

Messungen von Veresterungsgeschwindigkeiten und Viskositäten in äthylalkoholischer Salzsäure mit und ohne Zusatz von Neutralsalzen und von Benzophenon

Von

ANTON KAILAN und VALERIE KIRCHNER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1934)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns¹ die Vermutung ausgesprochen, daß die Verringerung der Geschwindigkeit der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Benzoesäure in sehr wasserarmem Äthylalkohol durch Zusatz von 0·1 bis 1 Mol der Chloride von Quecksilber, Lithium oder Kalzium auf die dadurch bewirkte Erhöhung der Viskosität zurückgeführt werden könnte. Es wurden daher Viskositätsbestimmungen von absolutem Alkohol und von Alkohol-Wassergemischen mit und ohne Zusatz von $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ Molen Salzsäure je Liter und schließlich von Lösungen von Benzoesäure in $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ normaler äthylalkoholischer Salzsäure unter Zugabe von verschiedenen Mengen von Merkurichlorid, Lithiumchlorid und Kalziumchlorid bzw. von Benzophenon ausgeführt, u. zw. je zu Beginn der Veresterung (V_0) und im günstigsten Meßbereiche (V_m) für die gleichzeitig gemessene Veresterungsgeschwindigkeit.

A. Versuchsanordnung².

Die angeführten Viskositätswerte (V_0 , V_m) sind nur relative, also auf die Viskosität des Wassers als Einheit bezogene. Setzt man für diese den in der Literatur für 25° angegebenen Reibungskoeffizienten $\eta = 0\cdot008941$ ein, so erhält man für absoluten Äthylalkohol $\eta = 0\cdot01037$ gegenüber dem im Schrifttum angegebenen $\eta = 0\cdot01084$. Diese Abweichung ist indessen auf die be-

¹ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 428, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 664.

² Der experimentelle Teil ist durchwegs von Fräulein KIRCHNER ausgeführt worden.

nützte Apparatur zurückzuführen, denn nach deren Abänderung, hat Herr MELZER³ für den hier benützten absoluten Alkohol gleichfalls $\eta = 0.01084$ erhalten. Da aber für den vorliegenden Zweck relative Werte genügten, konnten die hier ermittelten benutzt werden. Doch werden davon nur die bei den Veresterungsversuchen gefundenen V_0 und V_m mitgeteilt.

Das Viskosimeter bestand aus einem zirka 25 cm^3 fassenden kugelförmigen Gefäß zwischen zwei Kapillarröhren und befand sich in einem mit Wasser gefüllten, elektrisch geheizten und mit Preßluft gerührten Glasthermostaten. Es war, um es füllen, reinigen und trocknen zu können, mit einer Woulschen Flasche und diese mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden.

Für die Messungen wurden immer gleiche Mengen Versuchsflüssigkeit verwendet, die sich in dem gleichen, in einer bestimmten stets gleichbleibenden Höhe fixierten Gefäße befanden.

Die Ablaufzeiten bei den Versuchen wurden drei- bis viermal bestimmt und zur Berechnung der Viskosität die Mittelwerte verwendet.

Für die Veresterungsgeschwindigkeitsversuche und Viskositätsmessungen, die unter Zugabe von Chloriden ausgeführt wurden, mußten letztere vollkommen wasserfrei⁴ und neutral sein. Das verwendete Merkurichlorid (Merck „pro analysi“) wurde auf zwei verschiedene Arten getrocknet. Für die Versuche Nr. 4—6, Nr. 8—10 und Nr. 12—14, wurde mit konzentrierter Salzsäure befeuchtetes Sublimat in einem gewogenen Kolben mit eingeriebenem Stopfen unter Durchleiten von trockener Luft in einem Luftbade von ungefähr 90° zwölf Stunden getrocknet, dann der gut verschlossene Kolben gewogen, das Salz durch Zuließenlassen einer genau gemessenen Menge Alkohol gelöst und die klare Lösung in die Versuchskolben verteilt.

Das für die Versuche Nr. 15—26 verwendete Sublimat wurde bei $120\text{—}130^\circ$ im trockenen Chlorwasserstoffstrom in einer auch für Lithium- und Kalziumchlorid verwendeten Versuchsanordnung getrocknet. Das mit konzentrierter Salzsäure befeuchtete Salz wurde in einem 2 cm weiten, 60 cm langen Glasrohr ausgebreitet, das an einem Ende verjüngt, abgebogen und mit einem Glashahn verschließbar, am anderen Ende mit einem Schliifstöpsel versehen war. Das Chlorwasserstoffgas wurde zur Trocknung erst durch zwei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen und dann durch zwei mit Chlorkalzium gefüllte Röhren geleitet; das Rohr, an

³ Darüber wird später berichtet werden.

⁴ A. KAILAN u. A. IRRESBERGER, Monatsh. Chemie, 56, 1930, S. 428, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 664.

dessen anderem Ende ein Chlorkalziumrohr vorgeschaltet war, wurde in einem kleinen Verbrennungsofen auf 120—130° zwei Stunden erwärmt, wobei nach Angaben der Literatur noch keine Zersetzung eintritt⁵, jedoch das gebundene Wasser vollkommen abgegeben wird. Nach dem Erkalten im Chlorwasserstoffstrom wurde Alkohol zugegeben, geschüttelt und die Lösung unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durch ein Glasfilter gegossen. Der Gesamtchlorgehalt wurde gravimetrisch, die freie Salzsäure durch Titration mit Barytlauge bestimmt.

Das vom deutschen Apothekerverein bezogene Lithiumchlorid wurde in Wasser gelöst, mit Ammonkarbonat und Ammoniak gefällt, in Salzsäure aufgenommen, eingedampft und abgeraucht, dann wurde der Vorgang wiederholt, nur wurde jetzt Ammonkarbonat „pro analysi“ verwendet und zum Auflösen des abfiltrierten Niederschlages frisch destillierte Salzsäure. Das so⁶ gereinigte Salz wurde nun in derselben Weise wie Merkurichlorid im Rohr unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff bei ungefähr 150° vier Stunden getrocknet⁷, dann wurde aber nicht wie beim Merkurichlorid nach dem Erkalten im Chlorwasserstoffstrom gleich mit Alkohol aufgenommen, sondern erst nach dem Verdrängen des Chlorwasserstoffgases durch trockene Luft, worauf die Lösung filtriert und in die Versuchskolben verteilt wurde. Sie war neutral, und ihr Salzgehalt konnte nun direkt durch Titrieren mit einer Silbernitratlösung bestimmt werden ohne Korrektur für freie Salzsäure, wodurch nicht nur die genaue Einstellung der Konzentration der äthylalkoholischen Salzsäure im Versuchskolben, sondern auch die Bestimmung des Salzgehaltes der Lösung erleichtert war.

Das verwendete Kalziumchlorid war ein Kahlbaum-Präparat „pro analysi“, das im Rohr bei ungefähr 200°⁸ acht Stunden lang getrocknet worden war. Die für die Versuche Nr. 40 und 42 bereitete Lösung war durch Zusatz von Alkohol zum Kalziumchlorid gleich nach dessen Erkalten im Chlorwasserstoffstrom und nachherige Filtration erhalten worden. Hier wurde der Gesamtchlorgehalt fällungsanalytisch bestimmt und die freie Salzsäure durch

⁵ GMELIN-FRIEDHEIM, Anorganische Chemie Bd. V, 2, S. 634 u. ff.

⁶ VANINO, Handbuch der präp. Chemie I. Teil, S. 251.

⁷ GMELIN-FRIEDHEIM, Anorganische Chemie Bd. II, 1, S. 254 u. ff. Dieses Lithiumchlorid zeigte innerhalb der ersten zwei Stunden der Trocknung starke Kondenswasserbildung.

⁸ GMELIN-FRIEDHEIM, Anorganische Chemie Bd. II, 2, S. 254 u. ff.

Titration mit Barytlauge. Bei den Versuchen Nr. 39 und 41, 43 bis 50 war dagegen die Lösung neutral, da hier vorher das Chlorwasserstoffgas durch trockene Luft verdrängt worden war.

Für die Versuche Nr. 52, 53, 55, 56, 58, 59, 61, 62, 64 und 65 wurde Benzophenon Kahlbaum „pro analysi“, für die Versuche Nr. 67, 68, 70, 71, 73, 74, 76, 77, 79 und 80 im hiesigen Laboratorium hergestelltes Benzophenon verwendet. Beide Präparate schmolzen bei 48°.

Der zu den Versuchen verwendete Alkohol wurde zur Entfernung des Aldehyds zunächst über Kalilauge destilliert, dann mit frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit geschüttelt, einige Tage stehengelassen, abfiltriert, über 400 g Kalk je Liter⁹, acht Stunden gekocht, abdestilliert, mit 5—10 g Kalziumspänen je Liter gelinde erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann destilliert. Als relative Dichte des lufthaltigen Alkohols wurde mit einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer, reduziert auf den luftleeren Raum: $d \frac{25^{\circ}}{4} = 0.78506$ ¹⁰ gefunden.

Außerdem wurden zwei Versuche (Nr. 1, 2) über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure in aus diesem Alkohol bereiteter alkoholischer Salzsäure ausgeführt und daraus der Wassergehalt (w_g in Molen je Liter) nach der Formel von HEINRICH GOLDSCHMIDT¹¹

$$w_g = \frac{0.15 (k_0/c - k/c)}{k/c}$$

berechnet. Setzt man, wie A. KAILAN und W. ANTROPP¹² gezeigt haben, für $c \sim 1/6$, $k_0/c = 0.0722$, so stimmt bei ursprünglich absolutem Alkohol ($w_0 = 0$) w_g mit dem aus dem Umsatz berechneten mittleren Wassergehalt w_m überein, was auch hier der Fall war.

Die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure in äthylalkoholischer Salzsäure mit und ohne Salz- bzw. Benzophenonzusatz wurde im wesentlichen ebenso wie in der diesbezüglichen Arbeit des einen von uns¹³ gemessen. Die Benzoesäure wurde immer für mehrere Versuche

⁹ A. KAILAN, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 925, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 116, 1907, S. 829.

¹⁰ Der Wert stimmt mit dem von OSBORNE, MC. KELVY u. BEARGE, Bur. Standarts Bull. 1913, S. 327, angegebenen überein.

¹¹ Z. physikal. Chem 60, 1907, S. 728.

¹² Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 297, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 433.

¹³ A. KAILAN, Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 543, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 115, 1906, S. 341.

in einen geeichten Meßkolben eingewogen, darauf mit Alkohol bis unter die Marke aufgefüllt, 5 Minuten in einem Thermostaten auf 25° gehalten, ganz aufgefüllt, durchgeschüttelt und nachdem wieder die Temperatur von 25° erreicht war, die Lösung mit einer geeichten Pipette in die Versuchskolben verteilt. Die Kontrollversuche Nr. 1 und 2 und die Versuche Nr. 66—80 wurden in 35-cm³-Kolben ausgeführt, alle anderen Versuche in 200-cm³-Meßkolben. Die Salzlösungen wurden gleichfalls auf 25° vorgewärmt und mit geeichten Pipetten in die Versuchskolben gefüllt. Bei den Versuchen mit wasserhaltigem Alkohol wurde das nötige Wasser in einen Meßkolben eingewogen, mit wasserfreiem Alkohol aufgefüllt, durchgemischt und die Lösung aus geeichten Pipetten in die Versuchskolben einfließen gelassen. Nachdem dies auch mit der durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eisgekühlten Alkohol bereiteten, auf die gewünschte Konzentration verdünnten äthylalkoholischen Salzsäure geschehen war, wurden die Kolben mit Alkohol bis knapp unter die Marke aufgefüllt, fünf Minuten in dem auf 25° erwärmten Thermostaten gelassen, bis zur Marke aufgefüllt und durchgeschüttelt. Nachdem die Versuchslösung wieder 25° erreicht hatte, wurde eine Probe entnommen und diese zur Kontrolle titriert.

Die Titrationsen wurden mit Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator ausgeführt, u. zw. bei den Versuchen mit Lithiumchlorid und Kalziumchlorid nach Einfließenlassen der Probe in kaltes Wasser, bei jenen mit Merkurichlorid in soviel wässrige Jodkaliumlösung, als zur Überführung des Sublimats in K₂HgJ₄ notwendig war, und bei jenen mit Benzophenon, um dessen Ausscheidung zu verhindern, in 20—40 cm³ zirka 90%igen Alkohol-Wasser, Jodkaliumlösung und Alkohol wurden vor dem Hinzufügen der Probe mit Phenolphthalein und Barytlauge bis zur schwachen Rosafärbung versetzt.

Bei den Versuchen Nr. 1 und 2 wurden 4.96 cm³, bei Nr. 40 und 42 5.01 cm³, bei Nr. 3, 7—10, 17—22 4.98 cm³, bei Nr. 4—6, 11—16, 23—39, 41, 43—50, 52—80 4.99 cm³ des Reaktionsgemisches titriert. Die verwendete Barytlauge war bei Nr. 1, 2, 40 und 42 0.07467, bei Nr. 3—14, 17 bis 38, 43—59 und 63—65 0.1035, bei Nr. 15, 16, 39, 41, 60—62 und 66—80 0.07030 normal.

In den nachstehenden Versuchsreihen bedeuten *t* die Zeit in Stunden vom Hinzufügen der alkoholischen Salzsäure bis zum Ausfließen der entnommenen Probe in Wasser bzw. Jodkaliumlösung oder Alkohol, *a*, *c* und *w*₀ die Anfangskonzentrationen der Benzoesäure, der Salzsäure und des Wassers in Molen je Liter, *A* und *A*—*X* bzw. *C* den Laugenverbrauch in cm³ für die ursprünglich und die zur Zeit *t* in der entnommenen Probe vorhandene Benzoesäure bzw. Salzsäure, *V*₀ bzw. *V*_{*m*} die relativen Viskositäten zu Beginn des Versuches bzw. im günstigsten Meßbereich, *N* die Äquivalente bzw. Mole des zugesetzten Salzes bzw. Benzophenons, *M* die Mole Alkohol im Liter Versuchslösung, *G* das spezifische Gewicht derselben.

Die Konstanten *k* sind nach der Formel für monomolekulare Re-

aktionen und Briggsche Logarithmen berechnet; k_m ist der Mittelwert der k , w_m der Mittelwert des im Mittel während der Reaktion vorhandenen Wassers, also gleich $w_0 + \frac{x_m}{2}$, wobei jeder dieser Mittelwerte unter Berücksichtigung des Gewichtes $p = t^2 (A-X)^2$ jeder Einzelbestimmung berechnet ist. Bei den Versuchen mit salz- bzw. benzophenonhaltigen Lösungen sind noch die k_m durch Reduktion auf die gleiche Molekelzahl Alkohol wie bei den entsprechenden salz- bzw. benzophenonfreien Versuchen berechnet worden.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter t bzw. $A-X$ die Zeit bzw. der Laugenverbrauch für die erste und die letzte Bestimmung angegeben, unter k bei den Versuchen über die Chloräthylbildung die gefundenen Konstanten, bei den übrigen Versuchen nur die höchste und die niedrigste in der Reihenfolge, in der sie erhalten worden sind; ihr Gang war beinahe immer fallend, außer bei sechs Versuchsreihen, deren k -Werte in den Anmerkungen 14—19 angegeben sind. Die Zahl der Einzelbestimmungen in jeder Versuchsreihe betrug fast stets 5, nur in wenigen Fällen 4. HgCl_2^{I} bzw. $\text{HgCl}_2^{\text{II}}$ bedeutet, daß das verwendete Quecksilberchlorid nach dem ersten bzw. zweiten Trocknungsverfahren hergestellt war.

B. Versuchsreihen.

I. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen mit Benzophenonzusatz.

1. $w_0 = 0$.

Nr. 53.			Nr. 62.		
$A = 4.84$	$a = 0.1005$		$A = 7.13$	$a = 0.1005$	
$C = 7.90$	$c = 0.1640$		$C = 48.59$	$c = 0.6848$	
$M = 13.05$	$w_m = 0.031$		$M = 12.93$	$w_m = 0.029$	
$V_0 = 1.659$	$V_m = 1.643$		$V_0 = 1.960$	$V_m = 1.945$	
$N = 1.380$	$G = 0.87267$		$N = 1.392$	$G = 0.88739$	
t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	t	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0.3	4.84	—	0.3	7.12	—
23.2	3.51	602	4.2	5.56	255
56.2	2.28	582	7.7	4.53	256
81.3	1.69	562	12.9	3.36	253
94.2	1.42	566	19.0	2.36	253
153.7	0.70	547	25.4	1.64	251
$10^5 \cdot k_m = 570$	$10^4 \cdot k_{m/c} = 348$		$10^4 \cdot k_m = 254$	$10^4 \cdot k_{m/c} = 370$	
$10^5 \cdot k_m = 735$	$10^4 \cdot k_m/c = 448$		$10^4 \cdot k_m = 329$	$10^4 \cdot k_m/c = 480$	

2. $w_0 = 1.336$

Nr. 56.

$A = 4.82$	$a = 0.0999$
$C = 8.14$	$c = 0.1728$
$M = 12.69$	$w_m = 1.367$
$V_0 = 1.888$	$V_m = 1.875$
$N = 1.385$	$G = 0.87998$

Nr. 59.

$A = 4.84$	$a = 0.1005$
$C = 16.12$	$c = 0.3345$
$M = 12.57$	$w_m = 1.364$
$V_0 = 2.082$	$V_m = 2.061$
$N = 1.408$	$G = 0.88560$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.3	4.82	—	0.3	4.28	—
171.7	3.90	533	113.0	3.51	124
475.7	2.68	535	207.0	2.67	125
834.2	1.79	515	312.4	1.98	124
915.9	1.66	505	385.6	1.58	126
1154.2	1.26	504	521.3	1.10	124
$10^5 \cdot k_m = 514$	$10^5 \cdot k_{m/c} = 297$		$10^5 \cdot k_m = 125$	$10^5 \cdot k_{m/c} = 372$	
$10^5 \cdot \overline{k_m} = 668$	$10^5 \cdot \overline{k_{m/c}} = 387$		$10^5 \cdot \overline{k_m} = 163$	$10^5 \cdot \overline{k_{m/c}} = 488$	

Nr. 65.

$A = 4.85$	$a = 0.1006$
$C = 33.01$	$c = 0.6850$
$M = 12.51$	$w_m = 1.367$
$V_0 = 2.459$	$V_m = 2.420$
$N = 1.397$	$G = 0.89370$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.3	4.83	—
42.0	2.93	520
66.2	2.21	516
100.5	1.46	518
114.0	1.26	513
$10^5 \cdot k_m = 516$	$10^5 \cdot k_{m/c} = 754$	
$10^5 \cdot \overline{k_m} = 675$	$10^5 \cdot \overline{k_{m/c}} = 986$	

II. Auszugsweise mitgeteilte Versuchsreihen.

1. Über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure.

Nr.	Zusatz	$N \cdot 10^3 w_0 \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	t	A	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$k_m \cdot 10^5$	V_m	M
1	—	—	29	1539	1025	17.4	6.81	4.51	1.60	987	—	—
2	—	—	31	1544	1061	17.5	7.04	4.72	1.72	926	—	—
3	—	—	30	1581	1004	15.45	7.84	3.36	1.07	959	—	16.83
4	HgCl ₂ I	164	33	1704	1005	20.1	4.80	3.00	0.70	956	959	1.269
5		329	33	1705	1005	15.8	4.81	3.37	0.86	917	924	1.289
6	HgCl ₂ I	658	32	1704	1005	14.55	4.84	3.49	0.95	880	895	1.303
7		—	700	1784	996	124.2	441.2	4.79	2.91	1.01	164	—
8	HgCl ₂ I	162	700	1785	996	121.8	439.1	4.80	3.00	161	162	1.341
9		324	700	1785	996	119.0	436.5	4.80	2.98	164	165	1.391
10	HgCl ₂ I	649	701	1785	996	117.3	435.0	4.80	2.95	168	171	1.399
11		—	1336	1365	1815	997	130.4	410.1	4.80	3.77	73.0	—
12	HgCl ₂ I	163	1365	1815	996	128.6	631.5	4.80	3.77	73.0	—	16.49
13		325	1366	1814	996	127.6	632.3	4.80	3.74	75.7	76.0	1.462
14	HgCl ₂ I	650	1361	1813	996	125.2	603.9	4.80	3.73	75.5	76.1	1.465
15		237	32	1695	1002	20.9	75.0	7.11	4.49	80.7	82.1	1.490
16	HgCl ₂ II	474	32	1695	1002	16.85	75.0	7.11	5.00	943	946	1.294
17		801	33	1702	1006	23.15	96.45	4.84	3.03	889	895	1.325
18	HgCl ₂ II	1335	31	1760	1004	18.15	91.4	4.83	3.40	825	841	1.364
19		248	699	1791	995	76.1	440.7	4.79	3.46	788	813	1.449
20	HgCl ₂ II	497	699	1810	995	72.55	438.2	4.79	3.47	169	169	1.398
21		746	700	1801	995	66.8	432.6	4.79	3.56	174	175	1.424
										174	176	1.452
										156	156	16.51

1. Über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure. (Fortsetzung.)

22	1241	668	701	1883	996	70.0	435.5	4.80	3.45	0.83	204	175	187	190	1.533	16.43
23	251	1335	1364	1735	997	194.0	849.9	4.80	3.44	1.44	74.7	61.6	67.4	67.7	1.453	16.43
24	501	1335	1365	1786	997	193.0	752.6	4.80	3.33	1.39	82.4	71.6	75.5	76.1	1.475	16.37
25	752	1336	1366	1799	997	187.3	736.1	4.81	3.33	1.42	85.1	61.8	77.7	78.7	1.509	16.29
26	1254	1336	1366	1822	997	185.5	719.0	4.81	3.30	1.30	88.0	79.0	83.0	84.6	1.586	16.17
27	87	1697	1005	1697	1005	22.5	80.6	4.84	2.83	0.84	1036	944	969	970	1.380	16.83
28	174	1697	1005	1697	1005	20.3	100.8	4.84	3.05	0.64	989	873	919	919	1.496	16.83
29	348	1696	1004	1696	1004	18.55	98.4	4.84	3.31	0.73	889	835	844	846	1.749	16.81
30	532	1706	1005	1706	1005	17.7	98.35	4.84	3.40	0.86	867	763	807	809	2.065	16.80
31	87	667	700	1784	995	111.2	544.8	4.79	2.97	0.78	187	145	170	170	1.499	16.65
32	174	668	701	1785	996	110.7	543.0	4.80	2.95	0.78	191	145	173	173	1.613	16.64
33	349	668	701	1786	996	110.5	527.0	4.80	2.88	0.70	201	159	184	184	1.863	16.63
34	532	667	700	1768	994	122.3	445.1	4.79	2.71	0.78	202	177	192	193	2.171	16.62
35	80	1336	1366	1802	997	191.0	768.5	4.81	3.40	1.32	78.7	73.0	75.1	75.1	1.558	16.48
36	133	1335	1365	1801	996	191.5	753.7	4.80	3.33	1.32	83.1	74.4	76.8	76.9	1.625	16.47
37	266	1335	1365	1801	996	191.4	695.6	4.80	3.23	1.30	90.1	81.6	84.1	84.2	1.803	16.48
38	532	1336	1368	1802	997	191.6	670.7	4.81	3.10	1.14	99.4	93.2	93.8	94.1	2.205	16.44
39	191	1704	1002	1704	1002	22.9	75.7	7.11	4.00	1.28	1090	984	1040	1040	1.409	16.81
40	489	1711	1002	1711	1002	24.2	96.2	6.75	3.85	0.80	1007	963	977	981	1.683	16.73
41	572	1704	1002	1704	1002	22.9	70.9	7.11	4.31	1.58	1082	922	959	962	1.760	16.77
42	997	1718	1003	1718	1003	20.8	96.3	6.75	4.26	0.93	961	882	913	920	2.325	16.69

1. Über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure. (Fortsetzung.)

Nr.	Zusatz	$N \cdot 10^3 w_0 \cdot 10^3 w_m \cdot 10^3 c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	t	A	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$k_m \cdot 10^5$	$k_m \cdot 10^5$	V_m	M						
43		217	667	700	1831	995	118·7	310·3	4·80	2·58	0·56	227	213	218	219	1·575	16·63
44		435	668	703	1832	996	118·7	435·2	4·80	2·36	0·37	260	249 ¹⁴	255	256	1·788	16·59
45		652	668	701	1832	996	97·0	310·0	4·80	2·57	0·67	282	273 ¹⁵	278	280	2·041	16·57
46		1685	667	701	1831	995	48·0	309·8	4·80	3·40	0·50	304	317 ¹⁶	309	313	2·698	16·46
47	CaCl ₂	209		1369	1851	996	168·0	969·1	4·80	3·23	0·98	102	71·2	87·5	87·6	1·661	16·48
48		418		1369	1852	996	162·8	963·9	4·80	3·05	0·58	120	95·2	111	111	1·896	16·46
49		627		1370	1853	997	149·2	844·4	4·80	2·96	0·57	141	110	131	132	2·166	16·41
50		1043		1365	1851	996	73·5	960·9	4·80	3·61	1·17	160	170 ¹⁷	165	166	2·883	16·36
51		—		30	1581	1004	15·45	73·3	4·84	3·36	1·07	1035	894	959	—	1·269	16·83
52	B	581		31	1661	1003	18·3	92·0	4·84	3·48	1·02	821	735	765	844	1·396	15·25
54		—		1336	1815	997	130·4	1010	4·80	3·77	0·92	80·7	71·0	73·0	—	1·462	16·65
55	B	650		1364	1728	999	175·1	1034	4·81	3·86	1·37	54·9	52·8	54·0	60·4	1·604	14·74
57		—		1337	1368	3394	1000	81·3	4·82	3·34	1·14	196	169	184	—	1·582	16·46
58	B	652		1336	1366	3391	999	75·9	4·81	3·68	1·11	154	137 ¹⁸	144	161	1·757	14·68
60		—		32	6848	1005	3·80	18·6	7·13	5·00	1·12	4050	4320 ¹⁹	4150	—	1·451	16·76
61	B	636		33	6848	1005	4·30	24·6	7·13	5·16	1·16	3260	3210	3260	3630	1·640	15·03
63		—		1336	1367	6610	1004	31·5	4·84	3·24	0·93	553	496	539	—	1·338	16·37
64	B	—		1335	1366	6845	1005	39·2	4·84	2·90	0·91	572	516	546	610	1·999	14·67

¹⁴ $k \cdot 10^5 = 260, 254, 249, 256, 259.$

¹⁵ $k \cdot 10^5 = 280, 282, 278, 276.$

¹⁶ $k \cdot 10^5 = 311, 309, 307, 304, 317.$

¹⁷ $k \cdot 10^5 = 168, 166, 163, 160, 170.$

¹⁸ $k \cdot 10^5 = 154, 142, 140, 151, 137.$

¹⁹ $k \cdot 10^4 = 405, 408, 418, 415, 432.$

2. Über die Geschwindigkeit der Chloräthylbildung mit und ohne Benzophenon.

Nr.	$N \cdot 10^3$	$w_0 \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	C	t	$C-X$	$k \cdot 10^6$				$k_m \cdot 10^6$	$k_m \cdot 10^6$			
66	—		3	1725	12·24	116·2	795·5	12·17	11·75	21	22	20	21	22	21	—
67	676		3	1725	12·24	113·3	793·3	12·17	11·71	21	27	24	25	24	24·5	27
68	1418		3	1725	12·24	113·0	792·7	12·15	11·74	27	25	24	23	23	23	30
75	—	0	18	6952	49·32	72·1	757·5	49·02	46·22	36	41	35	33	37	35	—
76	706·5		19	6960	49·38	120·7	552·5	48·84	46·98	39	34	41	—	—	39	47
77	1364		18	6939	49·22	16·6	757·5	49·16	46·25	36	41	36	36	36	36	47
69	—	1363	1363	1731	12·27	115·2	985·5	12·26	12·28	—	—	—	—	—	—	—
70	675	1362	1362	1729	12·27	148·6	980·0	12·27	12·28	—	—	—	—	—	—	—
71	1426	1365	1365	1732	12·28	143·0	972·9	12·29	12·28	—	—	—	—	—	—	—
72	—	1363	1363	3457	24·52	121·9	833·2	24·51	24·45	1·5	0	0·6	1·2	1·4	1·3	—
73	681	1347	1348	3415	24·23	121·4	833·4	24·23	24·13	0	1·8	2·0	1·9	2·2	2·0	2·2
74	1435	1362	1362	3453	24·50	121·5	833·4	24·49	24·42	1·7	0	0·8	1·2	1·7	1·3	1·7
78	—	1364	1365	6933	49·33	96·7	717·3	49·33	49·14	0	1·7	1·9	2·2	2·3	2·2	—
79	667	1363	1364	6949	49·29	96·4	716·9	49·28	49·08	1·0	2·8	2·5	2·5	2·6	2·5	2·8
80	1426	1360	1361	6931	49·17	97·6	718·4	49·16	48·94	1·0	2·4	2·5	2·7	2·8	2·7	3·5

C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen nach steigender Äquivalent-Konzentration (N) des Zusatzes und bezeichnet die durch diese dividierten Differenzen der $k_{\bar{m}}/c$ bzw. V_m der Versuche mit Zusatz und der k_m/c bzw. V_m der Versuche ohne Zusatz mit Δ bzw. D , so erhält man:

I. Merkurichlorid.

1. Erstes Trocknungsverfahren.

$w_m = 0.030-0.033$				
Nr.	3	4	5	6
N	0	0.1644	0.3292	0.6580
c	0.1581	0.1704	0.1705	0.1704
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c$	607	563	542	524
$10^4 \cdot \Delta$	—	— 268	— 197	— 126
V_m	1.269	1.289	1.303	1.341
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c \cdot V_m$	770	726	706	703
D	—	0.122	0.103	0.104

$w_m = 0.700-0.701$				
Nr.	7	8	9	10
N	0	0.1622	0.3243	0.6486
c	0.1784	0.1785	0.1785	0.1785
$10^5 \cdot k_{\bar{m}}/c$	917	905	925	959
$10^5 \cdot \Delta$	—	— 74	+ 25	+ 65
V_m	1.391	1.393	1.399	1.430
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c \cdot V_m$	128	126	129	137
D	—	0.012	0.025	0.060

$w_m = 1.361-1.365$				
Nr.	11	12	13	14
N	0	0.1626	0.3253	0.6501
c	0.1815	0.1813	0.1814	0.1813
$10^5 \cdot k_{\bar{m}}/c$	402	419	420	453
$10^5 \cdot \Delta$	—	+ 105	+ 55	+ 78
V_m	1.462	1.462	1.465	1.490
$10^5 \cdot k_{\bar{m}}/c \cdot V_m$	588	613	615	675
D	—	—	0.009	0.043

2. Zweites Trocknungsverfahren.

$w_m = 0.030-0.033$					
Nr.	3	15	16	17	18
N	0	0.2396	0.4785	0.8013	1.335
c	0.1581	0.1640	0.1734	0.1702	0.1760
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c$	607	558	533	494	462
$10^4 \cdot \Delta$	—	— 204	— 155	— 141	— 108
V_m	1.269	1.294	1.325	1.364	1.449
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c \cdot V_m$	770	722	706	674	669
D	—	0.104	0.117	0.119	0.135

$w_m = 0.699-0.701$

Nr.	7	19	20	21	22
N	0	0.2482	0.4965	0.7459	1.241
c	0.1784	0.1791	0.1810	0.1801	0.1883
$10^5 \cdot k_{\overline{m}}/c$	917	946	968	976	1010
$10^5 \cdot \Delta$	—	+ 117	+ 103	+ 79	+ 75
V_m	1.391	1.398	1.424	1.452	1.533
$10^4 \cdot k_{\overline{m}}/c \cdot V_m$	128	132	138	142	155
D	—	0.028	0.066	0.082	0.114

$w_m = 1.364-1.366$

Nr.	11	23	24	25	26
N	0	0.2507	0.5014	0.7521	1.254
c	0.1815	0.1735	0.1786	0.1799	0.1822
$10^5 \cdot k_{\overline{m}}/c$	402	394	426	437	464
$10^5 \cdot \Delta$	—	— 32	+ 48	+ 46	+ 50
V_m	1.462	1.453	1.475	1.509	1.586
$10^5 \cdot k_{\overline{m}}/c \cdot V_m$	588	573	628	660	736
D	—	— 0.036	0.026	0.062	0.101

II. Lithiumchlorid.

$w_m = 0.030-0.032$

Nr.	3	27	28	29	30
N	0	0.0872	0.1743	0.3482	0.5515
c	0.1581	0.1697	0.1697	0.1696	0.1706
$10^4 \cdot k_{\overline{m}}/c$	607	572	542	499	474
$10^4 \cdot \Delta$	—	— 401	— 373	— 310	— 250
V_m	1.269	1.380	1.496	1.749	2.065
$10^4 \cdot k_{\overline{m}}/c \cdot V_m$	770	790	811	873	979
D	—	1.27	1.30	1.38	1.50

$w_m = 0.700-0.701$

Nr.	7	31	32	33	34
N	0	0.0871	0.1743	0.3585	0.5316
c	0.1748	0.1748	0.1785	0.1786	0.1786
$10^5 \cdot k_{\overline{m}}/c$	917	948	967	1030	1090
$10^4 \cdot \Delta$	—	+ 36	+ 29	+ 32	+ 34
V_m	1.391	1.499	1.613	1.863	2.171
$10^4 \cdot k_{\overline{m}}/c \cdot V_m$	128	142	156	192	237
D	—	1.24	1.27	1.29	1.47

$w_m = 1.365-1.368$

Nr.	11	35	36	37	38
N	0	0.0798	0.1329	0.2658	0.5319
c	0.1815	0.1802	0.1801	0.1801	0.1802
$10^5 \cdot k_{\overline{m}}/c$	402	417	427	468	522
$10^4 \cdot \Delta$	—	+ 19	+ 19	+ 25	+ 23
V_m	1.462	1.558	1.625	1.803	2.205
$10^5 \cdot k_{\overline{m}}/c \cdot V_m$	588	650	694	844	1149
D	—	0.120	0.123	0.128	0.140

III. Kalziumchlorid.

$$w_m = 0.030-0.034$$

Nr.	3	39	40	41	42
<i>N</i>	0	0.1908	0.4887	0.5723	0.9968
<i>c</i>	0.1581	0.1704	0.1711	0.1704	0.1718
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c$	607	612	574	564	536
$10^4 \cdot \Delta$	—	+ 26	— 68	— 75	— 71
<i>V_m</i>	1.269	1.409	1.683	1.760	2.325
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c \cdot V_m$	770	862	966	993	1247
<i>D</i>	—	0.734	0.847	0.858	1.06

$$w_m = 0.700-0.703$$

Nr.	7	43	44	45	46
<i>N</i>	0	0.2172	0.4348	0.6518	1.085
<i>c</i>	0.1748	0.1831	0.1832	0.1832	0.1831
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c$	91.7	120	140	153	171
$10^4 \cdot \Delta$	—	+ 129	+ 110	+ 94	+ 73
<i>V_m</i>	1.391	1.575	1.788	2.041	2.698
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c \cdot V_m$	128	189	250	312	461
<i>D</i>	—	0.847	0.913	0.997	1.205

$$w_m = 1.365-1.370$$

Nr.	11	47	48	49	50
<i>N</i>	0	0.2088	0.4180	0.6267	1.043
<i>c</i>	0.1815	0.1851	0.1852	0.1853	0.1851
$10^5 \cdot k_{\bar{m}}/c$	402	473	600	709	896
$10^4 \cdot \Delta$	—	+ 34	+ 47	+ 49	+ 47
<i>V_m</i>	1.462	1.661	1.896	2.166	2.883
$10^5 \cdot k_{\bar{m}}/c \cdot V_m$	588	786	1198	1536	2583
<i>D</i>	—	0.953	1.038	1.123	1.364

IV. Benzophenon.

$$1. c = 0.1581-0.1815$$

Nr.	a. $w_m = 0.030-0.031$			b. $w_m = 1.364-1.367$		
	51	52	53	54	55	56
<i>N</i>	0	0.5811	1.380	0	0.6497	1.385
<i>c</i>	0.1581	0.1661	0.1640	0.1815	0.1728	0.1728
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c$	607	461	348	40.2	31.3	29.7
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c$	607	508	448	40.2	35.0	38.7
$10^4 \cdot \Delta$	—	— 170	— 115	—	— 8.0	— 1.1
<i>V_m</i>	1.269	1.396	1.643	1.462	1.604	1.875
$10^4 \cdot k_{\bar{m}}/c \cdot V_m$	770	709	736	58.8	56.2	72.6
<i>D</i>	—	0.218	0.271	—	0.219	0.298

2. $c = 0.3345 - 0.3394$

$w_m = 1.364 - 1.368$

Nr.	57	58	59
N	0	0.6518	1.408
c	0.3394	0.3391	0.3345
$10^5 \cdot k_m/c$	541	423	372
$10^5 \cdot k_m/c$	541	474	488
$10^5 \cdot \Delta$	—	— 103	— 38
V_m	1.582	1.757	2.061
$10^5 \cdot k_m/c \cdot V_m$	856	833	1078
D	—	0.268	0.340

3. $c = 0.6610 - 0.6850$

Nr.	a. $w_m = 0.029 - 0.032$			b. $w_m = 1.366 - 1.367$		
	60	61	62	63	64	65
N	0	0.6363	1.392	0	0.6212	1.397
c	0.6848	0.6848	0.6848	0.6610	0.6845	0.6850
$10^4 \cdot k_m/c$	606	476	370	81.6	79.8	75.4
$10^4 \cdot k_m/c$	606	531	480	81.6	89.1	98.6
$10^4 \cdot \Delta$	—	— 118	— 114	—	+ 12.1	+ 12.2
V_m	1.451	1.640	1.945	1.838	1.999	2.420
$10^4 \cdot k_m/c \cdot V_m$	879	871	934	150	179	239
D	—	0.297	0.355	—	0.259	0.417

V. Vergleich der durch obige Zusätze bewirkten Veränderungen.

Bezieht man durchwegs auf 0.5 Äquivalente bzw. Mole Zusatz je Liter, so erhält man für etwa $\frac{1}{6}$ normale Chlorwasserstoffkonzentration die nachstehenden prozentischen Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten ($dk\%$) bzw. Viskositäten ($dV\%$).

Zusatz	$w_m = 0.03$		$w_m = 0.70$				$w_m = 1.36$					
	0.5 Äquiv.		0.5 Mole		0.5 Äquiv.		0.5 Mole		0.5 Äquiv.		0.5 Mole	
	$dk\%$	$dV\%$	$dk\%$	$dV\%$	$dk\%$	$dV\%$	$dk\%$	$dV\%$	$dk\%$	$dV\%$	$dk\%$	$dV\%$
LiCl.	—	—	— 21	+ 60	—	—	+ 18	+ 53	—	—	+ 28	+ 48
CaCl ₂	— 6	+ 33	— 12	+ 83	+ 55	+ 33	+ 80	+ 86	+ 60	+ 36	+ 118	+ 95
HgCl ₂	— 12	+ 4	— 20	+ 9	+ 4	+ 2	+ 7	+ 5	+ 7	+ 1	+ 15	+ 6
(C ₆ H ₅) ₂ CO.	—	—	— 14	+ 8	—	—	—	—	—	—	— 8	+ 8

Aus diesen Zusammenstellungen ergibt sich übereinstimmend mit dem Befunde von A. KAILAN und A. IRRESBERGER die Erniedrigung bzw. Erhöhung der Veresterungsgeschwindigkeit in ursprünglich wasserfreiem bzw. wasserreicherem Alkohol den Lithium- bzw. den Kalziumchloridkonzentrationen ungefähr propor-

tional. Beim Sublimat gilt dies nur von $N = \frac{1}{3}$ aufwärts, für $N = \frac{1}{6} - \frac{1}{4}$ überwiegt die verzögernde Wirkung, so daß eine solche in zwei Fällen sogar in wasserreicherem Alkohol beobachtet wird.

Bezogen auf gleiche molare Salz- und Salzsäurekonzentrationen verzögern in ursprünglich wasserfreiem Alkohol Lithiumchlorid und Quecksilberchlorid ungefähr gleich stark, Kalziumchlorid schwächer. Bezogen auf gleiche Äquivalentkonzentrationen (N) verzögert Lithiumchlorid am stärksten. Für die von dem einen von uns vermutete Erklärung der Verzögerung hauptsächlich durch die vom Salzzusatz bewirkte Erhöhung der Viskosität würde nun sprechen, daß deren relativer Zuwachs, bezogen auf gleiche Äquivalentkonzentration (D) beim Li Cl gleichfalls am stärksten ist, andererseits freilich ist er beim CaCl₂ weitaus stärker als beim HgCl₂. Führt man ihn in erster Linie auf das Entstehen von solvatisierten Ionen zurück, so ist sein geringer Wert beim schwach dissoziierten Quecksilberchlorid leicht verständlich. Wenn trotzdem letzteres eine stärker verzögernde Wirkung auf die Veresterungsgeschwindigkeit ausübt als Chlorkalzium, so kann man dies darauf zurückführen, daß der wohl hauptsächlich von den Ionen herrührende beschleunigende Einfluß des Salzzusatzes — z. B. Wasserbindung durch Bildung von Ionenhydraten, selbständige katalytische Wirkung, Änderung des Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen usw. — beim Quecksilberchlorid wegen dessen schwacher Dissoziation stark zurücktritt.

In wasserreicherem Alkohol beschleunigt Kalziumchlorid am meisten, Quecksilberchlorid am wenigsten. Bezogen auf gleiche Äquivalentkonzentration erhöht auch hier Lithiumchlorid die Viskosität am stärksten, bezogen auf gleiche Molarkonzentration dagegen ebenso wie in ursprünglich wasserfreiem Alkohol Kalziumchlorid.

Die in wasserreicherem Alkohol beobachtete Vergrößerung der Veresterungsgeschwindigkeit wurde von dem einen von uns²⁰ durch die Annahme erklärt, daß hier die durch die Erhöhung der Viskosität bewirkte Verzögerung durch die Beschleunigung, welche die Bindung eines Teiles des verzögernd wirkenden Wassers durch das Salz hervorruft, übertroffen wird. Da die Vergrößerung des mittleren Wassergehaltes von 0.03 auf 1.36 Mole pro Liter die Veresterungsgeschwindigkeits-

²⁰ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 428, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Ib) 139, 1930, S. 664.

konstanten der Benzoesäure in zirka $\frac{1}{6}$ normalem äthylalkoholischem Chlorwasserstoff auf etwa $\frac{1}{15}$ herabsetzt, ist selbst die durch 0.5 Mole CaCl_2 bei $w_m = 1.36$ bewirkte Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante um rund 120% noch durch Bindung eines Teiles des vorhandenen Wassers leicht erklärbar.

Benzophenon, das kein Wasser bindet und keine Ionen liefert, die durch Wasserbindung oder sonstwie beschleunigen könnten, wirkt — außer bei $c = \frac{2}{3}$, $w = \frac{4}{3}$, wo eine schwache Beschleunigung beobachtet wurde, aber auch nur dann, wenn man auf die gleiche Alkoholkonzentration wie beim entsprechenden Versuche ohne Benzophenon bezieht — nur verzögernd u. zw. in erster Annäherung proportional der von ihm hervorgerufenen Erhöhung der Viskosität.

Ferner müßte ein bestimmter Grad der Viskositätserhöhung, wenn er von Benzophenon hervorgerufen ist, eine stärkere Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken, als wenn er durch Salzzusatz verursacht ist, da im letzteren Falle die Verzögerung teilweise durch die wasserbindende oder sonstwie beschleunigende Wirkung des Salzes wettgemacht wird. Dies trifft tatsächlich zu außer gegenüber HgCl_2 in wasserarmem Alkohol.

Könnte man von den das Medium und die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen ändernden Einflüssen der Zusätze absehen und würde die Veresterungsgeschwindigkeit auch durch die Zusätze selbst und ihre Ionen nicht merklich beeinflußt, sondern praktisch nur durch die so bewirkte Bindung des Wassers und die Erhöhung der Viskosität, u. zw. letzterer proportional, dann müßten die Produkte aus den Geschwindigkeitskonstanten und den Viskositäten mit wachsendem Zusatz von Salz wachsen, von Benzophenon konstant bleiben. Ersteres trifft bei allen hier verwendeten Salzen zu, außer beim Sublimat in ursprünglich wasserfreiem Alkohol, wo diese Produkte gegenüber den ohne Salzzusatz erhaltenen zunächst verhältnismäßig stark und bei Erhöhung der Salzkonzentration langsam weiter abnehmen. Beim Benzophenon beobachtet man in ursprünglich wasserfreiem Alkohol sowohl bei $c = \frac{1}{6}$ als auch bei $c = \frac{2}{3}$ annähernde Konstanz, bei $w = \frac{4}{3}$ und $c = \frac{1}{6}$ und $\frac{1}{3}$ bis $m = 0.65$ Konstanz, bei $m = 1.4$ Zunahme und bei $c = \frac{2}{3}$ durchwegs Zunahme.

Obige Voraussetzungen treffen daher sicher nicht genügend weitgehend zu. Immerhin scheinen die vorliegenden Versuche für die von dem einen von uns seinerzeit gegebene Erklärung der

hauptsächlich Wirkung des Salzzusatzes auf die Veresterungsgeschwindigkeit durch Wasserbindung und Viskositätserhöhung zu sprechen.

Bekanntlich ist bisher ein Einfluß der Viskositätsänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden ²¹.

Die Viskosität am Anfang und im günstigsten Meßbereich ist bei den Versuchen in ursprünglich wasserfreiem Alkohol ungefähr gleich, bei den Versuchen in wasserhaltigem Alkohol sinkt sie ungefähr um etwa 0.5 bis 1%. Dies dürfte auf die geringere Viskosität des Esters zurückzuführen sein, die sich nur in den wasserreicheren Lösungen bemerkbar macht; in den ursprünglich wasserfreien wird der Einfluß des Esters durch das gebildete Wasser kompensiert, durch das bekanntlich die Viskosität von wasserarmem Alkohol verhältnismäßig stark erhöht wird.

Benzophenon scheint, wie ein Vergleich mit den Versuchen ohne dieses namentlich dann zeigt, wenn man auf die gleiche Alkoholmolekelzahl bezieht, die Geschwindigkeit der Chloräthylbildung etwas zu vergrößern, doch übersteigen die Unterschiede kaum die Fehlergrenzen. Jedenfalls braucht die Chloräthylbildung bei der Veresterung der Benzoesäure auch in Anwesenheit von Benzophenon nicht berücksichtigt zu werden. Mit steigender Salzsäurekonzentration nehmen die monomolekularen Konstanten der Chloräthylbildungsgeschwindigkeit, wie schon der eine von uns ²² gezeigt hat, besonders bei höherem Wassergehalt zu.

Nachstehend finden sich für die Versuche mit Salzzusatz die in der von dem einen von uns ²³ angegebenen Weise berechneten Konstanten k_b . Das heißt es wurden zunächst unter der Annahme der Bildung eines Monohydrates für LiCl und HgCl₂, und eines Dihydrats für CaCl₂, Gültigkeit des (klassischen) Massenwirkungsgesetzes und vollkommener — oder Fehlen jeder — Dissoziation mit den Gleichgewichtskonstanten 2.2, 1 und 5 die Mole freien — also für die verzögernde Wirkung in Betracht kommenden — Wassers (w_{mf}) je Liter ermittelt. Dann wurden für ursprünglich wasserfreien Alkohol die diesen w_{mf} entspre-

²¹ Vgl. G. M. SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik, Berlin 1931, S. 125.

²² Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 559, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 116, 1907, S. 559.

²³ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 442 bis 445, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 678 bis 681.

chenden Konstanten k_b nach der GOLDSCHMIDTSCHEN Formel $\frac{k_b}{c} = \frac{0.0722 \cdot 0.15}{0.15 + w_{mf}}$ berechnet, für wasserreicheren Alkohol dagegen nach der von dem einen von uns²⁴ abgeleiteten.

Es ist nun $k_{b_1} = k_b \cdot Z$, wobei die Z die aus den Versuchen von IRRESBERGER abgeleiteten „Verzögerungsfaktoren“ sind, u. zw. ist, wenn m die Mole Salzzusatz je Liter bedeutet, $1/Z$ für LiCl $1 + 0.4000 m + 0.5241 m^2$, für HgCl_2 $1 + 0.8598 m - 0.2071 m^2$ und für CaCl_2 $1 + 0.2674 m + 0.3886$.

Für Lithiumchlorid wurden außerdem die Konstanten $k'_b = k_b \cdot \frac{V_m}{V'_m}$ ermittelt, wobei V'_m die relative mittlere Viskosität der entsprechenden Lösung ohne Salzzusatz bedeutet. Bei den übrigen Versuchen sind nur die $1/Z$ und die V_m/V'_m angegeben, doch können die k'_b aus den k_b leicht gefunden werden, da ja $k'_b = k_b \cdot Z \cdot \frac{V_m}{V'_m}$. Ferner finden sich noch unter $f\%$ die prozentischen Fehler und unter v das Verhältnis zwischen diesen und den unter der Annahme eines maximalen Titrationsfehlers von 0.2 cm^3 ermittelten zulässigen prozentischen Fehlern. Die f' und v' beziehen sich auf die k'_b .

I. Merkurichlorid:

Nr.	$m \cdot 10^4$	$w_m \cdot 10^3$	$w_{mf} \cdot 10^3$	$k_m \cdot 10^5$	$k_{b_1} \cdot 10^5$	$f\%$	v	$\frac{1}{Z}$	$\frac{V_m}{V'_m}$
4	822	33	31	956	952	+ 0.4	0.04	1.070	1.016
15	1185	32	29	943	933	+ 1.1	0.14	1.099	1.020
5	1646	33	28	917	913	+ 0.4	0.04	1.136	1.026
16	2368	32	26	895	875	+ 2.2	0.29	1.192	1.044
6	3290	32	24	880	841	+ 3.5	0.31	1.261	1.056
17	4007	33	24	825	808	+ 2.1	0.19	1.312	1.075
18	6675	31	19	788	761	+ 3.4	0.30	1.482	1.142
8	811	700	667	161	168	- 4.3	0.38	1.069	1.0015
19	1241	699	650	169	168	+ 0.6	0.05	1.104	1.005
9	1622	700	637	164	167	- 1.8	0.16	1.134	1.006
20	2483	699	605	174	171	+ 1.7	0.15	1.200	1.024
10	3243	701	582	168	168	± 0	0	1.257	1.028
21	3780	700	565	174	171	+ 1.7	0.15	1.295	1.044
22	6205	701	495	187	188	- 0.5	0.04	1.454	1.102

²⁴ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 574, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 372. Da der Wassergehalt des damals verwendeten Alkohols um 0.013 Mole je Liter zu klein angenommen worden ist, muß, wie Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2881 ausgeführt worden ist, in diese Formel mit dem um 0.013 Mole verminderten wahren Wassergehalt, also hier mit $W_{mf} - 0.013$, eingegangen werden.

Nr.	$m \cdot 10^4$	$w_m \cdot 10^3$	$w_{mf} \cdot 10^3$	$k_m \cdot 10^5$	$k_{b_1} \cdot 10^5$	$f\%$	v	$\frac{1}{Z}$	$\frac{V_m}{V'_m}$
12	813	1361	1315	75·7	68·3	+ 9·8	0·87	1·069	1·000
23	1254	1364	1293	67·4	63·9	+ 5·2	0·46	1·105	0·994
13	1627	1362	1271	75·5	67·9	+10·1	0·89	1·135	1·002
24	2507	1365	1227	75·5	66·0	+12·1	1·11	1·203	1·009
14	3251	1361	1185	80·7	67·6	+16·2	1·43	1·258	1·019
25	3761	1366	1164	77·7	66·7	+14·2	1·26	1·294	1·032
26	6270	1366	1046	83·0	70·4	+15·2	1·35	1·458	1·085

II. Kalziumchlorid.

39	954	31	30	1040	996	+ 4·2	0·55	1·030	1·110
40	2444	34	32	977	935	+ 4·3	0·53	1·088	1·326
41	2862	32	30	959	925	+ 3·5	0·46	1·109	1·387
42	4984	32	28	913	850	+ 6·7	0·83	1·230	1·832
43	1086	700	566	218	219	— 0·4	0·04	1·034	1·132
44	2174	703	473	255	256	— 0·4	0·04	1·076	1·286
45	3259	701	406	278	286	— 2·9	0·26	1·128	1·467
46	5043	701	337	309	312	— 1·0	0·09	1·234	1·940
47	1044	1369	1186	87·5	84·7	+ 3·2	0·28	1·032	1·136
48	2090	1369	1019	111	101	+ 9·0	0·79	1·073	1·297
49	3134	1370	873	131	120	+ 8·4	0·74	1·122	1·481
50	5022	1365	670	165	153	+ 7·3	0·64	1·232	1·972

III. Lithiumchlorid.

Nr.	$m \cdot 10^4$	$w_m \cdot 10^3$	$w_{mf} \cdot 10^3$	$k_m \cdot 10^5$	$k_{b_1} \cdot 10^5$	$f\%$	v	$k'_b \cdot 10^5$	$f'\%$	v'	$\frac{1}{Z}$	$\frac{V_m}{V'_m}$
27	872	32	27	970	999	— 3·0	0·26	955	+ 1·6	0·14	1·039	1·088
28	1743	32	23	919	987	— 7·4	0·66	901	+ 1·9	0·17	1·076	1·179
29	3482	31	18	846	909	— 7·4	0·66	793	+ 6·2	0·55	1·203	1·378
30	5315	31	15	809	823	— 1·7	0·15	704	+12·9	1·14	1·361	1·590
31	871	700	649	170	174	— 2·4	0·21	168	+ 1·2	0·10	1·039	1·078
32	1743	701	602	173	188	— 8·7	0·77	175	— 1·2	0·10	1·076	1·158
33	3585	701	511	184	202	— 9·8	0·87	182	+ 1·1	0·09	1·211	1·339
34	5316	700	439	193	210	— 8·8	0·78	184	+ 4·7	0·42	1·361	1·561
35	798	1366	1307	75·1	70·5	+ 6·1	0·55	68·5	+ 8·8	0·78	1·035	1·065
36	1329	1365	1267	76·9	72·0	+ 6·4	0·57	68·9	+10·4	0·93	1·062	1·111
37	2658	1365	1·173	84·2	74·9	+11·0	0·98	69·4	+17·6	1·56	1·143	1·213
38	5319	1368	1·002	93·8	80·5	+15·9	1·41	71·2	+27·0	2·40	1·329	1·504

Die Übereinstimmung zwischen den k_{b_1} und den k_m ist beim LiCl und beim CaCl₂ ebenso gut wie bei IRRESBERGER. In beiden Fällen wird der zulässige Fehler bei CaCl₂ nirgends, beim LiCl nur

einmal nämlich bei der höchsten Wasser- und LiCl-Konzentration²⁵ überschritten.

Während jedoch bei IRRESBERGER sich auch noch die mit HgCl₂ erhaltenen Konstanten auf die angegebene Art berechnen lassen, gilt dies bei den hier mitgeteilten nur für die beiden niedrigeren Wasserkonzentrationen durchwegs, für die höchste dagegen nur für Quecksilberchloridkonzentrationen von weniger als $\frac{1}{4}$ Mol, für $m \leq 0.25$ sind die berechneten Konstanten sehr viel kleiner als die gefundenen.

Eine bessere Übereinstimmung bei den Versuchen von IRRESBERGER ist leicht verständlich, denn da die gemachten Annahmen sicher auch nicht annähernd streng zutreffen, handelt es sich ja im Grunde genommen nur um eine Berechnung nach einer Intrapolationsformel, deren Konstanten — „Gleichgewichtskonstante“, Zahl der Hydratwassermolein, ferner die Konstanten der „Verzögerungsfaktoren“ — nur aus jenen Versuchen abgeleitet worden sind.

Die mit dem Verhältnis der Viskositäten statt mit den „Verzögerungsfaktoren“ berechneten k'_b stimmen beim LiCl außer bei $w = \frac{4}{3}$ durchschnittlich nicht schlechter mit den beobachteten Konstanten überein als die k_{b_1} . Beim HgCl₂ und beim CaCl₂ ist dies aber, wie ein Vergleich der $\frac{V_m}{V'_m}$ mit den $1/Z$ zeigt, ganz und gar nicht der Fall. Beim HgCl₂ sind die $\frac{V_m}{V'_m}$ durchwegs — im äußersten Fall um fast 26% — kleiner als die $1/Z$, beim CaCl₂ (ebenso auch beim LiCl) aber größer, u. zw. im äußersten Fall um mehr als 60%. Der geringe Einfluß des Sublimats auf die Viskosität wurde bereits erwähnt und auf dessen geringe Dissoziation zurückgeführt. Da nun die Salze bzw. deren Ionen hier sowohl viskositätserhöhend, also verzögernd als auch wasserbindend und den Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen in diesem Konzentrationsbereich erhöhend, also beschleunigend wirken, ist ein einfacher Zusammenhang zwischen Erhöhung der Viskosität, soweit diese durch Zusatz von Elektrolyten hervorgerufen wird, und Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit

²⁵ Diese liegt allerdings bei IRRESBERGER mit $m = 1.77$ weit höher als hier ($m = 0.5319$). In diesem Versuch (31) von IRRESBERGER soll es richtig heißen $w_{mf} = 0.476$, woraus sich $k_{b_1} \cdot 10^4 = 8.96$, $f\% = +22.1$, $v = 1.84$ ergibt. Ein allerdings nur unbedeutender Rechenfehler ist auch bei Nr. 20 unterlaufen; dort soll es heißen $w_{mf} = 0.038$, $k_{b_1} \cdot 10^4 = 93.2$, $f\% = -2.3$, $v = 0.18$.

keit nicht feststellbar, ebenso wenig aber auch bei einem so schwach dissoziierten Salz wie dem HgCl_2 , da ja auch dieses wasserbindend wirkt.

Doch auch beim Benzophenon, wo die Wasserbindung und die Ionenwirkung wegfallen, ist, wie schon erwähnt, das Produkt aus den Geschwindigkeitskonstanten und den Viskositäten nicht durchwegs konstant, sondern steigt in manchen Fällen mit wachsender Benzophenonkonzentration, so daß zweifellos auch hier kein einfacher Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Viskosität und der Verringerung der Veresterungsgeschwindigkeit besteht und hier gleichfalls der sonstige mediumändernde Einfluß des Zusatzes berücksichtigt werden müßte.

Zusammenfassung.

Es wurden relative Viskositäten von Alkohol-Wassergemischen und von absoluten und wasserhaltigen alkoholischen Salzsäuren mit und ohne Zusatz von Benzoesäure sowie von Mercuri-, Lithium-, Kalziumchlorid und Benzophenon bei 25° gemessen. Wie schon KAILAN und IRRESBERGER gezeigt haben, wird die Geschwindigkeit der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Benzoesäure in ursprünglich wasserfreiem Äthylalkohol durch Zusatz obiger drei Salze verkleinert, in wasserreicherem — von zwei Ausnahmen bei kleiner HgCl_2 -Konzentration abgesehen — vergrößert, durch Benzophenon dagegen immer — von einer geringfügigen Beschleunigung bei $c = \frac{2}{3}$, $w = \frac{4}{3}$ abgesehen — immer verkleinert. Diese Erscheinungen können wie bei den Versuchen von A. IRRESBERGER dadurch erklärt werden, daß in fast wasserfreiem Alkohol praktisch fast nur die viskositätserhöhende oder sonstwie verzögernde Wirkung der Salze in Betracht kommt, was eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. In wasserreicherem Alkohol überwiegt dagegen ihre wasserbindende und daher beschleunigende Wirkung. Benzophenon bindet kein Wasser und liefert keine Ionen, die durch Wasserbindung oder sonstwie beschleunigen könnten, es wirkt daher praktisch nur verzögernd, u. zw. in erster Annäherung proportional der von ihm hervorgerufenen Erhöhung der Viskosität.