

Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure III

Von

ANTON KAILAN und FELIX ADLER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1933)

Als Fortsetzung der Arbeiten ¹ über die Bestimmung der Veresterungsgeschwindigkeiten von in Ameisensäure und Essigsäure gelösten Alkoholen aus den Geschwindigkeiten der Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen dieser Lösungen werden nachstehende, bei 15° in wasserärmerer und wasserreicherer Ameisensäure mit und ohne Zusatz von Chlorwasserstoff sowie von Kalium- und Magnesiumchlorid ausgeführte Versuche mitgeteilt ².

A. Versuchsanordnung.

Die von Merck bezogene Ameisensäure (Acid. formic. pur. cryst.) wurde unter Benützung eines eingeschliffenen Siedeaufsatzes und Abhaltung der Luftfeuchtigkeit durch Vorschaltung eines mit Kalziumchlorid und Ätznatron gefüllten Rohres bei Atmosphärendruck einer fraktionierten Destillation unterworfen. Für die wasserärmere Säure wurde der zwischen 99·5° und 100°, für die wasserreichere der von 100—102° siedende Anteil verwendet.

Die destillierte Säure wurde durch Hinzufügen von destilliertem Wasser bis zur Erreichung des gewünschten, mit einem absolut geeichten Beckmann-Thermometer bestimmten Gefrierpunktes auf die Wassergehalte von 0·110 und 1·180 Mole pro *kg*

¹ KAILAN und BRUNNER, *Monatsh. Chem.* 51, 1929, S. 334, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 138, 1929, S. 82; KAILAN und HAAS, *Monatsh. Chem.* 60, 1932, S. 386, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 141, 1932, S. 306; KAILAN und RAFF, *Monatsh. Chem.* 61, 1932, S. 116, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 141, 1932, S. 116; KAILAN und FRIEDMANN, *Monatsh. Chem.* 62, 1933, S. 284, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 142, 1933, S. 90; KAILAN und SCHWEBEL, *Monatsh. Chem.* 63, 1933, S. 52, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 142, 1933, S. 262.

² Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist durchwegs von Herrn ADLER ausgeführt worden.

reiner Säure eingestellt³, wobei deren Gefrierpunkt wie in den früheren Arbeiten mit 8·43° angenommen wurde⁴ und die kryoskopische Konstante für Wasser mit 2·44 gemäß den gemeinsam mit N. H. FRIEDMANN ausgeführten Messungen.

Zur Bereitung der chlorwasserstoffhaltigen Ameisensäure wurde in diese ein über konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Der Chlorwasserstoffgehalt wurde gravimetrisch bestimmt.

Die bei Zimmertemperatur festen Alkohole wurden dreimal umkristallisiert, die flüssigen über Silberoxyd und dann über frisch geglühtem Kalk längere Zeit stehengelassen und zweimal rektifiziert.

Verwendet wurden folgende Alkohole⁵: 1¹ Oxy-1-methylbenzol (Benzylalkohol) C₆H₅·CH₂OH, Kp.₇₅₀ = 205·5°; 1² Oxy-1-

³ Der Schmelzpunkt der Säure änderte sich auch nach Monaten nicht. Es konnte also von einer, von manchen Autoren angenommenen, schon bei Zimmertemperatur vor sich gehenden Zersetzung der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser nichts bemerkt werden.

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 367.

⁵ Im folgenden werden immer die in Klammern angeführten Namen verwendet. Zum Vergleich sind hier die anscheinend zuverlässigsten der im Schrifttum sich findenden Angaben über die Schmelz- und Siedepunkte der verwendeten Alkohole (nach BEILSTEIN, I. und VI. Bd., 4. Aufl., bzw. Erg.-Bd.) angeführt: Benzylalkohol Kp._{743·1} = 204·5° — 205·5° (BRÜHL, Ann. 200, S. 189); Kp._{751·4} = 206·5° (KOPP, Ann. 94, S. 313); Kp.₇₆₀ = 205·35° (LUGININ, Ann. chim. [7] 13, S. 330); β-Phenyläthylalkohol Kp.₇₅₀ = 219° — 221° (GRIGNARD, Compt. rend. 141, S. 44); Kp.₇₄₈ = 221° — 222° (WALBAUM, Ber. D. ch. G. 33, S. 2300); Kp.₇₄₃ = 219° (SODEN, ROJAHN, Ber. D. ch. G. 33, S. 1723); γ-Phenylpropylalkohol Kp.₁₂ = 119° (SCHIMMEL & Co., Chem. Centr. 1901, I, S. 69); Kp.₁₂ = 120° (BOUVEAULT, BLANC, Chem. Centr. 1905, II, S. 1701); Kp.₁₂ = 120° — 121° (VAVON, Compt. rend. 154, S. 361, Ann. chim. [9] 1, S. 166); o-Nitrobenzylalkohol F. = 74° (JOFFÉ, Helv. chim. Akta, 2, S. 55); F. = 72° — 73° (Chem. Centr. 1922, I, S. 741); Allylalkohol Kp.₇₆₀ = 96·69 (LUGININ, Ann. chim. [7] 13, S. 329); 97·06 (ATKINS, WALLACE, Soc. 103, S. 1469); 96·4 (KÖRBER, Chem. Centr. 1912, I, S. 1274; Ann. Phys. [4] 37, S. 1021); m-Nitrobenzylalkohol F. = 27° (STAEDEL, Ber. D. ch. G. 27, S. 2112); p-Nitrobenzylalkohol F. = 93° (BEILSTEIN, KUHLEBERG, Ann. 147, S. 340—343); F. = 93° (CUMMING, DUNCAN, Chem. Centr. 1932, I, S. 3057); Methylphenylkarbinol Kp.₁₅ = 90° (VAVON, Compt. rend. 155, S. 287; Ann. chim. [9] 1, S. 184); Kp.₁₅ = 96°, F. = 20·1° (R. DESCAMPS Chem. Centr. 1924, II, S. 1580); Äthylphenylkarbinol Kp.₁₅ = 108° — 110° (KLAGES, Ber. D. ch. G. 36, S. 621); Kp.₁₈ = 106° — 108° (TSCHELINZEW, Ber. D. ch. G. 37, S. 4539); Kp.₂₅ = 115° — 116° (PICKARD, KENYON, Soc. 99, S. 71); Kp.₁₆ = 115° — 119° (MEISENHEIMER, Chem. Centr. 1925, I, S. 2439); Propylphenylkarbinol Kp.₁₅ = 117° (STADNIKOW, Chem. Centr. 1914, II, S. 1263); Kp.₂₀ = 118° — 120° (ODDO, G. 41, I, S. 281); Kp.₁₀ = 113° — 115° (GRIGNARD, Chem. Centr. 1901, II, 623).

äthylbenzol (β -Phenyläthylalkohol) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, $Kp_{.745} = 219$ bis 220° ; 1³ Oxy-1-propylbenzol (γ -Phenylpropylalkohol) $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2CH_2OH$, $Kp_{.14} = 121^\circ$; Propen-1-ol-3 (Allylalkohol) $CH_2 = CH \cdot CH_2OH$, $Kp_{.750} = 96 \cdot 6^\circ$; 2-Nitrobenzylalkohol (*o*-Nitrobenzylalkohol) $F. = 73 \cdot 2^\circ$; 3-Nitrobenzylalkohol (*m*-Nitrobenzylalkohol), $F. = 27^\circ$; 4-Nitrobenzylalkohol (*p*-Nitrobenzylalkohol) $F. = 93^\circ$; 1¹ Oxy-1-äthylbenzol (Methylphenylkarbinol) $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_3$, $Kp_{.15} = 96^\circ$, $F. = 19 \cdot 9^\circ$; 1¹ Oxy-1-propylbenzol (Äthylphenylkarbinol) $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, $Kp_{.14} = 105 \cdot 5^\circ$; 1¹ Oxy-1-butylbenzol (Propylphenylkarbinol) $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, $Kp_{.14} = 116$ bis 117° .

Die sekundären Alkohole wurden nach GRIGNARD durch Einwirkung von Methyl-, Äthyl- bzw. Propyl-Magnesiumbromid auf Benzaldehyd dargestellt; *p*-Nitrobenzylalkohol durch Nitrierung von Benzylacetat unter Eiskühlung und Verseifung des Reaktionsproduktes⁶, *o*-Nitrobenzylalkohol aus *o*-Nitrobenzaldehyd nach CANNIZZARO. Die übrigen Alkohole wurden von Kahlbaum oder Merck bezogen.

Lösungen von Zimtalkohol, Benzhydrol, Triphenylkarbinol und *p*-Aminobenzylalkohol in Ameisensäure verharzten teils, teils zersetzten sie sich, so daß hier aus den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen keine Schlüsse auf das Ausmaß der Veresterung möglich waren.

In den nachstehenden Tabellen 1 und 2 werden zunächst Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen einiger Ameisensäureester in wasserarmer und wasserreicherer Säure mitgeteilt. Zur Darstellung dieser Ester wurden die betreffenden Alkohole mit einem Überschuß von Ameisensäure 24 Stunden stehengelassen, dann das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, der Ester im Scheidetrichter abgetrennt, mit Natriumbikarbonatlösung entsäuert, mit Wasser einige Male gewaschen und rektifiziert. Es wurden folgende Ester verwendet: Allylformiat, $Kp_{.760} = 82-83^\circ$ ⁷; Benzylformiat, $Kp_{.12} = 85^\circ$ ⁸; β -Phenyläthylformiat, $Kp_{.10} = 94 \cdot 5^\circ$ ⁹.

Es sind angegeben unter I bzw. II die Gramm der verwendeten Säure, bzw. der darin enthaltenen 100%igen Säure, III bzw. IV die Gramm bzw. die Mole Ester pro *kg* reiner Säure, Δ die be-

⁶ Liebigs Ann. 147, S. 340, 343; Ber. D. ch. G. 16, 1883, S. 2715.

⁷ $Kp_{.760} = 82^\circ - 83^\circ$ (TOLLENS, Z. 1866, S. 518; 1868, S. 441). Anm. 7—9 zitiert nach BEILSTEIN wie bei Anm. 5.

⁸ $Kp_{.10} = 84^\circ - 85^\circ$ (BACON, Chem. Centr. 1908, II, S. 945).

⁹ $Kp_{.9} = 94^\circ$ (WALBAUM, Ber. D. ch. G. 33, S. 2301).

obachteten Gefrierpunktserniedrigungen in Graden, die für 1 *kg* reiner Säure berechneten kryoskopischen Konstanten.

Tabelle 1.
 $w_0 = 0.110$

	I	II	III	IV	Δ	α
Allylformiat	17.94	17.91	0.5148	0.3340	0.825	2.47
Benzylformiat	18.94	18.90	0.8373	0.3258	0.798	2.45
β -Phenyläthylformiat . .	18.84	18.80	0.8137	0.2884	0.710	2.46

Tabelle 2.
 $w_0 = 1.180$

	I	II	III	IV	Δ	α
Allylformiat	19.82	19.40	0.4843	0.2900	0.760	2.62
Benzylformiat	20.14	19.72	0.7927	0.2956	0.780	2.64
β -Phenyläthylformiat . .	16.98	16.62	0.8490	0.3404	0.880	2.59

Es zeigt sich also auch hier in Übereinstimmung mit den von FRIEDMANN gefundenen Werten, daß wenigstens bei den vorliegenden Konzentrationen von etwa 0.3 Molen pro *kg* — insbesondere in der wasserärmeren Ameisensäure — die kryoskopischen Konstanten niedriger sind als der in der Literatur angegebene, von ZANNINOVICH-TESSARIN gefundene Wert 2.77, bzw. der aus der von PETERSSON^{9a} beobachteten Schmelzwärme berechnete 2.73.

Die mit Wasser ausgeführten Messungen sind bereits in der Arbeit von KAILAN und FRIEDMANN¹⁰ veröffentlicht worden. Sie ergaben, wie erwähnt, als molare Gefrierpunktserniedrigung für Wasser in Ameisensäure 2.44.

Wegen der großen Veresterungsgeschwindigkeiten konnten die kryoskopischen Konstanten der hier untersuchten Alkohole in Ameisensäure nicht bestimmt werden.

Die Versuche wurden wie die von BRUNNER und von FRIEDMANN¹¹ ausgeführt. In ein Messinggefäß, das in einem mit Sägespänen gefüllten Holzkästchen stand, wurde durch den Ausschnitt eines Holzdeckels eine Messingprouvette so gehängt, daß sie in das darin befindliche Wasser tauchte, dessen Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken ungefähr 2° tiefer als die des Schmelz-

^{9a} LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. A. S. 1471. In der Arbeit von KAILAN und FRIEDMANN (l. c.) soll es S. 288 (94), Zeile 10 v. u. 57.38 statt 67.38 heißen und ebenso wie S. 316 (122), 2. Absatz, Zeile 6 v. u. PETERSSON statt ZANNINOVICH-TESSARIN.

¹⁰ l. c.

¹¹ l. c.

punktes des Reaktionsgemisches gehalten wurde. Das in Eproutetten mit eingeschliffenem Beckmann-Thermometer befindliche Reaktionsgemisch wurde in einem zweiten, mit zerstoßenem Eis gefüllten Gefäße auf die gewünschte Unterkühlung gebracht, dann das Ausfrieren durch Reiben mit dem Thermometer herbeigeführt und die Schliffeprouvette in die oben erwähnte Messingeprouvette gehängt, worauf die Ablesung in der schon beschriebenen Weise¹² erfolgte.

Bei den folgenden Versuchen über den Einfluß der Badtemperatur auf den Gefrierpunkt wurde das Bad auf Konvergenztemperatur, ferner auf 2°, 4·5° und 6·5° unter dem Gefrierpunkt der Säure eingestellt; die Abweichungen durch die bei den Versuchen tatsächlich vorkommenden Unterschiede in der Badtemperatur übersteigen, wie aus folgenden Tabellen hervorgeht, nicht die Grenzen der Meßgenauigkeit.

Tabelle 3.

Badtemperatur in C°	8	6	3·5	1·5
Gefrierpunkt (Beckmannabl.)	6·628	6·620	6·609	6·600
Gefrierpunktsdifferenz pro 1° Badunterschied		0·004	0·004	0·0045

Tabelle 4.

Badtemperatur in C°	8	5	2
Gefrierpunkt (Beckmannabl.)	6·628	6·620	6·605
Gefrierpunktsdifferenz pro 1° Badunterschied		0·003	0·005

Die Unterkühlung betrug durchwegs 2°.

Der Einfluß der Badtemperatur beträgt also im Mittel 0·004° pro 1° Badtemperaturdifferenz.

Bei den Versuchen wurde immer darauf geachtet, eine im Verlaufe der betreffenden Versuchsreihe gleichbleibende Unterkühlung zu erzielen. Dies war allerdings nur insoweit möglich, als hiedurch die wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit nötige Schnelligkeit des Arbeitens nicht beeinträchtigt wurde. Die Unterkühlung wurde zwischen 1·5—2·5° gehalten, jedoch so, daß innerhalb eines Versuches die Unterschiede der Unterkühlung maximal 0·5° betragen. Es ergibt sich eine durch die Änderung der Konzentration bedingte Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der

¹² KAILAN und BRUNNER l. c.

Unterkühlung, wie die in nachstehender Tabelle zusammengestellten, mit einer wasserreicheren Säure ausgeführten Messungen zeigen. Die Depression Δ gegen den Schmelzpunkt der wasserfreien Säure betrug 2.82° .

Tabelle 5.

Unterkühlung in C°	0.7	1.3	1.4	1.9	2.9	3.6
Gefrierpunkt (Beckmannabl.)	3.945	3.930	3.928	3.918	3.892	3.872
Gefrierpunktsdifferenz pro 1° Unterkühlung		0.025	0.020	0.020	0.026	0.028

Die durchschnittliche Differenz pro 1° Unterkühlung beträgt also 0.024° . Dies entspricht ungefähr 0.8% der Gefrierpunktsdepression gegen reine Säure. Nach RAOULT¹³ würden sich fast 2% errechnen.

Übrigens handelte es sich fast immer nur um Differenzmessungen, so daß die hier erwähnten Fehler zum großen Teile herausfielen. Für absolute Bestimmungen wurden entsprechende Korrekturen angebracht.

Für Versuche mit Zusatz eines Neutralsalzes wurde eine gewogene Menge des Salzes in der Säure gelöst und der Gefrierpunkt bestimmt. Das verwendete Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid waren Kahlbaum-Präparate. Ersteres wurde bei 140° , letzteres, das 6 Mole Kristallwasser enthielt, im Vakuum bei 100° getrocknet. Man erhielt so, wie durch Titration festgestellt wurde, ein Magnesiumchlorid mit 2 Molen Kristallwasser, das zu den Versuchen verwendet wurde, da der geringe Einfluß der so bewirkten Erhöhung des Wassergehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeit leicht berechenbar war. Die Bestimmung der molaren Depressionen der Salze ergab im Mittel bei 0.14 — 0.22 Molen Kaliumchlorid pro 1 kg wasserfreier Ameisensäure 4.40° , bei 0.05 — 0.12 Molen Magnesiumchlorid 11.20° . Dies entspricht je nachdem, ob man mit der PETERSSONSCHEN kryoskopischen Konstante 2.73 oder der hier bei den Estern gefundenen 2.50 (klassisch) rechnet, für KCl einer Dissoziation von 61% bzw. 76% , für MgCl_2 — wenn man hier für das Kristallwasser mit 2.44 rechnet — von 66% bzw. 76% .

Alle Versuche wurden bei 15° C ausgeführt und bei der Berechnung die von KAILAN und BRUNNER angegebenen Zeitkorrek-

¹³ *Compt. rend.* 125, 1897, S. 751.

turen angebracht: Von der Zeit, während der die Versuchslösungen sich im Thermostaten befanden, wurden 1·5 Minuten abgezogen, die zur Messung benötigte Zeit wurde mit der Hälfte in Rechnung gestellt.

In den nachstehenden Tabellen bedeuten c , w_0 , a_0 und N die Mole Chlorwasserstoff, Wasser, Alkohol und Neutralsalz pro kg wasserfreier Ameisensäure zu Versuchsbeginn, Δ_1 , Δ und Δ_∞ die zur Zeit t_1 der ersten Bestimmung, t und nach verhältnismäßig sehr langer Zeit beobachteten Erniedrigungen des Gefrierpunktes gegenüber dem der als Lösungsmittel dienenden Ameisensäure.

Unter k ist die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante für 15°, Stunden und Briggsche Logarithmen angegeben. Sie wurde wie bei den früheren Arbeiten nach der Gleichung $k = \frac{1}{t - t_1} \cdot \log \frac{\Delta_\infty - \Delta_t}{\Delta_\infty - \Delta}$ berechnet.

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

Die Grenzen (V) der Veresterung wurden nach der von dem einen von uns abgeleiteten Formel $V = \frac{\Delta_\infty (1 - 0\cdot046 a_0)}{(\kappa_e + \kappa_w) a_0}$ ¹⁴ berechnet, wobei κ_e und κ_w die molaren Gefrierpunktserniedrigungen bedeuten, die Ester und Wasser in Ameisensäure hervorrufen. Für Δ_∞ wurde die in der oben genannten Arbeit besprochene Korrektur angebracht, indem von dem tatsächlich gemessenen Δ'_∞ der Wert $\Delta w_0 \left(\frac{1}{1 - 0\cdot046 a_0} - 1 \right)$ abgezogen wurde, wobei Δw_0 die Gefrierpunktserniedrigung des bei Versuchsbeginn vorhandenen Wassers gegen den Gefrierpunkt der reinen Säure bezeichnet.

Für κ_w wurde durchwegs mit 2·44 gerechnet, für κ_e auf Grund der von FRIEDMANN angestellten Messungen mit 2·52 für wasserärmere und mit 2·72 für wasserreichere Säure.

Das verwendete Beckmann-Thermometer wurde mit einem Normalthermometer geeicht und der Gradwert überprüft; die Abweichungen lagen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit.

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 Grenzwert mitgeteilt, unter k der höchste und der niedrigste Einzelwert, unter k_m der Mittelwert der monomolekularen Konstanten, unter Z die Anzahl der in der betreffenden Versuchsreihe ausgeführten Einzelmessungen; f bedeutet fallende, s steigende „Konstanten“.

¹⁴ KAILAN und RAFF l. c.

B. Versuchsreihen.**I. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen mit *o*-Nitrobenzylalkohol ohne Katalysator.****1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure ($w_0 = 0.110$).**

Nr. 47.			Nr. 48.		
$a_0 = 0.2653, \Delta_1 = 0.735$			$a_0 = 0.2653, \Delta_1 = 0.730$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k
0.159	0.200	1.02	0.173	0.220	1.03
0.332	0.330	0.95	0.357	0.375	1.05
0.588	0.450	0.90	0.531	0.445	0.94
0.851	0.540	0.95	0.782	0.520	0.89
26	0.640	—	28	0.650	—
$w_m = 0.192, k_m = 0.94, V = 1.03$			$w_m = 0.199, k_m = 0.97, V = 1.03$		

Nr. 49.		
$a_0 = 0.3026, \Delta_1 = 0.810$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k
0.169	0.235	0.95
0.349	0.385	0.89
0.526	0.515	0.94
0.704	0.585	0.92
28	0.757	—
$w_m = 0.201, k_m = 0.92, V = 1.03$		

2. Versuche in wasserreicherer Ameisensäure ($w_0 = 1.180$).

Nr. 50.			Nr. 51.		
$a_0 = 0.2135, \Delta_1 = 0.565$			$a_0 = 0.2663, \Delta_1 = 0.800$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k
0.177	0.110	0.54	0.262	0.160	0.46
0.433	0.200	0.44	0.532	0.305	0.51
0.777	0.315	0.46	0.793	0.385	0.48
0.962	0.390	0.54	1.132	0.430	0.41
28	0.558	—	30	0.660	—
$w_m = 1.236, k_m = 0.48, V = 0.98$			$w_m = 1.253, k_m = 0.46, V = 1.03$		

Nr. 52.		
$a_0 = 0.2734, \Delta_1 = 0.785$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k
0.268	0.175	0.48
0.537	0.315	0.50
0.803	0.405	0.49
1.153	0.495	0.49
36	0.678	—
$w_m = 1.255, k_m = 0.49, V = 1.00$		

II. Teilweise auszugsweise mitgeteilte Versuchsreihen.
Tabelle 6.

Nr.	c · 10 ⁵ w ₀	w _m	a ₀	Versuche ohne Salzsäuresatz.				k	k _m	V	Z			
				t - t ₁	Δ ₁	Δ - Δ ₁	Δ ₂							
1	0.110	0.192	0.2394	0.108	0.242	0.675	0.320	0.455	0.545	3.54	3.24	3.42	1.01	2
2		0.202	0.2769	0.107	0.219	0.850	0.310	0.455	0.555	3.32	3.40	3.38	1.01	2
3		0.204	0.2850	0.114	0.224	0.910	0.295	0.410	0.598	3.03	2.78	2.90	1.01	2
4		0.208	0.3014	0.105	0.217	0.830	0.360	0.540	0.687	3.08	3.08	3.08	1.00	2
5		0.212	0.3013	0.109	0.260	0.890	0.345	0.520	0.630	3.26	2.91	3.09	1.00	2
6		0.217	0.3276	0.106	0.223	0.900	0.410	0.605	0.767	3.14	3.02	3.08	0.99	2
7	0	1.248	0.2871	0.120	0.241	0.740	0.230	0.390	0.600	1.75	1.89	1.86	0.97	2
8		1.253	0.2695	0.109	0.227	0.770	0.260	0.440	0.675	1.94	2.02	1.98	1.00	2
9		1.263	0.2942	0.115	0.257	0.840	0.290	0.445	0.686	2.08	1.77	1.88	0.97	2
10		1.267	0.3051	0.127	0.240	0.828	0.335	0.525	0.773	1.95	2.06	2.01	0.98	2
11		1.280	0.3352	0.120	0.250	0.885	0.375	0.585	0.850	2.10	2.11	2.10	0.96	2
12		1.283	0.3563	0.117	0.248	0.920	0.415	0.625	0.910	2.26	2.03	2.14	0.95	2
13	0.110	0.196	0.2347	0.125	0.254	0.650	0.340	0.455	0.525	3.63	3.44	3.56	0.97	2
14		0.209	0.2726	0.108	0.221	0.740	0.385	0.510	0.608	4.04	3.58	3.82	0.96	2
15		0.216	0.3017	0.104	0.212	0.955	0.340	0.455	0.565	3.84	3.36	3.60	1.00	2
16		0.219	0.2952	0.118	0.228	0.815	0.415	0.545	0.640	3.84	3.62	3.75	0.95	2
17		0.222	0.3125	0.117	0.233	0.890	0.420	0.569	0.655	3.80	3.78	3.80	0.96	2
18		0.228	0.3240	0.108	0.233	0.825	0.490	0.635	0.768	4.07	3.58	3.85	0.95	2
19	0	1.257	0.2439	0.127	0.273	0.750	0.275	0.430	0.542	2.49	2.62	2.55	0.98	2
20		1.258	0.2570	0.112	0.224	0.730	0.310	0.460	0.640	2.57	2.46	2.51	1.00	2
21		1.266	0.2852	0.129	0.279	0.845	0.305	0.505	0.655	2.11	2.30	2.20	0.98	2
22		1.277	0.3137	0.112	0.254	0.930	0.342	0.550	0.720	2.50	2.47	2.49	0.98	2
23		1.281	0.2968	0.148	0.315	0.879	0.381	0.531	0.671	2.46	2.16	2.31	0.97	2
24		1.282	0.3202	0.214	0.326	1.015	0.510	0.605	0.750	2.31	2.19	2.25	0.98	2

Alkohol

Benzylalkohol

p-Phenyläthylalkohol

57	815	1.255	0.2608	0.160	0.316	0.800	0.250	0.400	0.570	1.57	1.67	1.62	0.98	2
58		1.180	1.276	0.2674	0.123	0.245	0.235	0.385	0.685	1.63	1.33	1.43	0.98	4
59	1438		1.255	0.2482	0.118	0.245	0.800	0.240	0.380	0.522	2.27	2.30	2.29	0.99
60		1.269	0.2729	0.114	0.361	0.880	0.250	0.460	0.585	2.12	1.86	2.01f	1.00	2

61	0	0.110	0.175	0.1993	0.348	0.591	0.590	0.290	0.365	0.450	1.29	1.22	1.25	1.04	3
62			0.182	0.2453	0.142	0.465	0.665	0.225	0.445	0.615	1.20	1.20	1.24	1.04	3
63	0	1.180	0.186	0.2443	0.178	0.371	0.675	0.215	0.365	0.560	1.18	1.24	1.21	1.00	3
64			0.203	0.2746	0.177	0.817	0.745	0.270	0.565	0.636	1.17	1.26f	1.00	1.00	4
65	235	0.110	1.239	0.2146	0.179	0.823	0.590	0.130	0.455	0.565	0.64	0.86	0.79s	1.01	4
66			1.238	0.2238	0.367	0.643	0.630	0.285	0.385	0.610	0.75	0.67	0.70	1.02	3
67	470	1.180	1.257	0.2661	0.195	0.901	0.760	0.165	0.500	0.625	0.68	0.78	0.74	0.97	4
68			1.253	0.3116	0.158	0.527	0.895	0.190	0.425	0.760	0.79	0.68	0.71f	0.99	3
69	815	1.180	0.189	0.2571	0.117	0.234	0.830	0.250	0.370	0.510	2.51	2.40	2.46	1.03	2
70			0.201	0.2737	0.105	0.321	0.825	0.250	0.440	0.540	2.58	2.28	2.46f	0.99	3
71	1438	1.180	0.202	0.2520	0.108	0.223	0.855	0.270	0.360	0.415	4.23	3.94	4.12	1.00	2
72			0.213	0.2802	0.115	0.217	0.920	0.330	0.410	0.505	4.01	3.95	3.66	1.01	2
73	815	1.180	1.250	0.2177	0.109	0.272	0.650	0.185	0.375	0.482	1.93	2.40	2.14	0.97	3
74			1.264	0.2569	0.151	0.299	0.770	0.310	0.450	0.580	2.20	2.18	2.19	0.98	2
75	1438	1.180	1.256	0.2406	0.114	0.212	0.760	0.260	0.375	0.500	2.80	2.84	2.82	0.99	2
76			1.272	0.2750	0.117	0.235	0.835	0.330	0.445	0.590	3.04	2.60	2.80	0.97	2

77	0	0.110	0.179	0.2369	0.167	0.333	0.615	0.215	0.345	0.620	1.11	1.06	1.08	1.03	3
78			0.196	0.2344	0.183	0.447	0.625	0.230	0.375	0.565	1.24	1.06	1.12	1.01	3
79	0	1.180	0.194	0.2643	0.358	0.617	0.695	0.425	0.530	0.665	1.24	1.12	1.19	1.02	3
80			0.212	0.2937	0.412	0.712	0.812	0.475	0.585	0.715	1.24	1.12	1.19	1.02	3

o-Nitrobenzylalkohol

m-Nitrobenzylalkohol

p-Nitrobenzylalkohol

Fortsetzung der Tabelle 6.
 Versuche ohne Salzzusatz.

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V	Z		
80	Alkohol	0	1.228	0.2006	0.354	0.643	0.175	0.58	0.63	0.99	3		
81			1.248	0.2487	0.292	0.561	0.750	0.200	0.55	0.61	1.05	3	
82			1.251	0.2453	0.256	0.727	0.670	0.170	0.55	0.59	0.98	4	
83			1.251	0.2493	0.531	1.062	0.700	0.310	0.54	0.59	1.01	4	
84	p-Nitrobenzylalkohol	0	1.256	0.2608	0.272	0.536	0.215	0.63	0.56	0.99	4		
85			1.276	0.3339	0.262	0.812	0.890	0.240	0.55	0.60	0.98	4	
86			0.197	0.2894	0.105	0.238	0.795	0.290	2.48	2.30	0.99	2	
87			0.202	0.2903	0.106	0.212	0.810	0.285	2.42	2.28	0.99	3	
88	p-Nitrobenzylalkohol	0.110	0.213	0.2758	0.117	0.224	0.385	4.20	3.84	1.00	2		
89			0.213	0.2823	0.115	0.230	0.845	0.375	4.00	3.75	1.00	2	
90			1.268	0.2656	0.149	0.449	0.740	0.305	1.79	1.58	1.67f	3	
91			1.269	0.2768	0.292	0.430	0.830	0.410	1.62	1.77	1.69	0.98	3
92	Methylphenylkarbinol	1.180	1.276	0.2966	0.164	0.319	0.305	1.66	1.48	1.55	0.99	3	
93			1.258	0.2568	0.116	0.230	0.925	0.270	2.56	2.10	2.27	1.07	2
94			1.269	0.3004	0.118	0.233	0.915	0.310	2.28	2.29	2.29	0.98	2
95			1.273	0.3073	0.112	0.231	0.890	0.345	2.44	2.30	2.36	0.99	2
96	Methylphenylkarbinol	0	0.189	0.2041	0.138	0.287	0.335	3.69	3.60	3.67	0.99	2	
97			0.203	0.2545	0.137	0.282	0.685	0.375	3.30	3.15	3.24	0.99	2
98			0.213	0.2796	0.138	0.279	0.750	0.410	3.24	2.92	3.10	0.99	2
99			0.217	0.2792	0.174	0.356	0.765	0.440	3.23	3.26	3.25	0.98	2
100			0.215	0.2932	0.138	0.277	0.825	0.385	3.10	2.85	2.99	0.98	2
101			0.232	0.3297	0.141	0.284	0.850	0.505	3.32	3.11	3.24	0.97	2
102			1.257	0.2320	0.179	0.547	0.680	0.235	1.51	1.39	1.43f	0.96	3
103			1.266	0.2597	0.178	0.534	0.730	0.585	1.53	1.34	1.39f	0.96	3
104			1.265	0.2616	0.354	0.539	0.665	0.465	1.47	1.59	1.51	0.95	3

Methylphenylkarbinol	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114					
	0	1·180	1·279	0·2861	0·179	0·537	0·850	0·340	0·605	0·742	1·49	1·37	1·41	1·04	3
		1·284	0·3206	0·361	0·546	0·860	0·530	0·680	0·805	1·29	1·48	1·83	0·96	3	
		1·263	0·2443	0·112	0·221	0·720	0·345	0·430	0·532	3·48	2·64	3·03	1·00	2	
	815	1·265	0·2578	0·109	0·217	0·750	0·330	0·445	0·588	3·29	2·84	3·06	1·02	2	
		1·268	0·2685	0·105	0·216	0·760	0·335	0·495	0·622	3·20	3·20	3·20	0·97	2	
		1·280	0·2979	0·108	0·217	0·855	0·390	0·540	0·690	3·36	3·06	3·22	0·97	2	
	1·180	1·280	0·3206	0·113	0·229	0·995	0·355	0·550	0·682	2·82	3·12	2·94	0·97	2	
		1·281	0·2620	0·108	0·214	0·770	0·410	0·510	0·568	5·15	4·63	5·00	0·95	2	
	1438	1·305	0·3312	0·107	0·215	0·955	0·495	0·620	0·732	4·58	3·79	4·21	0·95	2	
		1·313	0·3369	0·112	0·220	0·975	0·525	0·645	0·733	4·90	4·19	4·61	0·93	2	

Athyphenylkarbinol	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	
	0·184	0·2278	0·137	0·279	0·610	0·250	0·365	0·472	2·39	2·31	2·36	0·95	2
	0·190	0·2368	0·147	0·290	0·610	0·300	0·405	0·525	2·50	2·21	2·34	0·95	2
	0·110	0·2396	0·138	0·421	0·660	0·255	0·415	0·477	2·40	2·10	2·22f	0·94	3
		0·2619	0·146	0·291	0·660	0·325	0·470	0·588	2·39	2·40	2·40	0·92	2
		0·3019	0·155	0·472	0·810	0·360	0·550	0·617	2·45	2·05	2·28	0·94	3
	0	0·242	0·2066	0·178	0·534	0·575	0·385	0·475	1·20	0·99	1·06f	0·95	3
		0·245	0·2277	0·175	0·355	0·640	0·170	0·280	0·505	1·02	0·99	0·92	3
	1·180	0·2705	0·182	0·362	0·730	0·225	0·360	0·634	1·04	1·00	1·03	0·94	3
		0·2713	0·183	0·370	0·770	0·245	0·360	0·587	1·28	1·12	1·16	0·93	3
		0·2808	0·178	0·355	0·770	0·235	0·340	0·607	1·18	1·00	1·04	0·91	3
	235	0·219	0·3059	0·111	0·222	0·930	0·340	0·540	3·88	3·50	3·70	0·95	2
		0·226	0·3163	0·115	0·234	0·895	0·405	0·630	3·88	3·32	3·61	0·96	2

Fortsetzung der Tabelle 6.
Versuche ohne Salzzusatz.

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	a_0	$t - t$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V	Z	
127	815	1.180	1.251	0.2256	0.108	0.217	0.335	2.89	2.89	0.98	2	
128			1.246	0.2328	0.111	0.200	0.320	2.54	2.44	0.96	2	
129			1.252	0.2385	0.103	0.211	0.795	0.350	2.20	2.43	0.92	2
130	1438	1.180	1.263	0.2638	0.108	0.218	0.385	2.58	2.10	0.97	2	
131			1.269	0.2986	0.107	0.215	0.430	2.66	2.34	0.95	2	
132	1438	1.180	1.268	0.2310	0.108	0.221	0.400	4.29	3.87	0.97	2	
133			1.276	0.2607	0.108	0.212	0.425	4.11	3.58	0.95	2	
134			1.293	0.3147	0.117	0.237	0.485	3.73	3.52	0.94	2	
135			0.204	0.2907	0.105	0.211	0.775	0.460	3.12	2.88	0.96	2
136	0	0.110	0.204	0.2973	0.117	0.233	0.475	3.10	2.56	0.95	2	
137			0.207	0.2943	0.109	0.221	0.470	3.12	2.92	0.94	2	
138			0.218	0.3301	0.119	0.234	0.815	0.540	2.86	2.58	0.92	2
139			0.236	0.3370	0.108	0.321	0.865	0.350	2.73	2.59	0.93	3
140	0	1.180	1.244	0.2610	0.148	0.312	0.365	1.01	1.24	0.97	2	
141			1.264	0.3218	0.293	0.442	0.380	0.450	1.08	0.93	0.96	3
142			1.276	0.3289	0.146	0.610	0.900	0.600	1.17	0.99	1.03f	4
143			1.280	0.3594	0.148	0.437	0.970	0.570	1.24	1.12	1.14	0.94
144	815	1.180	1.299	0.3156	0.135	0.366	0.455	3.14	2.63	2.95f	3	
145			1.298	0.3316	0.119	0.353	0.375	0.595	3.07	2.85	2.97f	3
146	1438	1.180	1.269	0.2270	0.109	0.223	0.330	4.84	3.85	4.37	0.95	2
147			1.303	0.3058	0.116	0.246	0.955	0.410	4.28	4.17	4.24	0.95
148	0	0.110	0.222	0.3468	0.217	0.462	0.515	1.86	1.59	1.72	1.00	4
149	679	0.104	0.225	0.2932	0.105	—	0.625	7.2	—	7.2	1.00	1
150	815	1.180	1.293	0.3113	0.113	0.230	0.550	3.45	3.18	3.32	0.94	3

Äthylphenylkarbinol

Propylphenylkarbinol

Isopropyl-
alkohol

Tabelle 7.
Versuche mit Zusatz eines Neutralsalzes.

Alkohol	Nr. $\cdot 10^5$	N	w_0	w_m	a_0	$t-t_1$	Δ_1	$\Delta-\Delta_1$	k	k_m	V	Z	
Alkohol	151	0·1923		0·203	0·2382	0·120	0·232	0·400	0·475	0·560	4·02	1·04	2
	152	0·2187	KCl	0·213	0·2789	0·119	0·232	0·400	0·530	0·590	4·18	1·04	2
	153	0·2091	$2H_2O$	0·216	0·2920	0·114	0·232	0·400	0·550	0·610	4·15	1·04	2
	154	0·0760	$2H_2O$	0·234	0·3153	0·112	0·226	0·460	0·570	0·635	4·78	0·96	2
	155	0·1142	MgCl ₂	0·237	0·3216	0·112	0·222	0·440	0·520	0·610	4·33	0·96	2
	156	0·1593	KCl	1·299	0·3117	0·135	0·402	1·005	0·570	0·635	2·82	2·41	3
Benzylalkohol	157	0·1994	KCl	1·285	0·3221	0·113	0·346	0·370	0·650	0·762	2·52	1·00	3
	158	0·0890	$2H_2O$	1·180	1·275	0·2833	0·126	0·246	0·345	0·480	2·81	0·96	2
	159	0·0890	MgCl ₂	1·284	0·2956	0·118	0·251	0·350	0·520	0·625	2·89	0·95	2
	160	0·1487		0·211	0·2499	0·115	0·232	0·380	0·465	0·545	4·07	1·05	2
p-Phenyläthyl-alkohol	161	0·1487	KCl	0·205	0·2515	0·112	0·218	0·370	0·445	0·541	3·88	1·05	2
	162	0·2086		0·202	0·2574	0·105	0·217	0·350	0·480	0·568	3·98	1·06	2
	163	0·1614	KCl	1·265	0·2410	0·122	0·246	0·345	0·460	0·550	3·51	1·00	2
	164	0·1575		1·285	0·2836	0·153	0·277	0·410	0·520	0·592	3·36	1·00	2
Allyl-alkohol	165	0·1923		0·214	0·2882	0·110	0·222	0·370	0·490	0·595	3·64	1·05	2
	166	0·1923	KCl	0·110	0·2889	0·111	0·222	0·430	0·545	0·615	4·70	1·04	2
	167	0·1994	$2H_2O$	1·180	1·261	0·2545	0·129	0·249	0·360	0·425	3·02	1·03	2
	168	0·1994		1·269	0·2557	0·126	0·251	0·305	0·420	0·524	3·01	1·01	2
p-Nitrobenzyl-alkohol	169	0·0629		0·200	0·2527	0·231	0·422	0·330	0·415	0·553	1·71	1·43	3
	170	0·0659	$2H_2O$	0·110	0·2617	0·358	0·531	0·395	0·435	0·547	1·58	1·30	3
	171	0·0890	$2H_2O$	1·180	1·258	0·2477	0·422	0·633	0·705	0·797	1·17	1·09	3
	172	0·0529	MgCl ₂	0·170	0·2389	0·119	—	0·715	0·235	—	0·468	2·56	1
	173	0·0653	$2H_2O$	0·110	0·185	0·2295	0·111	0·228	0·765	0·350	0·443	2·98	2
174	1438	0·0890	1·180	1·278	0·2657	0·141	0·283	0·805	0·325	0·455	2·96	3·09	2

Fortsetzung der Tabelle 7.
Versuche mit Zusatz eines Neutralsalzes.

Nr.	$c \cdot 10^5$	N	w_0	w_m	α_0	$t-t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V	Z				
175	0	0.1923	KCl	0.185	0.2432	0.182	0.561	0.190	0.340	0.440	1.35	1.07	1.13	1.03	3	
176	0	0.1691		0.191	0.2835	0.156	0.492	0.860	0.400	0.605	1.33	0.96	1.05	1.03	3	
177	0	0.1936		0.175	0.2882	0.155	0.303	0.850	0.290	0.615	1.35	0.91	1.03	1.01	2	
178	0	0.1644	KCl	0.200	0.2743	0.142	0.996	0.210	0.475	0.610	1.30	0.66	0.81	1.01	5	
179	0	0.1633		0.187	0.2971	0.147	0.476	0.935	0.190	0.355	0.570	1.20	0.89	0.94	1.00	3
180	0	0.1142		0.196	0.2507	0.156	0.510	0.745	0.240	0.405	0.468	2.00	1.71	1.88	0.96	3
181	0	0.1053	0.110	0.196	0.2604	0.112	0.291	0.205	0.350	0.515	1.96	1.70	1.79	0.96	3	
182	0	0.1142		0.203	0.2669	0.118	0.643	0.775	0.240	0.450	0.540	2.16	1.21	1.52	1.00	4
183	0	0.1142		0.209	0.2763	0.147	0.747	0.775	0.235	0.445	0.525	1.76	1.10	1.41	0.94	4
184	0	0.1142	0	0.216	0.2827	0.300	0.486	0.780	0.360	0.445	1.67	1.69	1.68	0.91	2	
185	0	0.1568		1.264	0.2616	0.175	0.357	0.870	0.250	0.330	0.535	1.57	1.17	1.30	1.00	3
186	0	0.1994		1.261	0.2699	0.187	0.493	0.830	0.230	0.400	0.615	1.09	0.93	0.99	1.00	3
187	0	0.1726	KCl	1.270	0.2708	0.197	0.953	0.220	0.455	0.522	1.21	0.94	1.03	0.96	4	
188	0	0.1659		1.269	0.2783	0.369	0.575	0.850	0.370	0.425	0.610	1.10	0.90	0.98	0.98	4
189	0	0.0890		1.268	0.2730	0.158	0.567	0.805	0.260	0.480	0.590	1.60	1.29	1.40	0.95	3
190	0	0.0890	0.190	1.270	0.2807	0.321	0.586	0.365	0.450	0.555	1.45	1.24	1.35	0.93	3	
191	0	0.0890		1.253	0.2823	0.157	0.318	0.870	0.215	0.340	0.540	1.41	1.36	1.38	0.93	3
192	235	0.1562		0.110	0.191	0.2743	0.113	0.485	0.180	0.395	0.550	1.52	1.14	1.26	0.97	3
193	815	0.1562	KCl	1.262	0.2743	0.175	0.870	0.175	0.370	0.565	1.35	1.89	1.66	0.98	3	
194	0	0.1732		1.263	0.2866	0.125	0.269	0.905	0.275	0.435	0.618	2.05	1.97	2.00	0.99	2
195	0	0.1923		0.110	0.187	0.2581	0.139	0.739	0.730	0.470	0.630	1.27	0.81	0.89	1.05	4
196	0	0.2134	KCl	0.110	0.248	0.110	0.454	1.020	0.415	0.930	2.07	2.32	2.16	1.08	4	
197	0	0.1563		1.180	1.233	0.3243	0.111	0.387	0.755	0.315	0.610	2.12	1.85	1.98	1.03	3
198	679	0.1276		0.224	0.2884	0.114	—	0.920	0.435	—	—	5.9	—	5.9	1.01	1
199	0	0.1870	0.104	0.228	0.3099	0.103	0.208	0.940	0.500	0.615	6.1	5.9	6.0	1.02	2	
200	815	0.1925		1.180	1.290	0.3066	0.117	0.237	0.995	0.400	0.530	3.79	3.45	3.65	0.99	2

Alkohol

Methylphenylkarbinol

Äthylphenylkarbinol

Propylphenylkarbinol

Isopropylalkohol

C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

I. Versuche ohne Salzzusatz.

1. Die Grenzen der Veresterung.

Bildet man für jeden Alkohol das arithmetische Mittel der V ($=V_m$), so erhält man:

Alkohol:	Zahl der Versuchsreihen:	V_m
Benzylalkohol	12	0·99
β -Phenyläthylalkohol	12	0·97
γ -Phenylpropylalkohol	12	0·98
Allylalkohol	10	0·99
<i>o</i> -Nitrobenzylalkohol	14	1·01
<i>m</i> -Nitrobenzylalkohol	16	1·00
<i>p</i> -Nitrobenzylalkohol	19	1·00
Methylphenylkarbinol	19	0·98
Äthylphenylkarbinol	20	0·94
Propylphenylkarbinol	13	0·95
Gesamtmittel sowohl ohne als auch mit Berücksichtigung der Zahl der Versuchsreihen:		0·98

Es findet also, wie man sieht, praktisch vollständige Veresterung statt. Tatsächlich konnte auch bei der Messung der kryoskopischen Konstanten der Ester in Ameisensäure keine Verseifung beobachtet werden.

2. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen ohne Katalysator vom Wassergehalt.

Ordnet man die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten der Versuche ohne Katalysator nach steigendem Wassergehalt und bezeichnet mit G das Verhältnis zwischen den bei $w_0 = 1·180$ und $0·110$ gefundenen Mittelwerten, so erhält man:

a) Primäre Alkohole.

α) Benzylalkohol.

$w_0 = 0·110; w_m = 0·192-0·217$

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	Mittelwerte
w_m . . .	0·192	0·202	0·204	0·208	0·212	0·217	0·211
k_m . . .	3·42	3·38	2·90	3·08	3·09	3·08	3·16

$w_0 = 1·180, w_m = 1·248-1·283, G = 0·64$

Versuch Nr.	7	8	9	10	11	12	Mittelwerte
w_m . . .	1·248	1·253	1·263	1·267	1·280	1·283	1·266
k_m . . .	1·86	1·98	1·88	2·01	2·10	2·14	2·02

β) β-Phenyläthylalkohol.

$$w_0 = 0.110, w_m = 0.196-0.228$$

Versuch Nr.	13	14	15	16	17	18	Mittelwerte
w_m . . .	0.196	0.209	0.216	0.219	0.222	0.282	0.206
k_m . . .	3.56	3.82	3.60	3.75	3.80	3.85	3.73

$$w_0 = 1.180, w_m = 1.257-1.282, G = 0.64$$

Versuch Nr.	19	20	21	22	23	24	Mittelwerte
w_m . . .	1.257	1.258	1.266	1.277	1.281	1.282	1.270
k_m . . .	2.55	2.51	2.20	2.49	2.31	2.25	2.39

γ) γ-Phenylpropylalkohol.

$$w_0 = 0.110, w_m = 0.190-0.210$$

Versuch Nr.	25	29	26	27	28	30	Mittelwerte
w_m . . .	0.190	0.194	0.195	0.200	0.201	0.210	0.198
k_m . . .	3.76	3.76	3.60	3.54	3.96	3.51	3.69

$$w_0 = 1.180, w_m = 1.246-1.276, G = 0.72$$

Versuch Nr.	31	32	33	34	35	36	Mittelwerte
w_m . . .	1.246	1.248	1.255	1.258	1.266	1.276	1.258
k_m . . .	2.46	2.78	2.78	2.86	2.42	2.52	2.64

δ) Allylalkohol.

$$w_0 = 0.110, w_m = 0.198-0.223$$

Versuch Nr.	37	38	39	40	Mittelwerte
w_m	0.198	0.204	0.210	0.223	0.209
k_m	3.88	3.34	3.73	3.49	3.41

$$w_0 = 1.180, w_m = 1.238-1.335, G = 0.65$$

Versuch Nr.	41	42	43	44	45	46	Mittelwerte
w_m . . .	1.238	1.263	1.273	1.281	1.298	1.335	1.281
k_m . . .	2.02	2.39	2.40	2.18	2.07	2.22	2.21

ε) o-Nitrobenzylalkohol.

$$w_0 = 0.110, w_m = 0.192-0.201$$

Versuch Nr.	47	48	49	Mittelwerte
w_m	0.192	0.199	0.201	0.197
k_m	0.94	0.97	0.92	0.94

$$w_0 = 1.180, w_m = 1.236-1.255, G = 0.51$$

Versuch Nr.	50	51	52	Mittelwerte
w_m	1.236	1.253	1.255	1.248
k_m	0.48	0.46	0.49	0.48

ζ) *m*-Nitrobenzylalkohol.

$$w_0 = 0.110, w_m = 0.175-0.203$$

Versuch Nr.	61	62	63	64	Mittelwerte
w_m	0.175	0.182	0.186	0.203	0.187
k_m	1.25	1.24	1.21	1.26	1.24

$$w_0 = 1.180, w_m = 1.238-1.257, G = 0.59$$

Versuch Nr.	65	66	67	68	Mittelwerte
w_m	1.239	1.238	1.257	1.253	1.247
k_m	0.79	0.70	0.74	0.71	0.73

 η) *p*-Nitrobenzylalkohol.

$$w_0 = 0.110, w_m = 0.179-0.196$$

Versuch Nr.	77	78	79	Mittelwerte
w_m	0.179	0.196	0.194	0.190
k_m	1.08	1.19	1.12	1.13

$$w_0 = 1.180, w_m = 1.223-1.276, G = 0.53$$

Versuch Nr.	80	81	82	83	84	85	Mittelwerte
w_m	1.228	1.248	1.251	1.251	1.256	1.276	1.252
k_m	0.63	0.61	0.59	0.59	0.56	0.60	0.60

b) Sekundäre Alkohole.

α) Methylphenylkarbinol.

$$w_0 = 0.110, w_m = 0.189-0.232$$

Versuch Nr.	96	97	98	99	100	101	Mittelwerte
w_m	0.189	0.203	0.213	0.215	0.217	0.232	0.212
k_m	3.67	3.24	3.10	2.99	3.25	3.24	3.25

$$w_0 = 1.180, w_m = 1.257-1.284, G = 0.43$$

Versuch Nr.	102	103	104	105	106	Mittelwerte
w_m	1.257	1.266	1.265	1.279	1.284	1.270
k_m	1.43	1.39	1.51	1.41	1.33	1.41

β) Äthylphenylkarbinol.

$$w_0 = 0.110, w_m = 0.184-0.223$$

Versuch Nr.	115	116	117	118	119	Mittelwerte
w_m	0.184	0.190	0.194	0.197	0.223	0.198
k_m	2.36	2.34	2.22	2.40	2.28	2.32

$$w_0 = 1.180, w_m = 1.242-1.264, G = 0.46$$

Versuch Nr.	120	121	122	123	124	Mittelwerte
w_m	1.242	1.245	1.259	1.264	1.263	1.255
k_m	1.06	1.00	1.03	1.16	1.04	1.06

γ) Propylphenylkarbinol.

$$w_0 = 0.110, w_m = 0.204 - 0.236$$

Versuch Nr.	135	136	137	138	139	Mittelwerte
w_m	0.204	0.204	0.207	0.218	0.236	0.214
k_m	2.88	2.80	3.02	2.71	2.70	2.82

$$w_0 = 1.180, w_m = 1.244 - 1.280, G = 0.38$$

Versuch Nr.	140	141	142	143	Mittelwerte
w_m	1.244	1.264	1.276	1.280	1.266
k_m	1.16	0.99	1.03	1.14	1.08

Die Erhöhung des Wasseranfangsgehaltes von 0.11 auf 1.18 Mole pro 1 kg Ameisensäure verkleinert also stets die Veresterungsgeschwindigkeit, u. zw. bei den primären Alkoholen durchschnittlich um 39% (bei den Nitrobenzylalkoholen allein im Mittel um 46%), bei den sekundären Alkoholen um 58%. Bei den von FRIEDMANN untersuchten Alkoholen hatte eine Erhöhung des Wasseranfangsgehaltes von 0.104 auf 1.017 Mole pro 1 kg Ameisensäure bei den primären nur eine Verkleinerung um 16—39%, im Mittel um 27%, bei den sekundären nur um 0—27%, im Mittel um 19% (ohne Oktanol-2 um 26%) bewirkt. Es war somit die verzögernde Wasserwirkung geringer. Nur beim tertiären Butyl- und Amylalkohol wurde von G. BRUNNER bzw. FRIEDMANN ein fast gleich großer Wassereinfluß wie hier bei den sekundären Alkoholen beobachtet.

Während es, wie seinerzeit ausgeführt worden ist, Herrn S. SCHWEBEL nicht gelungen ist, in Essigsäure nach dieser Methode die Veresterungsgeschwindigkeit des Methyl- und des Äthylphenylkarbinols, sei es mit, sei es ohne Chlorwasserstoff, zu messen, gelingt dies, wie die Versuche Nr. 175—194 zeigen, in Ameisensäure ohne weiteres.

3. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Chlorwasserstoff- und Wasser-gehalt.

Bezeichnet man die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten der mit, bzw. ohne Chlorwasserstoff ausgeführten Versuchsreihen mit k_c bzw. k_o , so ergibt sich:

a) Primäre Alkohole.

 α) *o*-Nitrobenzylalkohol.

$c \cdot 10^5$	w_0	k_m	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0·110	0·94	—	—	—	—
235		1·85	787	387	1·97	412
470		2·95	628	428	3·14	455
0	1·180	0·48	—	—	—	—
815		1·53	188	129	3·19	268
1438		2·15	150	116	4·48	242

 β) *m*-Nitrobenzylalkohol.

$c \cdot 10^5$	w_0	k_m	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0·110	1·24	—	—	—	—
235		2·46	1047	519	1·98	419
470		3·89	827	564	3·14	455
0	1·180	0·73	—	—	—	—
815		2·17	266	177	2·96	242
1438		2·81	195	145	3·85	198

 γ) *p*-Nitrobenzylalkohol.

$c \cdot 10^5$	w_0	k_m	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0·110	1·13	—	—	—	—
235		2·29	974	494	2·03	437
470		3·83	815	575	3·39	508
0	1·180	0·60	—	—	—	—
815		1·64	201	128	2·74	213
1438		2·31	161	119	3·87	198

b) Sekundäre Alkohole.

α) Methylphenylkarbinol.

$c \cdot 10^5$	w_0	k_m	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	1·180	1·41	—	—	—	—
815		3·09	379	206	2·19	152
1438		4·61	321	222	3·28	

β) Äthylphenylkarbinol.

$c \cdot 10^5$	w_0	k_m	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0·110	2·32	—	—	—	—
235		3·65	1553	565	1·57	244
0	1·180	1·06	—	—	—	—
815		2·47	303	173	2·33	174
1438		3·86	268	195	3·64	

γ) Propylphenylkarbinol.

$c \cdot 10^5$	w_0	k_m	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	1.180	1.08	—	—	—	—
815		2.96	363	231	2.74	210
1438		4.30	299	224	3.98	

Da die $\frac{k_c - k_0}{c}$ beim gleichen Alkohol und bei gleichem Wasseranfangsgehalt annähernd gleich sind, erkennt man, daß Chlorwasserstoff die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten ungefähr proportional seiner Konzentration erhöht, u. zw. in wasserarmer Säure bei $c = 0.00235$ bzw. 0.00470 auf das 1.6—2.0, bzw. das 3.1—3.4fache, in wasserreicherer Säure bei $c = 0.00815$ bzw. 0.0144 bei den Nitrobenzylalkoholen auf das 2.7—3.2, bzw. 3.9 bis 4.5fache, bei den hier untersuchten sekundären Alkoholen auf das 2.2—2.7, bzw. 3.3—4.0fache.

Wasserzusatz wirkt bei den Versuchen in chlorwasserstoffhaltiger Ameisensäure stärker verzögernd als in chlorwasserstofffreier. Dies zeigt folgende Zusammenstellung, in der für die bei $w_0 = 0.110$ erhaltenen Mittelwerte von $\frac{k_c - k_0}{c}$ 100% gesetzt ist. Es geht aber auch daraus hervor, daß die $\frac{k_c - k_0}{k_0 c}$ in wasserärmerer Ameisensäure viel größer sind als in wasserreicherer: bei den Nitrobenzylalkoholen betragen sie im Mittel 448 in ersterer, gegen 226 in letzterer, beim Äthylphenylkarbinol immerhin noch 244 gegen 174.

<i>o</i> -Nitrobenzylalkohol			<i>m</i> -Nitrobenzylalkohol		
w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.110	408	100	0.110	541	100
1.180	121	30	1.180	160	30

<i>p</i> -Nitrobenzylalkohol			Äthylphenylkarbinol		
w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.110	434	100	0.110	565	100
1.180	124	29	1.180	183	32

Die Verkleinerung der Konstanten durch Erhöhung des Wassergehaltes von 0.110 auf 1.180 beträgt also im Mittel 70% gegenüber nur 48% bei den gleichen Alkoholen ohne Chlorwasserstoff.

4. Die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Ein Vergleich der hier (ADLER) und der seinerzeit von Herrn FRIEDMANN gleichfalls bei 15° mit Isopropylalkohol ausgeführten Messungen ergibt:

Beobachter	w_m	k_0	$c \cdot 10^5$	k_c	k_c/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$
Adler	0·222	1·72				
Friedmann	0·196	1·79				
Adler	0·225	—	679	7·2	1060	809
Friedmann	0·223	—	695	7·7	1108	850
Adler	1·293	—	815	3·32	407	238 ¹⁵
Friedmann	1·137	—	717	2·85	397	205

Die Übereinstimmung ist somit eine befriedigende.

5. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur des Alkohols.

Bedeutet v_{ae} , v_p , v_b , v_o , bzw. v'_b , v'_o , das Verhältnis der k_0 bzw. der Mittelwerte der $\frac{k_c - k_0}{c}$ der nachstehenden Alkohole zu den betreffenden Werten des Äthyl-, *n*-Propyl-, Benzyl- und *o*-Nitrobenzylalkohols, so erhält man:

a) Der Einfluß der Doppelbindung und der Phenylgruppe.

Alkohol	$w_0 = 0\cdot1$			$w_0 = 1$		
	k_0	v_{ae}	v_p	k_0	v_{ae}	v_p
Äthylalkohol	6·5	1	—	4·6	1	
β -Phenyläthylalkohol . .	3·73	0·57	—	2·39	0·52	
Methylphenylkarbinol . .	3·25	0·50	—	1·41	0·31	
Propylalkohol	6·0	—	1	4·3	—	1
Allylalkohol	3·41	—	0·57	2·21	—	0·51
γ -Phenylpropylalkohol . .	3·69	—	0·61	2·64	—	0·61
Äthylphenylkarbinol . . .	2·32	—	0·39	1·06	—	0·25

b) Der Einfluß der Nitrogruppe.

Alkohol	$w_0 = 0\cdot1$			$w_0 = 1$		
	v_b	v_o	v'_o	v_b	v_o	v'_o
Benzyl-	1	3·36	—	1	4·21	—
<i>o</i> -Nitrobenzyl	0·30	1	1	0·24	1	1
<i>m</i> -Nitrobenzyl	0·39	1·32	1·32	0·36	1·42	1·32
<i>p</i> -Nitrobenzyl	0·36	1·15	1·31	0·30	1·25	1·02 ₅

¹⁵ Mit dem von FRIEDMANN für $w_m = 1\cdot137$ gefundenen $k_0 = 1\cdot38$ gerechnet.

Durch das Entstehen einer Doppelbindung in 2—3-Stellung zur CH_2OH -Gruppe werden somit die k_0 in wasserarmer Ameisensäure um 43%, in wasserreicherer um 49%, im Mittel um 46% verkleinert gegenüber 56% bei der Veresterung der gleichen Alkohole in chlorwasserstofffreier Essigsäure.

Wird ein Wasserstoff der CH_2OH -Gruppe des Äthyl- bzw. Propylalkohols durch Phenyl ersetzt, so werden die k_0 um 60% (50% und 69%) bzw. 68% (61% und 75%) verkleinert; der gleiche Ersatz am 2- bzw. 3-Kohlenstoffatom des Äthyl- bzw. Propylalkohols verkleinert die k_0 nur um 46% (43% und 48%) bzw. 39% — gegenüber 30 bzw. 34% bei der Veresterung in Essigsäure. In je größerem Abstand von der OH-Gruppe der Ersatz erfolgt, desto geringer ist daher die verzögernde Wirkung.

Geht β -Phenyläthylalkohol durch Hineinrücken der OH-Gruppe um eine Stelle in das Methylphenylkarbinol — also einen sekundären Alkohol — über, so sinken die k_0 in wasserarmer Ameisensäure um 13%, in wasserreicherer um 41%, geht dagegen γ -Phenylpropylalkohol durch Hineinrücken der OH-Gruppe um zwei Stellen in das Äthylphenylkarbinol über, so sinken die k_0 um 37 bzw. 60%. Es vermindert eben Ersatz der Methyl- durch die Äthylgruppe, die k_0 im Äthylalkohol nur um etwa 7%, im Methylphenylkarbinol dagegen um 27%. Ersatz der Äthyl- durch die Propylgruppe im Äthylphenylkarbinol wirkt dagegen nicht verzögernd, denn die k_0 des ersteren werden etwas kleiner gefunden als die des Propylphenylkarbinols.

Die k_0 des Benzylalkohols verhalten sich zu jenen des *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzylalkohols in wasserarmer bzw. wasserreicherer Ameisensäure und Essigsäure wie 1 : 0·30 : 0·39 : 0·36 bzw. 1 : 0·24 : 0·36 : 0·30 und 1 : 1·36 : 0·63 : 0·49 bzw. 1 : 0·36 : 0·66 : 0·60. In beiden Säuren wirkt somit die Nitrogruppe in Ortho-Stellung am stärksten, in Meta-Stellung am schwächsten verzögernd. Der Unterschied in der verzögernden Wirkung der Nitrogruppe in den drei Stellungen ist in Ameisensäure auffallend gering, die Verzögerung selbst aber, besonders in Meta- und Para-Stellung, in Ameisensäure entschieden stärker als in Essigsäure. Gleiches gilt vom Ersatz von Wasserstoff durch Phenyl, nicht aber für die Wirkung der Doppelbindung. In Ameisensäure tritt bei $w_0 = 1$ der verzögernde Einfluß der eingetretenen Veränderungen fast stets stärker hervor als bei $w_0 = 0\cdot1$, für Essigsäure gilt das nicht.

6. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur der Säure.

Ein Vergleich der hier bei 15° in Ameisensäure mit den von S. SCHWABEL bei 25° in Essigsäure bei den mittleren Wassergehalten von w_m bzw. w'_m Molen pro kg Säure ohne Katalysator gefundenen Geschwindigkeitskonstanten (k_o bzw. k'_o) bzw. Zuwächse der letzteren, die durch ein Mol Chlorwasserstoff pro kg Säure hervorgerufen werden, $\frac{k_c - k_o}{c}$ bzw. $\frac{k'_c - k'_o}{c}$ ergibt:

a) Ohne Katalysator.

Säure Alkohol	Ameisensäure		Essigsäure		k_o/k'_o
	w_m	k_o	w'_m	$k'_o \cdot 10^6$	
Allyl-	0·209	3·41	0·175	457	7500
	1·281	2·21	1·145	327	6800
Benzyl-	0·211	3·16	0·194	470	6700
	1·266	2·09	1·135	462	4400
β -Phenyläthyl-	0·206	3·73	0·195	581	6400
	1·270	2·39	1·139	606	3900
γ -Phenylpropyl-	0·198	3·69	0·196	538	6900
	1·258	2·64	1·137	622	4200
o-Nitrobenzyl-	0·197	0·94	0·155	169	5600
	1·248	0·48	1·097	186	2600
m-Nitrobenzyl-	0·187	1·24	0·172	298	4200
	1·247	0·73	1·115	307	2400
p-Nitrobenzyl-	0·190	1·13	0·179	230	4800
	1·252	0·60	1·093	277	2200

b) Mit Katalysator.

Säure	Ameisensäure		Essigsäure		$\frac{(k_c - k_o) c'}{(k'_c - k'_o) c}$
	w_m	$\frac{k_c - k_o}{c}$	w'_m	$\frac{k'_c - k'_o}{c'}$	
Nitrobenzylalkohol					
Ortho-	0·197	408	0·187	0·664	614
	1·264	123	1·153	0·772	159
Meta-	0·201	537	0·187	1·20	448
	1·260	161	1·129	1·39	116
Para-	0·206	535	0·165	0·95	563
	1·267	124	1·126	1·17	106

Reduziert man durchwegs mit dem Temperaturkoeffizienten 2·5 auf gleiche Temperatur, so findet man, daß ohne Katalysator die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten beim kleineren bzw. größeren Wassergehalt in Ameisensäure bei den Nitrobenzylalkoholen (wegen der in dieser Säure stärker hervortretenden verzögernden Wirkung der Nitrogruppe¹⁶) nur etwa 10.000—17.000 bzw. 5500—6500 mal, bei den übrigen Alkoholen aber etwa 16.000 bis 19.000 bzw. 10.000—17.000 mal größer sind als in Essigsäure.

Der durch die gleiche Menge Chlorwasserstoff bewirkte Zuwachs der Geschwindigkeitskonstanten ist in Ameisensäure bei den Nitrobenzylalkoholen beim kleineren bzw. größeren Wassergehalte 1000—1500 bzw. 260—400mal größer als in Essigsäure.

Da Wasser in Ameisensäure stets verzögert, in Essigsäure aber überhaupt nicht, sondern bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff sogar beschleunigt, erklärt sich die Verschiebung der Verhältniszahlen — besonders wenn Salzsäure zugegen ist — mit steigendem Wassergehalt zugunsten der Essigsäure.

All dies stimmt qualitativ mit den bei den übrigen bisher in diesen beiden Säuren veresterten Alkoholen gemachten Beobachtungen überein. Sie sind nebst den mutmaßlichen Gründen dafür, daß bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff die Verhältniszahlen so viel kleiner sind, in der Arbeit von KAILAN und FRIEDMANN schon besprochen.

II. Versuche mit Zusatz eines Neutralsalzes.

In der folgenden Zusammenstellung sind unter w_m , w'_m , w''_m bzw. k_m , k'_m , k''_m die Mittelwerte der mittleren Wasserkonzentrationen bzw. Geschwindigkeitskonstanten ohne Salz, mit N_{KCl} Molen KCl und mit N_{MgCl_2} Molen $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ angegeben, ferner unter $B' = 10 \cdot \frac{k'_m - k_m}{k_m \cdot N}$ bzw. $B'' = 10 \cdot \frac{k''_m - k_m}{k_m \cdot N}$ die durch 0·1 Mol Salz bewirkten Vergrößerungen der k'_m bzw. k''_m in Prozenten der k_m . Die k''_m sind die auf den Wassergehalt, auf den sich die k_m beziehen, linear reduzierten k''_m .

¹⁶ Umgekehrt tritt, wie seinerzeit erwähnt, beim tertiären Butylalkohol die durch die drei Methylgruppen bewirkte Verzögerung in Essigsäure stärker als in Ameisensäure hervor.

1. Ohne Katalysator.

Alkohol	w_m	k_m	w'_m	k'_m	NKCl	B'	w''_m	k''_m	NMgCl ₂	B''
Allyl-	0·209	3·41	0·218	4·10	0·192+11	—	—	—	—	—
	1·281	2·21	1·265	2·89	0·199+16	—	—	—	—	—
Benzyl-	0·211	3·16	0·211	4·12	0·207+15	0·426	4·56	0·095	+54	
	1·266	2·02	1·292	2·61	0·179+16	1·458	2·89	0·089	+60	
β-Phenyl- äthyl-	0·206	3·73	0·206	3·94	0·172+3·3	—	—	—	—	—
	1·270	2·39	1·275	3·36	0·159+26	—	—	—	—	—
Para-Nitro- benzyl-	0·190	1·13	—	—	—	—	0·328	1·50	0·064	+61
	1·252	0·60	—	—	—	—	1·347	1·13	0·089	+86
Iso-propyl- ¹⁷	0·222 (0·196)	1·72 (1·79)	0·248	2·16	0·213+12	—	—	—	—	—
	— (1·137)	— (1·38)	1·283	1·98	0·156+28	—	—	—	—	—
Methyl- phenyl- karbinol	0·212	3·25	0·187	1·07	0·185—36	—	—	—	—	—
Äthyl- phenyl- karbinol	0·198	2·32	0·194	0·88	0·164—38	0·428	1·66	0·112	—17	
	1·255	1·06	1·266	1·08	0·174+1·1	1·442	0·94	0·089	+7	
Propyl- phenyl- karbinol	0·214	2·82	0·187	0·89	0·192—36	—	—	—	—	—

2. Mit Katalysator.

Alkohol	$c \cdot 10^5$	w_m	k_m	w'_m	k'_m	NKCl	B'	w''_m	k''_m	NMgCl ₂	B''
Para-Nitro- benzyl-	470	0·213	3·83	—	—	—	—	0·296	2·77	0·059	—42
	1438	1·267	2·31	—	—	—	—	1·456	3·01	0·089	+42
Iso-propyl-	679 (695)	0·225 (0·223)	7·2 (7·7)	0·226	6·0	0·157—11	—	—	—	—	—
	815 (717)	1·293 (1·137)	3·32 (2·85)	1·290	3·65	0·193+5	—	—	—	—	—
Äthyl- phenyl- karbinol	235	0·223	3·66	0·191	1·26	0·156—42	—	—	—	—	—
	815	1·256	2·47	1·263	1·83	0·165—16	—	—	—	—	—

¹⁷ Die von Herrn FRIEDMANN gefundenen Werte sind in dieser und der folgenden Zusammenstellung eingeklammert.

Salzzusatz bewirkt somit bei drei von den vier untersuchten sekundären Alkoholen, nämlich beim Methyl-, Äthyl- und Propylphenylkarbinol stets¹⁸, beim Isopropylalkohol und den primären Alkoholen nur in chlorwasserstoffhaltiger, wasserarmer Ameisensäure eine Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten, in allen anderen Fällen eine Vergrößerung. Der auf 0·1 Mol Salz reduzierte Zuwachs der Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen mit Benzylalkohol ohne Chlorwasserstoff beträgt in wasserarmer bzw. wasserreicherer Ameisensäure beim Magnesiumchlorid 54 bzw. 60%, beim Kaliumchlorid 15 bzw. 16%, ist also in beiden Fällen beim letzteren Salz etwa viermal kleiner.

Dagegen ist die *verzögernde* Wirkung auf Äthylphenylkarbinol in chlorwasserstofffreier, wasserarmer Ameisensäure beim Kaliumchlorid mit 38% entschieden größer als beim Magnesiumchlorid mit 17%, während die in wasserreicherer Ameisensäure beobachtete ganz geringfügige Beschleunigung bei Magnesiumchlorid mit 7% wieder größer ist als bei Kaliumchlorid mit 1%.

Die beschleunigende Wirkung des Salzzusatzes kann teilweise¹⁹ durch Bindung eines Teiles des verzögernd wirkenden Wassers durch Hydratbildung erklärt werden, wobei beim Magnesiumchlorid bzw. seinen Ionen an ein höheres Hydrat als das Dihydrat gedacht werden müßte, da ja auch dieses noch beschleunigend wirkt²⁰. Dabei muß es dann aber auffallen, daß ohne Chlorwasserstoff die beschleunigende Wirkung in wasserreicherer Ameisensäure nicht wesentlich größer ist als in wasserarmer. Daß sich in letzterer eine Verzögerung ergibt, wenn Chlorwasserstoff zugegen ist, könnte, wenn letztere hier als nur mittelstark dissoziiert angenommen wird, auf Verminderung des Dissoziationsgrades — teils durch Erhöhung der Chlorionenkonzentration, teils durch Bindung eines Teiles des

¹⁸ Wenn man von der geringfügigen, weit innerhalb der Fehlergrenzen liegenden Erhöhung der k von 1·06 auf 1·08 mit KCl bzw. auf 1·13 (mit Korrektur für den höheren Wassergehalt, ohne diese 0·94) mit $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beim Äthylphenylkarbinol in chlorwasserstofffreier, wasserreicherer Ameisensäure absieht.

¹⁹ Nur teilweise, denn sonst könnte beim Isopropylalkohol k'_m bei $w'_m = 1·283$ nicht um 10—15% größer sein als k_m bei $w_m = 0·222$ (0·196).

²⁰ Nach den Messungen von H. REMY bindet in 1-norm. wässriger Lösung Mg 14 H_2O , K nur 4, worauf vielleicht teilweise die beim Benzylalkohol beobachtete größere beschleunigende Wirkung des MgCl_2 gegenüber KCl zurückzuführen ist, wobei aber freilich wieder auffällt, daß der Unterschied in wasserreicherer Ameisensäure nicht größer als in wasserärmerer ist.

Wassers —, außerdem aber auf Erhöhung der Viskosität durch den Salzzusatz zurückgeführt werden, wodurch hier die auf Wasserbindung beruhende beschleunigende Wirkung überkompensiert würde. Auch bei der Veresterung der Benzoesäure mit alkoholischer Salzsäure als Medium konnte mit IRRESBERGER²¹ gezeigt werden, daß Salzzusatz nur in wasserreicherem Alkohol beschleunigend wirkt, in wasserärmerem dagegen verzögernd und dies wenigstens teilweise wie eben dargelegt erklärt werden.

Indessen muß im vorliegenden Fall obiger Erklärungsversuch unzureichend sein, weil danach die tatsächlich vorhandene Abhängigkeit der Salzwirkung von der Natur des Alkohols unverständlich bleibt. Unterscheiden sich doch die *B'* und *B''* bei den verschiedenen Alkoholen unter sonst anscheinend gleichen Bedingungen nicht nur der Größe, sondern, wie schon erwähnt, sogar dem Vorzeichen nach. Man wird also an eine Verbindung des Alkohols mit dem Salze oder dessen Ionen denken müssen, wobei im letzteren Fall ein Alkoholmetallkomplexion wahrscheinlicher ist als ein Alkoholchlorkomplexion, weil letzteres dann auch, wenn Chlorwasserstoff allein zugegen ist, entstehen müßte und daher, wenn es rascher mit der Säure unter Esterbildung reagierte als der freie Alkohol, die bei einigen Alkoholen stets auftretende verzögernde Wirkung des Chloridzusatzes unverständlich wäre, wenn es aber langsamer reagierte, eine besonders große Reaktionsgeschwindigkeit des Alkoholwasserstoffkomplexions mit der Säure angenommen werden müßte, um die stets beschleunigende Wirkung des Chlorwasserstoffs zu erklären.

Will man nun die bei drei von den vier untersuchten sekundären Alkoholen stets oder fast stets beobachtete Verzögerung durch den Salzzusatz auf das Entstehen derartiger Verbindungen zurückführen, so müßte deren jeweilige Konzentration beim Äthylphenylkarbinol, wo bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorwasserstoff und Chlorkalium Erhöhung des mittleren Wassergehaltes von 0·2 auf 1·3 Mole sogar beschleunigt, durch Wasser stark herabgesetzt werden.

Es könnten auch die verschiedenen Alkohole die Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Medien — wasserarme, wasserreichere, chlorwasserstofffreie, chlorwasserstoffhaltige Ameisen-

²¹ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 428, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 664.

säure — verschieden beeinflussen, so daß sich dadurch die verschiedene Wirkung des Elektrolytzusatzes auf die Aktivitätskoeffizienten und damit auf die Veresterungsgeschwindigkeit des betreffenden Alkohols erklären würde. Allerdings wäre die dann nötige Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante z. B. von chlorwasserstofffreier, wasserarmer Ameisensäure durch Benzylalkohol erniedrigt, durch Methylphenylkarbinol erhöht würde, recht unwahrscheinlich.

Das vorliegende Versuchsmaterial ist zu wenig umfangreich und vor allem zu unsicher, um über diese allgemeinen Erwägungen hinausgehende Schlüsse ziehen zu können. Es sollen insbesondere auch Versuche über die Salzwirkung bei der Veresterung in Essigsäure angestellt werden. Da in letzterer Wasserzusatz keine oder — bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff — eine beschleunigende Wirkung hat, müßte dort der auf Wasserbindung beruhende Einfluß des Salzzusatzes entfallen bzw. ein verzögernder sein. Diese Verzögerung müßte jedenfalls größer sein als die in wasserarmer, chlorwasserstoffhaltiger Ameisensäure beobachtete.

D. Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten bei 15° C von Benzyl-, β -Phenyläthyl-, γ -Phenylpropyl- und Allylalkohol, ferner von Ortho-, Meta- und Para-Nitrobenzylalkohol, Methyl-, Äthyl- und Propylphenylkarbinol in wasserreicherer und wasserarmer Ameisensäure ohne und teilweise mit Chlorwasserstoff als Katalysator durch Messung der Geschwindigkeiten der Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen dieser Lösungen ermittelt und die Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen bestimmt.

Die untersuchten Alkohole werden unter den Versuchsbedingungen vollständig verestert. Durch Wasserzusatz werden die Veresterungsgeschwindigkeiten durchwegs verkleinert.

Chlorwasserstoff erhöht sie ungefähr proportional seiner Konzentration. Auch Neutralsalze beschleunigen bei den untersuchten primären Alkoholen und beim Isopropylalkohol, außer in wasserarmer, chlorwasserstoffhaltiger Säure, wo sie ebenso verzögern, wie bei den übrigen hier untersuchten sekundären Alkoholen stets, außer in chlorwasserstofffreier, wasserreicherer Ameisensäure, wo beim Äthylphenylkarbinol keine oder eine ganz schwach beschleunigende Salzwirkung beobachtet wird. Magnesiumchlorid erhöht

beim Benzylalkohol bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten verhältnismäßig etwa viermal stärker als eine äquimolekulare Menge von Kaliumchlorid.

Die Einführung einer Phenylgruppe, einer Doppelbindung oder einer Nitrogruppe verkleinert die Veresterungsgeschwindigkeit am stärksten, wenn sie in größtmöglicher Nähe zur Hydroxylgruppe erfolgt, wobei die Nitrogruppe am schwächsten in Meta-Stellung wirkt.

Reduziert auf gleiche Temperatur mit dem Temperaturkoeffizienten 2·5 sind ohne Chlorwasserstoff die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten beim kleineren bzw. größeren Wassergehalt in Ameisensäure bei den Nitrobenzylalkoholen 10.000—17.000 bzw. 5500—6500mal, bei den übrigen hier untersuchten Alkoholen 16.000 bis 19.000 bzw. 10.000—17.000mal größer als in Essigsäure und der durch gleiche Chlorwasserstoffkonzentrationen bewirkte Zuwachs der Geschwindigkeitskonstanten ist in Ameisensäure bei den Nitrobenzylalkoholen beim kleineren bzw. größeren Wassergehalte 1000—1500 bzw. 260—400mal größer als in Essigsäure.

Die molaren Gefrierpunktserniedrigungen von 0·3 molaren Lösungen einiger Ameisensäureester in wasserärmerer und wasserreicherer Ameisensäure sind, besonders in ersterer, wesentlich kleiner als die aus der Schmelzwärme berechneten.