

# Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Essigsäure II

Von

ANTON KAILAN und SIMCHE SCHWEBEL

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1933)

Nachstehend werden Versuchsreihen mitgeteilt, bei welchen wie bei den von BRUNNER<sup>1</sup>, HAAS<sup>2</sup>, RAFF<sup>3</sup> und FRIEDMANN<sup>4</sup> in Ameisensäure und Essigsäure ausgeführten, die Veresterungsgeschwindigkeiten bei 25° von Alkoholen in letzterer Säure aus den Geschwindigkeiten der Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen dieser Lösungen bestimmt worden sind<sup>5</sup>.

## A. Versuchsanordnung.

Die Destillation der Essigsäure, das Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff und dessen quantitative Bestimmung erfolgten wie in den früheren Arbeiten. Der Schmelzpunkt der Essigsäure betrug 16·153° bzw. 13·295°, ihr Wassergehalt daher (vgl. Tab. 2 bis 5) (wie bei sämtlichen Konzentrationsangaben) in Molen pro *kg* wasserfreier Essigsäure 0·128 bzw. 1·068.

Nachstehende Alkohole<sup>6</sup> wurden verwendet:

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

<sup>2</sup> Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 386, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 306.

<sup>3</sup> Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 116, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 484.

<sup>4</sup> Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 284, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 90.

<sup>5</sup> Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde durchwegs von Herrn SCHWEBEL ausgeführt.

<sup>6</sup> Zum Vergleiche seien hier die anscheinend zuverlässigsten von deren in Schrifttum angegebenen Schmelz- und Siedepunkten (nach BEILSTEIN I, VI. Bd., 4. Aufl. bzw. Ergbd.) angeführt: Allylalkohol:  $Kp_{760}$  96·69° (LUGININ, Ann. chim. [7] 13, S. 329);  $Kp_{760}$  97·06° (ATKINS, WALLACE, Soc. 103, S. 1469);  $Kp_{760}$  96·4° (KÖRBER, Chem. Centr. 1912, I, S. 1274; Ann. Phys. [4] 37, S. 1021). Benzylalkohol:  $Kp_{743.1}$  204·5°—205·5° (BRÜHL, Ann. 200, S. 189);  $Kp_{751.4}$  206·5° (KOPP, Ann. 94, S. 313);  $Kp_{760}$

(Die angegebenen Schmelzpunkte und Siedepunkte sind korrigiert.)

Propen-(1)-ol-(3) (Allylalkohol):  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  $\text{Kp}_{\cdot 754} = 96 \cdot 6^\circ$ ; 1<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-benzol (Benzylalkohol):  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  $\text{Kp}_{\cdot 750} = 205 \cdot 5^\circ$ ; 1<sup>2</sup>-Oxy-1-äthyl-benzol ( $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol):  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  $\text{Kp}_{\cdot 745} = 219 - 220^\circ$ ; 1<sup>3</sup>-Oxy-1-propyl-benzol ( $\gamma$ -Phenylpropylalkohol, Hydrozimmtalkohol):  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  $\text{Kp}_{\cdot 14} = 121^\circ$ ; 1<sup>3</sup>-Oxy-1-(propen-1<sup>1</sup>-yl)-benzol (Zimmtalkohol):  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  $\text{Kp}_{\cdot 14} = 139$  bis  $140^\circ$ ,  $F. = 32^\circ$ ; 2-Nitrobenzylalkohol (*o*-Nitrobenzylalkohol):  $F. = 73 \cdot 2^\circ$ ; 3-Nitrobenzylalkohol (*m*-Nitrobenzylalkohol):  $F. = 27^\circ$ ; 4-Nitrobenzylalkohol (*p*-Nitrobenzylalkohol):  $F. = 93^\circ$ ; *d, l*, 1<sup>1</sup>-Oxy-1-äthylbenzol (Methylphenylkarbinol):  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{Kp}_{\cdot 15} = 96^\circ$ ,  $F. = 19 \cdot 9^\circ$ ; *d, l*, 1<sup>1</sup>-Oxy-1-propyl-benzol (Äthylphenylkarbinol):  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Kp}_{\cdot 14} = 105 \cdot 5^\circ$ .

Die primären Alkohole wurden von den Firmen Merck oder Kahlbaum bezogen. Die beiden sekundären Alkohole wurden nach der GRIGNARDSCHEN Methode aus Methylmagnesiumbromid bzw. Äthylmagnesiumbromid und Benzaldehyd dargestellt, aldehydfrei gemacht, sorgfältig getrocknet und zweimal unter Ausschluß von Feuchtigkeit destilliert. Die gekauften Alkohole wurden längere Zeit über Silberoxyd, dann 24 Stunden über frisch geglühtem Kalk

205·35° (LUGININ, Ann. chim. [7] 13, S. 330).  $\beta$ -Phenyläthylalkohol:  $\text{Kp}_{\cdot 750} 219^\circ - 221^\circ$  (GRIGNARD, Compt. rend. 141, S. 44; Ann. chim. [8] 10, S. 28);  $\text{Kp}_{\cdot 743} 221^\circ - 222^\circ$  (WALBAUM, Ber. D. ch. G. 33, S. 2300);  $\text{Kp}_{\cdot 743} 219^\circ$  (SODEN, ROJAHN, Ber. D. ch. G. 33, S. 1723).  $\gamma$ -Phenylpropylalkohol:  $\text{Kp}_{\cdot 12} 119^\circ$  (SCHIMMEL & Co., Chem. Centr. 1901, I, S. 69);  $\text{Kp}_{\cdot 12} 120^\circ$  (BOUVEAULT, BLANC, Chem. Centr. 1905, II, S. 1701);  $\text{Kp}_{\cdot 13} 120^\circ - 121^\circ$  (VAVON, Compt. rend. 154, S. 361; Ann. chim. [9] 1, S. 166). Zimmtalkohol:  $F. 33^\circ$  (TÖL, Ann. 70, S. 3);  $F. 32^\circ$  (BARBIER, LÉSER, Bl. [3] 33, S. 858);  $F. 33^\circ$  (HILL, NASON, Chem. Centr. 1924, II, S. 2842);  $\text{Kp}_{\cdot 14} 142^\circ - 145^\circ$  (BARBIER, LÉSER);  $\text{Kp}_{\cdot 20} 138^\circ - 143^\circ$  (HILL, NASON). 2-Nitrobenzylalkohol:  $F. 74^\circ$  (JAFFÉ, Helv. chim. Acta 2, S. 55);  $F. 72^\circ - 73^\circ$  (MOUREN, YALKEH, Chem. Centr. 22, I, S. 741; Bl. [4] 29, S. 1006). 3-Nitrobenzylalkohol:  $F. 27^\circ$  (STAEDEL, Ber. D. ch. G. 27, S. 2112). 4-Nitrobenzylalkohol:  $F. 93^\circ$  (BEILSTEIN, KUHLEBERG, Ann. 147, S. 340);  $F. 93^\circ$  (CUMMING, DUNCAN, Chem. Centr. 1932, I, S. 3057). Methylphenylkarbinol:  $\text{Kp}_{\cdot 13} 100^\circ$  (PICKARD, KENYON, Soc. 99, S. 5);  $\text{Kp}_{\cdot 15} 90^\circ$  (VAVON, Compt. rend. 155, S. 287; Ann. chim. [9] 1, S. 184);  $\text{Kp}_{\cdot 15} 96^\circ$  (DESCAMPS, Chem. Centr. 1924, II, S. 1580);  $F. 20 \cdot 1^\circ$  (DESCAMPS). Äthylphenylkarbinol:  $\text{Kp}_{\cdot 15} 108^\circ - 110^\circ$  (KLAGES, Ber. D. ch. G. 36, S. 621);  $\text{Kp}_{\cdot 18} 106^\circ - 108^\circ$  (TSCHELINZEW, Ber. D. ch. G. 37, S. 4539);  $\text{Kp}_{\cdot 25} 115^\circ - 116^\circ$  (PICKARD, KENYON, Soc. 99, S. 71);  $\text{Kp}_{\cdot 16} 115^\circ - 119^\circ$  (MEISENHEIMER, Chem. Centr. 1925, I, S. 2439).

stehengelassen und zweimal unter Ausschluß von Feuchtigkeit destilliert. Die festen Alkohole wurden dreimal umkristallisiert. Da schon die von RAFF<sup>7</sup> untersuchten Ester in Essigsäure durchwegs das einfache Molekulargewicht gezeigt hatten, also die kryoskopische Konstante 3·85<sup>8</sup>, wurden nur von folgenden Estern<sup>9</sup> die Molardepressionen gemessen:

Propen-(1)-ol-(3)-azetat (Allylazetat)  $K_{p,750} = 103\cdot5^0$ ; 1<sup>1</sup>-Oxy-1-methyl-benzol-azetat (Benzylazetat)  $K_{p,12} = 94\cdot7^0$ ; 1<sup>2</sup>-Oxy-1-äthyl-benzol-azetat ( $\beta$ -Phenyläthylazetat)  $K_{p,750} = 229^0$ ; 4-Nitrobenzyl-azetat  $F. = 78^0$ .

Darstellung und Reinigung der Ester erfolgten wie bei KAILAN und RAFF.

4-Nitrobenzylazetat wurde durch Nitrieren von Benzylazetat dargestellt<sup>10</sup> und aus Alkohol mehrmals umkristallisiert.

Wie aus diesbezüglichen Versuchen hervorgeht, friert aus Lösungen obiger Alkohole und Ester und des Wassers praktisch reine Essigsäure aus.

Alle untersuchten Alkohole zeigten in der Essigsäure ein höheres als das berechnete Molekulargewicht. Mit steigender Wasser- und mit steigender Chlorwasserstoff- und Alkoholkonzentration nimmt es zu und daher die für das normale Molekulargewicht berechnete „kryoskopische Konstante“ ab.

Da bei den mitgeteilten Versuchsreihen die Anfangskonzentrationen der Alkohole ( $a_0$ ) meist nur 0·2 Mole pro *kg* reiner Essigsäure betragen, lag die Abnahme der Assoziation mit fortschreitendem Umsatz innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

In Tab. 1 sind unter  $K_a$  die für normale Molekulargewichte berechneten Molardepressionen der betreffenden Alkohole ( $a_0 =$

<sup>7</sup> l. c.

<sup>8</sup> In LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 2. Erg.-Bd. zur 5. Aufl., S. 1468, wird 3·9 angegeben und der aus der Schmelzwärme berechnete Wert 3·57.

<sup>9</sup> Zum Vergleich (wie oben nach BEILSTEIN): Allylazetat:  $K_{p,733\cdot9} 103^0$ — $104^0$  (BRÜHL, Ann. 200, S. 179);  $K_{p,731\cdot2} 100^0$ — $102^0$  (PRIBRAM, HANDEL, Monatsh. Chem. 2, 1881, S. 663, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien [II b] 90, 1881, S. 663);  $K_{p,753\cdot3} 108^0$ — $103\cdot5^0$  (SCHIFF, Ann. 220, S. 109). Benzylazetat:  $K_{p,10} 92\cdot5^0$  bis  $93^0$ ,  $K_{p,25} 110^0$ — $111^0$  (HESSE, ZEITSCHEL, Journ. prakt. Chem. [2] 64, S. 256).  $\beta$ -Phenyläthylazetat:  $K_{p.} 232^0$  (SODEN, ROJAHN, Ber. D. ch. G. 9, S. 1722);  $K_{p.} 224^0$  (RADZISZEWSKI, Ber. D. ch. G. 9, S. 373). 4-Nitrobenzylazetat:  $F. 78^0$  (BEILSTEIN, KUHLEBERG, Ann. 147, S. 340);  $F. 79^0$  (CUMMING, DUNCAN, Chem. Centr. 1932, I, S. 3057).

<sup>10</sup> BEILSTEIN, KUHLEBERG (Ann. 147, S. 340).

= 0.15—0.3 eingetragen, unter  $w_0$  die Konzentrationen des Wassers, unter  $c$  die des Chlorwasserstoffs.

Tabelle 1.

$w_0$	0.128			1.068			
	$c \cdot 10^3$	0—13	14—43	über 43	0—14	15—76	über 76
		$K_a$	$K_a$	$K_a$	$K_a$	$K_a$	$K_a$
Allylalkohol . . . . .		3.62	3.62	3.60	3.23	3.22	3.08
Benzylalkohol . . . . .		3.61	3.63	3.50	3.26	3.22	3.16
$\beta$ -Phenyläthylalkohol . .		3.57	3.63	3.49	3.38	3.26	3.22
$\gamma$ -Phenylpropylalkohol . .		3.49	3.50	3.39	3.32	3.35	3.25
Zimtalkohol . . . . .		—	3.48	3.52	—	3.35	3.34
2-Nitrobenzylalkohol . .		3.53	3.51	3.55	3.45	3.23	—
3-Nitrobenzylalkohol . .		3.52	3.45	3.48	3.28	3.20	2.98
4-Nitrobenzylalkohol . .		3.51	3.50	—	3.35	3.27	—
Methylphenylkarbinol . .		—	3.65	3.52	—	3.43	3.34
Äthylphenylkarbinol . . .		—	3.77	3.64	—	3.60	3.47

Da die Werte der Molardepressionen für die primären Alkohole einerseits, für die sekundären Alkohole andererseits untereinander nicht sehr verschieden sind, kann man für beide Gruppen das Mittel ziehen. Man erhält so:

$w_0$	0.128			1.068			
	$c \cdot 10^3$	0—13	14—43	über 44	0—14	15—76	über 76
Primäre Alkohole . . . . .		3.57	3.54	3.50	3.32	3.26	3.17
Sekundäre Alkohole . . . .		—	3.71	3.58	—	3.52	3.41

Die schon von RAFF beobachtete Abnahme der Molardepressionen der Alkohole mit steigender Wasser- und Salzsäurekonzentration kann somit bestätigt werden<sup>11</sup>.

Die Molardepressionen der Ester bei obigen Wasser- und Chlorwasserstoffkonzentrationen mit 0.15—0.30 Molen Ester pro *kg* Essigsäure schwankten unregelmäßig um den Mittelwert 3.79, bezogen auf reine Essigsäure als Lösungsmittel. Dieser Wert wurde

<sup>11</sup> Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 119, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 487, Tab. 1 der genannten Arbeit soll es  $w_0 = 1.100$  (nicht 0.100) heißen. Die obige Beobachtung, daß die Molardepressionen der primären Alkohole kleiner sind — deren Assoziation somit stärker ist — als die der sekundären, tritt bei den von RAFF gemessenen Alkoholen nicht so deutlich hervor, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$w_0$	0.112			1.100			
	$c \cdot 10^3$	0—17	18—50	über 50	0—17	18—50	über 50
Primäre Alkohole		3.64	3.51	3.48	3.55	3.40	3.30
Sek. Alkohole (ohne Pentanol-3)		3.71	3.57	3.43	3.56	3.52	3.27

Hier übersteigen die Unterschiede meist noch nicht die Grenzen der Meßgenauigkeit.

Tabelle 2.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
	0.0604	0.540	0.0604	2.528	0.1403	0.1400	0.540	—	3.85	—	3.85
	0.0327	0.269	0.0931	3.897	0.2163	0.2155	0.809	3.55	3.54	3.74	3.74
	0.0519	0.405	0.1450	6.071	0.3369	0.3349	1.214	3.37	3.36	3.43	3.60
	0.0191	0.142	0.1641	6.871	0.3813	0.3787	1.356	3.23	3.20	3.32	3.56
	0.0455	0.343	0.2096	8.776	0.4870	0.4828	1.699	3.27	3.25	3.23	3.49
	0.0711	0.514	0.2807	11.76	0.6322	0.6348	2.213	3.14	3.11	3.16	3.39
	0.0581	0.397	0.3888	14.19	0.7870	0.7761	2.610	2.98	2.94	3.04	3.32
	0.0476	0.327	0.3864	16.18	0.8978	0.8837	2.937	3.00	2.96	2.95	3.27
	0.0344	0.214	0.4208	17.62	0.9774	0.9607	3.151	2.72	2.68	2.84	3.22
	0.0552	0.342	0.4760	19.93	1.106	1.084	3.493	2.71	2.67	2.67	3.16
	0.0621	0.387	0.5381	22.53	1.250	1.223	3.880	2.74	2.68	2.68	3.10
	0.0832	0.484	0.6213	26.01	1.443	1.407	4.364	2.56	2.50	2.58	3.02
	0.0399	0.236	0.6612	27.68	1.536	1.495	4.600	2.61	2.55	2.52	3.00
	0.1514	0.829	0.8126	34.01	1.887	1.827	5.429	2.42	2.36	2.40	2.88
	0.1382	0.695	0.9508	39.81	2.209	2.124	6.124	2.24	2.17	2.27	2.77

Tabelle 3.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
	0.0684	0.572	0.0684	2.677	0.1486	0.1482	0.572	—	3.85	—	3.85
	0.0398	0.305	0.1082	4.235	0.2350	0.2340	0.877	3.54	3.53	3.73	3.73
	0.0531	0.396	0.1613	6.313	0.3502	0.3480	1.273	3.45	3.43	3.47	3.63
	0.0326	0.270	0.2139	8.371	0.4645	0.4606	1.643	3.26	3.24	3.34	3.54
	0.0534	0.373	0.2673	10.46	0.5305	0.5745	2.016	3.25	3.22	3.23	3.47
	0.0495	0.309	0.3168	12.40	0.6380	0.6795	2.325	2.90	2.88	3.05	3.38
	0.0574	0.359	0.3742	14.64	0.8127	0.8007	2.684	2.92	2.88	2.88	3.03

0·0572	0·345	0·4314	0·9369	0·9210	3·029	2·82	2·78	2·83	2·84	3·23
0·0563	0·334	0·4877	1·059	1·039	3·363	2·78	2·73	2·76	2·74	3·18
0·0551	0·316	0·5428	1·179	1·154	3·679	2·69	2·64	2·69	2·66	3·12
0·1533	0·833	0·6961	1·512	1·472	4·512	2·56	2·50	2·54	2·48	2·99
0·1470	0·767	0·8431	1·831	1·772	5·279	2·47	2·40	2·45	2·40	2·88
0·1581	0·776	1·0012	2·174	2·092	6·055	2·34	2·26	2·33	2·40	2·79

Tabelle 4.

0·4718	0·484	0·4718	2·266	0·1254	0·484	—	3·85	—	—	3·85
0·8707	0·783	1·8425	6·451	0·3554	1·267	3·88	3·38	3·46	3·54	3·54
0·8426	0·685	2·1851	10·50	0·5763	1·952	3·07	3·05	3·19	3·22	3·35
0·6726	0·506	2·8577	13·74	0·7511	2·458	2·85	2·82	3·00	2·95	3·23
0·6816	0·520	3·5393	17·00	0·9272	2·978	2·90	2·86	2·83	2·84	3·16
0·7903	0·538	4·3296	20·80	1·131	3·516	2·60	2·56	2·67	2·70	3·05
0·8308	0·574	5·1604	24·79	1·342	4·090	2·65	2·59	2·54	2·57	2·97
0·8320	0·549	5·9924	28·79	1·552	4·639	2·54	2·48	2·45	2·53	2·90
0·6915	0·433	6·6839	32·11	1·726	5·072	2·42	2·35	2·40	2·42	2·85
0·7577	0·454	7·4416	35·76	1·914	5·526	2·32	2·25	2·38	2·30	2·79

Tabelle 5.

0·0567	0·543	0·0567	2·542	0·1407	0·543	—	3·85	—	—	3·85
0·3499	2·650	0·4066	18·23	0·9933	3·193	—	3·05	—	—	3·16
0·0809	0·537	0·4875	21·85	1·187	3·730	2·72	2·67	2·73	—	3·08
0·0756	0·477	0·5631	25·24	1·367	4·207	2·59	2·54	2·53	—	3·00
0·0552	0·369	0·6183	27·71	1·497	4·576	2·76	2·69	2·47	—	2·98
0·0804	0·483	0·6987	31·32	1·686	5·059	2·48	2·42	2·41	—	2·91
0·0674	0·407	0·7661	34·34	1·843	5·466	2·50	2·43	2·39	—	2·87

auch bei den nachstehenden Rechnungen als Molardepression der Ester ( $K_e$ ) in Essigsäure angenommen.

Zur Kontrolle wurden auch noch Messungen mit anderen Substanzen bei  $w_0 = 0.128$ ,  $c = 0$  vorgenommen. Sie ergaben für Benzoesäure 3.89, Benzophenon 3.65 und Fluoren 3.78, woraus der mit dem obigen praktisch übereinstimmende Mittelwert 3.77 folgt.

Die über das Verhalten von Wasser in Essigsäure angestellten Messungen sind teilweise schon in den Arbeiten mit HAAS und RAFF<sup>12</sup> veröffentlicht worden. Die dort angegebenen Tabellen wurden inzwischen überprüft und durch neue ergänzt. Bei der Kontrolle der Absoluteichung des verwendeten Beckmannthermometers zeigten sich Differenzen gegenüber der früheren Eichung, was eine kleine Änderung des absoluten Gefrierpunktes der verwendeten sehr wasserarmen Essigsäure und daher des daraus berechneten Wassergehaltes zur Folge hatte. Doch kommen diese Unterschiede praktisch nicht in Betracht.

Bei diesen Versuchen wurden zu wasserarmer Essigsäure nach und nach gewogene Wassermengen hinzugefügt und die jeweiligen Gefrierpunktserniedrigungen gemessen. Zu den in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 zusammengestellten Messungen wurden 23.940 g, 25.622 g, 208.7 g und 22.362 g Essigsäure mit den Schmelzpunkten 16.110°, 16.078°, 16.166° und 16.107° verwendet. Nimmt man den Schmelzpunkt der wasserfreien Essigsäure mit 16.65°, die kryoskopische Konstante mit 3.85 an, so waren 23.880 g, 25.554 g, 208.2 g und 22.305 g wasserfreie Essigsäure vom Schmelzpunkt 16.65° vorhanden.

In den Tabellen finden sich unter I die Wasserzuwaagen in Gramm, wovon aber die jeweilig ersten nur aus den Schmelzpunkten mit  $K = 3.85$  berechnet sind, II die Depressionszunahmen in Graden, III die Gesamtwassergehalte in Gramm, IV bzw. V die Gramm bzw. Mole Wasser pro kg reiner Säure, VI die Mole Wasser pro kg Mischung, VII die GesamtdPRESSIONEN in Graden, VIII die von Intervall zu Intervall („Schrittformel“) auf 1 kg Mischung berechneten „differentialen“ kryoskopischen Konstanten  $K_{dw}$ , IX dieselben berechnet auf 1 kg reiner Säure, X die gleichfalls auf 1 kg reiner Säure bezogenen, aber unter Übersprungung je eines Intervalles („Sprungschrittformel“) gefundenen bzw. nach der aus den Messungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate abgeleiteten Gleichung

$$K_{Dw} = 3.977 - 1.587 w + 0.3954 w^2 \quad (1)$$

<sup>12</sup> l. c.

( $w$  = Mole Wasser pro  $kg$  reiner Säure) berechneten kryoskopischen Konstanten  $K_{Dw}$ <sup>13</sup>, XI die für den jeweiligen gesamten Wassergehalt („Sprungformel“) berechneten „integralen“ kryoskopischen Konstanten  $K_{iw}$ .

Bei den Tab. 4 und 5 wurde darauf geachtet, daß die Konzentrationen des Wassers um je ungefähr 0.2 Mole pro  $kg$  wasserfreier Säure anstiegen, weil ja bei den Veresterungsversuchen die Wasserzunahme nach vollständiger Veresterung ungefähr ebenso groß war. Bei den Tab. 2 und 3 ist die Größe der „Sprünge“ 0.1 Mol. Daher wurde zur Berechnung der Gleichung im ersten Falle die „Sprungschrittformel“, im zweiten die „Schrittformel“ genommen. In jenem Falle stehen die berechneten Konstanten in Spalte X, in diesem in Spalte IX. Bei dem Versuche der Tab. 5 wurde zunächst verhältnismäßig sehr viel Wasser zugezogen, worauf, sowie nach Zusatz von weiteren Wassermengen, die kryoskopischen Konstanten bestimmt wurden. Die Ergebnisse waren die gleichen wie bei den früheren Messungen.

Aus den Werten der voranstehenden Tabellen wurde auch nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Gleichung zur Berechnung des Wassergehaltes aus der Gefrierpunktsdifferenz der jeweils verwendeten Essigsäure gegenüber 16.65° der reinen Säure abgeleitet. Sie lautet:

$$w = 0.2460 \Delta + 0.02512 \Delta^2 - 0.001061 \Delta^3 \quad (2)$$

und ist bis  $\Delta = 6$  geprüft.

Übereinstimmend mit KAILAN und RAFF wurde gefunden, daß der Einfluß von Chlorwasserstoff auf den Gefrierpunkt der Essigsäure von deren Wassergehalt abhängt. Beträgt dieser etwa 0.1 Mol pro  $kg$ , so *sinkt* der Gefrierpunkt, beträgt er etwa 1.0 Mol, so *steigt* er. Die vermutliche Erklärung dafür ist schon in der Arbeit der genannten Autoren gegeben worden.

Tabelle 6.

Salzsäure in Essigsäure.

Gefrierpunktsdepression in wasserarmer Säure ( $w = 0.128$ ).				
$c \cdot 10^4$ . . . . .	116	127	428	Mittelwert
Depression in C° . .	0.047	0.038	0.175	—
Molardepression in C°	4.0	3.0	4.1	3.7

<sup>13</sup> Die Gleichung dient zur Berechnung der  $K_{Dw}$  bei der Wasserzunahme  $D_w$  zwischen  $w - D_w$  und  $w$  (wobei  $D_w$  0.2—0.3 betragen kann). Das Minimum des  $K_{Dw}$  wird bei  $w = 2.26$  erreicht, für  $w > 2.26$  ist daher die Gleichung nicht zu verwenden.

Gefrierpunktelevation in wasserreicherer Säure ( $w = 1.068$ ).						
$c \cdot 10^4$ . . . . .	127	141	421	740	764	Mittelwert
Elevation in C° . . .	0.015	0.012	0.101	0.102	0.147	—
Molarelevation in C°	1.2	0.9	2.4	1.4	1.9	1.6

Obige Werte stimmen mit den von R. RAFF bei  $w_0 = 0.112$  für  $c \cdot 10^4 = 157, 235, 719, 867$  gefundenen Depressionen bzw. Molardepressionen  $0.020^\circ, 0.060^\circ, 0.230^\circ, 0.300^\circ$  bzw.  $1.3^\circ, 2.6^\circ, 3.2^\circ, 3.5^\circ$  (Mittelwert  $2.8^\circ$ ) und bei  $w_0 = 1.100$  für  $c \cdot 10^4 177, 179, 236, 302, 389, 565, 713, 830, 1060$  gefundenen Elevationen bzw. Molarelevationen,  $0.015^\circ, 0.010^\circ, 0.015^\circ, 0.020^\circ, 0.027^\circ, 0.050^\circ, 0.060^\circ, 0.078^\circ, 0.073^\circ$  bzw.  $0.85, 0.56, 0.64, 0.66, 0.69, 0.89, 0.84, 0.94, 0.71$  (Mittelwert  $0.75$ ) wohl in erster Annäherung überein, doch sind sowohl die Molardepressionen als auch die Molarelevationen bei RAFF im Mittel um  $0.9^\circ$  niedriger als die hier gemessenen.

Die Ausführung der Versuche ist schon bei KAILAN und HAAS<sup>14</sup> beschrieben. Zu erwähnen wäre noch folgendes: Die Unterkühlung des Reaktionsgemisches betrug  $1.3$ — $1.9^\circ$ . Dabei hatte es keinen merklichen Einfluß auf den Gefrierpunkt, ob das Gemisch um  $1.3^\circ$  oder  $1.9^\circ$  unterkühlt worden war. Das Luftbad, in dem das Steigen des Quecksilberfadens bis zum höchsten Punkt beobachtet wurde, war mit Wasser auf  $4^\circ$  unter den zu erwartenden Gefrierpunkt eingestellt. Dies erwies sich als zweckmäßiger als das Einstellen auf Koinzidenztemperatur, weil dadurch schnelleres Arbeiten ermöglicht wurde. Auch war es praktisch unbedenklich wo nur Messungen von Temperaturdifferenzen in Betracht kamen. In den wenigen Fällen, wo es sich um absolute Temperaturmessungen handelte, wurde auf Koinzidenztemperatur<sup>15</sup> eingestellt. Der Einfluß der Badtemperatur auf den Gefrierpunkt bei gleich-

Tabelle 7,

Senkung der Badtemperatur gegenüber Koinzidenztemperatur in C°	Senkung des Schmelzpunktes in C°	Die auf $1^\circ$ Badtemperaturerniedrigung entfallende Schmelzpunkterniedrigung
6	0.003	0.0005
6	0.013	0.002
13	0.016	0.001
5	0.048	0.010
4	0.008	0.002
4	0.015	0.004
4	0.020	0.005
4	0.021	0.005
4	0.098	0.002

<sup>14</sup> l. c.<sup>15</sup> OSTWALD-LUTHER, Phys.-chem. Messungen.

bleibender Unterkühlung war bei der verwendeten Apparatur ziemlich klein, wie man aus Tab. 7 ersehen kann.

Bei Messung von Temperaturdifferenzen fällt dieser Einfluß der Badtemperatur — vorausgesetzt, daß diese vom jeweiligen Gefrierpunkt der Lösung immer gleich weit absteht — nicht ins Gewicht, weil bei beiden Messungen dieselbe Apparatur verwendet wird und dieselben Fehler gemacht werden.

Für die Zeit, in der die Versuchslösungen außerhalb des Thermostaten waren, wurden Korrekturen vorgenommen, doch spielen sie keine große Rolle, da es sich um verhältnismäßig langsam veresternde Alkohole handelt.

In den nachstehenden Tabellen und Formeln bezeichnen  $c$ ,  $w_0$  und  $a_0$  die Konzentrationen des Chlorwasserstoffs, Wassers und Alkohols in Molen pro  $kg$  wasserfreier Essigsäure zu Beginn des Versuches.  $\Delta_0$  ist die aus  $a_0$  und  $K_a$  berechnete,  $\Delta_1$ ,  $\Delta$ ,  $\Delta_\infty$  die nach  $t_1$ ,  $t$  Stunden und verhältnismäßig sehr langer Zeit beobachtete Erniedrigung des Gefrierpunktes gegenüber dem der jeweils als Lösungsmittel dienenden chlorwasserstoffhaltigen oder -freien wasserhaltigen Essigsäure.  $K_a$  bzw.  $K_e$  sind die kryoskopischen Konstanten des betreffenden Alkohols bzw. Esters,  $K_{w_\infty} = K_{Dw}$  die nach der früher angegebenen Gleichung (1) berechnete, dem nach vollständiger Veresterung eingetretenen Wasserzuwachs entsprechende kryoskopische Konstante des Wassers;  $k$  ist die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante für 25° für monomolekulare Reaktionen, Stunden und Briggsche Logarithmen. Sie wurde wie in den vorangegangenen Arbeiten von Kailan und Mitarbeitern<sup>16</sup> nach der dort abgeleiteten Gleichung  $k = \frac{1}{t - t_1} \log \frac{\Delta_\infty - \Delta_1}{\Delta_\infty - \Delta}$  (3) berechnet;  $k_m$ ,  $w_m$  sind die mit Berücksichtigung des  $[(t - t_1)(\Delta_\infty - \Delta)]^2$  proportional angenommenen Gewichtes jeder Einzelmessung berechneten Mittelwerte von  $k$  und  $w$ . Die Grenze ( $V$ ) der Veresterung wurde analog den von dem einen von uns<sup>17</sup> abgeleiteten Formeln nach der Gleichung  $V = \frac{\Delta_\infty(1 - 0.06a_0)}{a_0(K_e + K_{w_\infty})}$  (4) berechnet, wobei  $\Delta_\infty = \Delta'_\infty - \Delta w_0 \left( \frac{1}{1 - 0.06a_0} - 1 \right)$  ist.  $\Delta'_\infty$  ist, wie dort besprochen, der tatsächlich gemessene Wert,  $\Delta w_0$  die Gefrierpunktserniedrigung des bei Versuchsbeginn vorhandenen Wassers gegenüber dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels 16.65°. Wo wegen der zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit  $\Delta'_\infty$  nicht experimentell bestimmt werden konnte, wurde zunächst  $\Delta_\infty$  aus der Gleichung (4) mit  $V = 1$  berechnet, da sich ergeben hatte, daß der betreffende Alkohol, wenigstens in Anwesenheit von Chlorwasserstoff, praktisch vollständig verestert wird. Aus dem so errechneten  $\Delta_\infty$  wurde dann  $\Delta'_\infty$  ermittelt. Berechnete  $\Delta'_\infty$ -Werte sind eingeklammert.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter  $t - t_1$  bzw.  $\Delta - \Delta_1$  die Zeit-, bzw. Depressionsdifferenzen gegenüber den Zeiten bzw.

<sup>16</sup> l. c.

<sup>17</sup> l. c.

Depressionen, von denen ab gerechnet wurde, für die erste und letzte Messung und bei den  $\Delta - \Delta_1$  auch für den Grenzwert mitgeteilt, unter  $k \cdot 10^4$  der höchste und der niedrigste Einzelwert, unter  $k_m \cdot 10^4$  der Mittelwert der monomolekularen Konstanten;  $f$  bedeutete fallende,  $s$  steigende „Konstanten“,  $Z$  die Anzahl der bei der betreffenden Versuchsreihe ausgeführten Einzelmessungen.

## B. Versuchsreihen.

### I. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen. Benzylalkohol.

#### 1. Versuche mit wasserarmer Essigsäure ( $w_0 = 0.128$ ).

##### a) Ohne Katalysator.

Nr. 29.

$a_0 = 0.297$	$a + x_1 = 0.293$	$K_a = 3.61$
$\Delta_0 = 1.072$	$\Delta_1 = 1.056$	$K_{w_\infty} = 3.37$
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$
96	0.092	387
193	0.201	445
318	0.339	493
408	0.386	450
576	0.514	463
701	0.614	493
817	0.666	481
1103	0.786	477
1150	0.817	494
1318	0.889	521
1487	0.930	519
—	(1.119)	—
$w_m = 0.216$	$k_m = 0.000481$	

##### b) Mit Katalysator ( $c = 0.0127$ ).

Nr. 31.

Nr. 32.

$a_0 = 0.183$	$\Delta_1 = 0.660$	$a_0 = 0.315$	$\Delta_1 = 1.119$		
$\Delta_0 = 0.664$	$K_a = 3.63$	$\Delta_0 = 1.140$	$K_a = 3.62$		
$a + x_1 = 0.182$	$K_{w_\infty} = 3.52$	$a + x_1 = 0.309$	$K_{w_\infty} = 3.35$		
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$
1.736	0.078	292	1.486	0.078	208
3.736	0.160	298	4.175	0.242	249
7.312	0.240	246	5.855	0.316	242
22.51	0.503	240	8.193	0.428	250
27.18	0.520	213	23.17	0.795	225
32.32	0.569	220	29.47	0.899	231
48.72	0.619	186	45.56	1.059	256
312	0.707	—	240	1.137	—
$w_m = 0.192$	$V = 1.01$	$k_m = 0.0223$	$w_m = 0.222$	$V = 0.98$	$k_m = 0.0237$

2. Versuche mit wasserreicherer Essigsäure ( $w_0 = 1.068$ ).

a) Ohne Katalysator.

Nr. 42.

$$\begin{array}{lll} a_0 = 0.308 & a + x_1 = 0.309 & K_a = 3.26 \\ \Delta_0 = 1.005 & \Delta_1 = 1.008 & K_{w_\infty} = 2.54 \end{array}$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^6$
91	0.090	432
192	0.202	488
282	0.239	403
450	0.372	427
598	0.462	426
744	0.578	476
859	0.629	468
901	0.617	433
1091	0.670	411
1307	0.767	444
1476	0.820	456
—	(1.041)	—

$$w_m = 1.159 \quad k_m = 0.000441$$

b) Mit Katalysator.

Nr. 45.

$$c = 0.141$$

$$\begin{array}{ll} a_0 = 0.216 & \Delta_1 = 0.697 \\ \Delta_0 = 0.695 & K_a = 3.22 \\ a + x_1 = 0.216 & K_{w_\infty} = 2.59 \end{array}$$

Nr. 46.

$$c = 0.0740$$

$$\begin{array}{ll} a_0 = 0.210 & \Delta_1 = 0.660 \\ \Delta_0 = 0.665 & K_a = 3.16 \\ a + x_1 = 0.209 & K_{w_\infty} = 2.59 \end{array}$$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^3$
1.403	0.106	477	0.203	0.063	218
2.425	0.193	540	0.553	0.144	197
3.413	0.260	550	0.903	0.238	220
4.380	0.277	463	1.358	0.309	207
7.969	0.413	443	1.975	0.403	214
23.09	0.677	461	2.741	0.486	219
120.0	0.741	—	3.735	0.537	204
$w_m = 1.121$	$V = 1.00$	$k_m = 0.0472$	48.0	0.649	—
			$w_m = 1.130$	$V = 0.93$	$k_m = 0.212$

II. Auszugsweise mitgeteilte Versuchsreihen.

Tabelle 8.

Nr.	c	w <sub>0</sub>	w <sub>m</sub>	K <sub>w∞</sub>	a <sub>0</sub>	t — t <sub>i</sub>	Δ <sub>i</sub>	Δ	Δ — Δ <sub>i</sub>	k · 10 <sup>4</sup>	k <sub>m</sub> · 10 <sup>4</sup> V · 10 <sup>2</sup>	Z											
1	∅	0.135	3.49	0.209	46.5	1368	0.763	0.063	0.567 (0.784)	7.83	4.08	8											
2													0.185	3.49	0.206	68.5	1679	0.747	0.055	0.660 (0.778)	5.08	4.39	9
3													0.205	3.38	0.293	63.5	1335	1.050	0.074	0.877 (1.098)	4.02	5.21	9
4	0.0127	0.196	3.32	0.290	0.670	23.08	1.065	0.038	0.784	261	319	96											
5													0.185	3.42	0.264	0.903	25.18	0.947	0.055	0.791	268	338	96
6													0.169	3.54	0.167	1.503	23.17	0.605	0.063	0.458	301	235	101
7													0.128	3.55	0.161	1.103	23.40	0.582	0.050	0.443	320	219	104
8	0.0428	0.177	3.44	0.248	0.386	6.690	0.952	0.086	0.630	1220	890	99											
9													0.168	3.56	0.151	0.503	6.248	0.543	0.068	0.398	1160	924	96
10													0.208	3.37	0.296	0.380	8.237	1.037	0.103	0.819	1270	960	93
11	∅	0.190	3.46	0.230	0.353	7.883	0.819	0.080	0.644	1340	970	7											
12													0.181	3.53	0.174	0.270	9.038	0.630	0.033	0.481	1030	870	93
13													1.181	2.46	0.512	23.0	1440	1.659	0.041	1.239 (1.746)	4.59	2.98	8
14	∅	1.140	2.55	0.298	72.6	1439	0.936	0.131	0.700 (1.048)	7.99	3.05	7											
15													1.113	2.59	0.224	67.3	1079	0.748	0.055	0.373 (0.744)	4.96	2.80	5
16													1.120	2.50	0.405	0.536	3.272	1.272	0.113	0.440	709	442	98
17	0.0141	1.100	2.60	0.202	0.620	3.083	0.670	0.075	0.253	816	514	4											
18													1.126	2.53	0.330	0.933	5.985	1.098	0.105	0.405	508	366	96
19													1.113	2.61	0.185	0.953	6.710	0.610	0.045	0.315	358	488	98
20	∅	1.142	2.52	0.352	0.603	7.838	1.103	0.115	0.671	710	438	5											
21													1.142	2.52	0.352	0.603	7.838	1.103	0.115	0.671	710	438	5

Allylalkohol	22	23	24	25	26	1·165	2·53	0·315	0·303	2·903	0·963	0·188	0·786	0·979	3040	2220	2490	92
	1·122	2·60	0·0740	1·130	2·61	1·122	2·60	0·207	0·303	2·955	0·670	0·095	0·514	0·665	2210	1960	2140	97
	1·068	2·61	0·190	2·455	2·64	1·110	2·61	0·197	0·270	2·858	0·555	0·135	0·507	0·627	3900	2320	2500	93
	1·123	2·61	0·179	2·455	2·64	1·110	2·64	0·137	0·270	2·455	0·385	0·063	0·333	0·429	3390	2130	2740	89 <sup>18</sup>
	1·123	2·61	0·179	2·455	2·64	1·123	2·61	0·179	0·220	4·177	0·604	0·075	0·478	0·567	2800	1770	2130	98
	0·180	3·52	0·187	112·5	1433	0·681	0·060	0·536	(0·707)	5·00	3·42	4·56	—	—	—	—	—	8
	0·187	3·50	0·202	96	1488	0·729	0·057	0·628	(0·767)	5·26	3·49	4·72	—	—	—	—	—	9
	0·213	3·43	0·255	1·12	48·9	0·944	0·063	0·895	1·019	298	187	212	104	7	7	7	104	7
	0·128	0·224	3·28	0·374	0·220	7·132	1·271	0·110	1·047	1·290	1760	1020	1130	94	9	9	94	9
	0·182	3·47	0·220	0·370	6·758	0·774	0·074	0·644	0·762	1200	1100	1150	94	7	7	7	94	7
	0·201	3·38	0·291	0·303	7·443	1·036	0·090	0·833	0·971	1390	1100	1140	94	7	7	7	94	7
	0·171	3·56	0·152	0·320	7·148	0·540	0·043	0·438	0·546	1110	985	1000	96	6	6	6	96	6
	1·143	2·56	0·274	69	1420	0·915	0·072	0·692	(0·908)	5·20	4·27	4·57	—	—	—	—	—	7
	1·120	2·62	0·174	138	1297	0·559	0·126	0·478	(0·603)	7·38	5·06	5·49	—	—	—	—	—	5
	1·120	2·60	0·206	144	1272	0·660	0·068	0·522	(0·715)	4·47	3·01	4·14	—	—	—	—	—	4
	1·068	1·119	2·63	0·148	114	1435	0·493	0·042	0·384	(0·496)	4·92	3·37	4·46	—	—	—	—	8
	1·148	2·59	0·225	91	1435	0·717	0·079	0·588	(0·787)	5·62	4·16	4·64	—	—	—	—	—	9
	1·146	2·54	0·307	1·120	23·44	0·965	0·121	0·870	1·014	504	402	417	97	6	6	6	97	6
	1·146	2·56	0·273	0·920	22·81	0·895	0·083	0·806	0·927	449	388	413	100	6	6	6	100	6

<sup>18</sup> Für  $V = 1.00$  berechnet sich  $\Delta'_\infty = (0.915)$  [mit Berücksichtigung der hier gefundenen HCl-Wirkung — vgl. Anm. 22 — 0.857, die daraus berechneten Werte sind hier, bei Anm. 19 und 20 und in der Zusammenstellung eckig geklammert [] und daraus  $k = 0.204, 0.167, 0.248, 0.204, 0.175, [0.234, 0.193, 0.231, 0.246, 0.218], k_m = 0.196, [0.226].$

(Zu Tabelle 8.)

Nr.	$c$	$w_0$	$w_m$	$K_{w_0}$	$a_0$	$t - t_i$	$\Delta_i$	$\Delta$	$\Delta_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k \cdot 10^4$	$k_m \cdot 10^4$	$V \cdot 10^2$	Z			
47	0.0740	1.068	1.137	2.57	0.249	0.308	6.810	0.782	0.782	0.124	0.762	0.800	1810	1980	96	7	
48		1.162	1.162	2.54	0.317	0.508	7.319	1.009	0.235	0.952	1.002	2330	1770	2130	95	8	
49	0	0.181	0.181	3.54	0.169	127	1368	0.613	0.100	0.528	(0.643)	6.09	5.20	5.62	—	8	
50		0.186	0.186	3.51	0.194	126	1442	0.687	0.128	0.638	(0.751)	6.44	5.70	5.94	—	9	
51	0.0127	0.220	0.220	3.36	0.305	126	1842	1.076	0.196	0.972	(1.154)	6.41	5.57	5.86	—	12	
52		0.177	0.177	3.54	0.169	1.42	48.56	0.617	0.058	0.581	0.633	294	224	266	100	6	
53	0.0428	0.128	0.195	3.45	0.236	1.253	48.79	0.857	0.063	0.814	0.879	286	232	273	100	6	
54		0.230	0.230	3.33	0.329	0.936	48.34	1.175	0.074	1.099	1.190	302	230	278	99	7	
55	0	0.188	0.188	3.49	0.204	0.370	7.519	0.719	0.072	0.607	0.710	1260	1120	1190	f	95	7
56		0.191	0.191	3.43	0.250	0.520	4.665	0.860	0.134	0.642	0.898	1350	1080	1170	96	6	
57	0	0.210	0.210	3.40	0.280	0.436	7.458	0.980	0.112	0.822	0.921	1430	1250	1330	92	8	
58		1.112	1.112	2.62	0.169	143	1102	0.568	0.104	0.461	(0.560)	8.29	6.17	6.96	—	8	
59	0.0141	1.139	1.139	2.59	0.212	122	1320	0.730	0.107	0.517	(0.697)	6.23	4.14	4.80	—	9	
60		1.165	1.165	2.53	0.327	121	1056	1.091	0.157	0.870	(1.048)	7.13	5.73	6.42	—	11	
61	0.0740	1.160	1.160	2.55	0.301	0.586	23.54	0.999	0.075	0.848	1.019	566	329	416	f	101	6
62		1.141	1.141	2.58	0.241	0.953	24.39	0.754	0.109	0.741	0.861	647	352	475	f	101	6
63	0	1.112	1.112	2.63	0.149	1.236	22.21	0.499	0.081	0.496	0.553	625	444	510	106	5	
64		1.122	1.122	2.60	0.197	1.003	22.65	0.633	0.058	0.576	0.652	497	403	436	104	4	
65	0.0740	1.137	1.137	2.59	0.217	0.353	5.322	0.694	0.133	0.663	0.700	2590	2170	2250	97	7	
66		1.161	1.161	2.54	0.320	0.236	6.674	1.054	0.124	0.953	0.997	2470	2030	2190	96	8	
67	1.147	1.147	2.57	0.255	0.253	5.102	0.798	0.123	0.722	0.767	3100	2410	2630	92	7		

Benzyl-  
alkohol

p-Phenyläthylalkohol

Alkohol	$\theta$	$\Delta'_{\infty}$	$k_{\max}$	$k_{\min}$	$k_m$									
68	0	0.190	3.50	0.197	126	1584	0.682	0.155	0.637	(0.777)	7.67	4.50	5.71	10
69		0.203	3.43	0.250	90	1603	0.875	0.103	0.808	(0.965)	5.72	4.82	5.04	11
70	0.0127	0.191	3.51	0.193	2.070	31.35	0.678	0.073	0.531	0.700	291	197	220	96
71		0.205	3.43	0.251	1.986	31.04	0.867	0.115	0.677	(0.981)	273	164	201	5
72	0.0428	0.191	3.48	0.215	1.470	31.46	0.753	0.056	0.588	0.757	263	207	224	95
73		0.190	3.46	0.230	0.420	5.557	0.778	0.097	0.566	0.762	1410	1060	1100 f	91 <sup>19</sup>
74	0	0.188	3.50	0.199	0.503	7.674	0.672	0.084	0.525	0.658	1180	910	988 f	90 <sup>20</sup>
75		0.198	2.59	0.221	126	1486	0.722	0.167	0.640	(0.751)	8.68	5.59	6.46	10
76	0.0141	1.136	2.57	0.247	16	814	0.834	0.030	0.580	(0.811)	10.19	5.39	5.98	10
77		1.134	2.61	0.189	1.836	47.76	0.619	0.101	0.566	0.619	498	224	340 f	98
78	0.0127	1.133	2.60	0.197	0.703	27.72	0.674	0.064	0.502	0.604	691	279	348 f	97
79		1.132	2.60	0.204	0.153	3.905	0.654	0.059	0.457	0.600	2940	1600	2070 f	92
80	0.0764	1.130	2.60	0.196	0.203	4.330	0.646	0.064	0.465	0.600	2890	1500	1890 f	95

90	0	0.155	3.52	0.183	18	1049	0.644	0.028	0.230	(0.715)	9.61	1.50	1.69 f	6
91		0.188	3.51	0.194	24	91.5	0.678	0.269	0.599	0.716	86.1	82.3	84.9	97
92	0.0116	0.185	3.51	0.194	18.2	112.6	0.682	0.198	0.618	0.713	84.0	77.6	81.5	97
93		0.179	3.52	0.186	0.986	32.96	0.665	0.021	0.502	0.573	165	275	254 s	90
94	0.0428	0.175	3.52	0.182	2.033	24.51	0.637	0.068	0.480	0.598	258	295	287	92
95		0	1.079	2.61	0.190	113	887	0.654	0.030	0.192	(0.613)	1.36	2.27	1.86
96	0.0127	1.153	2.60	0.204	22.8	97.1	0.660	0.263	0.557	0.653	115	85.7	100	97

<sup>19</sup> Für  $V = 1.00$  berechnet sich  $\Delta'_{\infty} = (1.697) [1.441]$  und daraus  $k_{\max} = 0.115 [0.123]$ ,  $k_{\min} = 0.075 [0.083]$ ,  $k_m = 0.0815 [0.090]$ .  
<sup>20</sup> Für  $V = 1.00$  berechnet sich  $\Delta'_{\infty} = (1.474) [1.425]$  und daraus  $k_{\max} = 0.095 [0.102]$ ,  $k_{\min} = 0.060 [0.068]$ ,  $k_m = 0.070 [0.077]$ .

(Zu Tabelle 8.)

Nr.	c	w <sub>0</sub>	w <sub>m</sub>	K <sub>w∞</sub>	a <sub>0</sub>	t - t <sub>1</sub>	Δ <sub>1</sub>	Δ	— Δ <sub>1</sub>	k · 10 <sup>4</sup>	k <sub>m</sub> · 10 <sup>4</sup>	V · 10 <sup>2</sup>	Z
97	∅		0.175	3.49	0.204	117	0.720	0.087	0.468 (0.789)	4.34	3.07	3.44	8
98			0.169	3.50	0.199	88	0.696	0.044	0.336	3.27	4.19	3.70	86 <sup>21</sup>
99	0.0116	0.128	0.183	3.51	0.189	14.23	65.65	0.663	0.577	139	1.49	145	93
100			0.191	3.47	0.219	2.403	71.34	0.754	0.677	162	1.21	138	95
101	0.0428	0.194	0.194	3.42	0.264	1.120	21.90	0.912	0.104	496	555	536	91
102			0.168	3.55	0.160	1.286	8.283	0.561	0.075	446	522	496	92
103	∅		1.117	2.60	0.201	77	1635	0.673	0.031	2.01	2.90	2.67	—
104			1.112	2.58	0.229	90	1040	0.736	0.063	4.49	2.99	3.46	95
105	0.0127	1.068	1.122	2.59	0.210	4.070	72.06	0.661	0.126	227	161	178	96
106			1.135	2.59	0.217	2.070	46.22	0.705	0.033	104	193	174	96
107	0.0764	1.142	1.142	2.57	0.253	0.286	7.405	0.755	0.094	1970	1080	1220 <sup>f</sup>	91
108			1.159	2.54	0.313	0.386	6.505	0.928	0.089	1188	877	939	93
109	∅		0.170	3.52	0.184	96	1800	0.642	0.028	1.78	2.51	2.27	9
110			0.187	3.44	0.247	95	1899	0.854	0.051	1.91	2.50	2.32	—
111	0.0127	0.128	0.148	3.49	0.207	1.320	8.083	0.725	0.035	165	122	130	96
112			0.181	3.52	0.183	2.503	94.70	0.634	0.036	100	129	116	94
113	∅	1.068	1.093	2.63	0.159	122	986	0.530	0.050	4.03	2.25	2.77	—
114	0.0141	1.126	1.126	2.61	0.181	1.336	46.46	0.593	0.015	82	186	168	99

<sup>21</sup> Für  $V = 1.00$  berechnet sich  $\Delta_{\infty} = (1.475)$  und daraus  $k_{\max} \cdot 10^4 = 2.86$ ,  $k_{\min} \cdot 10^4 = 2.31$ ,  $k_m \cdot 10^4 = 2.52$ . Letzterer Wert wurde in der Zusammenstellung allein benutzt.

Die mit Zimtalkohol (Nr. 81—89), Methyl- und Äthylphenylkarbinol (Nr. 115—132) angestellten Versuchsreihen werden auch nicht auszugsweise mitgeteilt, da hier die  $k$ -Werte außerordentlich stark absanken; es müssen sich daher unter den Versuchsbedingungen noch andere Reaktionen abspielen, wofür beim Zimtalkohol auch die auftretende Gelbfärbung spricht.

### C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

#### I. Grenzen der Veresterung.

Bildet man bei den bis zu Ende gemessenen Versuchen für jeden Alkohol das arithmetische Mittel der  $V$  ( $= V_m$ ), so erhält man:

Alkohole	Zahl der Versuchsreihen	$V_m$
Allylalkohol . . . . .	20	0·96
Benzylalkohol. . . . .	13	0·97
$\beta$ -Phenyläthylalkohol . .	12	0·98
$\gamma$ -Phenylpropylalkohol . .	8	0·95
2-Nitrobenzylalkohol. . .	5	0·95
3-Nitrobenzylalkohol. . .	9	0·94
4-Nitrobenzylalkohol. . .	4	0·97

Das Gesamtmittel ist mit und ohne Berücksichtigung der Zahl der Versuchsreihen 0·96.

Es finden also, wie man sieht, nur geringe Abweichungen vom Werte  $V = 1\cdot00$  statt. Man kann daher die Veresterung als vollständig ansehen. Ein weiterer Beweis dafür ist, daß die Ester in Essigsäure gelöst auch bei höherer Chlorwasserstoffkonzentration nach längerer Zeit keine Änderung des sofort nach dem Auflösen beobachteten Gefrierpunktes zeigten. Bei den Versuchen, die wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit nicht bis zur vollständigen Veresterung verfolgt werden konnten, wurde die Veresterungsgrenze mit  $V = 1\cdot00$  angenommen<sup>22</sup>.

<sup>22</sup> Die hier gefundenen Veresterungsgrenzen sind fast durchwegs aus Versuchen mit Chlorwasserstoff ermittelt und dadurch etwas zu niedrig. Denn, wie aus Tab. 6 hervorgeht, muß mit steigendem Wassergehalt die durch die Salzsäure noch bei  $w = 0\cdot128$  hervorgerufene Depression abnehmen, da sich ja bei  $w = 1\cdot068$  schon eine Elevation zeigt und letztere muß — den unwahrscheinlichen Fall, daß gerade bei  $w = 1\cdot07$  ein Maximum liegt, ausgenommen — auch von  $w = 1\cdot07$  ab noch weiter zunehmen. Dadurch aber wird bei den katalysierten Versuchen — also sowohl in wasserarmer als auch in wasserreicherer Essigsäure — wegen des durch die Veresterung bewirkten Wasserzuwachses ein zu kleines  $\Delta_\infty$  und daher auch ein zu kleines  $V$  gefunden. Dieser Fehler muß natürlich desto größer sein, je größer

## II. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen ohne Katalysator vom Wassergehalt.

Bei den Wasseranfangskonzentrationen von  $w_0 = 0.128$  bzw.  $w_0 = 1.068$  wurden durchwegs ähnliche Alkoholkonzentrationen gewählt und die Messungen bis zu etwa zwei Drittel Umsatz fortgesetzt, so daß in beiden Gruppen im Mittel fast der gleiche Wasserzuwachs eintrat, nämlich 0.059 bzw. 0.064 Mole pro *kg* Essigsäu., entsprechend  $w_m = 0.187$  bzw. 1.132. Daher kann man die Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Alkohole in wasserarmer und wasserreicherer Essigsäure ohne weitere Reduktion miteinander vergleichen. In der nachstehenden Zusammenstellung ist noch unter *G* das Verhältnis zwischen den bei  $w_0 = 1.068$  und bei  $w_0 = 0.128$  gefundenen Mittelwerten angegeben.

### I. Allylalkohol.

	$w_0 = 0.128$		$w_0 = 1.068$	
	1	2	3	Mittelwerte
Versuch Nr.	1	2	3	
$w_m$ . . . . .	0.135	0.185	0.205	0.175
$k_m \cdot 10^3$ . . .	461	470	439	457

die Chlorwasserstoffkonzentration ist. Tatsächlich ist das Gesamtmittel der *V* für alle Versuchsreihen mit  $c = 0.01$  0.98, für alle Versuchsreihen mit  $c = 0.04$ —0.08 aber 0.94. Nun beträgt nach den SCHWEBEL<sup>SCHEN</sup> bzw. den RAFF<sup>SCHEN</sup> Messungen bei Chlorwasserstoff die Molardpression bei  $w = 0.128$  bzw. 0.112 3.7° bzw. 2.8°, die Molarelevation bei  $w = 1.068$  bzw. 1.100 1.6° bzw. 0.75°. Nimmt man in erster Annäherung die gleiche Abnahme bzw. Zunahme wie zwischen  $w = 0.1$  und 1.1 auch noch bei  $w > 1.1$  an, so entspricht z. B. bei Versuch Nr. 46 dem durch die vollständige Veresterung von 0.210 Molen Benzylalkohol entstandenen Zuwachs um  $\frac{0.210}{1-0.06 \cdot 0.21} = 0.213$  Mole Wasser pro *kg* Essigsäure eine Zunahme der durch 0.074 Mole Chlorwasserstoff bewirkten Elevation um  $\frac{0.074 \cdot (3.7^\circ + 1.6^\circ) \cdot 0.213}{1.068 - 0.128} = 0.089^\circ$  nach den SCHWEBEL<sup>SCHEN</sup> und um  $\frac{0.074 \cdot (2.8^\circ + 0.75^\circ) \cdot 0.213}{1.100 - 0.112} = 0.057^\circ$  nach den RAFF<sup>SCHEN</sup> Messungen. Um diesen Betrag ist das  $\Delta'_\infty$  und daher auch das  $\Delta_\infty$  zu klein. Vergrößert man es um diese Korrektur, so erhält man  $V = 0.999$  bzw. 0.975 gegenüber dem unkorrigierten 0.932. Bei Nr. 25 findet man so 0.94 bzw. 0.92 gegenüber 0.89, bei Nr. 73 0.94 bzw. 0.93 gegenüber 0.91, bei Nr. 74 0.94 bzw. 0.92 gegenüber 0.90. Für  $c = 0.012$  wären die korrigierten *V* höchstens um etwa 1% größer als die unkorrigierten und die Korrekturen daher praktisch zu vernachlässigen. Die *k*-Werte werden durch die Nichtberücksichtigung dieser Korrektur nicht beeinflusst, mit Ausnahme der bei Nr. 25, 73, 74 (Anm. 18, 19, 20) mit den aus  $V = 1$  abgeleiteten  $\Delta'_\infty$  berechneten.

$$w_0 = 1.068 \quad w_m = 1.113 - 1.181 \quad G = 0.72$$

Versuch Nr.	14	15	16	Mittelwerte
$w_m$ . . . . .	1.181	1.140	1.113	1.145
$k_m \cdot 10^6$ . . .	330	346	305	327

II. Benzylalkohol.

$$w_0 = 0.128 \quad w_m = 0.180 - 0.216$$

Versuch Nr.	27	28	29	Mittelwerte
$w_m$ . . . . .	0.180	0.187	0.216	0.194
$k_m \cdot 10^6$ . . .	456	472	481	470

$$w_0 = 1.068 \quad w_m = 1.119 - 1.159 \quad G = 0.98$$

Versuch Nr.	37	38	39	40	41	42	Mittelwerte
$w_m$ . . . . .	1.143	1.120	1.120	1.119	1.148	1.159	1.135
$k_m \cdot 10^6$ . . .	457	549	414	446	464	441	462

III.  $\beta$ -Phenyläthylalkohol.

$$w_0 = 0.128 \quad w_m = 0.181 - 0.220$$

Versuch Nr.	49	50	51	Mittelwerte
$w_m$ . . . . .	0.181	0.186	0.220	0.195
$k_m \cdot 10^6$ . . .	562	594	586	581

$$w_0 = 1.068 \quad w_m = 1.112 - 1.165 \quad G = 1.04$$

Versuch Nr.	58	59	60	Mittelwerte
$w_m$ . . . . .	1.112	1.139	1.165	1.139
$k_m \cdot 10^6$ . . .	696	480	642	606

IV.  $\gamma$ -Phenylpropylalkohol.

$$w_0 = 0.128 \quad w_m = 0.190 - 0.203$$

Versuch Nr.	68	69	Mittelwerte
$w_m$ . . . . .	0.190	0.203	0.196
$k_m \cdot 10^6$ . . .	571	504	538

$$w_0 = 1.068 \quad w_m = 1.136 - 1.138 \quad G = 1.16$$

Versuch Nr.	75	76	Mittelwerte
$w_m$ . . . . .	1.138	1.136	1.137
$k_m \cdot 10^6$ . . .	646	598	622

V. 2-Nitrobenzylalkohol.

$$w_0 = 0.128 \quad w_0 = 1.068 \quad G = 1.10$$

Versuch Nr.	90	Versuch Nr.	95
$w_m$ . . . . .	0.155	$w_m$ . . . . .	1.097
$k_m \cdot 10^6$ . . .	169	$k_m \cdot 10^6$ . . .	186

## VI. 3-Nitrobenzylalkohol.

$$w_0 = 0.128 \quad w_m = 0.169 - 0.175$$

Versuch Nr.	97	98	Mittelwerte
$w_m$ . . . . .	0.175	0.169	0.172
$k_m \cdot 10^6$ . . . .	344	252	298

$$w_0 = 1.068 \quad w_m = 1.112 - 1.117 \quad G = 1.03$$

Versuch Nr.	103	104	Mittelwerte
$w_m$ . . . . .	1.117	1.112	1.115
$k_m \cdot 10^6$ . . . .	267	346	307

## VII. 4-Nitrobenzylalkohol.

$$w_0 = 0.128 \quad w_m = 0.170 - 0.187$$

Versuch Nr.	109	110	Mittelwerte
$w_m$ . . . . .	0.170	0.187	0.179
$k_m \cdot 10^6$ . . . .	227	232	230

$$w^0 = 1.068 \quad G = 1.20$$

Versuch Nr.	113
$w_m$ . . . . .	1.093
$k_m \cdot 10^6$ . . . .	277

Als Mittel aus allen  $G$ -Werten erhält man 1.03, die äußersten Abweichungen davon (0.72 und 1.20) sind aber so bedeutend, daß sie vielleicht nicht auf die immerhin sehr großen Versuchsfehler zurückzuführen, sondern in der Natur der Alkohole begründet sind. In der Mehrzahl der Fälle besteht kein Einfluß des Wassergehaltes auf die Veresterungsgeschwindigkeit von primären Alkoholen ohne Chlorwasserstoff, was auch HAAS und RAFF gefunden haben.

### III. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchsreihen mit Katalysator vom Chlorwasserstoff- und Wassergehalt.

Die Veresterungsgeschwindigkeiten sind bei gleichen Was-seranfangskonzentrationen den Chlorwasserkonzentrationen unge-fähr proportional. In der folgenden Zusammenstellung bedeuten  $k_c$  bzw.  $k_0$  die Mittelwerte aus den mit bzw. ohne Chlorwasserstoff erhaltenen  $k_m$ -Werten. Es ist  $\frac{k_c - k_0}{c} \simeq \frac{k_c}{c}$ , da die Konstante der Selbstveresterung verhältnismäßig klein ist.

## Allylalkohol.

$w_0 = 0.128$			$w_0 = 1.068$		
$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.0127	2.17	100	0.0141	3.51	100
0.0428	2.36	109	0.0740	3.24[3.11] <sup>23</sup>	93 [89] <sup>23</sup>

## Benzylalkohol.

$w_0 = 0.128$			$w_0 = 1.068$		
$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.0127	1.72	100	0.0141	3.04	100
0.0428	2.57	149	0.0740	2.80	92

 $\beta$ -Phenyläthylalkohol.

$w_0 = 0.128$			$w_0 = 1.068$		
$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.0127	2.09	100	0.0141	3.21	100
0.0428	2.86	137	0.0740	3.18	99

 $\gamma$ -Phenylpropylalkohol.

$w_0 = 0.128$			$w_0 = 1.068$		
$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.0127	1.65	100	0.0127—0.0141	2.52	100
0.0428	2.43 [1.94]	147 [117]	0.0764	2.58	102

## 2-Nitrobenzylalkohol.

$$w_0 = 0.128$$

$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.0116	0.702	100
0.0428	0.626	89

## 3-Nitrobenzylalkohol.

$w_0 = 0.128$			$w_0 = 1.068$		
$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$c$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.0116	1.19	100	0.0127	1.36	100
0.0428	1.20	101	0.0764	1.41	104

<sup>23</sup> Vgl. Anm. 18.

Im Mittel betragen die  $\frac{k_c - k_0}{c}$  für die größere Chlorwasserstoffkonzentration bei  $w_0 = 0.128$  123% [118%] und bei  $w_0 = 1.068$  98% [97%] der für die kleinere Chlorwasserstoffkonzentration gefundenen. Die Abweichungen von der Proportionalität sind also bei wasserärmerer Essigsäure größer als bei wasserreicherer.

Während bei den Versuchen ohne Katalysator die Erhöhung des Wasseranfangsgehaltes die Veresterungsgeschwindigkeit praktisch nicht zu verändern scheint, da bald mäßige Vergrößerungen, bald ebensolche Verkleinerungen beobachtet wurden, wirkt sie bei der Veresterung in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure stets beschleunigend.

Setzt man die für  $w_0 = 0.128$  ermittelten Mittelwerte für  $\frac{k_c - k_0}{c} = 100\%$ , so erhält man:

Allylalkohol.				Benzylalkohol.			
$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.128	5000	2.27	100	0.128	4600	2.15	100
1.068	10300 [10100]	3.38 [3.31]	149 [146]	1.068	6300	2.92	136
$\beta$ -Phenyläthylalkohol.				$\gamma$ -Phenylpropylalkohol.			
$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.128	4300	2.48	100	0.128	3800 [3300]	2.04 [1.80]	100
1.068	5300	3.20	129	1.068	4100	2.55	125 [142]
2-Nitrobenzylalkohol.							
$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%		$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$
	0.128	3900	100			0.664	100
	1.068	4100	116			0.771	116
3-Nitrobenzylalkohol.				4-Nitrobenzylalkohol.			
$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.128	4000	1.20	100	0.128	4100	0.953	100
1.068	4500	1.39	116	1.068	4200	1.17	123

Die durch Erhöhung des Wasseranfangsgehaltes von 0.128 auf 1.068 bewirkte Beschleunigung beträgt somit 16—49%, im Mittel 28% [30%] des für  $w_0 = 0.128$  gefundenen Wertes von  $\frac{k_c - k_0}{c}$ , während RAFF bei einer Vergrößerung des  $w_0$  von 0.112

auf 1·100 bei den primären Alkoholen eine Erhöhung um 20—58%, im Mittel um 34%, gefunden hatte.

Wie die  $\frac{k_c - k_0}{k_0 c}$  erkennen lassen, wirkt sich Zusatz von gleich viel Chlorwasserstoff bei allen gemessenen Alkoholen ziemlich gleich aus. Dies sieht man besonders gut bei wasserarmer Säure, wo der linear auf ein Mol Chlorwasserstoff umgerechnete Zuwachs der Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten im Mittel das 4200fache der ohne Chlorwasserstoff gemessenen beträgt. Bei wasserreicherer Essigsäure ist die Beschleunigung nicht so regelmäßig und im allgemeinen größer; das Verhältnis beträgt hier mit bzw. ohne Allylalkohol im Mittel 5500 bzw. 4800. RAFF hatte für die von ihm untersuchten Alkohole ähnliche Verhältniszahlen gefunden, nämlich im Mittel für  $w_0 = 0\cdot112$  3700 und für  $w_0 = 1\cdot100$  5000, also gleichfalls Vergrößerung bei Erhöhung des Wassergehaltes.

#### IV. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur der Alkohole.

Der Einfluß der Doppelbindung, der Phenylgruppe und der Nitrogruppe, auf die Veresterungsgeschwindigkeiten ergibt sich durch Vergleich der letzteren für die hier und für die von HAAS bzw. RAFF<sup>24</sup> gemessenen Alkohole:

##### 1. Doppelbindung.

	$w_0 = 0\cdot128$		$w_0 = 1\cdot068$	
	$k_0 \cdot 10^6$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$k_0 \cdot 10^6$	$\frac{k_c - k_0}{c}$
Propylalkohol . . . .	940	3·90	830	4·88
Allylalkohol . . . .	457	2·27	327	3·38 [3·31]
% vom Propylalkohol	49	58	39	69 [68]

Die Doppelbindung in 2, 3-Stellung zur Hydroxylgruppe erniedrigt die Veresterungsgeschwindigkeit also im Mittel auf 54% ihres früheren Wertes.

Einen sehr viel stärkeren Einfluß hat die Doppelbindung in gleicher Stellung zur Karboxylgruppe, denn bei  $c' = \frac{1}{6}$ ,  $w'_m = 0\cdot065$  ( $c'$ ,  $w'_m$  = Mole pro Liter) beträgt nach den Messungen des einen von uns die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante der Zimtsäure in Äthylalkohol bei 25° nur 2·8% von der der Hydrozimtsäure<sup>25</sup>.

<sup>24</sup> l. c.

<sup>25</sup> Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 1066, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 1066.

## 2. Phenylgruppe.

	$w_0 = 0.128$		$w_0 = 1.068$	
	$k_0 \cdot 10^6$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$k_0 \cdot 10^6$	$\frac{k_c - k_0}{c}$
Methylalkohol . . . .	1240	11.2	1210	11.0
Benzylalkohol . . . .	470	2.15	462	2.92
% vom Methylalkohol	38	19	38	27
	$w_0 = 0.128$		$w_0 = 1.068$	
	$k_0 \cdot 10^6$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$k_0 \cdot 10^6$	$\frac{k_c - k_0}{c}$
Äthylalkohol . . . .	835	4.05	851	4.29
$\beta$ -Phenyläthylalkohol .	581	2.48	606	3.20
% vom Äthylalkohol.	70	61	71	75
	$w_0 = 0.128$		$w_0 = 1.068$	
	$k_0 \cdot 10^6$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$k_0 \cdot 10^6$	$\frac{k_c - k_0}{c}$
Propylalkohol . . . .	940	3.90	830	4.88
$\gamma$ -Phenylpropylalkohol	538	2.04 [1.80]	622	2.55
% vom Propylalkohol	57	52 [46]	75	52

Der Einfluß des Ersatzes des Wasserstoffs durch die Phenylgruppe auf die Veresterungsgeschwindigkeit nimmt zunächst mit der Entfernung von der Hydroxylgruppe ab, denn dieser Ersatz erniedrigt die Geschwindigkeitskonstanten im Mittel auf 31%, wenn er an dem die Hydroxylgruppe bindenden und nur auf 69%, wenn er am benachbarten Kohlenstoffatom erfolgt. Eine weitere Vergrößerung des Abstandes bringt jedenfalls keine weitere Verringerung der verzögernden Wirkung hervor, denn die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten des  $\gamma$ -Phenylpropylalkohols erreichen im Mittel nur 59% [57%] von jenen des Propylalkohols. Nach den Messungen von GOLDSCHMIDT und Mitarbeitern (vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, II. Erg.-Bd., 2. T., S. 1405) beträgt bei 25° mit  $c' = 0.1$  die auf wasserfreien Äthylalkohol extrapolierte Geschwindigkeitskonstante der Phenylessigsäure 40% von der der Essigsäure, die der Hydrozimsäure 62% von der der Propionsäure, die der Benzoesäure aber sogar nur 0.011% von der der Ameisensäure<sup>26</sup>. Während also Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Phenylgruppe an dem die veresterbare OH-Gruppe bindenden C-Atom bei der Säure unvergleichlich viel

<sup>26</sup> Für  $c' = 0.001, 0.002$  und  $0.005$  findet H. GOLDSCHMIDT (Z. phys. Chem. 143 A, 1929, S. 278) auf wasserfreien Äthylalkohol extrapoliert  $k/c' = 650, 646$  und  $623$ , während für Benzoesäure  $k/c' = 0.072$  ist.

stärker verzögert als beim primären Alkohol (0.011% gegen 31%), wirkt dieser Ersatz am benachbarten C-Atom bei der Säure nur verhältnismäßig wenig stärker verzögernd als beim primären Alkohol (40% gegen 69%) und am zweitnächsten C-Atom sogar eher schwächer (62% gegen 57%).

### 3. Nitrogruppe.

	$w_0 = 0.128$				$w_0 = 1.068$			
	$k_0 \cdot 10^6$	% vom Benzyl- alkohol	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$k_0 \cdot 10^6$	% vom Benzyl- alkohol	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
Benzylalkohol . . . .	470	100	2.15	100	462	100	2.92	100
2-Nitrobenzylalkohol .	169	36	0.664	31	168	36	0.771	26
3-Nitrobenzylalkohol .	298	63	1.20	56	307	66	1.39	48
4-Nitrobenzylalkohol .	230	49	0.953	44	277	60	1.17	40

Am stärksten verlangsamt die Nitrogruppe in Orthostellung, weniger stark in Parastellung, am wenigsten in Metastellung, denn es verhalten sich die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten des Benzylalkohols zu jenen der 2-, 3- und 4-Nitrobenzylalkohole im Mittel wie 1 : 0.32 : 0.58 : 0.48.

Die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten der Benzoesäure verhalten sich zu jenen der *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzoesäuren bei 0.167 Molen Salzsäure und 0.065 Molen Wasser im Liter bei 25° in Äthylalkohol wie 1 : 0.054 : 0.57 : 0.70, in Äthylenglykol wie 1 : 0.038 : 0.69 : 0.79, in Glycerin wie 1 : 0.068 : 0.63 : 0.80<sup>27</sup>.

In Orthostellung zum C-Atom, an das die COOH- bzw. CH<sub>2</sub>OH-Gruppe gebunden ist, wirkt also die Nitrogruppe bei der Säure weit stärker verzögernd als beim primären Alkohol (5.4%, 3.8%, 6.8% gegen 32%), in Metastellung ungefähr gleich (57%, 69%, 63% gegen 58%), in Parastellung aber schwächer (70%, 79%, 80% gegen 48%), so daß die *p*-Nitrobenzoesäure in allen drei Alkoholen rascher verestert wird als die *m*-Nitrobenzoesäure, während der *p*-Nitrobenzylalkohol in Essigsäure<sup>28</sup> (mit und ohne Katalysator) langsamer verestert wird als der *m*-Nitrobenzylalkohol.

Die drei hier beobachteten Veränderungen — Einführung einer Doppelbindung, einer Phenyl- und einer Nitrogruppe — verringern also, wenn sie in der größtmöglichen Nähe zu der zu veresternden Hydroxylgruppe erfolgen, bei den Säuren die Ver-

<sup>27</sup> Vgl. A. KAILAN und E. KRAKAUER, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 365, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Iib) 137, 1928, S. 365.

<sup>28</sup> Wie die von Herrn FELIX ADLER ausgeführten, demnächst an dieser Stelle zu veröffentlichenden Versuche gezeigt haben, auch in Ameisensäure.

esterungsgeschwindigkeit außerordentlich viel stärker als bei den primären Alkoholen, in größerer Entfernung ungefähr gleich oder weniger.

#### D. Zusammenfassung.

Unter Annahme durchwegs normaler Molekulargewichte wurden die Molardepressionen von Allylalkohol, Benzylalkohol,  $\beta$ -Phenyläthylalkohol, Phenylpropylalkohol, Zimtalkohol, 2-, 3- und 4-Nitrobenzylalkohol, Methylphenylkarbinol und Äthylphenylkarbinol sowie von deren Essigsäureestern in wasserärmerer, wasserreicherer, chlorwasserstofffreier und chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure bestimmt.

Die von Wasser in Essigsäure hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen wurden gemessen und daraus Intrapolationsgleichungen errechnet.

In den oben erwähnten Säuretypen wurden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Alkohole bei 25° durch Messung der Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt und die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

Zimtalkohol und die beiden sekundären Alkohole zeigten mit fortschreitendem Umsatz ein starkes Sinken der „Konstanten“ und ein Verhalten, das auf Nebenreaktionen schließen läßt, daher werden die erhaltenen „Konstanten“ als allzu unsicher hier nicht mitgeteilt.

Alle hier untersuchten Alkohole werden unter den Versuchsbedingungen praktisch vollständig verestert.

Durch Erhöhung des Wassergehaltes werden die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten in chlorwasserstofffreier Essigsäure anscheinend praktisch nicht beeinflußt, in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure vergrößert.

Die Konstanten nehmen ungefähr proportional den Konzentrationen des Chlorwasserstoffs zu und sind auf ein Mol des letzteren pro *kg* Essigsäure extrapoliert etwa 4000—6000mal größer als die ohne Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen gefundenen.

Einführung einer Doppelbindung, Phenyl- oder Nitrogruppe verringert die Veresterungsgeschwindigkeit der hier untersuchten primären Alkohole in der kleinstmöglichen Entfernung von der Hydroxylgruppe am stärksten, in der zweitkleinsten aber eher weniger als in der drittkleinsten. Im ersteren Falle ist die Verlangsamung bei den primären Alkoholen außerordentlich viel kleiner als bei den entsprechenden Säuren, in größerer Entfernung dagegen ungefähr gleich groß oder sogar etwas größer.