

Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure II

Von

ANTON KAILAN und NAFTALY HERZ FRIEDMANN

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1933)

Wie schon in einer Reihe von Abhandlungen gezeigt worden ist¹, lassen sich die Veresterungsgeschwindigkeiten von in Säuren von geeignetem Gefrierpunkt gelösten Alkoholen aus den Geschwindigkeiten der Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen dieser Lösungen bestimmen.

Nachstehend werden nun in wasserärmerer und wasserreicherer Ameisensäure bei 15° C in der schon mehrfach beschriebenen Versuchsanordnung nach dieser Methode angestellte Versuchsreihen wiedergegeben. Sie wurden ebenso wie der übrige experimentelle Teil dieser Arbeit durchwegs von Herrn N. H. FRIEDMANN ausgeführt.

A. Versuchsanordnung.

Für die Bereitung der zu verwendenden Ameisensäure wurde die von MERCK gelieferte Ameisensäure (Acidum formicum purum crystallisabile) unter Benützung eines eingeschliffenen Siedeaufsatzes fraktioniert destilliert, wobei die Luftfeuchtigkeit durch ein in dem mit der Außenluft in Berührung stehenden Teile mit Kalziumchlorid, im anderen mit Ätznatron gefülltes Rohr abgehalten wurde. Für die wasserärmere Säure wurde der zwischen 99·5° und 100°, für die wasserreichere der von 100° bis 102° siedende Teil verwendet.

Die frisch destillierten Produkte wurden durch tropfenweises Hinzufügen von destilliertem Wasser bis zur Erreichung des gewünschten, mit einem absolut geeichten Beckmannthermometer bestimmten Gefrierpunktes möglichst genau auf die

¹ KAILAN und BRUNNER, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 334, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 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. 484. S. 117, bzw. 487 der letzten Arbeit soll es in Tabelle 1 $w_0 = 1 \cdot 100$ (statt 0·100) heißen.

Wassergehalte 0·104 und 1·017 Mole pro *kg* reiner Säure eingestellt.

Für die durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterungen wurde in die Ameisensäure ein mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet und der Gehalt an Chlorwasserstoff gravimetrisch bestimmt.

Wegen ihrer großen Hygroskopizität wurde die Ameisensäure in Kappenflaschen aufbewahrt, deren Kappen mit gekörntem Ätznatron gefüllt waren.

Der Gefrierpunkt der wasserfreien Ameisensäure wurde ebenso wie in der Arbeit von KAILAN und BRUNNER² mit 8·43° angenommen³.

Die für die Versuche verwendeten, teils von Kahlbaum, teils von Merck bezogenen nachstehenden Alkohole waren einige Zeit über Silberoxyd stehen gelassen, 8 Stunden mit Kalk gekocht, abdestilliert und zweimal rektifiziert worden. Die angeführten Temperaturen geben die korrigierten Siedepunkte bei im Mittel 742 *mm* Druck an⁴.

Äthanol (Äthylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 78·0°; Propanol-(1) (*n*-Propylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 96·5°; Propanol-(2) (Isopropylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, 81·6°; Butanol-(1) (prim. *n*-Butylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 117·0°; 2-Methylpropanol-(1) (Isobutylalkohol): $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 107·2°; Butanol-(2)

² l. c.

³ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 367.

⁴ Vergleichsweise seien nachstehend einige Angaben über die Siedepunkte (Kp.) dieser Alkohole nach BEILSTEIN, 4. Aufl., Bd. 1 u. Erg.-Bd. angegeben: Äthanol Kp.₇₄₀ 77·69°, Kp.₇₆₀ 77·86° (WINKLER, Ber. D. ch. G. 38, S. 3615); Propanol-(1) Kp.₇₆₀ 97·19° (YONG, FORTEY, Soc. 81, S. 725), 97·20° bis 97·25° (ATKINS, WALLACE, Soc. 103, S. 1471); Propanol-(2) Kp.₇₆₀ 82·44° (YONG, FORTEY, Soc. 81, S. 729), 80·7° — 81·4° (ATKINS, WALLACE, Soc. 103, S. 1471); Butanol-(1) Kp._{747·8} 116·7° — 116·8° (R. SCHIFF, Liebigs Ann. 220, S. 101), 117·02° (LONGUINE, Ann. chim. [7] 13, S. 329), 117·55° — 117·95° (WILLCOX, BRUNEL, Am. Soc. 38, S. 1837); 2-Methylpropanol-(1) Kp.₇₆₀ 108·06° (YONG, FORTEY, Soc. 81, 732), 107·19° — 107·48° (BRUNEL, Ber. D. ch. G. 44, S. 1004), 108·15° (TIMMERMANN, Chem. Centr. 1911, II, S. 1015); Butanol-(2) Kp.₇₆₀ 99·5° (TIMMERMANN, Chem. Centr. 1911, II, S. 1015); Pentanol-(2) Kp.₇₆₀ 118·9° (WILLCOX, BRUNEL, Am. Soc. 38, S. 1838); 2-Methylbutanol-(2) Kp.₇₆₀ 102·0° (TIMMERMANN l. c.), 102·3° (ATKINS, Soc. 103, S. 1469); 2-Methylbutanol-(4) Kp.₇₆₀ 132·00° (TIMMERMANN, Beilstein, 4. Aufl., 1. Erg.-Bd. S. 196); Oktanol-(1) Kp._{758·3} 194·5° (CARRARA, COPPADORO, G. 33, I, S. 343), Kp.₇₅₀ 193° (LESPIEAU, Compt. rend. 158, S. 1188); Oktanol-(2) Kp.₇₄₄ 177·6° — 177·8° (BRÜHL, Liebigs Ann. 203, S. 29); Kp.₇₆₂ 179° — 179·2° (SCHIFF, Liebigs Ann. 220, S. 101).

(sek.-*n*-Butylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, 98·8°; Pentanol-(2) (sek.-*n*-Amylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, 118·3°; 2-Methylbutanol-(2) (tert. Amylalkohol): $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, 101·3°; 2-Methylbutanol-(4) (prim. Isoamylalkohol): $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 129·4°; Oktanol-(1) (prim.-*n*-Oktylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, 194·2°; Oktanol-(2) (sek.-*n*-Oktylalkohol): $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, 177·7°.

Zunächst wurden Messungen zur Bestimmung der unter Annahme der einfachen Molekulargewichte mit Benzol, Benzoesäure und Chloroform, ferner mit einigen Ameisensäureestern in wasserärmerer und wasserreicherer, chlorwasserstoffhaltiger und chlorwasserstofffreier Ameisensäure sich ergebenden (scheinbaren) kryoskopischen Konstanten ausgeführt.

Zur Darstellung dieser Ameisensäureester wurden die Alkohole mit einem Überschuß von Ameisensäure einige Zeit unter Rückflußkühlung erwärmt, worauf das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, dieses nach Trennung im Scheidetrichter abgelassen und der Ester mit Natriumbikarbonatlösung und dann mit Wasser einige Male gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und rektifiziert wurde. Die korrigierten Siedepunkte bei im Mittel 742 *mm* Druck betragen:

Äthanolformiat 53·7°⁵, Propanol-(1)-formiat 80·3°⁶, Propanol-(2)-formiat 69°⁷, Butanol-(1)-formiat 106·2°⁸, 2-Methylpropanol-(1)-formiat 97·2°⁹, 2-Methylbutanol-(2)-formiat 112°¹⁰, Oktanol-(2)-formiat 184°¹¹.

Die Ergebnisse werden in den Tabellen 1—8 mitgeteilt. Es sind angegeben in den Kolonnen I die Säureeinwaagen in Gramm, II die daraus berechneten Gramm 100%iger Säure, III die Substanzeinwaagen in Gramm, IV die Anzahl Mole pro *kg* reiner Säure, Δ die durch die Substanz bewirkte Erniedrigung des Ge-

⁵ Kp._{754·5} 53·4°—53·6° (R. SCHIFF, Liebigs Ann. 220, S. 106); Kp.₇₆₀ 54·4° (ELSÄSSER, Ann. 218, S. 315); 54·3° (YOUNG, THOMAS, Soc. 63, S. 1203); 54·03° (TIMMERMANN, Chem. Centr. 1911, II, S. 1015).

⁶ Kp.₇₆₀ 81° (SCHUMANN, Ann. d. Phys. [N. F.] 12, S. 41).

⁷ Kp.₇₅₁ 68°—71° (PŘIBRAM, HANDL, Monatsh. Chem. 2, 1881, S. 685, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 90, 1881, S. 685).

⁸ Kp. 106·9° (GARTENMEISTER, Ann. 234, S. 252).

⁹ Kp.₇₆₀ 97·9° (SCHUMANN l. c.), 98·2 (MATHEWS, FAVILLE, J. phys. Chem. 22, S. 6); Kp.₇₅₉ 97·4°—97·6° (EISENLOHR, Ph. Ch. 75, S. 592).

¹⁰ Kp. 112°—113° (Beilstein, 4. Aufl., Bd. II, S. 22).

¹¹ Kp.₇₄₄ 184° (SENDERENS, ABOULENC, Compt. rend. 156, S. 1620).

frierpunktes der Ameisensäure in Graden, α die für 1 kg reiner Säure berechneten kryoskopischen Konstanten.

In dem hier in Betracht kommenden Temperaturgebiet betrug der Fehler im Gradwerte bei dem benutzten Beckmannthermometer weniger als ein halbes Prozent.

Tabelle 1.

$$w_0 = 0.104, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Benzol . . .	20.41	20.37	0.3638	0.229	0.530	2.32
Benzoessäure	21.10	21.06	0.3882	0.151	0.375	2.47
	22.81	22.77	0.8278	0.298	0.723	2.43
Chloroform .	23.49	23.45	0.4989	0.178	0.457	2.56
	23.20	23.16	0.7198	0.260	0.665	2.56
	22.68	22.64	0.7515	0.278	0.706	2.54

Tabelle 2.

$$w_0 = 1.017, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Benzol . . .	21.59	21.20	0.4200	0.254	0.624	2.46
Benzoessäure	22.91	22.50	0.4176	0.152	0.398	2.61
	26.26	25.79	0.9093	0.289	0.760	2.63

Tabelle 3.

$$w_0 = 0.104, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Äthanolformiat	22.12	22.08	0.3955	0.242	0.593	2.45
Propanol-(1)-formiat	26.25	26.20	0.6515	0.283	0.706	2.49
Propanol-(2)-formiat	30.35	30.30	0.5743	0.215	0.525	2.44
Butanol-(1)-formiat	22.77	22.73	0.6830	0.294	0.714	2.43
Methylpropanol-(1)-formiat . . .	19.35	19.31	0.5536	0.280	0.690	2.46
Oktanol-(2)-formiat	25.56	25.51	0.7355	0.182	0.442	2.42
Methyl-(2)-butanol-(2)-formiat .	29.27	29.21	0.9755	0.288	0.710	2.47

Tabelle 4.

$$w_0 = 1.017, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Äthanolformiat	25.70	25.24	0.6181	0.331	0.869	2.62
Propanol-(2)-formiat	22.80	22.40	0.5136	0.260	0.688	2.64
Butanol-(1)-formiat	23.31	22.90	0.6319	0.271	0.713	2.63
Methylpropanol-(1)-formiat . . .	24.83	24.38	0.6546	0.263	0.697	2.65
Oktanol-(2)-formiat	24.09	23.66	0.7142	0.191	0.519	2.72
2-Methylbutanol-(2)-formiat . . .	24.11	23.68	0.7464	0.272	0.723	2.66

Tabelle 5.

$$w_0 = 0.104, c \cdot 10^5 = 679.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Propanol-1-formiat	26.39	26.34	0.5081	0.219	0.552	2.52
Methylpropanol-1-formiat	24.52	24.47	0.5102	0.204	0.510	2.50

Tabelle 6.

$$w_0 = 1.047, c \cdot 10^5 = 1066.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Propanol-1-formiat	21.64	21.25	0.4399	0.235	0.627	2.67
Methylpropanol-1-formiat	26.95	26.47	0.5585	0.207	0.565	2.73

Tabelle 7.

$$w_0 = 0.455, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Butanol-1-formiat	21.87	21.69	0.5471	0.247	0.624	2.53
Methylpropanol-1-formiat	26.05	25.84	0.5602	0.213	0.536	2.52

Tabelle 8.

$$w_0 = 1.435, c = 0.$$

Substanz	I	II	III	IV	Δ	α
Butanol 1-formiat	26.30	25.62	0.7914	0.303	0.818	2.70
Methylpropanol-1-formiat	25.58	24.92	0.5985	0.235	0.655	2.72

Wie aus vorstehenden Tabellen ersichtlich ist, sind die kryoskopischen Konstanten bei den hier untersuchten Substanzen (Benzol, Benzoesäure, Chloroform und verschiedenen Estern der Ameisensäure) durchwegs niedriger als der im LANDOLT-BÜRNSTEIN¹² angegebene Wert 2.77 und auch der aus der von ZANNINOVICH-TESSARIN beobachteten Schmelzwärme (67.38 cal/g) berechnete Wert 2.73 wird nur in einigen Fällen in wasserreicherer Ameisensäure (Tab. 4, 6, 8) erreicht. Die Abweichungen vom theoretischen Werte nehmen mit steigendem Wassergehalt und wohl auch etwas bei Zusatz von Salzsäure ab.

Ferner wurden Messungen mit Butanol-(1)-formiat und 2-Methylpropanol-(1)-formiat mit verschiedenen Konzentrationen in wasserarmer und wasserreicherer Ameisensäure ausgeführt, wobei die Assoziation, wie die Tabellen 9—12 zeigen, wie zu erwarten war, mit steigender Konzentration zunahm.

¹² (Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 1427). Aus den in den Intern. Critical Tables, Vol. V, S. 132, bzw. von A. S. COOLIDGE (Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, S. 1880) angegebenen Schmelzwärmen 58.89 bzw. 65.93 cal/g berechnet sich für praktisch unendliche Verdünnung ($T_s = 281.57^\circ$) allerdings nur $\alpha = 2.67$ bzw. 2.39, und für 0.3 molare Lösungen $\alpha = 2.64$ bzw. 2.35.

Die unter α_b angeführten kryoskopischen Konstanten sind aus Gleichungen von der Form $1/\alpha_b = \frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2 w} + (\beta_1 + \beta_2 w) e$, worin w bzw. e die Konzentration des Wassers bzw. Esters in Molen pro *kg* wasserfreier Säure bedeuten, abgeleitet. Aus den Messungen erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate für die Konstanten α_1 , α_2 , β_1 und β_2 nachstehende Werte:

Formiat von	α_1	α_2	β_1	β_2
Butanol-(1)	2·585	0·2519	0·08481	0·01396
2-Methylpropanol-(1) .	2·531	0·3026	0·05502	0·04423

Die beiden Gleichungen für $w = 1·017$ sind praktisch identisch, extrapoliert auf die Esterkonzentration Null erhält man bei der für das Formiat von Butanol-(1) bzw. von 2-Methylpropanol-(1) geltenden $\alpha = 2·84_1$ bzw. $2·83_8$. Etwas größer, aber noch immer gering, ist der Unterschied in den für $w_0 = 0·104$ geltenden Gleichungen. Extrapoliert auf die Esterkonzentration Null erhält man hier $= 2·61_1$ bzw. $2·56_1$, also in beiden Fällen niedrigere Werte als in der wasserreicheren Ameisensäure.

Butanol-(1)-formiat.

Tabelle 9.

$w_0 = 0·104$.

I	24·16	22·77	23·90	23·65
II	24·11	22·73	23·86	23·61
III	0·4567	0·6830	1·2445	1·6640
IV	0·186	0·294	0·511	0·691
Δ	0·467	0·714	1·200	1·551
k	2·51 ₇	2·42 ₆	2·34 ₉	2·25 ₁
k_b	2·50 ₂	2·44 ₃	2·34 ₁	2·26 ₀
$k_{b'}$	2·51 ₀	2·42 ₆	2·33 ₁	2·31 ₃

Tabelle 10.

$w_0 = 1·017$.

I	23·31	23·01	22·75
II	22·89	22·60	22·34
III	0·6319	1·112	1·448
IV	0·2703	0·4821	0·6348
Δ	0·713	1·206	1·532
k	2·63 ₇	2·50 ₂	2·41 ₃
k_b	2·64 ₀	2·50 ₂	2·41 ₀
$k_{b'}$	2·63 ₃	2·50 ₉	2·40 ₁

2-Methylpropanol-(1)-formiat.

Tabelle 11.

$w_0 = 0.14.$

I.	23.89	19.35	26.74	26.48
II	23.85	19.31	26.69	26.43
III	0.4089	0.5536	1.1804	1.7213
VI	0.1679	0.2808	0.4325	0.6378
Δ	0.421	0.690	1.036	1.490
α	2.50 ₇	2.45 ₇	2.39 ₅	2.33 ₆
α_b	2.49 ₈	2.45 ₈	2.40 ₂	2.33 ₄
$\alpha_{b'}$	2.52 ₅	2.49 ₁	2.35 ₅	2.31 ₆

Tabelle 12.

$w_0 = 1.017.$

I.	24.83	22.03	21.79
II	23.38	21.63	21.40
III	0.6546	0.7768	1.290
VI	0.2630	6.3517	0.5904
Δ	0.697	0.902	1.438
α	2.65 ₀	2.56 ₅	2.43 ₈
α_b	2.64 ₀	2.58 ₀	2.43 ₁
$\alpha_{b'}$	2.63 ₇	2.59 ₀	2.43 ₄

Die Gleichungen sind innerhalb der Grenzen $w = 0.1-1.0$ und $e = 0.18-0.7$ geprüft, doch sind kleinere Extrapolationen sicher zulässig.

Die unter α_b , angeführten kryoskopischen Konstanten sind nach der für beide Ester gemeinsamen Gleichung

$$\frac{1}{\alpha_{b'}} = \frac{1}{2.73} + \frac{e}{1.478 + 33.14 w} + \frac{e^2}{20.62 w - 8.492} \text{ berechnet.}$$

Diese Formel wurde ebenfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den beobachteten α unter der Annahme abgeleitet, daß für $w = 0$, $e = 0$ α den aus der Schmelzwärme berechneten Wert 2.73 erreicht.

Die α_b , stimmen, wie man sieht, weit schlechter mit den beobachteten α überein als die α_b . Die durch diese gemeinsame Gleichung dargestellte Kurve hat für $w = 0.104$ bei $e = 0.6447$ einen Wendepunkt, so daß sie bei diesem Wassergehalt für $e > 0.6447$ versagt, denn sie würde dann mit steigenden e -Werten steigende kryoskopische Konstanten liefern.

Ferner wurden zu wasserarmer Ameisensäure nach und nach gewogene Wassermengen hinzugefügt und die jeweiligen Depres-

sionen bestimmt¹³, wobei, wie die Tabelle 13 zeigt, im Gegensatze zur Essigsäure¹⁴ die kryoskopischen Konstanten mit steigender Wasserkonzentration nicht abnehmen. Es wurde von 150.26 g Ameisensäure mit dem Schmelzpunkt 8.160° ausgegangen. Wird der Schmelzpunkt der wasserfreien Ameisensäure mit 8.43°, die kryoskopische Konstante (für Wasser) mit 2.44 angenommen, so waren 0.2994 g Wasser und 149.96 g reine Säure vorhanden. Die in Tabelle 13 angeführte erste Wasserzuwaage ist somit nicht tatsächlich erfolgt, sondern berechnet. In Tabelle 13 bedeuten: I die Wasserzuwaage in Gramm, II die Gesamtwassergehalte in Gramm, III die Mole Wasser pro kg reiner Säure, IV die Mole Wasser pro kg Mischung, V die Depressionszunahmen in Graden, VI die Gesamtdepressionen in Graden, VII die von Intervall zu Intervall („Schrittformel“) auf ein Kilogramm Mischung berechneten kryoskopischen Konstanten, VIII dieselben berechnet für ein Kilogramm reiner Säure, IX die ebenso, aber für den jeweiligen gesamten Wassergehalt („Sprungformel“) berechneten kryoskopischen Konstanten.

Tabelle 13.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
0.2994	0.2994	0.1109	0.1107	0.270	0.270	2.44	2.44	2.44
0.6375	0.9369	0.3470	0.3448	0.584	0.854	2.48	2.47 ₅	2.46
0.5925	1.5294	0.5661	0.5605	0.536	1.390	2.46	2.44	2.45 ₅
0.6453	2.1747	0.8053	0.7940	0.575	1.965	2.43	2.41	2.44
0.6500	2.8247	1.046	1.027	0.589	2.554	2.48	2.45	2.44
0.8926	3.7173	1.376	1.343	0.808	3.362	2.49	2.44	2.44
0.7619	4.4792	1.658	1.611	0.685	4.047	2.49	2.44	2.44
1.1720	5.6512	2.093	2.017	1.048	5.095	2.48	2.42	2.43 ₅

Die auf 1 kg Mischung bzw. reiner Säure bezogenen Konstanten schwanken somit unregelmäßig um die Mittelwerte 2.47 bzw. 2.44. Da sie mit sinkender Wasserkonzentration nicht ansteigen, kann keine Assoziation vorliegen.

Bestimmungen der kryoskopischen Konstanten der hier untersuchten Alkohole in Ameisensäure konnten wegen der zu großen Veresterungsgeschwindigkeit nicht ausgeführt werden.

¹³ Gemeinsam mit Herrn FELIX ADLER.

¹⁴ Vgl. KAILAN und HAAS l. c.

Bei einigen Versuchen wurden auch die Schmelzpunkte der gesammelten ausgeschiedenen Anteile bestimmt. Es ergab sich, daß praktisch reine Ameisensäure ausfriert.

Die Veresterungsversuche wurden im allgemeinen in der von KAILAN und BRUNNER¹⁵ beschriebenen Weise ausgeführt. Als Kältebad diente Wasser, dessen Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken ungefähr 2° unter der des Gefrierpunktes des Reaktionsgemisches gehalten wurde. Doch hatte auch eine Erhöhung dieses Temperaturunterschiedes auf 4° keinen die Grenzen der Meßgenauigkeit überschreitenden Einfluß.

Die Unterkühlung des Reaktionsgemisches betrug immer etwa 1·5—2°. Es ergab sich kein merklicher Einfluß auf den beobachteten Gefrierpunkt, ob die Unterkühlung 1·5° oder 2° betrug.

Die Zeitkorrekturen spielen, da die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr groß sind, eine bedeutende Rolle. Sie wurden wie bei den Versuchen von KAILAN und BRUNNER ausgeführt. Von der Zeit, während der die Versuche im Thermostaten sich befanden, wurden 1·5 Minuten abgezogen, die zur Messung benötigte Zeit wurde halb gerechnet.

In den nachstehenden Tabellen bezeichnen c , w_0 und a_0 die Mole Chlorwasserstoff, bzw. Wasser, bzw. Alkohol pro kg 100%iger Ameisensäure zu Versuchsbeginn, Δ_1 , Δ und Δ_∞ die zur Zeit t_1 , der ersten Bestimmung, zur Zeit 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 Versuchen von W. HAAS¹⁶ und R. RAFF¹⁷ nach der Gleichung $k = \frac{1}{t - t_1} \log \frac{\Delta_\infty - \Delta_1}{\Delta_\infty - \Delta}$ berechnet.

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

Die Grenzen der Veresterung wurden — analog der von dem

¹⁵ l. c.

¹⁶ l. c.

¹⁷ l. c.

einen von uns¹⁸ angegebenen Formel — nach der Gleichung $V = \frac{\Delta'_\infty (1 - 0.046 a_0)}{(\kappa_\varepsilon + \kappa_w a_0)}$ berechnet, wobei κ_ε und κ_w die Konstanten des Esters und des Wassers bedeuten. Das Δ'_∞ ergibt sich, wie an gleicher Stelle auseinandergesetzt worden ist, durch Abzug von $\Delta_{w_0} \left(\frac{1}{1 - 0.046 a_0} - 1 \right)$ von dem tatsächlich gefundenen Δ_∞ , wobei das Δ_{w_0} die Erniedrigung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels bezeichnet, die das bei Versuchsbeginn vorhandene Wasser hervorruft.

Auf Grund der obigen Messungen wurde in wasserärmerer Ameisensäure $\kappa_\varepsilon = 2.52$, in wasserreicherer $\kappa_\varepsilon = 2.72$ und κ_w stets gleich 2.44 gesetzt.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter Z die Zahl der Einzelbestimmungen angegeben, unter $t-t_1$ bzw. $\Delta - \Delta_1$ und k die auf den höchsten und tiefsten Einzelwert (in der gefundenen Reihenfolge) — bei den $\Delta - \Delta_1$ auch die auf den Grenzwert — sich beziehenden Zahlen.

B. Versuchsreihen.

I. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

Tabelle 14.

Butanol-2, ohne Katalysator.

Nr. 94.			Nr. 99.		
$w_0 = 0.104, a_0 = 0.2033, \Delta_1 = 0.532$			$w_0 = 1.017, a_0 = 0.2039, \Delta_1 = 0.657$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k
0.181	0.235	1.54	0.186	0.187	1.02
0.369	0.360	1.52	0.370	0.343	1.23
0.558	0.430	1.56	0.567	0.413	1.15
21	0.497	—	0.783	0.491	1.48
$w_m = 0.172, k_m = 1.54, V = 1.01$			$w_m = 1.079, k_m = 1.16, V = 1.09$		

Tabelle 15.

 Dimethyläthanol (Tertiärer Butylalkohol), (Kontrollversuche).
Ohne Katalysator.

Nr. 174.			Nr. 175.		
$w_0 = 1.017, a_0 = 0.1918, \Delta_1 = 0.607$			$w_0 = 1.017, a_0 = 0.3018, \Delta_1 = 0.822$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	k
0.400	0.123	0.39	0.300	0.131	0.38
0.767	0.170	0.31	0.667	0.261	0.40
1.100	0.242	0.36	0.917	0.276	0.32
18	0.405	—	25	0.566	—
$w_m = 1.062, k_m = 0.34, V = 0.99$			$w_m = 1.085, k_m = 0.35, V = 0.86$		

¹⁸ Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 124, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien, (II b) 141, 1932, S. 492.

Tabelle 16.
Primäre Alkohole ohne Katalysator.

Nr.	w_0	w_m	α_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V
1	0.198	0.2420	0.107	20	0.845	0.298	0.388	6.1	1.01
2	0.212	0.2648	0.108	7	0.845	0.397	0.488	6.7 ₅	1.00
3	0.215	0.2544	0.119	7	0.793	0.423	0.484	7.5 ₅	1.00
4	0.104	0.3116	0.108	6	0.970	0.440	0.579	5.7	0.98 ₅
5	0.223	0.2919	0.119	7	0.898	0.467	0.573	6.2	1.00
6	0.226	0.2886	0.117	22	0.955	0.413	0.489	6.9	0.99
7	0.234	0.3224	0.117	19	0.988	0.520	0.645	6.1	1.00
8	1.091	0.2058	0.106	26	0.630	0.322	0.447	4.0	1.03
9	1.109	0.2508	0.116	17	0.785	0.405	0.550	5.0	1.00
10	1.111	0.2288	0.120	18	0.737	0.378	0.543	4.2	1.01
11	1.116	0.2864	0.123	8	0.876	0.450	0.649	4.2	1.00
12	1.119	0.2899	0.112	16	0.817	0.457	0.648	4.7 ₅	0.95
13	1.120	0.2708	0.113	22	0.738	0.492	0.650	4.7	0.99
14	1.123	0.3020	0.116	18	0.872	0.462	0.660	4.5	0.95
15	1.125	0.2974	0.106	18	0.873	0.427	0.639	4.5	0.95
16	1.129	0.3394	0.106	23	1.010	0.550	0.834	4.4	1.01
17	1.141	0.3214	0.116	25	0.950	0.498	0.700	4.6 ₅	0.96
18	1.141	0.3273	0.127	19	0.975	0.538	0.712	4.8	0.96
19	0.185	0.2100	0.113	8	0.690	0.280	0.364	5.6	1.00
20	0.199	0.2445	0.105	7	0.748	0.400	0.514	6.2	1.03
21	0.205	0.2450	0.119	16	0.698	0.427	0.518	6.3	0.99
22	0.104	0.2636	0.113	8	0.767	0.453	0.570	6.1	1.01
23	0.210	0.2740	0.113	18	0.838	0.430	0.557	5.7	1.01
24	0.216	0.3021	0.110	7	0.927	0.468	0.631	5.3	1.02
25	0.221	0.2850	0.112	20	0.860	0.476	0.579	6.7	0.98

Alkohol

Athanol

Propanol I

26	Propanol-I	1.106	0.2817	0.108	0.214	6	0.710	0.372	0.475	0.540	4.7	4.3	4.5 ^s	1.01	
27		1.109	0.2386	0.108	0.246	22	0.705	0.402	0.512	0.570	4.9	4.0	4.6	1.00	
28		1.110	0.2767	0.117	—	8	0.820	0.435	—	0.650	4.1	—	4.1	0.99	
29		1.111	0.2872	0.108	—	7	0.898	0.422	—	0.649	4.2	—	4.2	1.01	
30		1.122	0.2774	0.110	0.232	22	0.750	0.486	0.638	0.710	4.6	4.3	4.5	0.98	
31		1.131	0.3031	0.115	0.248	28	0.878	0.503	0.660	0.742	4.3	3.9	4.1	1.00	
32		1.139	0.3711	0.115	—	21	1.144	0.588	—	0.818	4.0 ^s	—	4.0 ^s	0.98 ^s	
33		1.142	0.3429	0.108	0.225	18	0.935	0.572	0.772	0.853	4.5	4.5	4.5	0.97	
34		Butanol-I	0.178	0.1802	0.116	—	7	0.570	0.303	—	0.367	6.5	—	6.5	1.04
35			0.200	0.2314	0.114	—	26	0.689	0.394	—	0.476	6.7	—	6.7	1.00
36	0.203		0.2416	0.117	—	8	0.726	0.409	—	0.496	6.5	—	6.5	1.01	
37	0.104		0.209	0.2676	0.113	6	0.765	0.464	—	0.592	5.9	—	5.9	1.01	
38	0.222		0.3129	0.107	—	9	0.957	0.465	—	0.616	5.7	—	5.7	1.00	
39	0.229		0.3073	0.110	—	7	0.930	0.495	—	0.609	6.6	—	6.6	0.99	
40	0.230		0.3321	0.109	—	8	1.000	0.510	—	0.673	5.7	—	5.7	1.00	
41	1.112		0.3117	0.104	—	7	0.928	0.450	—	0.740	3.9	—	3.9	1.00	
42	1.122		0.3061	0.127	—	6	0.918	0.495	—	0.722	4.0	—	4.0	1.00	
43	1.017		1.131	0.2957	0.124	9	0.935	0.425	0.520	0.610	4.2	3.5	3.8	0.98	
44	1.135	0.3217	0.117	0.229	27	1.020	0.458	0.580	0.704	3.9	3.3	3.6	1.00		
45	1.149	0.3622	0.108	0.227	8	1.113	0.515	0.705	0.793	4.2	4.2	4.2	0.98		
46	2-Methylpropanol-(1)	0.176	0.1943	0.113	—	4	0.575	0.333	—	0.447	5.3	—	5.3	1.05	
47		0.188	0.2250	0.105	—	5	0.632	0.362	—	0.487	5.6	—	5.6	0.99	
48		0.198	0.2443	0.108	—	5	0.708	0.412	—	0.534	5.9	—	5.9	1.01	
49		0.203	0.2775	0.108	—	4	0.800	0.432	—	0.605	5.0	—	5.0	1.01	
50		0.206	0.2577	0.115	—	6	0.678	0.452	—	0.573	5.9	—	5.9	0.96	
51		0.216	0.2811	0.130	—	8	0.827	0.447	—	0.562	5.3	—	5.3	0.98	

Fortsetzung von Tabelle 16.
Primäre Alkohole ohne Katalysator.

Nr.	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V				
52	1.108	0.2353	0.115	0.235	28	0.703	0.350	0.450	0.486	4.8	4.8	0.95	
53	1.108	0.2465	0.112	0.229	7	0.690	0.368	0.493	0.546	4.3	4.4	0.94	
54	1.112	0.2502	0.126	0.246	6	0.765	0.360	0.463	0.525	4.0	3.8	0.97	
55	1.114	0.2392	0.115	0.245	18	0.802	0.445	0.632	0.663	4.2	—	0.95	
56	1.115	0.2330	0.102	0.230	24	0.828	0.380	0.555	0.621	4.0	4.2	0.96	
57	1.135	0.3222	0.117	0.231	19	0.928	0.475	0.635	0.694	4.3	4.6	0.94	
58	1.154	0.3738	0.120	0.233	22	1.100	0.540	0.713	0.822	4.7	3.8	0.96	
59	0.200	0.2674	0.111	—	7	0.800	0.415	—	0.578	5.0	—	1.02	
60	0.205	0.2602	0.109	—	6	0.858	0.392	—	0.504	6.0	—	1.04	
61	0.206	0.2674	0.110	—	6	0.852	0.395	—	0.516	5.7	—	1.02	
62	0.215	0.2781	0.115	—	8	0.860	0.463	—	0.580	6.0	—	1.03	
63	0.223	0.2895	0.124	—	7	0.868	0.488	—	0.594	6.0	—	1.00	
64	0.225	0.3225	0.113	—	4	0.985	0.492	—	0.658	5.3	—	1.01	
65	1.101	0.2309	0.113	0.232	7	0.795	0.292	0.394	0.452	4.0	3.8	3.9	1.01
66	1.111	0.2394	0.122	0.236	18	0.823	0.365	0.450	0.501	4.6	4.2	4.5	1.04
67	1.120	0.2746	0.112	0.224	23	0.845	0.432	0.542	0.645	4.3	3.6	3.9	1.02
68	1.135	0.3022	0.118	0.229	7	0.969	0.453	0.537	0.643	4.5	3.4	3.9	0.99
69	1.142	0.3345	0.111	0.223	5	1.095	0.460	0.578	0.697	4.2	3.4	3.8	1.00
70	0.104	0.177	0.108	—	18	0.553	0.350	—	0.496	4.9	—	4.9	1.01
71	1.017	0.1586	0.112	0.220	25	0.495	0.255	0.320	0.369	4.6	4.0	4.3	1.02
72	1.092	0.2090	0.109	0.228	8	0.586	0.317	0.437	0.496	4.1	4.1	4.1	0.97

Tabelle 17.
Sekundäre Alkohole mit Katalysator.

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V
82			0.197	0.2402	0.105	0.693	0.395	6.1	6.1	1.00
83			0.201	0.2191	0.115	0.665	0.385	8.1	8.1	1.00
84	695	0.104	0.232	0.2996	0.110	0.945	0.488	7.5	7.5	1.00 ^s
85			0.237	0.3085	0.110	1.015	0.468	7.9	7.9	1.00
86			0.248	0.3198	0.115	0.984	0.540	8.7	8.7	0.98
87			1.118	0.3020	0.112	0.910	0.375	2.70	2.83	1.00
88			1.120	0.3124	0.129	1.020	0.382	2.84	3.19	1.01
89			1.134	0.3497	0.158	1.062	0.475	3.04	3.04	0.94
90	717	1.017	1.138	0.3327	0.125	1.010	0.468	3.44	2.98	0.98
91			1.141	0.3552	0.179	1.175	0.515	2.87	2.87	1.00
92			1.144	0.3560	0.175	1.002	0.553	2.48	2.44	0.98
93			1.163	0.3895	0.167	1.193	0.560	3.00	2.56	0.96
105			0.205	0.2374	0.119	0.778	0.391	6.9	6.9	1.04
106			0.206	0.2381	0.107	0.750	0.378	7.9	7.9	0.99
107	695	0.104	0.215	0.2762	0.113	0.838	0.450	6.2	6.2	1.00 ^s
108			0.216	0.2753	0.112	0.857	0.432	6.6	6.6	1.00
109			0.218	0.2594	0.124	0.747	0.480	7.4	7.4	0.99
110			1.110	0.2830	0.113	0.873	0.352	3.02	2.60	1.01
111			1.111	0.2903	0.108	0.899	0.346	2.97	2.83	1.01
112	717	1.017	1.119	0.3071	0.113	0.965	0.380	3.01	2.82	1.01 ^s
113			1.120	0.3445	0.112	1.023	0.372	2.38	2.71	0.99
114			1.130	0.3454	0.117	0.990	0.440	2.92	2.94	0.97

Fortsetzung von Tabelle 17.
Sekundäre Alkohole mit Katalysator.

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V					
124			1.095	0.2170	0.133	0.321	25	0.650	0.310	0.435	0.496	3.20	2.84	3.06	0.99
125			1.097	0.2228	0.141	0.311	26	0.662	0.353	0.490	0.549	3.17	3.11	3.15	1.02
126	1066	1.017	1.101	0.2270	0.133	0.308	19	0.733	0.335	0.445	0.527	3.30	2.62	2.96	1.04
127			1.134	0.3322	0.133	0.294	31	0.958	0.505	0.700	0.850	2.94	2.56	2.76	1.02
139			0.179	0.1963	0.108	—	16	0.550	0.268	—	0.351	5.8	—	5.8	0.91
140			0.183	0.1898	0.112	—	6	0.535	0.276	—	0.330	7.0	—	7.0	0.91
141	679	0.104	0.200	0.2404	0.115	—	17	0.645	0.340	—	0.427	6.0	—	6.0	0.89
142			0.200	0.2542	0.112	—	6	0.673	0.346	—	0.458	5.5	—	5.5	0.88
143			0.205	0.2737	0.108	—	7	0.720	0.352	—	0.476	5.4	—	5.4	0.87
144			1.087	0.2006	0.114	0.230	25	0.604	0.233	0.323	0.381	3.60	3.59	3.59	0.92
145			1.099	0.2580	0.110	0.230	17	0.742	0.278	0.435	0.496	3.24	3.96	3.42	0.90
146	1066	1.017	1.109	0.2563	0.115	0.232	16	0.693	0.335	0.460	0.525	3.84	3.91	3.86	0.89
147			1.112	0.2421	0.124	0.267	22	0.715	0.330	0.412	0.460	4.42	3.68	4.14	0.91
148			1.112	0.2730	0.108	0.220	19	0.730	0.313	0.437	0.523	3.67	3.56	3.62	0.86

Tabelle 18.
Tertiärer Alkohol [2-Methylbutanol-(2)].

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V					
164			0.184	0.2606	0.104	—	6	0.800	0.305	—	0.500	3.93	—	3.93	0.99
165			0.195	0.2722	0.112	—	4	0.770	0.355	—	0.533	4.25	—	4.25	0.95
166	695	0.104	0.200	0.2705	0.105	0.217	5	0.770	0.326	0.430	0.541	3.82	3.17	3.48	0.96
167			0.200	0.2740	0.112	0.235	5	0.744	0.339	0.486	0.568	3.52	3.58	3.54	0.95
168			0.203	0.2610	0.113	0.229	7	0.712	0.372	0.468	0.548	4.37	3.65	4.04	0.96

II. Auszugweise mitgeteilte Versuchsreihen.

Tabelle 19.

Alkohol		Sekundäre Alkohole ohne Katalysator.										k_m	V	Z
Nr.	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	t	k_m	V	Z			
73		{ 0.184	0.2248	0.175	0.538	0.582	0.508	1.83	1.87	1.85	3	1.01 ₅		
74		{ 0.191	0.2560	0.160	0.524	0.685	0.558	1.85	1.90	1.88	3	1.01		
75	0.104	{ 0.195	0.2903	0.174	0.350	0.765	0.548	1.73	1.78	1.75	2	1.01 ₅		
76		{ 0.203	0.2915	0.163	0.550	0.788	0.592	1.55	1.68	1.63	3	1.00 ₅		
77		{ 0.206	0.2939	0.182	0.553	0.803	0.627	1.79	1.93	1.82	3	1.00 ₅		
78		{ 1.119	0.3088	0.191	0.575	0.843	0.610	1.17	1.37	1.25	3	0.98		
79		{ 1.138	0.3479	0.175	0.753	0.945	0.825	1.23	1.51	1.37	4	0.99		
80	1.017	{ 1.141	0.3437	0.195	0.803	1.000	0.710	1.35	1.58	1.47	4	0.96		
81		{ 1.148	0.3941	0.208	0.812	1.127	0.870	1.38	1.59	1.43	4	0.96 ₅		
<hr/>														
95		{ 0.179	0.2209	0.170	0.530	0.602	0.432	1.80	1.90	1.85	3	0.98		
96		{ 0.192	0.2600	0.182	0.555	0.685	0.512	1.44	1.56	1.52	3	0.99		
97	0.104	{ 0.195	0.2800	0.174	0.535	0.730	0.553	1.39	1.48	1.43	3	0.99		
98		{ 0.210	0.3220	0.172	0.538	0.793	0.668	1.49	1.58	1.53	3	0.98		
100		{ 1.108	0.2931	0.180	0.754	0.854	0.638	0.98	1.14	1.04	4	1.02		
101		{ 1.119	0.3089	0.183	0.750	0.905	0.620	0.96	1.27	1.06	4	1.01		
102	1.017	{ 1.119	0.3194	0.179	0.562	0.850	0.680	1.21	1.37	1.27	3	0.99		
103		{ 1.141	0.3771	0.195	0.783	1.090	0.787	0.94	1.27	1.02	4	1.01		
104		{ 1.145	0.3905	0.183	0.562	1.067	0.767	1.24	1.40	1.31	3	0.96 ₅		

Fortsetzung von Tabelle 19.
Sekundäre Alkohole ohne Katalysator.

Nr.	w_0	w_m	a_0	$t-t_1$	Δ_1	$\Delta-\Delta_1$	k	k_m	V	Z
115	0.104	0.168	0.1939	0.175	0.522	0.217	1.60	1.66	0.99	3
116		0.171	0.2080	0.174	0.532	0.220	1.51	1.54	0.99	3
117		0.176	0.2247	0.168	0.508	0.230	1.37	1.48	1.01	3
118	1.017	0.185	0.2408	0.175	0.667	0.277	1.46	1.54	1.03	3
119		0.186	0.2532	0.175	0.540	0.270	1.47	1.58	0.99	3
120		1.083	0.2102	0.150	0.745	0.570	0.99	1.12	0.98	4
121	1.017	1.091	0.2409	0.183	0.640	0.280	0.93	1.27	1.02	3
122		1.095	0.2391	0.154	0.725	0.190	0.97	1.07	0.98	4
123		1.107	0.2740	0.175	0.733	0.260	1.20	1.30	0.96	4
128	0.104	0.170	0.2223	0.148	0.425	0.137	1.32	1.35	0.87	3
129		0.180	0.2519	0.135	0.441	0.180	1.38	1.41	0.87	3
130		0.181	0.2524	0.140	0.433	0.260	1.23	1.39	0.92	3
131	1.017	0.186	0.2690	0.103	0.525	0.143	1.28	1.38	0.89	4
132		0.186	0.2996	0.123	0.395	0.203	1.20	1.23	0.89	3
133		1.069	0.1623	0.142	0.475	0.144	1.31	1.44	0.97	3
134	1.017	1.072	0.1620	0.179	0.574	0.172	1.27	1.55	1.01	3
135		1.101	0.2804	0.152	0.440	0.210	1.34	1.39	0.90	3
136		1.104	0.2734	0.141	0.682	0.735	1.29	1.45	0.90	4
137	1.017	1.110	0.2958	0.130	0.617	0.225	1.05	1.11	0.92	4
138		1.111	0.3090	0.140	0.438	0.244	1.31	1.38	0.87	3

Alkohol

Pentanol-2

Oktaol-2

Tabelle 20.
Tertiärer Alkohol [2-Methyl-Butanol-(2)].

Nr.	$c \cdot 10^5$	w_0	w_m	a_0	$t - t_1$	Δ_1	$\Delta - \Delta_1$	k	k_m	V	Z
149			0.168	0.2227	0.171	0.554	0.205	1.16	1.78	1.41	0.99
150			0.179	0.2299	0.171	0.515	0.247	1.58	1.70	1.62	0.97
151			0.190	0.2590	0.186	0.590	0.230	1.36	1.49	1.45	0.97
152		0.104	0.194	0.2810	0.167	0.520	0.270	1.43	1.46	1.44	0.95
153			0.194	0.2837	0.165	0.519	0.282	1.40	1.42	1.41	0.96
154			0.199	0.3201	0.133	0.440	0.224	1.37	1.45	1.40	0.90
155			0.203	0.3020	0.188	0.551	0.335	1.23	1.42	1.32	0.96
156			1.103	0.2830	0.186	1.269	0.157	0.63	0.77	0.67	0.88
157			1.104	0.2515	0.267	1.422	0.235	0.62	0.90	0.71 _s	0.90
158			1.110	0.3260	0.267	0.800	0.244	0.62	0.75	0.66	0.87
159			1.112	0.3104	0.272	1.180	0.210	0.56	0.66	0.59	0.89
160		1.017	1.120	0.3091	0.275	1.113	0.255	0.69	0.80	0.76	0.87
161			1.120	0.3271	0.188	1.136	0.188	0.65	0.83	0.70	0.90
162			1.121	0.3220	0.275	1.105	0.247	0.68	0.72	0.71	0.87
163			1.122	0.3041	0.286	1.117	0.270	0.70	0.85	0.79	0.87
169			1.117	0.2777	0.187	0.562	0.290	1.30	1.80	1.52	0.88
170			1.117	0.2840	0.150	0.525	0.290	1.61	2.08	1.74	0.89
171	1066	1.017	1.118	0.2837	0.154	0.512	0.295	1.38	2.11	1.64	0.88
172			1.120	0.3197	0.133	0.500	0.245	1.37	1.67	1.46	0.89
173			1.137	0.3527	0.150	0.517	0.303	1.37	1.75	1.56	0.85

C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

I. 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	Alkohol	Zahl der Versuchsreihen	V_m
Äthanol	18	0·99	Pentanol-2	13	1·00
Propanol-(1)	15	1·00	2-Methylbutanol-(4)	11	1·02
Propanol-(2)	21	0·99	Oktanol-(1)	3	1·00
Butanol-(1)	12	1·00	Oktanol-(2)	21	0·90
Butanol-(2)	21	1·00	2-Methylbutanol-(2)	25	0·92
2-Methylpropanol-(1)	13	0·97			

Es beträgt daher das Gesamtmittel ohne bzw. mit Berücksichtigung der Zahl der Versuchsreihen 0·98 bzw. 0·97 und ohne die zwei letzten Alkohole in beiden Fällen 1·00¹⁹.

Es findet somit praktisch immer vollständige Veresterung statt. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die Lösungen der Ameisensäureester dieser Alkohole sowohl in wasserarmer als auch in wasserreicher Ameisensäure selbst nach längerer Zeit keine Änderung des sofort nach Zusatz des Esters beobachteten Gefrierpunktes zeigten.

Mit Rücksicht auf diesen Befund war es wünschenswert, mit den hier benützten κ_s und κ_w in der oben beschriebenen Weise die Veresterungsgrenzen bei den von GERTRUD BRUNNER ausgeführten Versuchsreihen zu berechnen. Sie sind in der Tabelle 21 zusammengestellt. Die w_0 und w_m bzw. c bedeuten wieder Mole

¹⁹ Beim Oktanol-(2) wird für $c = 0$ bei $w_0 = 0·104$ bzw. $1·017 V_m = 0·89$ bzw. $0·93$ gefunden, für $c = 0·007$ $w_0 = 0·104 V_m = 0·89$, für $c = 0·0107$ $w_0 = 1·017 V_m = 0·90$, also praktisch die gleiche Veresterungsgrenze für wasserarme und wasserreichere, salzsäurehaltige und salzsäurefreie Ameisensäure. Sollte diese Grenze reell sein, so wären hier die „Konstanten der Versuchsreihen $k = k_1 + k_2 w_m$, also gleich den wahren Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten k_1 vermehrt um die mit der als konstant angenommenen mittleren Wasserkonzentration w_m multiplizierten Verseifungsgeschwindigkeitskonstanten k_2 ; die k_1 wären dann um etwa 10% kleiner als die k . Beim 2-Methylbutanol-(2) wird dagegen einerseits für $w_0 = 0·104$ sowohl für $c = 0$ als auch für $c = 0·007 V_m = 0·96$ gefunden, also wohl praktisch vollständige Veresterung, andererseits für $w_0 = 1·017$ sowohl für $c = 0$ als auch für $c = 0·0107 V_m = 0·88$; sollte dieser Wert reell sein, so wäre die wahre Veresterungsgeschwindigkeitskonstante um 12% kleiner als die gefundene. Die Abweichungen übersteigen somit kaum die Grenzen der Meßgenauigkeit.

Wasser bzw. Chlorwasserstoff pro kg reiner Ameisensäure, die k bzw. k_0 die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten mit und ohne Chlorwasserstoff, wobei nur Versuche mit annähernd gleicher Wasseranfangskonzentration verglichen werden.

Tabelle 21.

Alkohol	Versuchs- Temp.	Nr.	w_0	w_m	$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c}{k_0 \cdot c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	V_m
2-Methyl- propanol-(2)	15°	97—101	0.119	0.179	—	0.75	—	—	—	0.96
		102—105		0.194	568	1.75	308	411	176	0.98
		106—109		1.078	1.134	—	0.42	—	—	—
			1—6	0.094	0.176	—	2.5	—	—	0.94
		7—9	0.094	0.200	702	4.9	714	286	286	0.97
	10, 11	0.200		794	5.3 ₅	674	270	359	0.95	
		12, 38 ²⁰	1.111	1.182	—	1.3	—	—	—	0.88
Pro- panol-(2)	25°	39—44	0.094	0.256	—	3.6	—	—	—	1.05
		45, 46		0.234	615	(6.5)	(1057)	(294)	(472)	1.11
		47		0.269	707	(7.2)	(1018)	(283)	(509)	1.07
		48—70	1.111	1.265	—	3.0 ₅	—	—	—	1.00
Äthyl- glykolmono- formin		71—74	0.119	0.421	—	1.9	—	—	—	1.03
		75, 76		0.564	703	3.9	555	292	285	1.03
		77—86	1.111	1.451	—	1.3 ₅	—	—	—	0.97
Glycerin- difformin		87, 88	0.119	0.524	—	0.36	—	—	—	0.98
		89, 90	0.094	0.504	703	1.3 ₅	192	534	141	1.01
		91—96	1.111	1.503	—	0.29	—	—	—	0.93

Es findet somit auch bei allen von Frl. BRUNNER gemessenen Alkoholen vollständige oder praktisch vollständige Veresterung statt, so daß deren $k_{1m} + k_{2m} \cdot w_m$ (vgl. Anm. 19) mit den mittleren Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten k_{1m} — hier immer mit k_m bezeichnet — ganz oder fast ganz zusammenfallen und daher auch in der Tabelle 21 als k_m angeführt worden sind. Selbst die größte Abweichung der V_m , nämlich beim tertiären Butylalkohol in wasserreicherer Ameisensäure, übersteigt noch nicht die möglichen Fehlergrenzen²¹. Die mit Propanol-(2) in chlor-

²⁰ Bei Versuch Nr. 36 soll es $\Delta_0 = 1.362$ (statt 1.274) heißen, dementsprechend wird das „alt“ berechnete $V = 0.69$ (statt 0.81), das „neu“ berechnete 0.84.

²¹ Das seinerzeitige abweichende Ergebnis erklärt sich vor allem daraus, daß damals sowohl für Wasser als auch für alle Ester und Alkohole mit dem gleichen — in der Literatur angegebenen — $\alpha = 2.77$ gerechnet worden ist, womit die damaligen Kontrollbestimmungen für Wasser noch

wasserstoffhaltiger Ameisensäure erhaltenen k -Werte sind eingeklammert, weil sie, wie der Vergleich mit den hier bei 15° gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zeigt, sicher zu klein sind.

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

Ordnet man die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten der Versuchsreihen ohne Katalysator nach steigenden Wasserkonzentrationen, so erhält man:

a) Primäre Alkohole.

1. Äthanol.

$$w_0 = 0\cdot104, w_m = 0\cdot198 - 0\cdot234$$

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	Mittelwerte
w_m . . .	0·198	0·212	0·215	0·222	0·223	0·226	0·234	0·219
k_m . . .	6·1	6·7	7·5	5·7	6·2	6·9	6·1	6·5

$$w_0 = 1\cdot017, w_m = 1\cdot091 - 1\cdot141$$

Versuch Nr.	8	9	10	11	12	13
w_m	1·091	1·109	1·111	1·116	1·119	1·120
k_m	4·1	5·0	4·7	4·2	4·7	4·7

Versuch Nr.	14	15	16	17	18	Mittelwerte
w_m	1·123	1·125	1·129	1·141	1·141	1·120
k_m	4·5	4·6	4·4	4·6	4·8	4·6

annähernd ($M = 18\cdot6$, mit $n_w = 2\cdot44$ würde man 16·8 finden) und für Ameisensäureäthylester in der wasserreicheren Ameisensäure ($w = 1\cdot1$) gut übereinstimmten, hier dagegen, wie erwähnt, nur in letzterer für die Ester mit dem nur wenig verschiedenen Werte 2·72, in wasserarmer aber mit 2·52, vor allem aber für Wasser durchwegs mit 2·44. — Die größten Abweichungen vom Werte 1 zeigen die V_m , wie erwähnt, nunmehr beim tertiären Butylalkohol in wasserreichem Alkohol, doch dürften auch sie kaum reell sein, wie wenigstens der eine der beiden hier angeführten Kontrollversuche (Nr. 174) mit $V = 0\cdot99$ zeigt. Sollten sie aber reell sein, so wäre hier die Veresterungskonstante $k_1 = 0\cdot37$ und die Gleichgewichtskonstante für die Esterbildung im Mittel aus den Versuchen Nr. 106 — 109 $k = \frac{e_\infty \cdot w_\infty}{s_\infty \cdot a_\infty} = 0\cdot40$, wenn e_∞ , w_∞ , s_∞ und a_∞ die Zahlen der im Gleichgewicht im Liter Lösung vorhandenen Mole Ester, Wasser, Säure und Alkohol bedeuten. Der Wert 0·4 ist noch immer auffallend klein und ließe sich wohl nur in der seinerzeit (l. c. S. 366/67 bzw. 114/15) besprochenen Weise erklären.

2. Propanol-1.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.185-0.221$$

Versuch Nr. 19	20	21	22	23	24	25	Mittelwerte	
w_m	0.185	0.199	0.205	0.209	0.210	0.216	0.221	0.206
k_m	5.6	6.2	6.3	6.1	5.7	5.3	6.7	6.0

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.106-1.142$$

Versuch Nr.	26	27	28	29	30	
w_m	1.106	1.109	1.110	1.111	1.122	
k_m	4.5	4.6	4.1	4.2	4.5	
Versuch Nr.	31	32	33			Mittelwerte
w_m	1.131	1.139	1.142			1.121
k_m	4.1	4.0	4.5			4.3

3. Butanol-1.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.178-0.229$$

Versuch Nr. 34	35	36	37	38	39	40	Mittelwerte	
w_m	0.178	0.200	0.203	0.209	0.222	0.229	0.230	0.210
k_m	6.5	6.7	6.5	5.9	5.7	6.6	5.7	6.2

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.112-1.149$$

Versuch Nr.	41	42	43	44	45	Mittelwerte
w_m	1.112	1.122	1.131	1.135	1.149	1.139
k_m	3.9	4.0	3.8	3.6	4.2	3.9

4. 2-Methylpropanol-1.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.176-0.216$$

Versuch Nr. 46	47	48	49	50	51	Mittelwerte	
w_m	0.176	0.188	0.198	0.203	0.206	0.216	0.198
k_m	5.3	5.6	5.9	5.0	5.9	5.3	5.5

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.108-1.154$$

Versuch Nr. 52	53	54	55	56	57	58	Mittelwerte	
w_m	1.108	1.108	1.112	1.114	1.115	1.135	1.154	1.121
k_m	4.8	4.4	3.9	4.2	4.1	4.4	4.4	4.3

5. 2-Methylbutanol-4.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.200-0.225$$

Versuch Nr. 59	60	61	62	63	64	Mittelwerte	
w_m	0.200	0.205	0.206	0.215	0.223	0.225	0.212
k_m	5.0	6.0	5.7	6.0	6.0	5.3	5.7

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.101-1.142$$

Versuch Nr.	65	66	67	68	69	Mittelwerte
w_m	1.101	1.111	1.120	1.135	1.142	1.122
k_m	3.9	4.5	3.9	3.9	3.8	4.0

6. Oktanol-1.

$$w_0 = 0.104,$$

$$w_0 = 1.017$$

Versuch Nr.	70	Versuch Nr.	71	72	Mittelwerte
w_m	0.177	w_m	1.078	1.092	1.085
k_m	4.9	k_m	4.3	4.1	4.1

b) Sekundäre Alkohole.

1. Propanol-2.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.184-0.206$$

Versuch Nr.	73	74	75	76	77	Mittelwerte
w_m	0.184	0.191	0.195	0.203	0.206	0.196
k_m	1.85	1.88	1.75	1.63	1.82	1.79

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.119-1.148$$

Versuch Nr.	78	79	80	81	Mittelwerte
w_m	1.119	1.138	1.141	1.148	1.137
k_m	1.25	1.37	1.47	1.43	1.38

2. Butanol-2.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.172-0.210$$

Versuch Nr.	94	95	96	97	98	Mittelwerte
w_m	0.172	0.179	0.192	0.195	0.210	0.190
k_m	1.54	1.85	1.52	1.43	1.53	1.57

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.079-1.145$$

Versuch Nr.	99	100	101	102	103	104	Mittelwerte
w_m	1.079	1.108	1.119	1.119	1.141	1.145	1.119
k_m	1.16	1.04	1.06	1.27	1.02	1.31	1.14

3. Pentanol-2.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.168-0.186$$

Versuch Nr.	115	116	117	118	119	Mittelwerte
w_m	0.168	0.171	0.176	0.185	0.186	0.177
k_m	1.66	1.54	1.42	1.54	1.50	1.53

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.083-1.107$$

Versuch Nr.	120	121	122	123	Mittelwerte
w_m	1.083	1.091	1.095	1.107	1.094
k_m	1.12	1.05	1.07	1.24	1.12

4. Oktanol-2.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.170-0.186$$

Versuch Nr.	128	129	130	131	132	Mittelwerte
w_m	0.170	0.180	0.181	0.186	0.186	0.181
k_m	1.35	1.41	1.39	1.38	1.23	1.35

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.069-1.111$$

Versuch Nr.	133	134	135	136	137	138	Mittelwerte
w_m	1.069	1.072	1.101	1.104	1.110	1.111	1.095
k_m	1.44	1.43	1.37	1.35	1.11	1.38	1.35

c) Tertiärer Alkohol.

2-Methylbutanol-2.

$$w_0 = 0.104, w_m = 0.168-0.203$$

Versuch Nr.	149	150	151	152	153	154	155	Mittelwerte
w_m	0.168	0.179	0.190	0.194	0.194	0.199	0.203	0.190
k_m	1.41	1.62	1.45	1.44	1.41	1.40	1.32	1.44

$$w_0 = 1.017, w_m = 1.103-1.122$$

Versuch Nr.	156	157	158	159	160
w_m	1.103	1.104	1.110	1.112	1.120
k_m	0.67	0.72	0.66	0.59	0.76

Versuch Nr.	161	162	163	Mittelwerte
w_m	1.120	1.121	1.122	1.114
k_m	0.70	0.71	0.79	0.70

In Prozenten der für $w_0 = 0.104$ erhaltenen Konstanten findet man:

a) Primäre Alkohole.

1. Äthanol.

w_0	k_m	%
0.104	6.5	100
1.017	4.6	71

2. Propanol-1.

w_0	k_m	%
0.104	6.0	100
1.017	4.3	72

3. Butanol-1.

w_0	k_m	%
0·104	6·2	100
1·017	3·9	63

4. Methylpropanol-1.

w_0	k_m	%
0·104	5·5	100
1·017	4·3	78

5. 2-Methylbutanol-4.

w_0	k_m	%
0·104	5·7	100
1·017	4·0	70

6. Oktanol-1.

w_0	k_m	%
0·104	4·9	100
1·017	4·2	86

b) Sekundäre Alkohole.

1. Propanol-2.

w_0	k_m	%
0·104	1·79	100
1·017	1·38	77

2. Butanol-2.

w_0	k_m	%
0·104	1·57	100
1·017	1·14	73

3. Pentanol-2.

w_0	k_m	%
0·104	1·53	100
1·017	1·12	73

4. Oktanol-2.

w_0	k_m	%
0·104	1·35	100
1·017	1·35	100

c) Tertiärer Alkohol.

2-Methylbutanol-2.

w_0	k_m	%
0·104	1·44	100
1·017	0·70	49

Bei allen Alkoholen, mit Ausnahme von Oktanol-2, bei dem sich überhaupt kein Wassereinfluß erkennen läßt, wird somit durch Wasserzusatz die Veresterungsgeschwindigkeit verkleinert. Am ausgeprägtesten zeigt sich dies beim tertiären Amylalkohol, bei dem die Erhöhung des mittleren Wassergehaltes von 0·19 auf 1·11 eine Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstanten im Mittel um 51% bewirkt. Durch eine ähnliche Erhöhung des mittleren Wassergehaltes werden bei den primären Alkoholen die Geschwindigkeitskonstanten im Mittel um 27%, bei den sekundären um 19%, bzw. ohne Oktanol-2 um 25% verringert.

Die Geschwindigkeitskonstanten der primären Alkohole verhalten sich im Mittel zu denen der sekundären und tertiären bei den Versuchen in wasserärmerer Ameisensäure wie 1 : 0·27 : 0·25, bei jenen in wasserreicherer Säure wie 1 : 0·30 : 0·17.

Ähnlich findet GERTRUD BRUNNER in Ameisensäure bei 25°, daß Erhöhung des Wassergehaltes von 0·3 auf 1·4 Mole pro *l* die Konstanten beim tertiären Butylalkohol um 46%, bei den sekundären Alkoholen, dem Isopropylalkohol und dem 1,3-Glycerindiformin, um 15% bzw. 21% und beim primären Alkohol, dem Glykolmonoformin, um 30% verkleinert. Die verzögernde Wirkung des Wassers ist somit ebenso wie hier beim tertiären Alkohol zweifellos am größten.

In Essigsäure fand W. HAAS bei Methyl- und Äthylalkohol keinen Wassereinfluß, R. RAFF bei den von ihm veresterten primären Alkoholen eine Verringerung der Konstanten um 6%, bei den sekundären Alkoholen um 22%.

III. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Chlorwasserstoff und Wassergehalte.

Bezeichnen wieder k_c bzw. k_0 die Mittelwerte der Konstanten mit und ohne Katalysator, so ergibt sich:

$$a) w_0 = 0\cdot104$$

Propanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1·79	—	—	—	—
695	7·7	1108	850	4·30	619

Butanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1·57	—	—	—	—
695	7·0	1007	781	4·46	642

Oktanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1·35	—	—	—	—
679	5·9	869	670	4·37	644

2-Methylbutanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1·44	—	—	—	—
695	3·85	554	347	2·67	384

b) $w_0 = 1.017$

Propanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1.38	—	—	—	—
717	2.85	397	205	2.06	287

Butanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1.14	—	—	—	—
717	2.81	392	233	2.46	343

Pentanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1.12	—	—	—	—
1066	2.98	280	175	2.66	250

Oktanol-2

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	1.35	—	—	—	—
1066	3.73	359	225	2.76	259

2-Methylbutanol-2.

$c \cdot 10^5$	k_m	k_m/c	$\frac{k_c - k_0}{c}$	k_c/k_0	$\frac{k_c}{k_0 c}$
0	0.70	—	—	—	—
1066	1.58	148	82.5	2.26	212

Aus obiger Zusammenstellung erkennt man, daß die Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen in wasserärmerer Ameisensäure durch einen Chlorwasserstoffgehalt von zirka 0.007 Molen, bzw. umgerechnet auf einen solchen von einem Mole pro *kg* Säure bei den sekundären Alkoholen auf das 4.4-, bzw. 635fache, beim tertiären Amylalkohol auf das 2.7-, bzw. 384fache erhöht werden.

Aus den Messungen von G. BRUNNER ergibt sich, wie Tabelle 21 zeigt, bei 25° für Glycerindiformin die Verhältniszahl 534, für Propanol-(2) dagegen im Mittel nur 288, also viel zu klein im Vergleich zu den hier für sekundäre Alkohole gefundenen Werten. Dies zeigt gleichfalls, daß, wie erwähnt, die von G. BRUNNER in chlorwasserstoffhaltiger Ameisensäure bei Pro-

panol-(2) gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sicher zu klein sind. Für den tertiären Butylalkohol ergibt sich aus ihren Messungen bei 25° bzw. 15° 278 bzw. 411, welcher letzterer Wert gut vergleichbar ist mit dem hier, wie eben erwähnt, für 15° für den tertiären Amylalkohol gefundenen 384.

In wasserreicherer Ameisensäure bewirken 0·007 bzw. 0·011 Mole Chlorwasserstoff eine Erhöhung der Konstanten bei den sekundären Alkoholen auf das 2·3 bzw. 2·7fache, beim tertiären Amylalkohol erst 0·011 Mole Chlorwasserstoff auf das 2·3fache. Umgerechnet auf ein Mol Chlorwasserstoff pro *kg* Säure erhält man für die sekundären Alkohole hier die Verhältniszahl 285, für die tertiären 212. In Essigsäure bei 25° fand dagegen RAFF für die hier untersuchten sekundären Alkohole für $w_0 = 0·112$ bzw. $1·100$ $Q_2 = \frac{k_c}{k_0 \cdot c} = 1100-2000$ bzw. $2400-3500$, also eine weit stärkere Beschleunigung durch den Katalysator.

Wasserzusatz wirkt bei den Versuchen in chlorwasserstoffhaltiger Ameisensäure sehr stark verzögernd, was einigermaßen auffällt, da RAFF und, wie noch nicht veröffentlichte Versuche zeigen, auch SCHWEBEL in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure die entgegengesetzte Wirkung des Wassers beobachtet haben.

Setzt man die für $w_0 = 0·104$ ermittelten Mittelwerte von $\frac{k_c - k_0}{c}$ bzw. $k_m/c = 100\%$, so erhält man:

Propanol-2.					Butanol-2.				
w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	k_m/c	%	w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	k_m/c	%
0·104	845	100	1108	100	0·104	882	100	1007	100
1·017	205	24	397	36	1·017	233	26	392	39

Oktanol-2.					Methyl-2-butanol-2				
w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	k_m/c	%	w_0	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	k_m/c	%
0·104	679	100	869	100	0·104	347	100	554	100
1·017	225	33	359	41	1·017	82·5	24	148	27

Der verzögernde Einfluß des Wassers ist somit bei den Versuchen in katalysierter Ameisensäure weitaus größer als bei denen in unkatalysierter Säure. Eine Erhöhung des Wasseranfangsgehaltes von 0·1 auf 1·0 verringert die $\frac{k_c - k_0}{c}$ bzw. k_m/c bei den sekundären Alkoholen im Mittel um 72%, bzw. 61%, beim tertiären

Amylalkohol um 76 %, bzw. 73 %, also die $\frac{k_c - k_0}{c}$ bei allen hier untersuchten Alkoholen innerhalb der Fehlergrenzen gleich stark, nämlich auf etwa ein Viertel.

Beim Oktanol-2 fällt auf, daß in den Versuchen ohne Katalysator Wasserzusatz keinen Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit hat, während bei den katalysierten Versuchen die $\frac{k_c - k_0}{c}$ bzw. k_m/c bei Erhöhung des Wasseranfangsgehaltes von 0·1 auf 1·0 um 67 %, bzw. 59 % verkleinert werden.

IV. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur des Alkohols.

In chlorwasserstofffreier Ameisensäure zeigen die normalen primären Alkohole, Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol und — wenigstens in wasserreicherer Ameisensäure — Oktylalkohol, untereinander keine wesentlichen Unterschiede in der Veresterungsgeschwindigkeit, doch wird diese, wie zu erwarten war, bei ersterem sowohl in wasserarmer als auch in wasserreicher Ameisensäure am größten gefunden. Durch Verzweigung der Kette wird sie, wie ein Vergleich von Butanol-1 mit 2-Methylpropanol-1 zeigt, wenigstens in wasserarmer Ameisensäure um etwa 10% verringert. Die primären Alkohole verestern ungefähr viermal rascher als die hier untersuchten sekundären Alkohole, letztere aber auffallenderweise in wasserarmer Säure nicht rascher, in wasserreicherer nur um etwa 60—100% rascher als der hier gemessene tertiäre Amylalkohol. Bei den sekundären Alkoholen zeigt Propanol-2 in wasserarmer, bzw. wasserreicher Säure eine um 14%, bzw. 22% höhere Geschwindigkeitskonstante als Butanol-2, dieses ungefähr die gleiche wie Pentanol-2. Oktanol-2 verestert in wasserarmer Ameisensäure um 25% langsamer als Propanol-2, in wasserreicherer Säure ungefähr gleich schnell.

Es fällt auf, daß die Geschwindigkeitskonstanten des tertiären Amylalkohols bei beiden Wassergehalten fast doppelt so groß sind wie die des tertiären Butylalkohols²². Reduziert auf gleiche Salzsäurekonzentration ist für $w_0 = 0\cdot1$ bzw. $1\cdot0$ die Geschwindigkeitskonstante von Propanol-2 um etwa 10% größer, bzw. ebenso groß wie die des Butanols-2, die des letzteren um

²² Vgl. KAILAN und BRUNNER l. c.

etwa 15% bzw. 10% größer als die des Oktanols-2 und die dieses Alkohols um 57% bzw. 142% größer als die des tertiären Amylalkohols. Auffallenderweise wird die Geschwindigkeitskonstante von Pentanol-2 in wasserreicherer Ameisensäure sowohl mit als auch ohne Katalysator um etwa 20% kleiner gefunden als die des Oktanols-2.

V. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten des Propanols-(2).

Für den Isopropylalkohol wird hier bei 15° bei $w_m = 0.196$, bzw. $1.137 k_m = 1.79$, bzw. 1.38 gefunden, bei 25° dagegen von Frl. G. BRUNNER bei $w_m = 0.256$, bzw. $1.265 k_m = 3.6$, bzw. 3.05 . Es werden also durch eine Temperaturerhöhung von 10° die Geschwindigkeitskonstanten etwas mehr als verdoppelt, zumal bei Berücksichtigung des in beiden Fällen etwas höheren mittleren Wassergehaltes bei 25°. Der Temperaturkoeffizient ist in wasserarmer und wasserreicherer Ameisensäure praktisch gleich groß. Dies hatte G. BRUNNER auch beim tertiären Butylalkohol beobachtet, nur war dort durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 15° auf 25° ungefähr Verdreifachung der Geschwindigkeitskonstanten eingetreten und bloß bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff etwa Verdoppelung.

Über den Temperaturkoeffizienten der Veresterungsgeschwindigkeit des Isopropylalkohols bei Anwesenheit von Salzsäure läßt sich dagegen nichts aussagen, da die diesbezüglich von G. BRUNNER bei 25° ausgeführten drei Messungen²³ offenbar durch Versuchsfehler entstellt sind, denn sie zeigen bei ungefähr gleicher Chlorwasserstoffkonzentration keine höheren Konstanten als die von Herrn FRIEDMANN bei 15° angestellten.

VI. Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten in Essigsäure bei 25°.

Bezeichnet man mit $(A/E)_0$, bzw. $(A/E)_c$ das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten in Ameisensäure bei 15° und in Essigsäure bei 25° ohne, bzw. mit Chlorwasserstoff, so erhält man:

²³ Sie konnten wegen der sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit bei 25° erst bei einem Umsatze von 94—97% ausgeführt werden und sind daher äußerst unsicher.

Prim. Alkohole	Äthanol	Propanol-(1)		Butanol-(1)		Methylpropanol-(1)		2-Methylbutanol-(4)		Oktanol-(1)		
w_0	0·1	1	0·1	1	0·1	1	0·1	1	0·1	1	0·1	1
$(A/E)_0 \cdot 10^3$. .	7·7	5·5	6·4	5·2	5·6	3·9	5·9	5·4	5·5	3·8	4·8	4·6
Sek. Alkohole	Propanol-(2)		Butanol-(2)		Pentanol-(2)		Oktanol-(2)					
w_0	0·1	1	0·1	1	0·1	1	0·1	1				
$(A/E)_0 \cdot 10^3$. .	8·7	7·2	6·8	5·9	6·4	7·2	6·0	8·6				
$(A/E)_c \cdot 10^3$. .	2·7	0·59	3·1	0·85	—	0·56	2·8	0·82				

Ohne Katalysator sind also die Geschwindigkeitskonstanten in Ameisensäure bei 15° bei den primären Alkoholen für $w_0 = 0\cdot1$, bzw. 1 4800—7700-, bzw. 3800—5500-, bei den sekundären 6000-bis 8700-, bzw. 5900—8600mal größer als in Essigsäure bei 25°.

Beim kleineren Wassergehalt nehmen die Verhältniszahlen mit steigendem Molekulargewicht sowohl bei den primären als auch bei den sekundären Alkoholen ab, beim größeren Wassergehalt läßt sich ein solcher Einfluß nicht erkennen.

Mit Chlorwasserstoff sind die linear auf gleiche Katalysatorkonzentration reduzierten Geschwindigkeitskonstanten der sekundären Alkohole in Ameisensäure bei 15° für $w_0 = 0\cdot1$, bzw. 1 2700—3100-, bzw. 600—800mal größer als in Essigsäure bei 25°. Die sehr viel kleineren Verhältniszahlen in den wasserreicheren Medien ergeben sich daraus, daß die Veresterungsgeschwindigkeiten dieser Alkohole bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff bei Erhöhung des Wassergehaltes in Ameisensäure sinken — u. zw. verhältnismäßig etwa ebenso stark wie ohne Chlorwasserstoff —, in Essigsäure dagegen steigen.

Dieses entgegengesetzte Verhalten dürfte so zu erklären sein, daß die Salzsäure schon in der wasserarmen Ameisensäure vollständig dissoziiert war, zumal sie höchstens 0·01 normal war, so daß Wasserzusatz nur verzögernd, und zwar ebenso stark wie ohne Katalysator wirken mußte, in der wasserarmen Essigsäure dagegen nicht, zumal hier mit Salzsäurekonzentrationen bis zu 0·08 Molen pro Liter gearbeitet wurde, so daß die bei Wasserzusatz eintretende Erhöhung des Dissoziationsgrades die verzögernde Wirkung überkompensieren konnte. Reduziert man auf gleiche Temperatur, so findet man, daß die oben genannten Alkohole ohne Chlorwasserstoff in Ameisensäure 15.000—20.000-, mit Chlorwasserstoff beim kleineren Wassergehalt 8000—10.000-, beim größeren etwa 2000mal rascher verestern als in Essigsäure. Dieser

außerordentlich große Unterschied kann nicht allein durch die Verschiedenheit der Reaktion und des Mediums erklärt werden, sondern ist wohl auch darauf zurückzuführen, daß die Wasserstoffionenkonzentration ohne bzw. mit Chlorwasserstoff in der Ameisensäure absolut bzw. relativ viel größer ist als in der Essigsäure. Damit stimmt auch überein, daß die Verhältniszahlen beim Zusatz von Chlorwasserstoff beim kleineren Wassergehalt auf die Hälfte, beim größeren auf ein Zehntel zurückgehen. Das heißt Zusatz der gleichen Menge von Chlorwasserstoff, also, wenigstens beim größeren Wassergehalt, wohl auch annähernd von Wasserstoffionen²⁴ ist in der Ameisensäure relativ weniger wirksam als in der Essigsäure, da erstere schon an sich davon viel mehr enthält als letztere²⁵. Anders liegen die Verhältnisse beim tertiären Butylalkohol; dieser wird, wie die Messungen von G. BRUNNER, bzw. R. RAFF ergeben haben, bei 25° in Ameisensäure von $w_m = 0.200$, $c = 0.0075$ rund 300.000mal rascher verestert als in Essigsäure von $w_m = 0.128$, $c = 0.0157$ oder reduziert auf die gleiche Salzsäurekonzentration mehr als 600.000mal rascher. Daß hier das Verhältnis etwa sechzigmal größer ist als bei den sekundären Alkoholen, kann nur durch die Verschiedenheit der Reaktionsbedingungen bewirkt sein: Die sterische Hinderung kommt in diesem Falle gegenüber der größeren Essigsäuremolekel weit mehr zur Geltung als gegenüber der Ameisensäuremolekel.

²⁴ Nach den Leitfähigkeitsmessungen von SCHLESINGER, MARTIN und COLEMAN (Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1914, S. 1589) ist — klassisch gerechnet — 0.008 norm. Salzsäure in Ameisensäure bei 25° zu etwa 90% dissoziiert.

²⁵ Bei 25° beträgt das spezifische Leitvermögen der Essigsäure 0.5 bis $1.5 \cdot 10^{-7}$ (HOPFGARTEN, Monatsh. Chem. 32, 1911, S. 1, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 120, 1911, S. 1), das der Ameisensäure $6.2 \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm (SCHLESINGER, MARTIN und COLEMAN, Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1914, S. 1589). Da nun die letzteren Autoren für das Grenzleitvermögen von Chlorwasserstoff in Ameisensäure 80 rez. Ohm angeben, findet man, wenn man in erster Annäherung das Grenzleitvermögen des Formations gleich dem des Chlorions setzt, daß im Liter Ameisensäure vom obigen spezifischen Leitvermögen $8 \cdot 10^{-4}$ Mole und im kg $6.5 \cdot 10^{-4}$ Mole dissoziiert sein müssen. Daraus ergibt sich, daß bei den hier gemessenen Alkoholen in wasserarmer Ameisensäure rund ein Drittel der k_0 auf die Wirkung der von dieser Säure herrührenden Wasserstoffionen zurückzuführen ist. So findet man beim Butanol-

(2) $\frac{k_c - k_0}{c} = 781$; $6.5 \cdot 10^{-4} \cdot 781 = 0.51 = 33\%$ von 1.57. Dagegen kann die Wirkung der von reiner Essigsäure herrührenden Wasserstoffionen vernachlässigt werden, da ihr spezifisches Leitvermögen hundertmal kleiner ist als das der Ameisensäure.

D. Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten bei 15° von Äthanol, Propanol-1, Butanol-1, 2-Methylpropanol-1, 2-Methylbutanol-4, Oktanol-1, Propanol-2, Butanol-2, Pentanol-2, Oktanol-2 und 2-Methylbutanol-2 in wasserarmer und wasserreicherer Ameisensäure — die der fünf letzten Alkohole auch bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff — durch Messung der Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt und die Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnet.

Für die Lösungen von Benzol, Benzoesäure, Chloroform und von einigen Ameisensäureestern in Ameisensäure werden die scheinbaren kryoskopischen Konstanten ermittelt und vom Wassergehalt der letzteren abhängig gefunden. Beträgt dieser nur 0.1 Mol pro *kg*, so sind sie durchwegs kleiner als der aus der von ZANNINOVICH-TESSARIN beobachteten Schmelzwärme berechnete Wert 2.73. Für Lösungen von 0.3 bis 2.1 Molen Wasser pro *kg* Ameisensäure ergibt sich, unabhängig von der Konzentration des Wassers, für dieses eine molare Depression von 2.44°.

Die hier untersuchten Alkohole zeigen, ebenso wie die seinerzeit von G. BRUNNER gemessenen, praktisch vollständige Veresterung.

Erhöhung des Wassergehaltes bewirkt mit und ohne Chlorwasserstoff eine Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten.

Diese sind bei den hier untersuchten primären Alkoholen innerhalb der weiten Fehlergrenzen ungefähr gleich groß und etwa viermal größer als die der hier gemessenen sekundären Alkohole, die der letzteren aber nur in wasserreicherer und in chlorwasserstoffhaltiger Ameisensäure ungefähr doppelt so groß wie die des tertiären Amylalkohols, in chlorwasserstofffreier, wasserarmer Ameisensäure aber höchstens um ein Viertel größer.

Reduziert auf gleiche Temperatur verestern die hier untersuchten primären und sekundären Alkohole ohne Chlorwasserstoff in Ameisensäure 15.000—20.000-, mit Chlorwasserstoff beim kleineren Wassergehalt 8000—10.000-, beim größeren etwa 2000-mal rascher als in Essigsäure.