k_m = 0.294$
$w''_{\infty} = 0.821$	$V = 1.02$

Nr. 28.

$w_0 = 1.016$	$\kappa_{v\infty} = 2.69$
$a_0 = (0.138) 0.131$	$a_1 = 0.110$
$\Delta_0 = (0.493) 0.468$	$\Delta_1 = 0.392$
$c = 0.0236$	$\Delta_c = 0.092$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
$k \cdot 10^3$	
0.65	0.151
1.13	0.235
2.38	0.350
10.17	0.432
	—
$w_m = 1.061$	$k_m = 0.298$
$w''_{\infty} = 1.178$	$V = 0.93$

Nr. 29.

$w_0 = 1.131$	$\kappa_{v\infty} = 2.56$
$a_0 = (0.246) 0.234$	$a_1 = 0.231$
$\Delta_0 = (0.881) 0.837$	$\Delta_1 = 0.824$
$c = 0.0238$	$\Delta_c = 0.093$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
$k \cdot 10^3$	
0.24	0.125
0.57	0.265
0.89	0.364
1.31	0.497
9.42	0.819
	—
$w_m = 1.201$	$k_m = 0.298$
$w''_{\infty} = 1.413$	$V = 1.05$

Nr. 30.

$w_0 = 1.142$	$\kappa_{v\infty} = 2.51$
$a_0 = (0.325) 0.308$	$a_1 = 0.290$
$\Delta_0 = (1.161) 1.103$	$\Delta_1 = 1.036$
$c = 0.0238$	$\Delta_c = 0.093$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
$k \cdot 10^3$	
0.24	0.145
0.49	0.294
0.74	0.446
1.32	0.654
10.19	1.082
	—
$w_m = 1.220$	$k_m = 0.298$
$w''_{\infty} = 1.509$	$V = 1.03$

Nr. 31.

$w_0 = 1.180$	$\kappa_{v\infty} = 2.55$
$a_0 = (0.208) 0.198$	$a_1 = 0.172$
$\Delta_0 = (0.742) 0.705$	$\Delta_1 = 0.614$
$c = 0.0238$	$\Delta_c = 0.093$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
$k \cdot 10^3$	
0.24	0.089
0.60	0.228
1.09	0.348
1.26	0.391
10.23	0.652
	—
$w_m = 1.240$	$k_m = 0.308$
$w''_{\infty} = 1.424$	$V = 0.96$

Nr. 32.

$w_0 = 1.200$	$\kappa_{v\infty} = 2.56$
$a_0 = (0.181) 0.172$	$a_1 = 0.150$
$\Delta_0 = (0.647) 0.615$	$\Delta_1 = 0.536$
$c = 0.0236$	$\Delta_c = 0.092$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
$k \cdot 10^3$	
0.24	0.103
0.51	0.163
0.84	0.275
1.09	0.323
10.25	0.606
	—
$w_m = 1.248$	$k_m = 0.301$
$w''_{\infty} = 1.418$	$V = 0.99$

II. Versuche mit Äthylalkohol.

a) Versuche ohne Katalysator.

Nr. 33.			Nr. 34.		
$w_0 = 0.216$	$x_{v\infty} = 3.34$		$w_0 = 0.216$	$x_{v\infty} = 3.29$	
$a_0 = (0.191) 0.186$	$a_1 = 0.182$		$a_0 = (0.238) 0.232$	$a_1 = 0.223$	
$\Delta_0 = (0.695) 0.676$	$\Delta_1 = 0.661$		$\Delta_0 = (0.868) 0.845$	$\Delta_1 = 0.812$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$
24.0	0.029	779	28.2	0.043	755
72.5	0.085	805	72.9	0.109	814
168.0	0.186	844	145.2	0.206	832
265.5	0.269	840	218.8	0.294	845
410.5	0.364	829	339.3	0.407	839
1008.0	0.574	836	676.3	0.615	836
2638	0.670	—	2876	0.845	—
$w_m = 0.265$	$k_m = 0.000832$		$w_m = 0.276$	$k_m = 0.000839$	
$w''_{\infty} = 0.409$	$V = 0.97$		$w''_{\infty} = 0.455$	$V = 0.97$	

Nr. 35.			Nr. 36.		
$w_0 = 0.216$	$x_{v\infty} = 3.31$		$w_0 = 0.576$	$x_{v\infty} = 3.94$	
$a_0 = (0.221) 0.216$	$a_1 = 0.219$		$a_0 = (0.244) 0.238$	$a_1 = 0.220$	
$\Delta_0 = (0.804) 0.782$	$\Delta_1 = 0.798$		$\Delta_0 = (0.888) 0.865$	$\Delta_1 = 0.802$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$
117.7	0.167	876	23.8	0.035	737
215.2	0.265	815	70.5	0.100	792
335.7	0.367	800	166.6	0.240	896
479.2	0.482	843	384.3	0.430	840
623.2	0.567	869	531.1	0.517	812
990.5	0.674	828	939.9	0.699	827
2863	0.796	—	3760	0.821	—
$w_m = 0.282$	$k_m = 0.000835$		$w_m = 0.652$	$k_m = 0.000838$	
$w''_{\infty} = 0.440$	$V = 1.00$		$w''_{\infty} = 0.835$	$V = 0.96$	

Nr. 37.			Nr. 38.		
$w_0 = 0.576$	$x_{v\infty} = 2.95$		$w_0 = 0.658$	$x_{v\infty} = 2.94$	
$a_0 = (0.233) 0.227$	$a_1 = 0.208$		$a_0 = (0.156) 0.152$	$a_1 = 0.152$	
$\Delta_0 = (0.849) 0.826$	$\Delta_1 = 0.757$		$\Delta_0 = (0.567) 0.553$	$\Delta_1 = 0.552$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$
67.4	0.087	718	114.8	0.083	657
163.4	0.200	743	359.0	0.231	717
381.0	0.435	862	695.0	0.423	1068
527.1	0.538	884	1247	0.476	890
764.8	0.650	900	3721	0.516	—
3643	0.818	—			
$w_m = 0.652$	$k_m = 0.000859$		$w_m = 0.695$	$k_m = 0.000807$	
$w''_{\infty} = 0.821$	$V = 0.97$		$w''_{\infty} = 0.829$	$V = 0.99$	

Nr. 39.			Nr. 40.		
$w_0 = 1.359$	$\kappa_{v_\infty} = 2.50$		$w_0 = 1.357$	$\kappa_{v_\infty} = 2.48$	
$a_0 = (0.139) 0.135$	$a_1 = 0.129$		$a_0 = (0.199) 0.194$	$a_1 = 0.189$	
$\Delta_0 = (0.506) 0.494$	$\Delta_1 = 0.468$		$\Delta_0 = (0.724) 0.705$	$\Delta_1 = 0.690$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$
121.7	0.085	716	40.5	0.048	785
193.5	0.146	849	158.9	0.188	884
363.5	0.242	878	386.4	0.353	820
550.0	0.304	840	642.0	0.500	897
3723	0.464	—	3521	0.681	—
$w_m = 1.400$	$k_m = 0.000842$		$w_m = 1.422$	$k_m = 0.000860$	
$w''_\infty = 1.546$	$V = 1.01$		$w''_\infty = 1.610$	$V = 1.03$	

Nr. 41.

$w_0 = 1.357$	$\kappa_{v_\infty} = 2.47$	
$a_0 = (0.220) 0.214$	$a_1 = 0.210$	
$\Delta_0 = (0.800) 0.780$	$\Delta_1 = 0.756$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$
28.0	0.035	757
71.5	0.097	865
144.0	0.179	839
241.3	0.276	848
553.5	0.486	849
818.0	0.588	854
3972	0.736	—
$w_m = 1.433$	$k_m = 0.000850$	
$w''_\infty = 1.630$	$V = 1.02$	

b) Versuche mit Katalysator.

1. $c = 0.0037 - 0.0038$

Nr. 42.			Nr. 43.		
$w_0 = 0.211$	$\kappa_{v_\infty} = 3.36$		$w_0 = 0.210$	$\kappa_{v_\infty} = 3.33$	
$a_0 = (0.178) 0.173$	$a_1 = 0.168$		$a_0 = (0.203) 0.198$	$a_1 = 0.190$	
$\Delta_0 = (0.649) 0.631$	$\Delta_1 = 0.613$		$\Delta_0 = (0.739) 0.720$	$\Delta_1 = 0.693$	
$c = 0.0038$	$\Delta_c = 0.015$		$c = 0.0038$	$\Delta_c = 0.015$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
1.99	0.049	172	1.70	0.057	203
4.07	0.094	169	6.20	0.166	181
7.36	0.165	177	10.16	0.242	174
10.49	0.215	172	25.71	0.475	178
14.58	0.280	174	49.61	0.637	183
24.50	0.399	177	150.3	0.727	—
144.6	0.632	—	$w_m = 0.269$	$k_m = 0.0178$	
$w_m = 0.252$	$k_m = 0.0173$		$w''_\infty = 0.416$	$V = 0.97$	
$w''_\infty = 0.389$	$V = 0.97$				

Nr. 44.

$w_0 = 0.210$	$\kappa_{v_\infty} = 3.28$	
$a_0 = (0.252) 0.246$	$a_1 = 0.244$	
$\Delta_0 = (0.917) 0.894$	$\Delta_1 = 0.887$	
$c = 0.0038$	$\Delta_c = 0.015$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
3.07	0.110	184
6.50	0.212	180
9.17	0.276	173
12.31	0.350	173
15.29	0.401	167
20.70	0.526	184
37.67	0.710	179
120.3	0.900	—
$w_m = 0.276$	$k_m = 0.0177$	
$w''_\infty = 0.465$	$V = 0.99$	

Nr. 45.

$w_0 = 0.210$	$\kappa_{v_\infty} = 3.29$
$a_0 = (0.248) 0.242$	$a_1 = 0.239$
$\Delta_0 = (0.906) 0.884$	$\Delta_1 = 0.870$
$c = 0.0038$	$\Delta_c = 0.015$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
2.89	0.093
6.89	0.203
12.03	0.318
40.58	0.698
136.3	0.894
$w_m = 0.276$	$k_m = 0.0168$
$w''_\infty = 0.460$	$V = 0.99$

Nr. 46.

$w_0 = 1.132$	$\kappa_{v_\infty} = 2.77$
$a_0 = (0.197) 0.192$	$a_1 = 0.188$
$\Delta_0 = (0.717) 0.700$	$\Delta_1 = 0.685$
$c = 0.0037$	$\Delta_c = 0.014$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
2.04	0.056
6.03	0.152
11.03	0.252
23.62	0.421
130.2	0.662
$w_m = 1.191$	$k_m = 0.0186$
$w''_\infty = 1.370$	$V = 1.01$

Nr. 47.

$w_0 = 1.139$	$\kappa_{v_\infty} = 2.58$
$a_0 = (0.200) 0.195$	$a_1 = 0.196$
$\Delta_0 = (0.730) 0.710$	$\Delta_1 = 0.712$
$c = 0.0038$	$\Delta_c = 0.015$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
1.99	0.053
4.08	0.108
7.07	0.180
11.07	0.264
21.99	0.419
31.92	0.515
162.4	0.700
$w_m = 1.202$	$k_m = 0.0181$
$w''_\infty = 1.379$	$V = 1.12$

Nr. 48.

$w_0 = 1.130$	$\kappa_{v_\infty} = 2.54$
$a_0 = (0.272) 0.265$	$a_1 = 0.262$
$\Delta_0 = (0.990) 0.965$	$\Delta_1 = 0.952$
$c = 0.0037$	$\Delta_c = 0.014$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
1.99	0.076
3.98	0.130
7.41	0.243
11.45	0.357
17.58	0.482
28.77	0.612
169.4	0.933
$w_m = 1.210$	$k_m = 0.071$
$w''_\infty = 1.449$	$V = 1.03$

Nr. 49.

$w_0 = 1.132$	$\kappa_{v_\infty} = 2.55$
$a_0 = (0.250) 0.244$	$a_1 = 0.244$
$\Delta_0 = (0.911) 0.887$	$\Delta_1 = 0.817$
$c = 0.0037$	$\Delta_c = 0.014$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$
2.12	0.052
7.78	0.273
23.59	0.536
49.56	0.748
160.3	0.847
$w_m = 1.230$	$k_m = 0.0190$
$w''_\infty = 1.425$	$V = 0.99$

2. $c = 0.0236 - 0.0238$

Nr. 50.

$w_0 = 0.142$ $\kappa_{v\infty} = 3.42$
 $a_0 = (0.198) 0.193$ $a_1 = 0.189$
 $\Delta_0 = (0.723) 0.705$ $\Delta_1 = 0.690$
 $c = 0.0236$ $\Delta_c = 0.092$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
0.49	0.067	902
0.98	0.128	892
1.99	0.223	838
2.97	0.322	900
4.46	0.418	870
6.45	0.515	889
31.62	0.702	—

$w_m = 0.194$ $k_m = 0.0880$
 $w''_{\infty} = 0.340$ $V = 0.97$

Nr. 51.

$w_0 = 0.143$ $\kappa_{v\infty} = 3.47$
 $a_0 = (0.152) 0.148$ $a_1 = 0.144$
 $\Delta_0 = (0.555) 0.541$ $\Delta_1 = 0.525$
 $c = 0.0236$ $\Delta_c = 0.092$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
1.65	0.150	832
4.64	0.342	909
6.85	0.421	917
10.52	0.480	884
32.16	0.551	—

$w_m = 0.194$ $k_m = 0.0881$
 $w''_{\infty} = 0.295$ $V = 0.97$

Nr. 52.

$w_0 = 0.139$ $\kappa_{v\infty} = 3.41$
 $a_0 = (0.208) 0.202$ $a_1 = 0.202$
 $\Delta_0 = (0.760) 0.740$ $\Delta_1 = 0.735$
 $c = 0.0236$ $\Delta_c = 0.092$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
0.57	0.085	893
1.13	0.148	824
1.87	0.249	916
3.96	0.410	844
4.89	0.495	926
5.81	0.545	935
32.62	0.763	—

$w_m = 0.198$ $k_m = 0.0896$
 $w''_{\infty} = 0.346$ $V = 1.00$

Nr. 53.

$w_0 = 0.141$ $\kappa_{v\infty} = 3.37$
 $a_0 = (0.236) 0.230$ $a_1 = 0.223$
 $\Delta_0 = (0.862) 0.840$ $\Delta_1 = 0.813$
 $c = 0.0236$ $\Delta_c = 0.092$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
0.49	0.117	1320
1.16	0.179	884
1.80	0.263	892
2.80	0.371	889
3.79	0.459	889
5.92	0.599	894
31.76	0.851	—

$w_m = 0.200$ $k_m = 0.0898$
 $w''_{\infty} = 0.378$ $V = 0.98$

Nr. 54.

$w_0 = 0.446$ $\kappa_{v\infty} = 3.12$
 $a_0 = (0.179) 0.174$ $a_1 = 0.173$
 $\Delta_0 = (0.654) 0.636$ $\Delta_1 = 0.631$
 $c = 0.0236$ $\Delta_c = 0.092$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
0.24	0.033	929
0.73	0.090	892
1.22	0.143	894
1.72	0.190	884

Nr. 55.

$w_0 = 1.137$ $\kappa_{v\infty} = 2.61$
 $a_0 = (0.151) 0.147$ $a_1 = 0.146$
 $\Delta_0 = (0.549) 0.535$ $\Delta_1 = 0.531$
 $c = 0.0238$ $\Delta_c = 0.093$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
0.32	0.035	930
0.65	0.067	940
1.32	0.129	948
1.99	0.180	939

(Zu Tabelle 54.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
5·59	0·435	879
36·24	0·643	—
$w_m = 0·495$	$k_m = 0·0887$	
$w''_\infty = 0·633$	$V = 1·01$	

(Zu Tabelle 55.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
3·32	0·260	920
6·98	0·400	924
35·50	0·516	—
$w_m = 1·180$	$k_m = 0·0933$	
$w''_\infty = 1·322$	$V = 1·03$	

Nr. 56.

$w_0 = 1·135$	$\kappa_{w_\infty} = 2·55$
$a_0 = (0·252) 0·246$	$a_1 = 0·242$
$\Delta_0 = (0·919) 0·895$	$\Delta_1 = 0·880$
$c = 0·0238$	$\Delta_c = 0·093$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
0·32	0·059	969
0·65	0·124	1049
1·31	0·209	943
2·00	0·299	957
2·91	0·394	933
4·24	0·508	918
5·97	0·610	930
32·75	0·845	—
$w_m = 1·208$	$k_m = 0·0935$	
$w''_\infty = 1·435$	$V = 1·01$	

Nr. 57.

$w_0 = 1·169$	$\kappa_{w_\infty} = 2·56$
$a_0 = (0·208) 0·203$	$a_1 = 0·197$
$\Delta_0 = (0·759) 0·739$	$\Delta_1 = 0·718$
$c = 0·0238$	$\Delta_c = 0·093$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
0·32	0·049	943
0·65	0·094	940
1·32	0·171	899
2·03	0·254	925
2·85	0·326	933
3·92	0·402	924
5·16	0·478	936
35·03	0·712	—
$w_m = 1·224$	$k_m = 0·0924$	
$w''_\infty = 1·420$	$V = 1·02$	

C. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

I. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt.

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen mit Methylalkohol nach steigenden Wasserkonzentrationen, so erhält man:

a) Ohne Katalysator.

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	Mittelw.
w_m	0·275	0·286	0·296	0·326	0·453	0·327
$k_m \cdot 10^5$	113	131	141	112	122	124
Versuchs-Nr.	6	7	8	9	Mittelw.	
w_m	0·627	1·131	1·163	1·202	1·031	
$k_m \cdot 10^5$	144	116	118	107	121	

Gesamtmittel der k_m 0·00123.

b) Mit Katalysator.

 $c = 0·0037 - 0·0038.$

Versuchs-Nr.	10	11	12	13
w_m	0·210	0·243	0·271	0·282
$k_m \cdot 10^4$	384	368	451	367

Veresterungsgeschwindigkeiten von Methyl- und Äthylalkohol 409

Versuchs-Nr.	14	15	16	Mittelw.
w_m	0·284	0·313	0·321	0·275
$k_m \cdot 10^4$	419	372	379	391

Versuchs-Nr.	17	18	19	20	Mittelw.
w_m	1·180	1·190	1·220	1·260	1·213
$k_m \cdot 10^4$	378	374	386	368	376

Gesamtmittel der k_m 0·0386.

$$c = 0\cdot0236 - 0\cdot0238.$$

Versuchs-Nr.	21	22	23	24	Mittelw.
w_m	0·205	0·212	0·230	0·244	0·223
$k_m \cdot 10^3$	296	297	286	295	293

Versuchs-Nr.	25	26	27	Mittelw.
w_m	0·680	0·685	0·688	0·684
$k_m \cdot 10^3$	288	298	294	293

Versuchs-Nr.	28	29	30	31	32	Mittelw.
w_m	1·061	1·201	1·220	1·240	1·248	1·194
$k_m \cdot 10^3$	298	298	298	308	301	301

Gesamtmittel der k_m 0·296.

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen beim Äthylalkohol nach steigenden Wasserkonzentrationen, so erhält man:

a) Ohne Katalysator.

Versuchs-Nr.	33	34	35	Mittelw.
w_m	0·265	0·276	0·282	0·275
$k_m \cdot 10^6$	832	839	835	835

Versuchs-Nr.	36	37	38	Mittelw.
w_m	0·652	0·652	0·695	0·666
$k_m \cdot 10^6$	838	859	807	835

Versuchs-Nr.	39	40	41	Mittelw.
w_m	1·400	1·422	1·433	1·418
$k_m \cdot 10^6$	842	860	850	851

Gesamtmittel der k_m 0·000840.

b) Mit Katalysator.

$$c = 0\cdot0037 - 0\cdot0038.$$

Versuchs-Nr.	42	43	44	45	Mittelw.
w_m	0·252	0·269	0·276	0·276	0·268
$k_m \cdot 10^4$	173	178	177	168	174

Versuchs-Nr.	46	47	48	49	Mittelw.
w_m	1·191	1·202	1·210	1·230	1·208
$k_m \cdot 10^4$	186	181	171	190	182

Gesamtmittel der k_m 0·0178.

$$c = 0.0236 - 0.0238.$$

Versuchs-Nr.	50	51	52	53	54	Mittelw.
w_m	0.194	0.194	0.198	0.200	0.495	0.256
$k_m \cdot 10^4$	880	881	896	898	887	888

Versuchs-Nr.	55	56	57	Mittelw.
w_m	1.180	1.208	1.224	1.204
$k_m \cdot 10^4$	933	935	924	931

Gesamtmittel der k_m 0.0904.

Eine Zusammenstellung obiger Mittel aus den Mittelwerten ergibt:

Methylalkohol.

			Verhältnis der k_m wasserarm/wasserreich
c	0.0000	0.0000	
w_m	0.327	1.031	
k_m	0.00124	0.00121	1.024
c	0.0038	0.0037	
w_m	0.275	1.213	
k_m	0.0391	0.0376	1.040
c	0.0237	0.0237	
w_m	0.223	1.194	
k_m	0.293	0.301	0.974
		im Mittel	1.013

Äthylalkohol.

			Verhältnis der k_m wasserarm/wasserreich
c	0.0000	0.0000	
w_m	0.275	1.418	
k_m	0.000835	0.000851	0.980
c	0.0038	0.0037	
w_m	0.268	1.208	
k_m	0.0174	0.0182	0.957
c	0.0237	0.0237	
w_m	0.256	1.204	
k_m	0.0888	0.0931	0.954
		im Mittel	0.964

Aus dem Mittel der Verhältnisse der k_m in wasserarmer und in wasserreicherer Essigsäure erkennt man also, daß zwischen $w_m = 0.2$ und 1.2 der Wassergehalt der Essigsäure ohne Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeiten von Methyl- und Äthylalkohol mit und ohne Chlorwasserstoff ist.

Dieser Befund fällt auf, da Frl. BRUNNER¹¹ gefunden hat, daß die monomolekularen Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten der von ihr untersuchten Alkohole in nicht mit Chlorwasserstoff versetzter *Ameisensäure* durch Erhöhung des Wassergehaltes von 0·3 auf 1·4 Mole pro *l* um 15—46% herabgedrückt werden.

II. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Chlorwasserstoffgehalt.

Ordnet man die Mittel aus den Mittelwerten der Versuchsergebnisse nach steigenden Salzsäurekonzentrationen und bezeichnet mit *U* den Überschuß der mit Salzsäure erhaltenen *k*-Werte über die für *c* = 0 gefundenen, mit k_c/k_0 das Verhältnis der Mittelwerte der Konstanten mit und ohne Katalysator, so erhält man:

Methylalkohol.

<i>c</i>	k_m	<i>U/c</i>	k_c/k_0	k_m/c
0·0000	0·00123	—	—	—
0·0037	0·0376	9·59	30·6	10·16
0·0038	0·0391	9·97	31·8	10·29
0·0236	0·293	12·34	238·1	12·40
0·0238	0·297	12·40	241·2	12·46

Äthylalkohol.

<i>c</i>	k_m	<i>U/c</i>	k_c/k_0	k_m/c
0·0000	0·000840	—	—	—
0·0037	0·0182	4·69	21·7	4·92
0·0038	0·0174	4·36	20·7	4·58
0·0236	0·0888	3·73	105·7	3·76
0·0238	0·0931	3·88	111·2	3·91

Durch gleiche Katalysatorkonzentrationen wird also die Reaktionsgeschwindigkeit beim Methylalkohol viel stärker vergrößert als beim Äthylalkohol, u. zw. durch eine Chlorwasserstoffkonzentration von 0·0037 bis 0·0038 Molen pro *kg* beim Methylalkohol auf das 31fache, beim Äthylalkohol nur auf das 21fache des ohne Katalysator gefundenen Wertes. Bei der höheren Chlorwasserstoffkonzentration von 0·0236 bis 0·0238 Molen pro *kg* sind die entsprechenden Verhältniszahlen 240 und 108. Beim Methylalkohol wachsen die Konstanten — ebenso auch ihr Überschuß über die ohne Katalysator gefundenen — rascher, beim Äthylalkohol dagegen langsamer als proportional den Chlorwasserstoffkonzentrationen. Eine Vergrößerung der letzteren auf

¹¹ Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 334, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 82.

das 6·3fache erhöht die Konstanten beim Methylalkohol auf das 7·6fache, beim Äthylalkohol bloß auf das 5·1fache.

Da Essigsäure mit 0·1 Molen HCl/kg bei 25° C schon starke Salzsäurenebel entwickelt, konnten keine höheren Chlorwasserstoffkonzentrationen angewendet werden.

III. Grenzen der Veresterung.

Das Mittel der V aus allen Veresterungsversuchen beträgt beim Methylalkohol 0·99, beim Äthylalkohol 1·00. Unter den Versuchsbedingungen findet also praktisch vollständige Veresterung statt, was auch durch Verseifungsversuche mit den beiden Estern bestätigt werden konnte.

Letztere wurden durch längeres Kochen des betreffenden Alkohols mit der etwa 10fachen Menge Essigsäure am Rückflußkühler und nachfolgendes kurzes Waschen mit Wasser dargestellt. Beim zweiten Fraktionieren gingen die Ester bei 57 bzw. 77° C (korr.) über. Die Säurezahl war bei beiden 0·0, die Verseifungszahlen waren: 755·0 (ber. 757·8) bzw. 637·0 (ber. 637·3). Die Lösungen der beiden Ester in wasserarmer und wasserreicher Essigsäure zeigten bei 25° auch nach Monaten keine Änderung der Gefrierpunkte, so daß also tatsächlich unter den Versuchsbedingungen die Veresterung praktisch vollständig ist.

Zusammenfassung.

Die Veresterungsgeschwindigkeiten von Methyl- und Äthylalkohol in Essigsäuren verschiedenen Wassergehaltes mit und ohne Salzsäure als Katalysator bei 25° C werden durch Verfolgung der Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt und die monomolekularen Konstanten berechnet. Letztere ändern sich nicht, wenn der Wassergehalt von 0·2 auf 1·2 Mole pro kg Essigsäure erhöht wird. Sie steigen dagegen durch Zusatz von 0·0038 bzw. 0·0237 Molen Salzsäure pro kg ungefähr dieser proportional beim Methylalkohol auf das 31- bzw. 240fache, beim Äthylalkohol dagegen nur auf das 21- bzw. 108fache der ohne Katalysator gefundenen Werte. Das Verhältnis der Koeffizienten des Methylalkohols zu jenen des Äthylalkohols betrug bei den Versuchen ohne Katalysator 1·5, bei jenen mit der kleineren bzw. größeren Katalysatorkonzentration 2·2 bzw. 3·3.

Stets zeigte sich praktisch vollständige Veresterung, was auch durch Versuche, bei denen von den Estern ausgegangen wurde, bestätigt werden konnte.

Zwischen einem Gehalt von 0·1 und 1·3 Molen Wasser pro *kg* Essigsäure sind die kryoskopischen Konstanten (α) für Methyl- (3·57) und Äthylalkohol (3·64) innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit unabhängig vom Wassergehalt und zwischen Alkoholkonzentrationen von 0·15 bis 0·3 auch von diesen. Für Wasser sinken sie von etwa 3·85 auf 3·1 für einen Gesamtwassergehalt von $w = 1·2$ und auf 2·6 für einen weiteren Wasserzuwachs von etwa 0·2 Molen. Für beide Ester bleiben die $\alpha = 3·9$.
