

# Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisen- und Essigsäure und von Ameisensäure in tertiärem Butylalkohol

Von

A. KAILAN und S. ROSENBLATT

Laboratorium für chemische Technologie des I. Chemischen Laboratoriums der Universität Wien

(Eingegangen am 20. 4. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 23. 4. 1936)

Die Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisen- und in Essigsäure wurden wie in den vorhergehenden Arbeiten des einen von uns und seiner Mitarbeiter<sup>1</sup> aus den Geschwindigkeiten der Zunahmen der Gefrierpunktserniedrigungen der betreffenden Lösungen bestimmt<sup>2</sup>. Dabei wurden die meisten Versuche in Essigsäure bei 25°, in Ameisensäure bei 15° ausgeführt, daneben auch noch zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten in ersterer Säure solche bei 15°, in letzterer solche bei 25°.

## A) Versuchsanordnung.

Die verwendeten Säuren waren KAHLBAUMsche Präparate und wurden stets noch in einer Schlißapparatur destilliert; für die Versuche über katalysierte Veresterung wurde nachher trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Ameisensäure wurde mit einem absolut geeichten BECKMANN-Thermometer auf die Wassergehalte 0'125 und 1'130 Mole je Kilogramm reiner Säure eingestellt, wobei mit dem Gefrierpunkt 8'43° für 100%ige Säure und der von KAILAN und FRIEDMANN<sup>3</sup> für Wasser ermittelten kryoskopischen Konstante 2'44 gerechnet wurde. Die Essigsäure wurde auf die Wassergehalte 0'115 bzw. 1'029 eingestellt, wobei für die wasserfreie Säure der Gefrierpunkt 16'65° angenommen und ihr Wassergehalt nach der Gleichung:

$$w = 0'2460 \Delta + 0'2512 \Delta^2 - 0'001061 \Delta^3$$

<sup>1</sup> Mh. Chem. 51 (1929) 334 (BRUNNER); 60 (1932) 386 (HAAS); 61 (1932) 116 (RAFF); 62 (1933) 284 (FRIEDMANN); 63 (1933) 52 (SCHWEBEL); 155 (ADLER) bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 138 (1929) 82; 141 (1932) 306; 484; 142 (1933) 90; 262; 365.

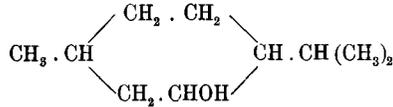
<sup>2</sup> Sämtliche Versuche sind von Herrn ROSENBLATT ausgeführt worden.

<sup>3</sup> Mh. Chem. 62 (1933) 291 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 97.

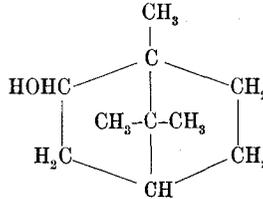
ermittelt wurde. Darin bedeutet  $\Delta$  die Gefrierpunktsdifferenz der jeweils verwendeten Essigsäure gegenüber  $16^{\circ}65'$ .

Folgende Alkohole wurden untersucht:

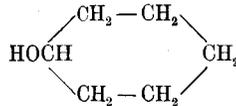
1-Methyl-4-methoäthyl-zyklohexanol (3), (Menthol),  $F = 42^{\circ}$ :



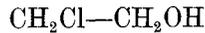
Exo-Camphanol-(2), (Borneol),  $F = 204^{\circ}$ :



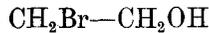
Hexahydrophenol (Zyklohexanol),  $K_p = 161^{\circ}$ :



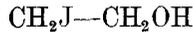
2-Chloräthanol (1), Äthylenchlorhydrin),  $K_p = 132^{\circ}$ :



2-Bromäthanol (1), Äthylenbromhydrin),  $K_p = 150^{\circ}$ :



2-Jodäthanol (Äthylenjodhydrin),  $K_p = 177^{\circ}$ :



2, 3-Dichlor-1-oxypyropan (Dichlorpropanol),  $K_p = 182^{\circ}$ :



2, 3-Dibrom-1-oxypyropan (Dibrompropanol),  $K_p = 118^{\circ}$ :



2, 3-Dijod-1-oxypyropan (Dijodpropanol),  $F = 45^{\circ}$ :



2-Chlorpropanol-(1),  $K_p = 134^\circ$ :1-Chlor-2-oxypropan (sek. Chlorpropanol),  $K_p = 127^\circ$ :

Menthol, Borneol, Zyklohexanol, Äthylenchlorhydrin wurden von den Firmen MERCK oder KAHLBAUM bezogen, die übrigen Alkohole von dem einen von uns (ROSENBLATT) dargestellt, und zwar das Dijod-, Dibrom bzw. Dichlorpropanol aus Allylalkohol und Jod, Brom bzw. Chlor, das sekundäre Chlorpropanol aus Allylchlorid, das mit drei Teilen konzentrierter Schwefelsäure übergossen, nach 24 Stunden im Wasserbad erwärmt und dann mit der 10fachen Menge Wasser destilliert wurde. Äthylenbromhydrin bzw. Äthylenjodhydrin wurden durch Umsetzen von Brom bzw. Jod mit Äthylenchlorhydrin erhalten.

Die flüssigen Alkohole wurden einige Tage über Silberoxyd und frischgeglühtem Kalk stehen gelassen und dann zweimal unter Ausschluß von Feuchtigkeit destilliert. Die festen Alkohole wurden durch dreimaliges Umkristallisieren gereinigt.

## B) Versuche in Essigsäure.

Die molaren Gefrierpunktserniedrigungen der Alkohole nehmen zwar mit steigender Wasser-, Chlorwasserstoff- und Alkoholkonzentration ab, da aber die Anfangskonzentrationen der Alkohole nur 0·2 bis 0·3 Mole je Kilogramm reiner Essigsäure betragen, lag die Abnahme der Assoziation mit fortschreitendem Umsetze noch innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

$c \cdot 10^4$	$w_0 = 0 \cdot 115$			$w_0 = 1 \cdot 029$		
	0 $k_a$	132 $k_a$	425 $k_a$	0 $k_a$	133 $k_a$	428 $k_a$
Menthol . . . . .	3·52	3·51	3·49	3·23	3·24	3·26
Borneol . . . . .	3·73	3·70	3·66	3·64	3·61	3·58
Zyklohexanol . . . . .	3·64	3·58	3·56	3·54	3·50	3·48
Äthylenchlorhydrin . . . . .	3·62	3·58	3·53	3·47	3·43	3·39
Äthylenbromhydrin . . . . .	3·65	3·60	3·55	3·35	3·31	3·26
Äthylenjodhydrin . . . . .	3·48	3·47	3·43	3·27	3·20	3·20
2-Chlorpropanol-1 . . . . .	3·60	3·57	3·49	3·26	3·24	3·22
2, 3-Dichlor-1-oxypropan . . . . .	3·54	3·61	3·57	3·37	3·31	3·28
2, 3-Dibrom-1-oxypropan . . . . .	3·56	3·59	3·59	3·41	3·26	3·24
2, 3-Dijod-1-oxypropan . . . . .	3·55	3·58	3·52	3·40	3·35	3·31
1-Chlor-2-oxypropan . . . . .	3·75	3·74	3·71	3·53	3·48	3·46

In der voranstehenden Zusammenstellung sind die für normale Molekulargewichte berechneten Molardepressionen unter  $k_n$  angegeben, unter  $w_0$  die Konzentrationen des Wassers, unter  $c$  die des Chlorwasserstoffs in Molen je 1000 g Essigsäure.

Zieht man das Mittel aus den Molardepressionen der primären Alkohole einerseits und der sekundären andererseits, so erhält man folgende Werte:

$c \cdot 10^4$	$w_0=0\cdot115$			$w_0=1\cdot029$		
	0 $k_n$	132 $k_n$	425 $k_n$	0 $k_n$	133 $k_n$	428 $k_n$
Primäre Alkohole . . . . .	3'57	3'57	3'53	3'36	3'30	3'27
Sekundäre Alkohole . . . . .	3'66	3'64	3'60	3'48	3'46	3'44

Es nehmen somit, wie erwähnt und schon von R. RAFF und S. SCHWEBEL beobachtet worden ist, die Molardepressionen der Alkohole in Essigsäure mit steigender Wasser- und Salzsäurekonzentration ab, doch übersteigt letztere Abnahme ebensowenig die Grenzen der Meßgenauigkeit wie die auch schon sowohl von RAFF als namentlich von SCHWEBEL bemerkte Zunahme beim Übergang von primären zu sekundären Alkoholen.

Wie schon der eine von uns mit R. RAFF und S. SCHWEBEL gezeigt hat, hängt der Einfluß des Chlorwasserstoffs auf den Gefrierpunkt der Essigsäure von deren Wassergehalt ab. Bei ungefähr 0'1 Mol erniedrigt Chlorwasserstoff den Gefrierpunkt, bei ungefähr 1'0 Mol Wasser erhöht er ihn. Die hier gefundenen Werte stimmen mit den von RAFF und SCHWEBEL ermittelten hinlänglich überein.

Die RAFF<sub>schen</sub> Werte sind in der folgenden Zusammenstellung mit einem, die SCHWEBEL<sub>schen</sub> mit zwei Sternchen versehen.

Gefrierpunktserniedrigung in wasserarmer Säure ( $w_0=0\cdot115$ ,  $0\cdot112^*$ ,  $0\cdot128^{**}$ )

$c \cdot 10^4$ . . . . .	116 <sup>**</sup>	127 <sup>**</sup>	132	157 <sup>*</sup>	235 <sup>*</sup>	425	428 <sup>**</sup>	719 <sup>*</sup>	Mittelwert
Erniedrigung	0'047 <sup>**</sup>	0'038 <sup>**</sup>	0'020	0'020 <sup>*</sup>	0'060 <sup>*</sup>	0'145	0'175 <sup>**</sup>	0'230 <sup>*</sup>	—
molare Ern.	4'0	3'0	1'5	1'3 <sup>*</sup>	2'6 <sup>*</sup>	3'4	4'1	3'2 <sup>*</sup>	3'1

Gefrierpunktserhöhung in wasserreicherer Säure ( $w_0=1\cdot029$ ,  $1\cdot100^*$ ,  $1\cdot068^{**}$ )

$c \cdot 10^4$ . . . . .	127 <sup>**</sup>	133	141 <sup>**</sup>	177 <sup>*</sup>	389 <sup>*</sup>	421 <sup>**</sup>	428	565 <sup>*</sup>	740 <sup>**</sup>	764 <sup>**</sup>	M.
Erhöhung	0'015 <sup>**</sup>	0'008	0'012 <sup>**</sup>	0'015 <sup>*</sup>	0'027 <sup>*</sup>	0'101 <sup>**</sup>	0'045	0'050 <sup>*</sup>	0'102 <sup>**</sup>	0'147 <sup>**</sup>	—
mol. Erh.	1'2 <sup>**</sup>	0'6	0'9 <sup>**</sup>	0'85 <sup>*</sup>	0'69 <sup>*</sup>	2'4 <sup>**</sup>	1'05	0'88 <sup>*</sup>	1'4 <sup>**</sup>	1'9 <sup>**</sup>	1'2

Im Mittel aus allen Versuchen beträgt also die molare Gefrierpunktserniedrigung bei 0.1 Mol Wasser 3.1°, die molare Gefrierpunktserhöhung bei 1 Mol Wasser 1.2°.

Die Ausführung der Versuche ist schon in den vorangegangenen Arbeiten des einen von uns und seiner Mitarbeiter beschrieben.

Die Unterkühlung des Reaktionsgemisches betrug immer 1.5 bis 2°. Innerhalb dieser Grenzen war kein Einfluß der Unterkühlung auf den Gefrierpunkt zu merken. Für die zu den Messungen benötigte Zeit, während der die Lösung außerhalb des Thermostaten war, wurden Korrekturen angebracht.

In den folgenden Tabellen und Formeln drücken  $c$ ,  $w_0$  und  $a_0$  die Konzentrationen von Chlorwasserstoff, Wasser und Alkohol in Molen je Kilogramm wasserfreier Essigsäure zu Versuchsbeginn aus. Die Berechnung von  $\Delta_0$  erfolgte aus  $a_0$  und  $k_a$ .  $\Delta_1, \Delta$  und  $\Delta_\infty$  sind die Gefrierpunktsdifferenzen gegenüber dem reinen Lösungsmittel, die nach  $t_1, t$  Stunden und nach verhältnismäßig sehr langer Zeit (ungefähr der 10fachen des halben Umsatzes) beobachtet wurden,  $k_{w\infty}$  ist die molare Gefrierpunktserniedrigung, die Wasser hervorruft, wenn es in der nach vollständiger Veresterung sich ergebenden Konzentration in der Lösung enthalten ist,  $k$  ist die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante für die betreffende Temperatur, für Stunden, BRIGGSche Logarithmen und monomolekulare Reaktionen. Sie ist nach der Gleichung

$$k = \frac{1}{t - t_1} \log \frac{\Delta_\infty - \Delta_1}{\Delta_\infty - \Delta}$$

ermittelt;  $k_m$  und  $w_m$  sind die Mittelwerte von  $k$  und  $w$ , die mit Berücksichtigung des

$$[(t - t_1) \cdot (\Delta_\infty - \Delta)]^2$$

proportional angenommenen Gewichtes jeder Einzelmessung berechnet wurden. Die Veresterungsgrenze  $V$  ist bei der Essigsäure nach der Formel

$$V = \frac{\Delta_\infty (1 - 0.06 a_0)}{a_0 (k_e + k_{w\infty})}$$

berechnet, wobei

$$\Delta_\infty = \Delta'_\infty - \Delta_{w_0} \left( \frac{1}{1 - 0.06 a_0} - 1 \right) = \Delta'_\infty - \frac{\Delta_{w_0} \cdot 0.06 a_0}{1 - 0.06 a_0}$$

$\Delta_\infty$  ist der gemessene Wert,  $\Delta_w$  die Gefrierpunktserniedrigung durch das bei Beginn des Versuches vorhandene Wasser gegenüber dem Gefrierpunkt 16'65° der reinen Essigsäure. Wegen der zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit konnte in manchen Fällen  $\Delta'_\infty$  nicht experimentell bestimmt werden. Da es sich aber ergeben hatte, daß der betreffende Alkohol in Anwesenheit von HCl praktisch vollständig verestert wird, so wurde zunächst aus der Gleichung

$$V = \frac{\Delta_\infty(1 - 0'06 a_0)}{a_0(k_e + k_{w\infty})} \quad \text{für } V=1 \quad \Delta_\infty$$

berechnet, und aus diesem  $\Delta'_\infty$ . Die so berechneten  $\Delta'_\infty$ -Werte sind eingeklammert. Bei der Ameisensäure wurde die Veresterungsgrenze nach der Formel

$$V = \frac{\Delta_\infty(1 - 0'046 a_0)}{(k_e + k_w) a_0}$$

bestimmt.  $k_e$  ist die molare Gefrierpunktserniedrigung des Esters,  $k_w$  die des Wassers in der Ameisensäure.

Ferner ist hier

$$\Delta_\infty = \Delta'_\infty - \frac{\Delta_w \cdot 0'046 a_0}{1 - 0'046 a_0}$$

Die molare Gefrierpunktsniedrigung,  $k_w$ , die Wasser in Ameisensäure hervorruft, ist im gemessenen Bereich, d. h. zwischen 0'125—1'130 Molen unabhängig vom Wassergehalt 2'44°. Die kryoskopische Konstante des Esters beträgt 2'52 für den Wassergehalt 0'125 und 2'72 für den Wassergehalt 1'13.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter  $t-t_1$  bzw.  $\Delta-\Delta_1$  die Zeit bzw. Depressionsdifferenzen gegenüber den Zeiten bzw. Depressionen von denen abgerechnet 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. Die Anzahl der Einzelmessungen bei der betreffenden Versuchsreihe ist mit  $Z$  bezeichnet.

### I. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

Veresterung von Menthol in wasserarmer Essigsäure ( $w_0=0'115$ ) bei 25°.

## 1. Ohne Katalysator.

Nr. 1.			Nr. 2.		
$\alpha_0=0\cdot251$	$w_0=0\cdot115$	$k_a=3\cdot54$	$\alpha_0=0\cdot275$	$w_0=0\cdot115$	$k_a=3\cdot51$
$\Delta_0=0\cdot950$	$\Delta_1=0\cdot889$	$k_{w\infty}=3\cdot701$	$\Delta_0=1\cdot042$	$\Delta_1=0\cdot963$	$k_{w\infty}=3\cdot700$
$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k \cdot 10^6$	$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k \cdot 10^6$
348	0\cdot106	132	311	0\cdot109	135
766	0\cdot224	134	698	0\cdot225	133
1295	0\cdot346	133	1112	0\cdot342	136
1781	0\cdot439	130	1622	0\cdot460	134
2479	0\cdot550	129	2057	0\cdot557	137
3403	0\cdot667	127	2903	0\cdot684	132
4809	0\cdot789	124	3896	0\cdot806	131
—	(1\cdot057)	—	—	(1\cdot167)	—
$w_m=0\cdot182$	$k_m=0\cdot000128$		$w_m=0\cdot183$	$k_m=0\cdot000134$	

2. Mit Katalysator. a)  $c=0\cdot0132$ .

Nr. 3.			Nr. 4.		
$\alpha_0=0\cdot267$	$w_0=0\cdot115$	$k_a=3\cdot51$	$\alpha_0=0\cdot262$	$w_0=0\cdot115$	$k_a=3\cdot52$
$\Delta_0=1\cdot014$	$\Delta_1=0\cdot938$	$k_{w\infty}=3\cdot684$	$\Delta_0=0\cdot996$	$\Delta_1=0\cdot923$	$k_{w\infty}=3\cdot691$
$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k \cdot 10^5$	$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k \cdot 10^5$
13\cdot7	0\cdot114	386	13\cdot9	0\cdot104	374
32\cdot3	0\cdot247	384	31\cdot9	0\cdot245	379
49\cdot6	0\cdot364	399	48\cdot2	0\cdot350	384
78\cdot7	0\cdot507	393	73\cdot5	0\cdot479	381
114	0\cdot629	382	100\cdot7	0\cdot605	394
168	0\cdot754	367	148\cdot8	0\cdot744	390
244	0\cdot872	372	209\cdot0	0\cdot852	385
900	0\cdot995	—	1000	1\cdot010	—
$w_m=0\cdot194$	$100V=93$	$k_m=0\cdot00382$	$w_m=0\cdot189$	$100V=95$	$k_m=0\cdot00386$

b)  $c=0\cdot0425$ .

Nr. 5.			Nr. 6.		
$\alpha_0=0\cdot254$	$w_0=0\cdot115$	$k_a=3\cdot48$	$\alpha_0=0\cdot270$	$w_0=0\cdot115$	$k_a=3\cdot50$
$\Delta_0=0\cdot966$	$\Delta_1=0\cdot885$	$k_{w\infty}=3\cdot690$	$\Delta_0=1\cdot023$	$\Delta_1=0\cdot944$	$k_{w\infty}=3\cdot686$
$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k \cdot 10^4$	$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k \cdot 10^4$
3\cdot28	0\cdot104	140	3\cdot83	0\cdot134	151
7\cdot12	0\cdot223	149	6\cdot88	0\cdot243	163
12\cdot20	0\cdot358	152	11\cdot4	0\cdot361	157
24\cdot2	0\cdot579	148	20\cdot7	0\cdot530	144
29\cdot5	0\cdot665	152	28\cdot5	0\cdot670	151
39\cdot2	0\cdot760	149	37\cdot6	0\cdot784	153
77\cdot6	0\cdot947	141	68\cdot2	0\cdot956	144
300	1\cdot030	—	250	1\cdot067	—
$w_m=0\cdot190$	$100V=97$	$k_m=0\cdot0149$	$w_m=0\cdot193$	$100V=96$	$k_m=0\cdot0151$

II. Auszugsweise mitge  
 1. Versuche

Alkohol	Nr.	$c$	$w_0$	$w_m$	$k_w$	$\alpha_0$	$t - t_1$		$\Delta_1$
Menthol	7	0	1'029	1'104	2'708	0'254	392	8734	0'823
	8			1'105	2'707	0'281	443	8178	0'903
	9	0'0133		1'108	2'705	0'265	12'6	161'0	0'862
	10			1'112	2'703	0'278	11'7	181'0	0'897
	11	0'0428		1'098	2'711	0'240	4'42	49'3	0'786
	12			1'104	2'708	0'273	3'34	44'5	0'887
Borneol	13	0	0'115	0'187	3'694	0'248	151	2375	0'927
	14			0'197	3'680	0'275	137	3213	1'020
	15	0'0132		0'188	3'693	0'256	7'10	117	0'945
	16			0'195	3'683	0'281	7'76	136	1'040
	17	0'0425		0'180	3'704	0'257	2'36	25'6	0'938
	18			0'186	3'695	0'264	2'42	33'6	0'969
	19	0		1'109	2'705	0'280	182	2361	1'020
	20			1'106	2'706	0'274	229	2610	0'998
	21	0'0133		1'110	2'704	0'281	7'37	108	1'015
	22			1'104	2'708	0'261	7'58	109	0'939
23	0'0428	1'097	2'712	0'250	2'18	29'9	0'895		
24		1'090	2'717	0'243	3'07	28'7	0'867		
Zyklohexanol	25	0	0'115	0'175	3'711	0'246	144	1917	0'898
	26			0'179	3'705	0'253	133	2053	0'918
	27	0'0132		0'185	3'697	0'274	8'77	190	0'981
	28			0'188	3'693	0'261	10'5	161	0'932
	29	0'0425		0'184	3'698	0'247	2'74	37'9	0'877
	30			0'184	3'698	0'243	2'80	38'6	0'867
	31	0		1'102	2'709	0'261	161	1977	0'924
	32			1'103	2'708	0'270	148	2018	0'953
	33	0'0133		1'094	2'714	0'241	8'22	92'4	0'843
	34			1'099	2'711	0'253	8'00	98'6	0'885
35	0'0428	1'096	2'713	0'244	2'51	26'0	0'846		
36		1'103	2'708	0'267	2'34	30'2	0'929		
Äthylenchlorhydrin	37	0	0'115	0'187	3'694	0'258	178	1280	0'937
	38			0'185	3'697	0'241	108'5	1260	0'870
	39	0'0132		0'192	3'687	0'267	2'10	29'5	0'947
	40			0'180	3'704	0'235	2'24	24'4	0'849
	41	0'0425		0'188	3'693	0'260	0'434	7'62	0'918
	42			0'182	3'701	0'234	0'527	8'87	0'826
	43	0		1'108	2'705	0'272	136	1570	0'947
	44			1'104	2'708	0'258	131	1706	0'893
	45	0'0133		1'103	2'708	0'266	2'10	24'0	0'913
	46			1'097	2'712	0'246	2'07	16'7	0'842
	47	0'0428		1'100	2'710	0'265	0'740	5'49	0'896
	48			1'098	2'711	0'241	0'576	6'16	0'820

teilte Versuchsreihen.

bei 25° C.

$\Delta - \Delta_1$			$k \cdot 10^4$		$k_m \cdot 10^4$	$V \cdot 10^2$	Z
0'088	0'837	(0'914)	1'12	1'23	1'19	—	7
0'108	0'880	(1'016)	1'13	0'994	1'05	—	7
0'128	0'761	0'897	53'2	50'0	51'9	97	6
0'121	0'826	0'925	52'1	54'5	53'9	96	7
0'131	0'674	0'816	172	154	162	97	5
0'109	0'720	0'884	161	175	168	95	6
0'118	0'823	0'932	4'02	3'80	3'89	97	7
0'113	0'963	1'052	3'66	3'28	3'42	97	8
0'115	0'833	0'963	77'5	72'2	73'4	96	7
0'123	0'953	1'066	68'0	75'9	72'8	97	8
0'123	0'716	0'941	258	235	243	94	5
0'119	0'845	0'978	228	258	242	95	6
0'113	0'654	0'776	3'74	3'40	3'55	94	6
0'122	0'666	0'770	3'28	3'42	3'36	94	6
0'112	0'746	0'842	84'2	88'6	87'0	97	7
0'114	0'697	0'799	88'4	82'0	84'1	97	6
0'094	0'612	0'721	292	274	282	94	5
0'109	0'563	0'666	254	282	269	92	4
0'118	0'723	0'850	4'54	4'27	4'43	92	6
0'112	0'802	0'901	4'36	4'70	4'58	93	7
0'122	0'969	1'1055	60'4	57'3	58'7	96	8
0'117	0'867	0'988	52'3	57'7	56'5	95	8
0'113	0'754	0'870	219	239	227	91	6
0'117	0'731	0'842	221	239	233	91	6
0'109	0'647	0'753	4'22	4'40	4'33	94	6
0'107	0'682	0'792	4'37	4'25	4'31	94	6
0'112	0'636	0'767	81'4	83'6	82'6	97	6
0'112	0'672	0'793	81'4	84'8	83'4	97	6
0'109	0'571	0'707	287	264	270	93	5
0'107	0'631	0'757	282	258	270	92	6
0'196	0'758	0'922	5'84	6'07	6'00	93	5
0'119	0'686	0'828	6'26	5'87	5'97	91	5
0'137	0'909	1'057	286	3'13	300	97	7
0'134	0'778	0'953	288	305	297	98	6
0'125	1'037	1'215	1120	1020	1060	103	8
0'121	0'906	1'024	992	1130	1070	98	8
0'125	0'666	0'770	5'66	5'47	5'56	92	5
0'112	0'659	0'748	5'34	5'61	5'48	93	6
0'135	0'726	0'823	372	394	386	95	6
0'129	0'577	0'746	396	379	383	94	5
0'143	0'583	0'744	1280	1210	1240	90	5
0'107	0'592	0'703	1230	1310	1280	92	5

Alkohol	Nr.	c	$w_0$	$w_m$	$k_m$	$a_0$	$t - t_1$		$\Delta_1$	
Äthylbromhydrin	49	0	0'115	0'185	3'697	0'242	127	1443	0'881	
	50			0'191	3'689	0'267	110	1612	0'977	
	51	0'0132		0'187	3'694	0'260	2'10	28'0	0'935	
	52			0'186	3'695	0'246	1'97	31'6	0'883	
	53	0'0425		0'195	3'683	0'288	0'481	8'25	1'022	
	54			0'190	3'690	0'257	0'548	10'2	0'913	
	55	0		1'096	2'713	0'247	164	1641	0'830	
	56			1'102	2'709	0'261	141	1807	0'869	
	57	0'0133		1'029	1'098	2'711	0'256	2'24	18'4	0'845
	58			1'101	2'709	0'251	1'90	25'3	0'830	
	59	0'0428		1'109	2'705	0'278	0'620	7'88	0'909	
	60			1'115	2'701	0'291	0'498	9'42	0'945	
Äthylenodhydrin	61	0	0'115	0'182	3'701	0'273	139	2303	0'950	
	62			0'189	3'691	0'261	123	1832	0'906	
	63	0'0132		0'191	3'689	0'283	2'84	48'3	0'976	
	64			0'180	3'704	0'247	3'03	45'6	0'859	
	65	0'0425		0'184	3'698	0'271	0'772	11'5	0'927	
	66			0'181	3'703	0'258	0'725	12'4	0'888	
	67	0		1'102	2'709	0'261	173	2351	0'853	
	68			1'106	2'706	0'276	176	2240	0'900	
	69	0'0133		1'029	1'100	2'710	0'243	2'80	34'6	0'778
	70			1'107	2'706	0'267	2'32	34'3	0'856	
	71	0'0428		1'101	2'709	0'248	0'940	11'4	0'796	
	72			1'106	2'706	0'265	0'890	9'95	0'843	
2-Chlorpropanol-1	73	0	0'115	0'194	3'684	0'281	118	2055	1'014	
	74			0'194	3'684	0'273	103	1890	0'980	
	75	0'0132		0'179	3'705	0'247	2'21	36'0	0'879	
	76			0'182	3'701	0'260	2'05	41'4	0'928	
	77	0'0425		0'186	3'695	0'264	0'483	9'55	0'919	
	78			0'184	3'698	0'242	0'486	6'62	0'847	
	79	0		1'105	2'707	0'271	139	1487	0'880	
	80			1'109	2'705	0'287	134	1619	0'938	
	81	0'0133		1'104	2'708	0'279	1'44	21'2	0'901	
	82			1'091	2'716	0'235	1'72	21'0	0'761	
	83	0'0428		1'091	2'716	0'247	0'610	5'64	0'795	
	84			1'105	2'707	0'273	0'480	5'16	0'876	
2,3-Dichlor-1-oxypropan	85	0	0'115	0'182	3'701	0'251	165	2150	0'883	
	86			0'184	3'698	0'264	134	2320	0'937	
	87	0'0132		0'193	3'686	0'277	2'21	39'8	1'000	
	88			0'197	3'680	0'284	2'36	50'3	1'023	
	89	0'0425		0'181	3'703	0'241	0'730	11'2	0'861	
	90			0'183	3'700	0'263	0'755	10'3	0'937	

$\Delta - \Delta_1$			$k \cdot 10^4$		$k_m \cdot 10^4$	$V \cdot 10^2$	Z
0'134	0'739	0'880	5'67	5'44	5'52	94	6
0'122	0'836	0'952	5'32	5'67	5'49	93	7
0'122	0'834	0'993	272	289	283	96	7
0'120	0'830	0'952	294	281	285	96	7
0'105	0'890	1'025	978	1080	1050	92	7
0'109	0'800	0'903	1050	925	988	91	7
0'121	0'612	0'726	4'82	5'02	4'91	92	5
0'115	0'681	0'790	4'89	4'59	4'71	93	6
0'117	0'595	0'792	312	344	334	93	5
0'111	0'681	0'794	348	334	339	94	6
0'125	0'729	0'852	1050	1130	1090	93	6
0'118	0'865	0'957	1140	986	1030	96	8
0'129	0'945	1'047	4'10	4'38	4'33	94	8
0'121	0'850	1'013	4'47	4'31	4'38	95	7
0'129	1'027	1'148	183	207	197	97	8
0'131	0'838	0'951	211	1'89	195	95	7
0'126	0'887	1'032	723	747	738	93	7
0'117	0'841	0'958	772	709	742	92	7
0'111	0'687	0'795	3'76	3'58	3'64	92	6
0'113	0'722	0'862	3'43	3'59	3'51	93	6
0'114	0'680	0'786	243	258	254	94	6
0'116	0'761	0'865	271	256	263	94	6
0'123	0'687	0'786	773	790	778	93	6
0'124	0'689	0'833	794	766	781	92	6
0'123	0'906	1'010	4'92	4'66	4'76	93	8
0'113	0'882	1'005	5'05	4'71	4'81	94	8
0'126	0'861	0'954	292	274	282	96	7
0'122	0'921	1'012	282	252	271	96	8
0'133	0'951	1'045	1220	1090	1140	96	8
0'127	0'822	0'984	1240	1150	1190	98	7
0'114	0'672	0'839	4'48	4'73	4'66	93	6
0'125	0'773	0'926	4'88	4'65	4'76	95	7
0'112	0'780	0'895	403	433	423	94	7
0'119	0'668	0'777	422	398	408	95	6
0'124	0'610	0'762	1300	1220	1250	92	5
0'111	0'679	0'851	1270	1380	1350	92	6
0'131	0'784	0'894	4'12	4'32	4'21	91	7
0'112	0'787	0'889	4'33	4'02	4'18	89	7
0'106	0'893	1'011	210	234	221	94	8
0'124	0'972	1'049	214	237	223	94	8
0'116	0'777	0'883	887	821	849	93	7
0'117	0'790	0'913	781	865	841	91	7

Alkohol Nr.	c	$w_0$	$w_m$	$k_m$	$a_0$	$t - t_1$		$\Delta_1$
2, 3-Dichlor-1-oxypropan	0	1'029	1'106	2'706	0'269	181	1814	0'910
			1'109	2'705	0'281	165	2351	0'944
	0'0133		1'103	2'708	0'274	1'92	27'6	0'906
			1'096	2'713	0'247	2'38	26'6	0'817
	0'0428		1'107	2'706	0'276	0'735	8'70	0'905
			1'101	2'709	0'254	0'800	9'29	0'831
2, 3-Dijod-1-oxypropan	0	0'115	0'182	3'701	0'248	213	17'6	0'878
			0'185	3'697	0'261	169	2283	0'929
	0'0132		0'184	3'698	0'261	3'42	54'1	0'931
			0'188	3'693	0'269	3'67	43'3	0'963
	0'0425		0'187	3'694	0'268	0'82	14'9	0'943
			0'195	3'683	0'276	0'84	14'2	0'969
2, 3-Dijod-1-oxypropan	0	1'029	1'108	2'705	0'281	327	2960	0'955
			1'091	2'716	0'230	256	2675	0'780
	0'0133		1'091	2'716	0'237	3'21	29'8	0'794
			1'096	2'713	0'253	3'19	25'0	0'847
	0'0428		1'090	2'717	0'244	1'18	12'0	0'805
			1'097	2'712	0'254	0'84	11'3	0'840
2, 3-Dibrom-1-oxypropan	0	0'115	0'198	3'679	0'294	134	2651	1'043
			0'178	3'707	0'231	183	2280	0'825
	0'0132		0'191	3'689	0'270	2'84	53'2	0'969
			0'186	3'695	0'245	4'09	56'1	0'877
	0'0425		0'185	3'697	0'247	0'87	13'2	0'889
			0'186	3'695	0'251	0'89	13'8	0'896
2, 3-Dibrom-1-oxypropan	0	1'029	1'105	2'707	0'273	201	2503	0'930
			0'108	2'705	0'281	185	2470	0'958
	0'0133		1'105	2'707	0'268	2'28	33'5	0'876
			1'091	2'716	0'227	2'77	36'1	0'737
	0'0428		1'089	2'717	0'235	0'70	8'33	0'761
			1'106	2'706	0'270	0'83	8'60	0'874
1-Chlor-2-oxypropan	0	0'115	0'183	3'700	0'261	610	8796	0'979
			0'282	3'701	0'247	843	8711	0'926
	0'0132		0'179	3'704	0'231	26'8	198	0'864
			0'194	3'684	0'281	16'6	227	1'048
	0'0425		0'196	3'682	0'287	3'80	66'0	1'062
			0'198	3'679	0'293	5'60	47'2	1'086
1-Chlor-2-oxypropan	0	1'029	1'102	2'709	0'257	1023	13008	0'910
			1'103	2'708	0'267	1072	11394	0'940
	0'0133		1'104	2'708	0'275	14'0	135	0'957
			1'106	2'706	0'276	14'3	160	0'960
	0'0428		1'099	2'711	0'249	3'73	35'6	0'863
			1'101	2'709	0'247	4'01	36'5	0'853

$\Delta - \Delta_1$			$k \cdot 10^4$		$k_m \cdot 10^4$	$V \cdot 10^2$	Z
0'123	0'650	0'779	3'92	4'30	4'16	92	6
0'117	0'748	0'864	4'11	3'67	3'79	94	7
0'119	0'766	0'880	345	287	315	95	7
0'123	0'646	0'771	331	292	317	94	6
0'122	0'734	0'875	883	943	918	94	6
0'124	0'665	0'774	980	917	947	92	6
0'147	0'766	(1'045)	3'05	3'40	3'23	—	6
0'128	0'884	(1'096)	3'52	3'08	3'24	—	7
0'146	0'869	0'958	187	228	197	93	6
0'143	0'874	1'033	177	204	191	96	6
0'129	1'037	1'164	621	659	647	101	8
0'129	1'001	1'136	619	658	642	98	8
0'183	0'807	(0'961)	2'96	2'63	2'71	—	6
0'128	0'669	(0'799)	3'01	2'85	2'92	—	5
0'126	0'634	0'773	237	258	249	96	5
0'123	0'603	0'782	232	256	242	94	5
0'137	0'696	0'812	676	721	698	97	6
0'106	0'695	0'811	714	746	732	95	6
0'125	0'970	1'082	3'96	3'68	3'75	93	8
0'124	0'734	0'846	3'51	3'88	3'69	93	6
0'115	0'903	1'016	183	165	174	95	8
0'132	0'823	0'915	166	195	186	94	7
0'112	0'789	0'886	680	741	720	93	7
0'125	0'797	0'901	718	680	692	92	7
0'124	0'718	0'827	3'48	3'69	3'56	94	6
0'117	0'702	0'825	3'30	3'59	3'37	93	6
0'117	0'785	0'897	263	294	281	97	7
0'123	0'669	0'757	282	259	274	96	6
0'098	0'581	0'715	915	869	883	91	5
0'123	0'689	0'834	832	892	872	92	6
0'109	0'789	(1'046)	0'787	0'694	0'741	—	7
0'131	0'783	(0'990)	0'735	0'803	0'776	—	6
0'165	0'673	0'819	36'2	38'5	37'9	94	5
0'129	0'841	0'970	39'2	34'9	37'3	93	7
0'109	0'960	1'099	121	136	131	97	8
0'185	0'966	1'230	127	141	137	102	7
0'123	0'747	(0'849)	0'665	0'749	0'709	—	6
0'137	0'760	(0'883)	0'680	0'751	0'721	—	6
0'129	0'658	0'782	55'8	60'5	59'4	92	5
0'132	0'708	0'810	53'9	59'4	58'3	94	6
0'113	0'624	0'791	180	193	189	97	5
0'125	0'602	0'764	192	181	186	95	4

## 2. Versuche

Alkohol Nr.	$c$	$w_0$	$w_m$	$k_w$	$a_0$	$t - t_1$		$\Delta_1$
Menthol	0'0425	0'115	0'177	3'708	0'216	13'0	110	0'741
			0'179	3'705	0'247	10'1	90'7	0'852
	0'0428	1'029	1'084	2'720	0'219	17'2	91'0	0'714
			1'102	2'709	0'251	12'4	112	0'821
Borneol	0'0425	0'115	0'182	3'701	0'217	18'5	71'6	0'790
			0'186	3'695	0'232	13'7	60'9	0'849
	0'0428	1'029	1'098	2'711	0'247	12'5	68'9	0'885
			1'093	2'715	0'231	10'1	66'8	0'823

## III. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

## 1. Grenzen der Veresterung.

Alkohole	Zahl der Versuchsreihen	$V_m \cdot 10^2$
Menthol . . . . .	8	96
Borneol . . . . .	12	95
Zyklohexanol . . . . .	12	94
Äthylenchlorhydrin . . . . .	12	95
Äthylbromhydrin . . . . .	12	94
Äthyljodhydrin . . . . .	12	94
Dichlorpropanol . . . . .	12	93
Dibrompropanol . . . . .	12	94
Dijodpropanol . . . . .	8	96
2-Chlorpropanol-1 . . . . .	12	95
sek. Chlorpropanol . . . . .	8	95

In der obigen Tabelle ist unter  $V_m$  das arithmetische Mittel der  $V$  für den betreffenden Alkohol angegeben. Da das Gesamtmittel der  $V_m$  0'945 ist, geht die Veresterung praktisch zu Ende. Es wurde daher, wie schon erwähnt, auch dort, wo wegen der langsamen Veresterung keine Endmessung gemacht werden konnte, mit der Veresterungsgrenze  $V=1'00$  gerechnet.

Da mit durchwegs ähnlichen Alkoholkonzentrationen gearbeitet wurde und die Messungen ungefähr gleich weit fortgesetzt wurden, war es ohne jede weitere Reduktion möglich, die erhaltenen Werte untereinander zu vergleichen.

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

Unter  $G$  ist das Verhältnis zwischen den  $k$  bei  $w_0=1'029$  und  $w_0=0'115$  angegeben.

bei 15° C.

$\Delta - \Delta_1$			$k \cdot 10^4$		$k_m \cdot 10^4$	$V \cdot 10^2$	$Z$
0'142	0'673	0'835	62'1	66'4	64'8	94	4
0'131	0'726	0'987	58'2	63'7	62'3	96	4
0'152	0'539	0'764	52'6	58'3	55'3	98	3
0'124	0'652	0'816	59'6	63'7	62'4	95	4
0'289	0'624	0'777	114	98'5	107	93	3
0'229	0'656	0'863	97'8	118	107	95	3
0'164	0'570	0'694	93'6	109	101	93	4
0'156	0'533	0'669	114	103	106	94	4

## a) Primäre Alkohole.

## 1. Äthylenchlorhydrin.

$w_0 = 0'115$		$w_m = 0'185 - 0'187$	
Versuchs-Nr.	37	38	Mittelwerte
$w_m$	0'187	0'185	0'186
$k_m \cdot 10^6$	600	597	598
$w_0 = 1'029$	$w_m = 1'104 - 1'108$	$G = 0'92$	
Versuchs-Nr.	43	44	Mittelwerte
$w_m$	1'108	1'104	1'106
$k_m \cdot 10^6$	556	548	552

## 2. Äthylenbromhydrin.

$w_0 = 0'115$		$w_m = 0'185 - 0'191$	
Versuchs-Nr.	49	50	Mittelwerte
$w_m$	0'185	0'191	0'188
$k_m \cdot 10^6$	552	549	550
$w_0 = 1'029$	$w_m = 1'096 - 1'102$	$G = 0'87$	
Versuchs-Nr.	55	56	Mittelwerte
$w_m$	1'096	1'102	1'099
$k_m \cdot 10^6$	491	471	481

## 3. Äthylenjodhydrin.

$w_0 = 0'115$		$w_m = 0'182 - 0'189$	
Versuchs-Nr.	61	62	Mittelwerte
$w_m$	0'182	0'189	0'186
$k_m \cdot 10^6$	433	438	436
$w_0 = 1'029$	$w_m = 1'102 - 1'106$	$G = 0'82$	
Versuchs-Nr.	67	68	Mittelwerte
$w_m$	1'102	1'106	1'104
$k_m \cdot 10^6$	364	351	357

## 4. 2, 3-Dichlor-1-oxypropan.

$w_0 = 0.115$	$w_m = 0.182 - 0.184$		
Versuchs-Nr.	85	86	Mittelwerte
$w_m$	0.182	0.184	0.183
$k_m \cdot 10^6$	421	418	420

$w_0 = 1.029$	$w_m = 1.106 - 1.109$		$G = 0.95$
Versuchs-Nr.	91	92	Mittelwerte
$w_m$	1.106	1.109	1.108
$k_m \cdot 10^6$	416	379	397

## 5. 2, 3-Dibrom-1-oxypropan.

$w_0 = 0.115$	$w_m = 0.178 - 0.193$		
Versuchs-Nr.	109	110	Mittelwerte
$w_m$	0.193	0.178	0.188
$k_m \cdot 10^6$	137	369	371

$w_0 = 1.029$	$w_m = 1.105 - 1.108$		$G = 0.63$
Versuchs-Nr.	115	116	Mittelwerte
$w_m$	1.105	1.108	1.107
$k_m \cdot 10^6$	356	337	346

## 6. 2, 3-Dijod-1-oxypropan.

$w_0 = 0.115$	$w_m = 0.182 - 0.185$		
Versuchs-Nr.	97	98	Mittelwerte
$w_m$	0.182	0.185	0.184
$k_m \cdot 10^6$	323	324	324

$w_0 = 1.029$	$w_m = 1.091 - 1.108$		$G = 0.86$
Versuchs-Nr.	103	104	Mittelwerte
$w_m$	1.108	1.091	1.099
$k_m \cdot 10^6$	271	289	280

## 7. 2-Chlorpropanol-1.

$w_0 = 0.115$	$w_m = 0.194$		
Versuchs-Nr.	73	74	Mittelwerte
$w_m$	0.194	0.194	0.194
$k_m \cdot 10^6$	476	481	479

$w_0 = 1.029$	$w_m = 1.105 - 1.109$		$G = 0.98$
Versuchs-Nr.	79	80	Mittelwerte
$w_m$	1.105	1.109	1.107
$k_m \cdot 10^6$	466	476	471

## b) Sekundäre Alkohole.

## 1. Menthol.

$w_0 = 0'115$	$w_m = 0'182 - 0'183$		
Versuchs-Nr.	1	2	Mittelwerte
$w_m$	0'182	0'183	0'183
$k_m \cdot 10^6$	128	134	131
$w_0 = 1'029$	$w_m = 1'104 - 1'105$		$G = 0'86$
Versuchs-Nr.	7	8	Mittelwerte
$w_m$	1'104	1'105	1'105
$k_m \cdot 10^6$	119	105	112

## 2. Borneol.

$w_0 = 0'115$	$w_m = 0'187 - 0'197$		
Versuchs-Nr.	13	14	Mittelwerte
$w_m$	0'187	0'197	0'192
$k_m \cdot 10^6$	389	321	355
$w_0 = 1'029$	$w_m = 1'106 - 1'109$		$G = 0'97$
Versuchs-Nr.	19	20	Mittelwerte
$w_m$	1'109	1'106	1'108
$k_m \cdot 10^6$	355	336	345

## 3. Zylohexanol.

$w_0 = 0'115$	$w_m = 0'175 - 0'179$		
Versuchs-Nr.	25	26	Mittelwerte
$w_m$	0'175	0'179	0'177
$k_m \cdot 10^6$	443	458	450
$w_0 = 1'029$	$w_m = 1'102 - 1'103$		$G = 0'96$
Versuchs-Nr.	31	32	Mittelwerte
$w_m$	1'102	1'103	1'103
$k_m \cdot 10^6$	433	431	432

## 4. 1-Chlor-2-oxypropan.

$w_0 = 0'115$	$w_m = 0'182 - 0'183$		
Versuchs-Nr.	121	122	Mittelwerte
$w_m$	0'183	0'182	0'183
$k_m \cdot 10^6$	74'1	77'6	75'8
$w_0 = 1'029$	$w_m = 1'102 - 1'103$		$G = 0'94$
Versuchs-Nr.	127	128	Mittelwerte
$w_m$	1'102	1'103	1'103
$k_m \cdot 10^6$	70'9	72'1	71'5

Das Mittel aus allen  $G$ -Werten ist 0'91. Es erniedrigt also der Zusatz von einem Mol Wasser die Geschwindigkeitskonstanten um durchschnittlich 9%.

Diese Erniedrigung übersteigt, wenn wir etwa vom Dibrom- und Dijodpropanol und vom Äthylenbrom- und Äthylenjodhydrin absehen, kaum die Grenzen der Meßgenauigkeit, scheint aber doch, da sie bei allen hier untersuchten Alkoholen auftritt, reell zu sein.

Bei gleicher Erhöhung des Wassergehaltes hatten HAAS und SCHWEBEL, die nur primäre Alkohole gemessen haben, keinen die Versuchsfehler überschreitenden Einfluß beobachten können, ebenso RAFF bei den primären Alkoholen, wo er nur eine Erniedrigung von im Mittel 6% gefunden hat. Dagegen beobachtete RAFF allerdings bei den sekundären Alkoholen eine Erniedrigung um 22%, während hier umgekehrt bei diesen eine Erniedrigung um nur 7%, bei den primären Alkoholen dagegen um durchschnittlich 14% sich ergibt.

Es bewirkt somit Erhöhung des Wassergehaltes von 0'1 auf 1'0 Mole je Kilogramm Essigsäure entweder überhaupt keine Veränderung oder eine mäßige Verkleinerung der Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten je nach der Natur des Alkohols, wobei es jedoch nicht ausschlaggebend ist, ob dieser primär oder sekundär ist.

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Chlorwasserstoff- und Wassergehalt.

Nachstehend sind unter  $k_c$  die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten der mit, unter  $k_0$  die der ohne Chlorwasserstoff ausgeführten Versuchsreihen angegeben. Unter % sind die relativen Werte der  $\frac{k_c - k_0}{c}$  angeführt, wobei die für  $c=0'0132$  bzw. 0'0133 erhaltenen gleich 100 gesetzt wurden.

a) Sekundäre Alkohole bei 25° C.

Menthol.

$c \cdot 10^4$	$w_0$	$k_m \cdot 10^4$	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0'115	1'31	—	—	—	—	—
132		38'4	0'291	0'281	100	29'3	2140
425		150	0'353	0'350	125	114	2670
0	1'029	1'12	—	—	—	—	—
133		52'6	0'395	0'387	100	47'0	3450
428		165	0'386	0'383	90	147	3420

## Borneol.

$c \cdot 10^4$	$w_0$	$k_m \cdot 10^4$	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0'115	3'55	—	—	—	—	—
132		73'1	0'554	0'526	100	20'6	1480
425		242'5	0'571	0'562	107	68'4	1580
0	1'029	3'45	—	—	—	—	—
133		85'5	0'643	0'616	100	24'8	1790
428		275'5	0'643	0'634	103	79'6	1840

## Zyklohexanol.

0	0'115	4'50	—	—	—	—	—
132		57'6	0'436	0'402	100	12'8	894
425		230	0'541	0'529	132	51'1	1180
0	1'029	4'32	—	—	—	—	—
133		83'0	0'624	0'591	100	19'2	1370
428		270	0'631	0'621	105	62'5	1440

## 1-Chlor-2-oxypropan.

0	0'115	0'758	—	—	—	—	—
132		37'6	0'285	0'279	100	49'6	3680
425		134	0'315	0'313	112	177	4130
0	1'029	0'715	—	—	—	—	—
133		58'3	0'442	0'436	100	82'2	6100
428		187	0'436	0'435	100	261	6080

## b) Primäre Alkohole bei 25° C.

## Äthylenchlorhydrin.

$c \cdot 10^4$	$w_0$	$k_m \cdot 10^4$	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0'115	5'98	—	—	—	—	—
132		298	2'26	2'21	100	49'8	3700
425		1065	2'50	2'49	113	178	4160
0	1'029	5'52	—	—	—	—	—
133		384	2'88	2'84	100	69'5	5150
428		1260	2'94	2'94	103	228	5310

## Äthylenbromhydrin.

0	0'115	5'50	—	—	—	—	—
132		284	2'15	2'11	100	51'6	3840
425		1019	2'40	2'38	113	185	4330
0	1'029	4'81	—	—	—	—	—
133		336	2'52	2'49	100	69'9	5180
428		1060	2'48	2'46	99	220	5110

## Äthylenjodhydrin.

$c \cdot 10^4$	$w_0$	$k_m \cdot 10^4$	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0'115	4'35	—	—	—	—	—
132		196	1'48	1'45	100	45'1	3330
425		740	1'74	1'73	119	170	3980
0	1'029	3'57	—	—	—	—	—
133		259	1'95	1'92	100	72'5	5380
428		780	1'82	1'81	94	218	5060

## 2, 3-Dichlor-1-oxypropan.

0	0'115	4'20	—	—	—	—	—
132		221	1'67	1'64	100	52'6	3900
425		845	1'99	1'98	121	201	4710
0	1'029	3'97	—	—	—	—	—
133		316	2'38	2'34	100	79'6	5900
428		932	2'18	2'17	93	235	5470

## 2, 3-Dibrom-1-oxypropan.

0	0'115	3'71	—	—	—	—	—
132		180	1'36	1'33	100	48'5	3590
425		706	1'66	1'65	124	190	4450
0	1'029	3'47	—	—	—	—	—
133		277	2'08	2'06	100	79'8	5940
428		877	2'04	2'04	99	253	5880

## 2, 3-Dijod-1-oxypropan.

0	0'115	3'23	—	—	—	—	—
132		194	1'47	1'45	100	60'0	4490
425		645	1'52	1'51	104	199	4670
0	1'029	2'80	—	—	—	—	—
133		245	1'84	1'82	100	87'5	6500
428		715	1'67	1'66	91	255	5930

## 2-Chlorpropanol-1.

0	0'115	4'78	—	—	—	—	—
132		275	2'08	2'05	100	57'5	4290
425		1155	2'72	2'71	132	242	5660
0	1'029	4'71	—	—	—	—	—
133		415	3'12	3'08	100	88'0	6530
428		1295	3'02	3'01	98	274	6380

Da in Essigsäure die Geschwindigkeitskonstanten schon bei  $c=0\cdot013$  groß sind gegenüber den ohne Chlorwasserstoff beobachteten, unterscheiden sich die  $\frac{k_c}{c}$  nur wenig von den  $\frac{k_c-k_0}{c}$ . Während nun bei  $w_0=1\cdot03$  diese beiden Ausdrücke zwischen  $c=0\cdot013$  und  $0\cdot043$  praktisch konstant sind — die  $\frac{k_c-k_0}{c}$  nehmen im Mittel um 1% ab — wachsen sie bei  $w_0=0\cdot115$  mit steigenden  $c$ , so daß die  $\frac{k_c-k_0}{c}$  im Mittel um 18% zunehmen, wenn  $c$  von  $0\cdot013$  auf  $0\cdot043$  erhöht wird. Praktisch gleiche Beobachtungen hat SCHWEBEL gemacht, denn er findet gleichfalls zwischen  $c=0\cdot013$  und  $0\cdot043$  bei  $w_0=0\cdot128$  eine Zunahme der  $\frac{k_c-k_0}{c}$  um 23% und bei  $w_0=1\cdot07$  eine Abnahme um 2%. Dagegen findet RAFF sowohl bei  $w_0=0\cdot112$  als auch bei  $w_0=1\cdot10$  im Mittel Abnahmen und zwar von 9% und von 3%, allerdings bei  $c$ -Werten bis zu  $0\cdot087$  Molen je 1000g Essigsäure.

Im folgenden werden die für den Wassergehalt  $0\cdot115$  erhaltenen Mittelwerte der  $\frac{k_c-k_0}{c}$  gleich 100% gesetzt. Außerdem sind bei Menthol und Borneol die bei  $c=0\cdot0425$ ,  $w_0=0\cdot115$  und  $c=0\cdot0428$ ,  $w_0=1\cdot029$  bei  $25^\circ$  und  $15^\circ$  gefundenen  $\frac{k_c}{c}$  angegeben. Die übrigen Angaben beziehen sich auf  $25^\circ$ .

## Menthol.

$w_0$	$\frac{k_c-k_0}{k_0-c}$	$\frac{k_c-k_0}{c}$	%	$\frac{k_c}{c}$		%	
				$15^\circ$	$25^\circ$	$15^\circ$	$25^\circ$
0·115	2400	0·315	100	0·149	0·353	100	100
1·029	3440	0·385	122	0·138	0·386	92	109

## Borneol.

0·115	1530	0·544	100	0·252	0·571	100	100
1·029	1810	0·625	115	0·242	0·643	96	113

## Zyklohexanol.

$w_0$	$\frac{k_c-k_0}{k_0 \cdot c}$	$\frac{k_c-k_0}{c}$	%
0·115	1030	0·465	100
1·022	1400	0·606	130

$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
1-Chlor-2-oxypropan.			
0'115	3900	0'296	100
1'029	6080	0'435	147
Äthylenchlorhydrin.			
0'115	3930	2'35	100
1'029	5240	2'89	123
Äthylenbromhydrin.			
0'115	4070	2'24	100
1'029	5150	2'48	111
Äthylenjodhydrin.			
0'115	3660	1'59	100
1'029	5210	1'86	117
2, 3-Dichlor-1-oxypropan.			
0'115	4310	1'81	100
1'029	5660	2'25	124
2, 3-Dibrom-1-oxypropan.			
0'115	4020	1'49	100
1'029	5910	2'05	138
2, 3-Dijod-1-oxypropan.			
0'115	4580	1'48	100
1'029	6220	1'74	117
2-Chlorpropanol-1.			
0'115	4980	2'38	100
1'029	6460	3'04	128

Der Zusatz von einem Mol Wasser bewirkt somit bei 25° bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten um 11—47%, im Mittel um 25%, bei 15° dagegen eine Erniedrigung, die bei Menthol 8%, bei Borneol 4% beträgt. Bei 25° fanden SCHWEBEL gleichfalls eine Erhöhung, und zwar um 28% und RAFF um 34%. Der Einfluß der gleichen Menge Chlorwasserstoff ist bei den primären Alkoholen verhältnismäßig größer als bei den sekundären. Die von einem Mol Chlorwasserstoff bewirkte Vergrößerung der Ge-

schwindigkeitskonstanten beträgt, wenn sie proportional dessen Konzentration angenommen wird, bei den primären Alkoholen bei  $w_0=0\cdot115$  das 3330—5660fache, im Mittel rund das 4200fache, bei  $w_0=1\cdot03$  das 5060—6530fache, im Mittel rund das 5700fache, bei den sekundären Alkoholen bei  $w_0=0\cdot115$  das 894—4130fache, im Mittel das rund 2200fache, bei  $w_0=1\cdot03$  das 1370—6100fache, im Mittel rund das 3200fache der ohne Katalysator gefundenen Werte.

Die entsprechenden Werte von SCHWEBEL bzw. RAFF sind in der wasserarmen Essigsäure 4200 bzw. 3700, in der wasserreicheren 5500 bzw. 5000.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind unter  $q$  die Aktivierungswärmen in Kilogrammkalorien, unter  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$  die Aktionskonstanten für die Zeitmessung in Stunden bzw. Sekunden angegeben. Sie sind nach der Gleichung  $2\cdot303 \log k = \alpha e^{-\frac{q}{RT}}$  berechnet.

Alkohol	Temp.	$w_0$	$c \cdot 10^4$	$k_m \cdot 10^4$	$\frac{k_m 25^\circ}{k_m 15^\circ}$	$q$	$\alpha$	$\alpha'$
Menthol	$\left. \begin{matrix} 25^\circ \\ 15^\circ \end{matrix} \right\}$	0'115	425	$\left\{ \begin{matrix} 150 \\ 63\cdot5 \end{matrix} \right\}$	2'36 <sub>2</sub>	14'6 <sub>7</sub>	$2\cdot0 \cdot 10^9$	$5\cdot5 \cdot 10^5$
	$\left. \begin{matrix} 25^\circ \\ 15^\circ \end{matrix} \right\}$	1'029	428	$\left\{ \begin{matrix} 165 \\ 58\cdot9 \end{matrix} \right\}$	2'80 <sub>1</sub>	17'5 <sub>8</sub>	$3\cdot0 \cdot 10^{11}$	$8\cdot3 \cdot 10^7$
Borneol	$\left. \begin{matrix} 25^\circ \\ 15^\circ \end{matrix} \right\}$	0'115	425	$\left\{ \begin{matrix} 242\cdot5 \\ 107 \end{matrix} \right\}$	2'26 <sub>7</sub>	13'9 <sub>5</sub>	$9\cdot7 \cdot 10^8$	$2\cdot7 \cdot 10^5$
	$\left. \begin{matrix} 25^\circ \\ 15^\circ \end{matrix} \right\}$	1'029	428	$\left\{ \begin{matrix} 275\cdot5 \\ 103\cdot5 \end{matrix} \right\}$	2'66 <sub>2</sub>	16'6 <sub>3</sub>	$1\cdot1 \cdot 10^{11}$	$3\cdot1 \cdot 10^7$

Auffallenderweise wurde, wie schon erwähnt, bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff bei 15° nicht wie bei 25° ein beschleunigender, sondern ein verzögerter Einfluß der Vergrößerung der Anfangswasserkonzentration von 0'115 auf 1'029 Mole gefunden. Daher ergeben sich in wasserreicherer Essigsäure größere Temperaturkoeffizienten (2'80 bzw. 2'66) als in wasserarmer (2'36 bzw. 2'27) und daher auch größere Aktivierungswärmen (17580 und 16690 cal gegenüber 14670 und 13950 cal). Beide sind bei Borneol etwas kleiner als bei Menthol, doch überschreitet der Unterschied nicht

die Grenzen der Meßgenauigkeit. Ist er reell, so sind die Aktionskonstanten beim Borneol kaum halb so groß wie beim Menthol, während umgekehrt die Geschwindigkeitskonstanten des ersteren um 62—67% bzw. 69—76% größer sind als die des letzteren Alkohols. In Ameisensäure sind dagegen nicht nur die Geschwindigkeits-, sondern auch die Aktionskonstanten beim Borneol größer als beim Menthol, die ersteren rund  $2\frac{1}{2}$ mal, die letzteren bei  $c=0$ , bei  $w_0=0.125$  4 mal und bei  $w_0=1.03$  14 mal.

Mit Schlüssen, die man aus der Größe der Aktionskonstanten zieht, muß man natürlich bei der großen Empfindlichkeit dieser Konstanten gegen Versuchsfehler sehr vorsichtig sein.

Bei obigen Berechnungen ist, wie üblich, die Änderung der Viskosität ( $\eta$ ) bei der Temperaturerhöhung nicht berücksichtigt worden. Nun sinkt  $\eta$  für reine Essigsäure von 0.0141 auf 0.0117, wenn die Temperatur von  $15^\circ$  auf  $25^\circ$  steigt<sup>4</sup>, für die verdünnten Lösungen in Essigsäure, um die es sich hier handelt, wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität sehr nahe die gleiche sein. Nimmt man nun an, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Viskosität zunehmen, und zwar letzterer proportional, so erhält man für die auf  $\eta_{15^\circ}$  bezogenen  $k_{m_{25^\circ}} \cdot 10^4$  in obiger Reihenfolge 181, 199, 292, 332 für  $q_1$  17.8<sub>4</sub>, 20.7<sub>6</sub>, 17.1<sub>4</sub>, 19.8<sub>8</sub> und für  $\alpha$  ( $\alpha'$ )  $5.1 \cdot 10^{11}$  ( $1.4 \cdot 10^8$ ),  $7.8 \cdot 10^{13}$  ( $2.1 \cdot 10^{10}$ ),  $2.5 \cdot 10^{11}$  ( $6.9 \cdot 10^7$ ),  $3.0 \cdot 10^{13}$  ( $8.3 \cdot 10^9$ ).

Nimmt man dagegen an, daß die Veresterungsgeschwindigkeiten mit steigender Viskosität des Mediums abnehmen, wofür die Versuche des einen von uns mit VALERIE KIRCHNER<sup>5</sup> eher zu sprechen scheinen, so erhält man, falls wieder Proportionalität vorausgesetzt wird, für die auf  $\eta_{15^\circ}$  bezogenen  $k_{m_{25^\circ}} \cdot 10^4$ , 124<sub>5</sub>, 137, 201, 229, für  $q_2$  11.4<sub>8</sub>, 14.4<sub>0</sub>, 10.7<sub>7</sub>, 13.5<sub>2</sub> und für  $\alpha$  ( $\alpha'$ )  $7.6 \cdot 10^6$  ( $2.1 \cdot 10^3$ ),  $1.1 \cdot 10^9$  ( $3.1 \cdot 10^5$ ),  $3.7 \cdot 10^6$  ( $1.0_5 \cdot 10^3$ ),  $4.3_3 \cdot 10^8$  ( $1.2_1 \cdot 10^5$ ).

### C) Versuche in Ameisensäure.

Die Versuche in Ameisensäure wurden wie die in Essigsäure ausgeführt, nur mußte mit Rücksicht auf den tieferen

<sup>4</sup> P. B. DAVIS, W. S. PUTNAM und H. C. JONES, J. Franklin Inst. **180** (1915) 567, zit. n. LANDOLT BÖRNSTEIN, 5. Aufl., 2. Erg.-Bd. I. 101, S. 146; TIMMERMANN und HENNANT-ROLAND, J. chem. Physics **27** (1930) 401, geben für  $\eta_{15^\circ}$  0.131 an.

<sup>5</sup> Mh. Chem. **64** (1934) 191 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **143** (1934) 105.

Gefrierpunkt stärker unterkühlt werden. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Alkohole war hier eine wesentlich größere als in Essigsäure, weshalb die meisten Versuche bei 15° ausgeführt wurden. Die Bezeichnungswiese in den folgenden Tabellen ist die gleiche wie früher.

### I. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

Veresterung von Menthol in wasserarmer Ameisensäure ( $w_0=0'125$ ) bei 15°.

#### 1. Ohne Katalysator.

Nr. 141.			Nr. 142.		
$a_0=0'253$		$\Delta_1=0'743$	$a_0=0'268$		$\Delta_1=0'761$
$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k$	$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k$
0'232	0'235	1'11	0'242	0'264	1'07
0'418	0'332	1'04	0'755	0'487	1'01
0'690	0'417	1'00	8	0'589	—
8	0'525	—	$w_m=0'210$	$100V=1'01$	$k_m=1'04$
$w_m=0'230$	$100V=1'00$	$k_m=1'04$			

#### 2. Mit Katalysator a) $c=0'00225$ .

Nr. 143.			Nr. 144.		
$a_0=0'244$		$\Delta_1=0'728$	$a_0=0'271$		$\Delta_1=0'803$
$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k$	$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k$
0'168	0'222	1'55	0'127	0'217	1'63
0'285	0'309	1'51	0'446	0'460	1'59
0'480	0'397	1'49	5	0'571	—
5	0'492	—	$w_m=0'208$	$100V=1'01$	$k_m=1'61$
$w_m=0'202$	$100V=1'00$	$k_m=1'52$			

#### b) $c=0'00475$ .

Nr. 147.			Nr. 148.		
$a_0=0'225$		$\Delta_1=0'667$	$a_0=0'243$		$\Delta_1=0'724$
$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k$	$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	$k$
0'095	0'209	2'67	0'118	0'244	2'65
0'233	0'357	2'62	0'270	0'380	2'59
3	0'473	—	3	0'475	—
$w_m=0'194$	$100V=1'01$	$k_m=2'64$	$w_m=0'203$	$100V=0'98$	$k_m=2'63$

II. Auszugsweise mitge  
 1. Versuche

Alkohol Nr.	$c \cdot 10^5$	$w_0$	$w_m$	$a_0$	$t - t_1$		$\Delta_1$	
Menthol	145 } 146 }	300	0'125	0'205	0'247	0'155	0'430	0'704
				0'205	0'261	0'150	0'302	0'742
	149 } 150 }	0	1'130	1'196	0'231	0'253	0'923	0'672
				1'200	0'264	0'179	0'805	0'775
	151 } 152 }	300	1'130	1'202	0'235	0'200	0'612	0'665
				1'211	0'271	0'113	0'745	0'765
	153 } 154 }	810	1'130	1'225	0'287	0'146	0'439	0'853
				1'212	0'253	0'155	0'468	0'749
	155 } 156 }	1430	1'130	1'215	0'275	0'096	0'262	0'815
				1'220	0'251	0'111	0'268	0'736
Borneol	157 } 158 }	0	0'125	0'213	0'261	0'078	0'247	0'752
				0'199	0'220	0'136	0'314	0'625
	159 } 160 }	225	0'125	0'200	0'217	0'097	0'192	0'606
				0'203	0'235	0'082	0'198	0'678
	161 } 162 }	300	0'125	0'203	0'250	0'061	0'144	0'728
				0'230	0'305	0'092	0'172	0'891
	163 } 164 }	475	0'125	0'239	0'278	0'116	—	0'832
				0'221	0'241	0'105	—	0'729
Borneol	165 } 166 }	0	1'130	1'200	0'229	0'132	0'453	0'637
				1'200	0'246	0'087	0'345	0'692
	167 } 168 }	300	1'130	1'234	0'263	0'138	0'264	0'753
				1'222	0'287	0'121	0'253	0'829
	169 } 170 }	810	1'130	1'190	0'284	0'050	0'115	0'816
				1'200	0'225	0'076	0'152	0'650
	171 } 172 }	1430	1'130	1'227	0'237	0'115	—	0'711
				1'237	0'263	0'115	—	0'781
Zyklohexanol	173 } 174 }	0	0'125	0'212	0'273	0'094	0'252	0'807
				0'217	0'284	0'099	0'252	0'842
	175 } 176 }	225	0'125	0'201	0'214	0'096	0'159	0'631
				0'199	0'235	0'057	0'174	0'694
	177 } 178 }	300	0'125	0'220	0'243	0'125	—	0'713
				0'226	0'257	0'137	—	0'756
	179 } 180 }	475	0'125	0'224	0'231	0'090	—	0'702
				0'227	0'258	0'093	—	0'785
	181 } 182 }	0	1'130	1'202	0'273	0'074	0'290	0'791
				1'205	0'264	0'074	0'343	0'768
183 } 184 }	300	1'130	1'223	0'271	0'139	0'230	0'781	
			1'228	0'284	0'132	0'259	0'819	

teilte Versuchsreihen.

bei 15° C.

$\Delta - \Delta_1$			$k$		$k_m$	$V \cdot 10^2$	$Z$
0'284	0'488	0'604	1'78	1'67	1'72	105	3
0'266	0'398	0'546	1'93	1'87	1'90	98	2
0'183	0'431	0'572	0'673	0'660	0'665	101	3
0'154	0'457	0'650	0'656	0'648	0'654	101	4
0'258	0'496	0'601	1'22	1'29	1'25	101	3
0'158	0'550	0'656	1'03	1'08	1'05	99	4
0'318	0'580	0'687	1'89	1'84	1'86	101	3
0'282	0'525	0'612	1'74	1'81	1'77	101	3
0'295	0'519	0'663	2'66	2'53	2'59	101	2
0'289	0'482	0'596	2'59	2'68	2'62	100	2
0'328	0'536	0'657	2'71	2'62	2'66	108	2
0'310	0'464	0'550	2'64	2'57	2'61	106	2
0'324	0'449	0'547	4'02	3'90	3'96	106	2
0'335	0'517	0'618	4'15	3'98	4'10	110	2
0'252	0'414	0'535	4'54	4'48	4'50	101	2
0'381	0'517	0'630	4'38	4'33	4'36	100	2
0'587	—	0'715	6'45	—	6'45	110	1
0'459	—	0'576	6'60	—	6'60	108	1
0'237	0'486	0'592	1'68	1'62	1'65	100	3
0'185	0'464	0'637	1'71	1'64	1'66	101	3
0'386	0'528	0'639	2'92	2'88	2'90	100	2
0'3 3	0'532	0'665	2'71	2'76	2'73	98	2
0'290	0'502	0'713	4'54	4'61	4'58	101	2
0'304	0'439	0'553	4'56	4'52	4'55	100	2
0'487	—	0'592	6'51	—	6'51	103	1
0'522	—	0'641	6'35	—	6'35	101	1
0'313	0'528	0'641	3'10	2'99	3'05	106	2
0'296	0'485	0'593	3'05	2'93	3'00	101	2
0'351	0'443	0'550	4'60	4'48	4'56	110	2
0'288	0'529	0'633	4'63	4'50	4'56	112	2
0'384	—	0'491	5'29	—	5'29	99	1
0'425	—	0'537	4'96	—	4'96	100	1
0'396	—	0'502	7'47	—	7'47	104	1
0'473	—	0'596	7'35	—	7'35	107	1
0'186	0'471	0'650	1'98	1'91	1'93	99	3
0'194	0'538	0'704	1'95	1'83	1'88	105	4
0'411	0'528	0'643	3'19	3'25	3'22	99	2
0'394	0'452	0'649	3'07	3'02	3'05	97	2

Alkohol Nr.	$c \cdot 10^5$	$w_0$	$w_m$	$a_0$	$t-t_1$		$\Delta_1$	
Zyklohexanol	185 } 810	1'130	1'221	0'230	0'130	—	0'695	
	186 } 810		1'236	0'269	0'135	—	0'668	
	187 } 1430		1'237	0'258	0'104	—	0'797	
	188 } 1430		1'235	0'260	0'095	—	0'795	
Äthylchlorhydrin	189 } 0	0'125	0'212	0'271	0'073	0'194	0'803	
	190 } 0		0'202	0'254	0'058	0'155	0'756	
	191 } 225		0'227	0'261	0'108	—	0'794	
	192 } 225		0'214	0'234	0'103	—	0'719	
	193 } 300		0'234	0'271	0'108	—	0'796	
	194 } 300		0'239	0'284	0'104	—	0'844	
Äthylchlorhydrin	195 } 0	1'130	1'210	0'254	0'096	0'314	0'736	
	196 } 0		1'202	0'247	0'067	0'272	0'729	
	197 } 300		1'225	0'271	0'097	0'191	0'787	
	198 } 300		1'224	0'267	0'102	0'182	0'778	
	199 } 810		1'248	0'287	0'114	—	0'867	
	200 } 810		1'238	0'265	0'107	—	0'815	
Äthylbromhydrin	201 } 0	0'125	0'208	0'238	0'149	—	0'702	
	202 } 0		0'211	0'257	0'104	0'232	0'772	
	203 } 225		0'225	0'255	0'126	—	0'776	
	204 } 225		0'228	0'273	0'120	—	0'831	
	205 } 300		0'245	0'286	0'133	—	0'812	
	206 } 300		0'235	0'273	0'125	—	0'778	
Äthylbromhydrin	207 } 0	1'130	1'210	0'221	0'172	0'360	0'645	
	208 } 0		1'210	0'247	0'149	0'308	0'738	
	209 } 300		1'226	0'270	0'114	0'221	0'776	
	210 } 300		1'215	0'256	0'097	0'203	0'736	
	211 } 810		1'232	0'267	0'106	—	0'813	
	212 } 810		1'226	0'241	0'118	—	0'726	
Äthyljodhydrin	213 } 0	0'125	0'209	0'268	0'124	0'302	0'794	
	214 } 0		0'198	0'231	0'134	0'302	0'685	
	215 } 225		0'209	0'254	0'103	0'246	0'759	
	216 } 225		0'210	0'287	0'083	0'169	0'863	
	217 } 300		0'212	0'263	0'091	0'187	0'752	
	218 } 300		0'216	0'281	0'094	0'192	0'809	
	219 } 475		0'237	0'277	0'138	—	0'843	
	220 } 475		0'218	0'243	0'122	—	0'745	
	221 } 0		1'130	1'204	0'256	0'117	0'460	0'752
	222 } 0			1'206	0'237	0'176	0'577	0'705
223 } 300	1'214	0'237		0'225	0'347	0'674		
224 } 300	1'214	0'254		0'147	0'298	0'720		

$\Delta - \Delta_1$			$k$		$k_m$	$V \cdot 10^2$	$Z$
0'503	—	0'637	5'21	—	5'21	109	1
0'457	—	0'574	5'10	—	5'10	87	1
0'528	—	0'637	7'35	—	7'35	104	1
0'510	—	0'631	7'54	—	7'54	103	1
0'285	0'476	0'572	4'10	3'99	4'05	101	2
0'261	0'469	0'612	4'17	4'08	4'12	107	2
0'383	—	0'491	6'08	—	6'08	98	1
0'355	—	0'466	6'05	—	6'05	101	1
0'455	—	0'564	6'61	—	6'61	100	1
0'477	—	0'593	6'82	—	6'82	101	1
0'269	0'549	0'656	2'39	2'51	2'46	103	3
0'191	0'473	0'611	2'47	2'38	2'43	102	3
0'365	0'508	0'616	4'02	3'95	4'00	97	2
0'403	0'535	0'641	4'21	4'29	4'24	100	2
0'577	—	0'694	6'78	—	6'78	102	1
0'549	—	0'670	6'95	—	6'95	105	1
0'318	—	0'457	3'46	—	3'46	97	1
0'327	0'483	0'570	3'56	3'51	3'54	103	2
0'369	—	0'472	5'23	—	5'23	98	1
0'431	—	0'569	5'13	—	5'13	102	1
0'536	—	0'639	5'96	—	5'96	101	1
0'477	—	0'594	5'64	—	5'64	100	1
0'314	0'452	0'555	2'10	2'03	2'06	102	2
0'297	0'444	0'551	2'25	2'31	2'27	98	2
0'386	0'525	0'629	3'64	3'53	3'60	98	2
0'315	0'469	0'572	3'59	3'67	3'62	96	2
0'491	—	0'638	6'02	—	6'02	102	1
0'455	—	0'569	5'93	—	5'93	101	1
0'264	0'433	0'557	2'24	2'16	2'20	101	2
0'224	0'350	0'463	2'15	2'03	2'09	100	2
0'261	0'406	0'493	3'17	3'06	3'13	98	2
0'267	0'410	0'580	3'23	3'15	3'19	100	2
0'318	0'466	0'583	3'77	3'74	3'76	101	2
0'311	0'462	0'577	3'57	3'65	3'60	98	2
0'449	—	0'553	5'25	—	5'25	101	1
0'369	—	0'481	5'18	—	5'18	101	1
0'184	0'453	0'616	1'32	1'25	1'27	101	3
0'209	0'442	0'531	1'23	1'30	1'26	98	3
0'366	0'452	0'548	2'13	2'18	2'15	97	2
0'338	0'489	0'611	2'37	2'35	2'36	98	2

Alkohol Nr.	$c \cdot 15^5$	$w_0$	$w_m$	$a_0$	$t - t_1$		$\Delta_1$		
Äthylenjod- hydrin	225 } 226 } 810	1'130	1'221	0'283	0'086	0'184	0'852		
			1'212	0'254	0'081	0'201	0'770		
	227 } 228 } 1430		1'237	0'265	0'140	—	0'813		
			1'242	0'278	0'135	—	0'851		
2, 3-Dichlor-1-oxypropan	229 } 230 } 0	0'125	0'214	0'275	0'109	0'271	0'819		
			0'222	0'253	0'125	0'274	0'754		
	231 } 232 } 225		0'215	0'281	0'075	0'170	0'846		
			0'212	0'267	0'082	0'159	0'805		
	233 } 234 } 300		0'233	0'281	0'133	—	0'798		
			0'231	0'275	0'142	—	0'791		
	235 } 236 } 475		0'222	0'252	0'098	—	0'776		
			0'212	0'238	0'087	—	0'739		
2, 3-Dibrom-1-oxypropan	237 } 238 } 0	1'130	1'188	0'268	0'069	0'173	0'795		
			1'210	0'247	0'101	0'473	0'739		
	239 } 240 } 300		1'215	0'263	0'115	0'255	0'753		
			1'222	0'275	0'135	0'260	0'791		
	241 } 242 } 810		1'237	0'271	0'148	—	0'825		
			1'225	0'240	0'143	—	0'735		
	243 } 244 } 1430		1'227	0'247	0'106	—	0'754		
			1'217	0'226	0'098	—	0'703		
2, 3-Dibrom-1-oxypropan	245 } 246 } 0	0'125	0'210	0'267	0'119	0'268	0'792		
			0'207	0'253	0'136	0'292	0'749		
	247 } 248 } 225		0'204	0'248	0'079	0'184	0'737		
			0'215	0'275	0'090	0'204	0'832		
	249 } 250 } 300		0'218	0'267	0'103	0'188	0'759		
			0'218	0'281	0'085	0'192	0'798		
	251 } 252 } 475		0'234	0'285	0'109	—	0'880		
			0'230	0'260	0'127	—	0'798		
	2, 3-Dibrom-1-oxypropan		253 } 254 } 0	1'130	1'200	0'235	0'125	0'511	0'692
					1'214	0'274	0'127	0'482	0'811
255 } 256 } 300		1'221	0'272		0'152	0'285	0'786		
		1'231	0'283		0'179	0'358	0'811		
257 } 258 } 810		1'223	0'278		0'091	0'187	0'842		
		1'218	0'261		0'083	0'184	0'794		
259 } 260 } 1430		1'222	0'238		0'113	—	0'723		
		1'244	0'274		0'132	—	0'841		

$\Delta - \Delta_1$			$k$		$k_m$	$V \cdot 10^3$	$Z$
0'317	0'490	0'616	3'65	3'74	3'69	98	2
0'295	0'474	0'577	3'83	3'72	3'79	99	2
0'482	—	0'595	5'15	—	5'15	100	1
0'485	—	0'602	5'24	—	5'24	98	1
0'286	0'461	0'571	2'77	2'64	2'71	101	2
0'274	0'411	0'505	2'72	2'66	2'69	99	2
0'279	0'443	0'551	4'10	4'16	4'12	99	2
0'302	0'432	0'551	4'21	4'18	4'20	101	2
0'474	—	0'617	4'78	—	4'78	101	1
0'429	—	0'557	4'49	—	4'49	98	1
0'371	—	0'479	6'60	—	6'60	100	1
0'318	—	0'434	6'59	—	6'59	98	1
0'152	0'307	0'619	1'77	1'72	1'73	99	2
0'195	0'498	0'592	1'72	1'69	1'74	101	3
0'329	0'508	0'643	2'71	2'66	2'69	100	2
0'372	0'527	0'644	2'77	2'85	2'79	98	2
0'503	—	0'636	4'58	—	4'58	102	1
0'437	—	0'554	4'73	—	4'73	101	1
0'461	—	0'582	6'43	—	6'43	101	1
0'379	—	0'492	6'52	—	6'52	99	1
0'255	0'397	0'518	2'47	2'35	2'40	98	2
0'278	0'419	0'531	2'36	2'31	2'34	101	2
0'253	0'403	0'510	3'77	3'68	3'73	100	2
0'282	0'434	0'531	3'66	3'62	3'65	99	2
0'359	0'482	0'594	3'92	3'86	3'89	101	2
0'307	0'463	0'562	4'03	3'93	3'98	97	2
0'435	—	0'568	5'78	—	5'78	102	1
0'391	—	0'484	5'65	—	5'65	99	1
0'193	0'470	0'559	1'47	1'56	1'52	100	3
0'235	0'539	0'658	1'49	1'54	1'51	101	3
0'375	0'522	0'637	2'54	2'61	2'58	98	2
0'437	0'591	0'685	2'46	2'41	2'44	100	2
0'366	0'534	0'642	4'03	4'14	4'08	100	2
0'303	0'454	0'551	4'17	4'09	4'14	97	2
0'414	—	0'533	5'77	—	5'77	99	1
0'257	—	0'632	5'91	—	5'91	101	1

Alkohol Nr.	$c \cdot 10^5$	$w_0$	$w_m$	$\alpha_0$	$t - t_1$		$\Delta_1$		
2, 3-Dijod-1-oxopropan	261	0	0'125	0'214	0'278	0'136	0'567	0'829	
	262			0'201	0'245	0'130	0'473	0'723	
	263	225		0'214	0'263	0'147	0'308	0'786	
	264			0'214	0'285	0'107	0'308	0'851	
	265	300		0'223	0'288	0'134	0'283	0'817	
	266			0'217	0'271	0'148	0'285	0'779	
	267	475		0'213	0'231	0'102	0'209	0'691	
	268			0'212	0'257	0'097	0'205	0'772	
	269	0		1'130	1'198	0'248	0'118	0'606	0'739
	270				1'206	0'275	0'122	0'781	0'803
	271	300			1'223	0'284	0'174	0'537	0'813
	272				1'207	0'256	0'136	0'470	0'731
	273	810			1'204	0'251	0'085	0'313	0'738
	274				1'206	0'233	0'124	0'290	0'692
	275	1430			1'212	0'257	0'095	0'193	0'779
	276				1'204	0'234	0'083	0'188	0'711
2-Chlorpropanol-1	277	0	0'202		0'239	0'106	0'220	0'711	
	278		0'207		0'255	0'109	0'251	0'759	
	279	225	0'212		0'241	0'121	—	0'737	
	280		0'226		0'267	0'134	—	0'813	
	281	300	0'232		0'272	0'131	—	0'791	
	282		0'233		0'265	0'146	—	0'765	
	283	475	0'234		0'265	0'105	—	0'833	
	284		0'224		0'258	0'087	—	0'814	
	285	0	1'208	0'259	0'108	0'396	0'772		
	286		1'204	0'245	0'104	0'381	0'722		
	287	300	1'224	0'275	0'125	0'246	0'794		
	288		1'223	0'283	0'116	0'228	0'811		
	289	405	1'218	0'242	0'108	0'200	0'720		
	290		1'218	0'250	0'105	0'209	0'758		
291	810	1'230	0'254	0'124	—	0'790			
292		1'226	0'238	0'129	—	0'732			
1-Chlor-2-oxopropan	293	0	0'199	0'264	0'229	1'182	0'765		
	294		0'181	0'237	0'227	0'905	0'692		
	295	225	0'189	0'235	0'111	0'931	0'705		
	296		0'200	0'258	0'114	0'887	0'751		

$\Delta - \Delta_1$			$k$		$k_m$	$V \cdot 10^2$	$Z$
0'219	0'481	0'570	1'55	1'42	1'48	100	3
0'192	0'406	0'507	1'59	1'48	1'53	100	3
0'307	0'439	0'544	2'45	2'32	2'38	101	2
0'269	0'486	0'605	2'38	2'29	2'34	102	2
0'344	0'498	0'603	2'75	2'68	2'72	98	2
0'341	0'473	0'584	2'57	2'53	2'55	100	2
0'286	0'408	0'493	3'70	3'65	3'68	102	2
0'299	0'434	0'526	3'76	3'68	3'74	101	2
0'133	0'432	0'589	0'940	0'962	0'951	101	4
0'133	0'469	0'572	0'943	0'954	0'950	94	4
0'312	0'568	0'667	1'61	1'54	1'58	98	3
0'237	0'503	0'592	1'63	1'75	1'68	97	3
0'244	0'508	0'594	2'71	2'63	2'67	100	3
0'293	0'454	0'550	2'67	2'61	2'65	100	2
0'301	0'448	0'556	3'57	3'69	3'62	98	2
0'268	0'421	0'536	3'63	3'55	3'59	100	2
0'256	0'384	0'497	2'97	2'92	2'95	101	2
0'257	0'398	0'490	2'96	2'89	2'93	98	2
0'339	—	0'467	4'64	—	4'64	100	1
0'409	—	0'540	4'59	—	4'59	101	1
0'458	—	0'581	5'15	—	5'15	101	1
0'476	—	0'581	5'08	—	5'08	101	1
0'444	—	0'538	7'22	—	7'22	103	1
0'373	—	0'484	7'35	—	7'35	101	1
0'234	0'510	0'623	1'89	1'81	1'85	101	3
0'204	0'471	0'584	1'80	1'87	1'84	100	3
0'387	0'534	0'639	3'24	3'19	3'22	98	2
0'392	0'551	0'663	3'35	3'38	3'36	98	2
0'346	0'472	0'569	3'76	3'84	3'80	100	2
0'334	0'461	0'549	3'88	3'80	3'85	98	2
0'428	—	0'543	5'43	—	5'43	99	1
0'429	—	0'531	5'55	—	5'55	100	1
0'151	0'460	0'593	0'559	0'549	0'554	103	4
0'124	0'333	0'485	0'564	0'557	0'560	99	3
0'105	0'375	0'459	0'875	0'864	0'870	99	4
0'112	0'457	0'553	0'868	0'855	0'857	101	5

Alkohol	Nr.	$c \cdot 10^5$	$w_0$	$w_m$	$\alpha_0$	$t - t_1$		$\Delta_1$	
1-Chlor-2-oxypropan	297	300	0'125	0'200	0'277	0'136	0'537	0'782	
	298			0'206	0'268	0'156	0'710	0'753	
	299			475	0'207	0'279	0'098	0'541	0'830
	300				0'201	0'258	0'084	0'495	0'758
	301	0	1'130	1'196	0'247	0'186	1'84	0'712	
	302			1'207	0'265	0'243	1'96	0'788	
	303	300	1'130	1'202	0'256	0'171	1'055	0'719	
	304			1'201	0'248	0'172	1'20	0'692	
	305	810	1'130	1'210	0'267	0'095	0'778	0'779	
	306			1'201	0'244	0'093	0'845	0'730	
	307	1430	1'130	1'211	0'264	0'139	0'539	0'782	
	308			1'205	0'241	0'145	0'492	0'708	

## 2. Versuche

Alkohol	Nr.	$c \cdot 10^5$	$w_0$	$w_m$	$\alpha_0$	$t - t_1$		$\Delta_1$
Menthol	309	0	0'125	0'216	0'268	0'143	0'283	0'797
	310			0'208	0'245	0'143	0'292	0'729
	311	225	0'125	0'217	0'271	0'101	0'206	0'808
	312			0'217	0'259	0'107	0'210	0'773
	313	475	1'130	0'223	0'247	0'104	—	0'763
	314			0'216	0'238	0'093	—	0'742
	315	0	1'130	1'208	0'248	0'125	0'478	0'732
	316			1'207	0'251	0'137	0'475	0'738
	317	810	1'130	1'211	0'241	0'084	0'172	0'718
	318			1'220	0'257	0'098	0'169	0'776
319	1430	1'130	1'238	0'263	0'112	—	0'812	
320			1'234	0'254	0'114	—	0'791	
Borneol	321	0	0'125	0'223	0'252	0'098	—	0'769
	322			0'217	0'236	0'095	—	0'732
	323	0	1'130	1'207	0'232	0'078	0'173	0'683
	324			1'220	0'257	0'097	0'187	0'758
Zyklohexanol	325	0	0'125	0'225	0'251	0'090	—	0'785
	326			0'228	0'263	0'089	—	0'806
	327	0	1'130	1'229	0'251	0'140	—	0'762
	328			1'249	0'286	0'153	—	0'879

$\Delta - \Delta_1$			$k$		$k_m$	$V \cdot 10^2$	$Z$
0'158	0'420	0'613	0'955	0'936	0'944	101	3
0'167	0'445	0'559	0'987	0'973	0'979	98	3
0'174	0'501	0'612	1'49	1'37	1'42	103	4
0'139	0'430	0'532	1'57	1'45	1'49	100	4
0'086	0'465	0'601	0'362	0'351	0'356	100	5
0'109	0'469	0'585	0'371	0'358	0'364	97	5
0'134	0'478	0'605	0'649	0'642	0'644	97	4
0'132	0'501	0'616	0'603	0'614	0'611	99	4
0'137	0'532	0'629	1'13	1'04	1'08	99	5
0'121	0'506	0'585	1'09	1'03	1'06	101	5
0'254	0'547	0'638	1'58	1'54	1'56	101	3
0'234	0'487	0'589	1'52	1'60	1'56	101	3

bei 25° C.

$\Delta - \Delta_1$			$k$		$k_m$	$V \cdot 10^2$	$Z$
0'328	0'461	0'564	2'65	2'61	2'63	101	2
0'288	0'410	0'499	2'62	2'57	2'60	100	2
0'312	0'445	0'537	3'74	3'72	3'73	99	2
0'331	0'452	0'537	3'88	3'81	3'85	101	2
0'395	—	0'497	6'61	—	6'61	102	1
0'345	—	0'452	6'72	—	6'72	100	1
0'224	0'490	0'584	1'68	1'63	1'65	100	3
0'218	0'466	0'567	1'54	1'58	1'57	98	3
0'321	0'456	0'547	4'57	4'53	4'55	98	2
0'387	0'505	0'609	4'48	4'54	4'50	102	2
0'486	—	0'590	6'73	—	6'73	100	1
0'444	—	0'541	6'55	—	6'55	98	1
0'369	—	0'475	6'65	—	6'65	99	1
0'367	—	0'473	6'84	—	6'84	102	1
0'289	0'436	0'532	4'36	4'30	4'33	98	2
0'375	0'514	0'611	4'25	4'28	4'26	100	2
0'362	—	0'453	7'74	—	7'74	98	1
0'416	—	0'530	7'49	—	7'49	101	1
0'434	—	0'549	4'86	—	4'86	98	1
0'543	—	0'656	4'99	—	4'99	101	1

Alkohol	Nr.	$c \cdot 10^5$	$w_0$	$w_m$	$a_0$	$t - t_1$		$\Delta_1$
Äthylen-Äthylen- chlorh.	329	0	1'130	1'224	0'235	0'111	—	0'728
	330			1'241	0'268	0'124	—	0'809
Äthylen- bromh.	331	0	1'130	1'226	0'237	0'134	—	0'749
	332			1'233	0'254	0'126	—	0'770
Äthylen- jodh.	333	0	0'125	0'226	0'254	0'129	—	0'782
	334			0'230	0'271	0'120	—	0'830
2,3-Dibrom- 1-oxypropan	335	0	1'130	1'226	0'271	0'133	0'252	0'830
	336			1'232	0'245	0'240	—	0'722
2,3-Dichlor- 1-oxypropan	337	0	0'125	0'233	0'267	0'107	—	0'840
	338			0'208	0'224	0'084	—	0'683
2,3-Dibrom- 1-oxypropan	339	0	1'130	1'218	0'258	0'089	0'166	0'778
	340			1'233	0'285	0'180	0'180	0'841
2,3-Dibrom- 1-oxypropan	341	0	0'125	0'217	0'231	0'117	—	0'697
	342			0'223	0'257	0'109	—	0'795
2,3-Dibrom- 1-oxypropan	343	0	1'130	1'214	0'260	0'095	0'194	0'770
	344			1'218	0'247	0'111	0'207	0'726
2,3-Dijod- 1-oxypropan	345	0	0'125	0'226	0'284	0'107	0'202	0'849
	346			0'207	0'251	0'090	0'177	0'744
2,3-Dijod- 1-oxypropan	347	225	0'125	0'220	0'241	0'117	—	0'746
	348			0'233	0'273	0'116	—	0'830
2,3-Dijod- 1-oxypropan	349	0	1'130	1'221	0'260	0'131	0'358	0'763
	350			1'207	0'253	0'097	0'305	0'758
2,3-Dijod- 1-oxypropan	351	810	1'130	1'227	0'235	0'110	—	0'727
	352			1'232	0'257	0'105	—	0'804
2-Chlorpro- panol-1	253	0	0'125	0'219	0'243	0'091	—	0'768
	354			0'237	0'268	0'103	—	0'836
2-Chlorpro- panol-1	355	0	1'130	1'224	0'268	0'091	0'164	0'792
	356			1'210	0'236	0'075	0'156	0'741
1-Chlor-2-oxypropan	357	0	0'125	0'202	0'262	0'091	0'478	0'782
	358			0'209	0'271	0'132	0'582	0'791
1-Chlor-2-oxypropan	359	225	0'125	0'197	0'241	0'071	0'344	0'713
	360			0'201	0'257	0'066	0'332	0'768
1-Chlor-2-oxypropan	361	475	0'125	0'206	0'245	0'094	0'207	0'732
	362			0'198	0'231	0'085	0'174	0'699
1-Chlor-2-oxypropan	363	0	1'130	1'209	0'275	0'106	0'866	0'793
	364			1'205	0'245	0'114	0'956	0'702
1-Chlor-2-oxypropan	365	810	1'130	1'215	0'272	0'076	0'291	0'797
	366			1'202	0'243	0'091	0'284	0'726
1-Chlor-2-oxypropan	367	1430	1'130	1'222	0'263	0'103	0'192	0'792
	368			1'223	0'258	0'112	0'202	0'768

$\Delta - \Delta_1$			$k$		$k_m$	$V \cdot 10^2$	$Z$
0'418	—	0'521	6'34	—	6'34	100	1
0'473	—	0'571	6'16	—	6'16	97	1
0'414	—	0'513	5'33	—	5'33	100	1
0'433	—	0'536	5'68	—	5'68	96	1
0'431	—	0'543	5'31	—	5'31	104	1
0'392	—	0'503	5'47	—	5'47	98	1
0'372	0'505	0'596	3'19	3'24	3'20	99	2
0'487	—	0'584	3'25	—	3'25	100	1
0'409	—	0'505	6'73	—	6'73	101	1
0'295	—	0'399	6'95	—	6'95	96	1
0'361	0'497	0'604	4'45	4'52	4'48	101	2
0'411	0'556	0'649	4'78	4'69	4'76	98	2
0'378	—	0'472	5'99	—	5'99	101	1
0'352	—	0'461	5'74	—	5'74	98	2
0'336	0'482	0'589	3'86	3'82	3'85	98	2
0'367	0'498	0'596	3'74	3'79	3'77	101	2
0'386	0'520	0'623	3'93	3'86	3'90	103	2
0'265	0'381	0'488	3'78	3'72	3'75	98	2
0'347	—	0'440	5'77	—	5'77	98	1
0'414	—	0'520	5'95	—	5'95	99	1
0'328	0'537	0'629	2'45	2'33	2'39	101	3
0'258	0'504	0'611	2'45	2'53	2'49	102	3
0'426	—	0'517	6'86	—	6'86	99	1
0'426	—	0'534	6'61	—	6'61	100	1
0'391	—	0'499	7'30	—	7'30	104	1
0'432	—	0'519	7'53	—	7'53	101	1
0'381	0'512	0'623	4'51	4'56	4'53	99	2
0'295	0'431	0'533	4'67	4'60	4'64	101	2
0'137	0'395	0'498	1'53	1'43	1'47	98	3
0'207	0'488	0'579	1'45	1'38	1'41	101	3
0'141	0'382	0'469	2'20	2'13	2'16	98	3
0'152	0'426	0'528	2'24	2'15	2'18	101	3
0'285	0'427	0'516	3'72	3'68	3'70	102	2
0'238	0'355	0'467	3'64	3'57	3'61	101	2
0'129	0'546	0'655	0'905	0'898	0'896	99	5
0'133	0'535	0'614	0'930	0'943	0'935	101	4
0'235	0'516	0'617	2'76	2'71	2'74	98	3
0'233	0'462	0'560	2'57	2'67	2'63	99	3
0'348	0'467	0'571	3'96	3'85	3'91	97	2
0'378	0'501	0'595	3'91	3'97	3'94	99	2

### III. Versuchsreihen, bei denen der Reaktionsverlauf acidimetrisch verfolgt wurde.

Zur Kontrolle der auf kryoskopischem Wege ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden noch die nachstehenden Versuche ausgeführt. Hier wurden Menthol und Borneol sowohl mit als auch ohne Chlorwasserstoff in Ameisensäure bei 15° verestert und der Reaktionsverlauf durch Titrationsen von je 1'931 cm<sup>3</sup> Lösung mit 1'028 normaler Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator verfolgt. Als Titrationsgefäß diente eine Saugflasche, deren Ansatzrohr zum Schutze gegen die Kohlensäure der Luft mit einem Natronkalkrohr verbunden war. Die Saugflasche war während der Titration mit einem Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung das Ausflußrohr der Bürette reichte.

Bei den folgenden Versuchsreihen Nr. 373—380 ist unter *A* der für Versuchsbeginn für die entnommenen 1'931 cm<sup>3</sup> Lösung berechnete, unter *A—X* der nach den angegebenen Zeiten gefundene Laugenverbrauch angegeben.

#### 1. Menthol. a) Ohne Katalysator.

Nr. 373			Nr. 374		
$w_0 = 0'125$	$a_0 = 0'299$		$w_0 = 0'125$	$a_0 = 0'237$	
$w_m = 0'235$	$A = 47'51$		$w_m = 0'178$	$A = 47'96$	
<i>t</i>	<i>A—x</i>	<i>k</i> · 10 <sup>3</sup>	<i>t</i>	<i>A—x</i>	<i>k</i> · 10 <sup>3</sup>
0'217	47'30	811	0'216	47'83	704
0'584	46'98	1370	0'394	47'71	927
6'0	46'88	—	5'0	47'52	—
	$k_m = 1'26$			$k_m = 0'828$	

#### b) Mit Katalysator.

Nr. 375			Nr. 376		
$w_0 = 0'125$	$c = 0'003$	$a_0 = 0'226$	$w_0 = 0'125$	$c = 0'003$	$a_0 = 0'241$
$w_m = 0'198$	$A = 48'04$		$w_m = 0'190$	$A = 47'91$	
<i>t</i>	<i>A—x</i>		<i>t</i>	<i>A—x</i>	<i>k</i> · 10 <sup>2</sup>
0'112	47'83	223	0'120	47'74	154
0'374	47'67	171	0'362	47'51	203
6'0	47'56	—	6'0	47'42	—
	$k_m = 1'88$			$k_m = 1'74$	

#### 2. Borneol. a) Ohne Katalysator.

Nr. 377.			Nr. 378.		
$w_0 = 0'125$	$a_0 = 0'208$		$w_0 = 0'125$	$a_0 = 0'203$	
$w_m = 0'187$	$A = 48'23$		$w_m = 0'179$	$A = 48'24$	
<i>t</i>	<i>A—x</i>	<i>k</i> · 10 <sup>2</sup>	<i>t</i>	<i>A—x</i>	<i>k</i> · 10 <sup>2</sup>
0'053	48'11	276	0'098	48'08	212
0'217	47'93	251	0'210	47'94	259
5'0	47'81	—	5'0	47'82	—
	$k_m = 2'58$			$k_m = 2'35$	

b) Mit Katalysator.

Nr. 379			Nr. 380		
$w_0 = 0.125$	$c = 0.003$	$\alpha_0 = 0.124$	$w_0 = 0.125$	$c = 0.003$	$\alpha_0 = 0.202$
$w_m = 0.187$	$A = 48.18$		$w_m = 0.184$	$A = 48.25$	
$t$	$A-x$	$k \cdot 10^2$	$t$	$A-x$	$k \cdot 10^2$
0.041	48.01	464	0.042	48.11	433
0.139	47.83	408	0.138	47.96	387
4.0	47.70	—	5.0	47.84	—
$k_m = 4.26$			$k_m = 4.01$		

In der nachstehenden Zusammenstellung der hier und der entsprechenden durch kryoskopische Messungen erhaltenen  $k_m$  sind die ersteren mit Sternchen versehen.

Alkohol $c$	0				0.003			
	$w_m$	0.178	0.210	0.230	0.235	0.190	0.198	0.205
$k_m$	0.83*	1.04	1.04	1.26*	1.74*	1.88*	1.90	1.72
$w_m$	0.179	0.187	0.199	0.213	0.184	0.187	0.203	0.230
$k_m$	2.35*	2.58*	2.61	2.66	4.01*	4.26*	4.50	4.36

Innerhalb der bei den auf acidimetrischem Wege ermittelten  $k_m$  natürlich sehr starken Streuung besteht somit Übereinstimmung mit den durch kryoskopischen Bestimmungen gewonnenen Konstanten.

IV. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

1. Grenzen der Veresterung. a) Bei 15°.

$V_m$  bedeutet das arithmetische Mittel der  $V$ .

Alkohol	Zahl der Versuchsreihen	100 $V_m$
Menthol . . . . .	16	101
Borneol . . . . .	16	103
Zyklohexanol . . . . .	16	103
Äthylenchlorhydrin . . . . .	12	101
Äthylenbromhydrin . . . . .	12	100
Äthylenjodhydrin . . . . .	16	99
2, 3-Dichlor-1-oxypropan . . . . .	16	100
2, 3-Dibrom-1-oxypropan . . . . .	16	100
2, 3-Dijod-1-oxypropan . . . . .	16	100
2-Chlorpropanol-1 . . . . .	16	100
1-Chlor-2-oxypropan . . . . .	16	100

## b) Bei 25°.

Alkohol	Zahl der Versuchsreihen	100 $V_m$
Menthol . . . . .	12	100
Borneol . . . . .	4	100
Zyklohexanol . . . . .	4	99
Äthylenchlorhydrin . . . . .	2	98
Äthylenbromhydrin . . . . .	2	98
Äthylenjodhydrin . . . . .	4	100
2, 3-Dichlor-1-oxypropan . . . . .	4	99
2, 3-Dibrom-1-oxypropan . . . . .	4	99
2, 3-Dijod-1-oxypropan . . . . .	8	100
2-Chlorpopanol-1 . . . . .	4	101
1-Chlor-2-oxypropan . . . . .	12	99

Die Veresterung der Alkohole in Ameisensäure ist also sowohl bei 15°, als auch bei 25° praktisch vollständig, denn unter Berücksichtigung der Zahl der Versuchsreihen beträgt das Gesamtmittel der  $V_m$  bei 15° 1'006, bei 25° 0'996.

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

## a) Bei 15°.

## α) Primäre Alkohole. (Ameisensäure 15°).

## 1. Äthylenchlorhydrin.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'202 - 0'212$	
Versuchs-Nr.	190	189	Mittelwerte
$w_m$	0'202	0'212	0'207
$k_m$	4'12	4'05	4'09

$w_0 = 1'130$		$w_m = 1'202 - 1'210$		$G = 0'60$
Versuchs-Nr.	196	195	Mittelwerte	
$w_m$	1'202	1'210	1'206	
$k_m$	2'43	2'46	2'45	

## 2. Äthylenbromhydrin.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'208 - 0'211$	
Versuchs-Nr.	201	202	Mittelwerte
$w_m$	0'208	0'211	0'210
$k_m$	3'46	3'54	3'50

$w_0 = 1'130$		$w_m = 1'210$		$G = 0'62$
Versuchs-Nr.	207	208	Mittelwerte	
$w_m$	1'210	1'210	1'210	
$k_m$	2'06	2'27	2'17	

## 3. Äthylenjodhydrin.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'198 - 0'209$	
Versuchs-Nr.	214	213	Mittelwerte
$w_m$	0'198	0'209	0'204
$k_m$	2'09	2'20	2'15
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'204 - 1'206$		$G = 0'59$
Versuchs-Nr.	221	222	Mittelwerte
$w_m$	1'204	1'206	1'205
$k_m$	1'27	1'26	1'27

## 4. 2, 3-Dichlor-1-oxypropan.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'214 - 0'222$	
Versuchs-Nr.	229	230	Mittelwerte
$w_m$	0'214	0'222	0'218
$k_m$	2'71	2'69	2'70
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'188 - 1'210$		$G = 0'64$
Versuchs-Nr.	237	238	Mittelwerte
$w_m$	1'188	1'210	1'199
$k_m$	1'73	1'74	1'74

## 5. 2, 3-Dibrom-1-oxypropan.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'207 - 0'210$	
Versuchs-Nr.	246	245	Mittelwerte
$w_m$	0'207	0'210	0'209
$k_m$	2'34	2'40	2'37
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'200 - 1'210$		$G = 0'64$
Versuchs-Nr.	253	254	Mittelwerte
$w_m$	1'200	1'214	1'207
$k_m$	1'52	1'51	1'52

## 6. 2, 3-Dijod-1-oxypropan.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'201 - 0'214$	
Versuchs-Nr.	262	261	Mittelwerte
$w_m$	0'201	0'214	0'208
$k_m$	1'53	1'48	1'51
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'198 - 1'206$		$G = 0'63$
Versuchs-Nr.	269	270	Mittelwerte
$w_m$	1'198	1'206	1'202
$k_m$	0'951	0'950	0'951

## 7. 2-Chlorpropanol-1.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'202 - 0'207$	
Versuchs-Nr.	277	278	Mittelwerte
$w_m$	0'202	0'207	0'205
$k_m$	2'95	2'93	2'94

$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'204 - 1'208$	$G = 0'63$
Versuchs-Nr.	286            285	Mittelwerte
$w_m$	1'204           1'208	1'206
$k_m$	1'84            1'85	1'85

### β) Sekundäre Alkohole.

#### 1. Menthol.

$w_0 = 0'125$	$w_m = 0'210 - 0'230$	
Versuchs-Nr.	142            141	Mittelwerte
$w_m$	0'210           0'230	0'220
$k_m$	1'04            1'04	1'04
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'196 - 1'200$	$G = 0'63$
Versuchs-Nr.	149            150	Mittelwerte
$w_m$	1'196           1'200	1'198
$k_m$	0'665           0'654	0'660

#### 2. Borneol.

$w_0 = 0'125$	$w_m = 0'199 - 0'213$	
Versuchs-Nr.	158            157	Mittelwerte
$w_m$	0'199           0'213	0'206
$k_m$	2'61            2'66	2'64
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'200$	$G = 0'63$
Versuchs-Nr.	165            166	Mittelwerte
$w_m$	1'200           1'200	1'200
$k_m$	1'65            1'66	1'66

#### 3. Zyklohexanol.

$w_0 = 0'125$	$w_m = 0'212 - 0'217$	
Versuchs-Nr.	173            174	Mittelwerte
$w_m$	0'212           0'217	0'215
$k_m$	3'05            3'00	3'03
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'202 - 1'205$	$G = 0'63$
Versuchs-Nr.	181            182	Mittelwerte
$w_m$	1'202           1'205	1'204
$k_m$	1'93            1'88	1'91

#### 4. 1-Chlor-2-oxypropan.

$w_0 = 0'125$	$w_m = 0'189 - 0'199$	
Versuchs-Nr.	294            293	Mittelwerte
$w_m$	0'189           0'199	0'194
$k_m$	0'560           0'554	0'557
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'196 - 1'207$	$G = 0'65$
Versuchs-Nr.	301            302	Mittelwerte
$w_m$	1'196           1'207	1'202
$k_m$	0'356           0'364	0'360

b) Bei 25°.

 $\alpha$ ) Primäre Alkohole.

## 1. Äthylenjodhydrin.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'226 - 0'230$	
Versuchs-Nr.	333	334	Mittelwerte
$w_m$	0'226	0'230	0'228
$k_m$	5'31	5'47	5'39

$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'226 - 1'232$	$G = 0'60$	
Versuchs-Nr.	335	336	Mittelwerte
$w_m$	1'226	1'232	1'229
$k_m$	3'20	3'25	3'23

## 2. 2, 3-Dichlor-1-oxypropan.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'208 - 0'233$	
Versuchs-Nr.	338	337	Mittelwerte
$w_m$	0'208	0'233	0'221
$k_m$	6'95	6'73	6'84

$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'218 - 1'233$	$G = 0'68$	
Versuchs-Nr.	339	340	Mittelwerte
$w_m$	1'218	1'233	1'226
$k_m$	4'48	4'76	4'62

## 3. 2, 3-Dibrom-1-oxypropan.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'217 - 0'223$	
Versuchs-Nr.	341	342	Mittelwerte
$w_m$	0'217	0'223	0'220
$k_m$	5'99	5'74	5'87

$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'214 - 1'218$	$G = 0'65$	
Versuchs-Nr.	343	344	Mittelwerte
$w_m$	1'214	1'218	1'216
$k_m$	3'85	3'77	3'81

## 4. 2, 3-Dijod-1-oxypropan.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'207 - 0'226$	
Versuchs-Nr.	346	345	Mittelwerte
$w_m$	0'207	0'226	0'217
$k_m$	3'75	3'90	3'83

$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'207 - 1'221$	$G = 0'64$	
Versuchs-Nr.	350	349	Mittelwerte
$w_m$	1'207	1'221	1'214
$k_m$	2'49	2'39	2'44

## 5. 2-Chlorpropanol-1.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'219 - 0'237$	
Versuchs-Nr.	353	354	Mittelwerte
$w_m$	0'219	0'237	0'228
$k_m$	7'30	7'53	7'42
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'210 - 1'224$		$G = 0'62$
Versuchs-Nr.	356	355	Mittelwerte
$w_m$	1'210	1'224	1'216
$k_m$	4'64	4'53	4'59

 $\beta$ ) Sekundäre Alkohole.

## 1. Menthol.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'208 - 0'216$	
Versuchs-Nr.	310	309	Mittelwerte
$w_m$	0'208	0'216	0'212
$k_m$	2'60	2'63	2'62
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'207 - 1'208$		$G = 0'61$
Versuchs-Nr.	316	315	Mittelwerte
$w_m$	1'207	1'208	1'208
$k_m$	1'57	1'65	1'61

## 2. Borneol.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'217 - 0'223$	
Versuchs-Nr.	322	321	Mittelwerte
$w_m$	0'217	0'223	0'220
$k_m$	6'84	6'65	6'75
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'207 - 1'220$		$G = 0'64$
Versuchs-Nr.	323	324	Mittelwerte
$w_m$	1'207	1'220	1'214
$k_m$	4'33	4'26	4'30

## 3. Zyklohexanol.

$w_0 = 0'125$		$w_m = 0'225 - 0'228$	
Versuchs-Nr.	325	326	Mittelwerte
$w_m$	0'225	0'228	0'227
$k_m$	7'74	7'49	7'62
$w_0 = 1'130$	$w_m = 1'229 - 1'249$		$G = 0'65$
Versuchs-Nr.	327	328	Mittelwerte
$w_m$	1'229	1'249	1'239
$k_m$	4'86	4'99	4'93

## 4. 1-Chlor-2-oxypuran.

$w_0 = 0.215$		$w_m = 0.202 - 0.209$	
Versuchs-Nr.	357	358	Mittelwerte
$w_m$	0.202	0.209	0.206
$k_m$	1.47	1.41	1.44
$w_0 = 1.130$		$w_m = 1.205 - 1.209$	
Versuchs-Nr.	364	363	Mittelwerte
$w_m$	1.205	1.209	1.207
$k_m$	0.935	0.896	0.916

Die Erhöhung des Wassergehaltes von 0.125 auf 1.130 Mole je Kilogramm erniedrigt bei den nicht katalysierten Versuchen die Geschwindigkeitskonstanten im Mittel um 37%, unabhängig von der Temperatur und davon, ob es sich um einen primären oder sekundären Alkohol handelt. ADLER findet für erstere eine Erniedrigung um 39%, für letztere um 58%. Bei FRIEDMANN sind die entsprechenden Werte 27% bzw. 19% (ohne Oktanol-2 26%).

## 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wasser- und Chlorwasserstoff-Gehalt.

a) Bei 15°.

## α) Primäre Alkohole.

## 1. Äthylenchlorhydrin.

$c \cdot 10^5$	$w_0$	$k_m$	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0.125	4.09	—	—	—	—
225		6.07	2700	880	1.48	215
300		6.72	2240	876	1.64	214
0	1.130	2.45	—	—	—	—
300		4.12	1372	557	1.68	227
810		6.87	849	546	2.80	223

## 2. Äthylenbromhydrin.

0	0.125	3.50	—	—	—	—
225		5.18	2300	746	1.48	213
300		5.80	1930	766	1.66	219
0	1.130	2.17	—	—	—	—
300		3.61	1202	480	1.66	221
810		5.98	739	470	2.76	217

## 3. Athylenjodhydrin.

$c \cdot 10^5$	$w_0$	$k_m$	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot e}$
0	0'125	2'15	—	—	—	—
225		3'16	1403	449	1'47	209
300		3'68	1227	510	1'71	237
475		5'22	1099	646	2'42	301
0	1'130	1'27	—	—	—	—
300		2'26	754	330	1'78	260
810		3'74	462	305	2'94	240
1430		5'20	364	274	4'09	216

## 4. 2, 3-Dichlor-1-oxypropan.

0	0'125	2'70	—	—	—	—
225		4'16	1850	649	1'54	240
300		4'64	1550	646	1'72	239
475		6'60	1390	822	2'44	304
0	1'130	1'74	—	—	—	—
300		2'74	914	334	1'57	192
810		4'66	575	360	2'68	207
1430		6'48	453	331	3'72	190

## 5. 2, 3-Dibrom-1-oxypropan.

0	0'125	2'37	—	—	—	—
225		3'69	1640	586	1'56	247
300		3'94	1310	523	1'66	221
475		5'72	1200	705	2'42	298
0	1'130	1'52	—	—	—	—
300		2'51	836	330	1'65	217
810		4'11	507	320	2'70	211
1430		5'84	408	302	3'84	199

## 6. 2, 3-Dijod-1-oxypropan.

0	0'125	1'51	—	—	—	—
225		2'36	1049	378	1'56	250
300		2'64	880	376	1'75	249
475		3'71	781	463	2'46	307
0	1'130	0'951	—	—	—	—
300		1'63	543	226	1'71	238
810		2'66	329	211	2'80	222
1430		3'61	252	186	3'80	196

## 7. 2-Chlorpropanol-1.

0	0'125	2'94	—	—	—	—
225		4'62	2050	747	1'57	254
300		5'12	1710	726	1'74	247
475		7'29	1540	915	2'48	312

$c \cdot 10^5$	$w_0$	$k_m$	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	1'130	1'85	—	—	—	—
300		3'29	1097	480	1'78	259
405		3'83	946	489	2'07	264
810		5'49	678	450	2'97	243

### β) Sekundäre Alkohole.

#### 1. Menthol.

$c \cdot 10^5$	$w_0$	$k_m$	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0'125	1'04	—	—	—	—
225		1'57	698	236	1'51	227
300		1'81	603	257	1'74	247
475		2'64	556	337	2'54	324
0	1'130	0'660	—	—	—	—
300		1'15	383	163	1'74	247
810		1'82	225	143	2'76	216
1430		2'61	182	136	3'95	206

#### 2. Borneol.

0	0'125	2'64	—	—	—	—
225		4'03	1790	618	1'53	234
300		4'43	1480	597	1'68	226
475		6'53	1370	819	2'47	310
0	1'130	1'66	—	—	—	—
300		2'82	940	387	1'70	233
810		4'57	564	359	2'76	216
1430		6'43	450	334	3'87	201

#### 3. Zylohexanol.

0	0'125	3'03	—	—	—	—
225		4'56	2030	679	1'50	224
300		5'13	1710	700	1'69	231
475		7'41	1560	922	2'45	305
0	1'130	1'91	—	—	—	—
300		3'14	1046	410	1'64	215
810		5'16	637	401	2'70	210
1430		7'45	521	388	3'90	203

#### 4. 1-Chlor-2-oxypropan.

0	0'125	0'557	—	—	—	—
225		0'864	384	136	1'55	244
300		0'961	320	135	1'72	242
475		1'46	308	189	2'62	340
0	1'130	0'360	—	—	—	—
300		0'628	209	89'4	1'75	248
810		1'07	132	87'6	2'98	244
1430		1'56	109	84'0	4'33	234

b) Bei 25°.

## α) Primärer Alkohol.

## 2, 3-Dijod-1-oxypropan.

$c \cdot 10^5$	$w_0$	$k_m$	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0'125	3'83	—	—	—	—
225		5'86	2600	902	1'53	236
0	1'130	2'44	—	—	—	—
810		6'74	833	531	2'76	217

## β) Sekundäre Alkohole.

## 1. Menthol.

$c \cdot 10^5$	$w_0$	$k_m$	$\frac{k_c}{c}$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$\frac{k_c}{k_0}$	$\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$
0	0'125	2'62	—	—	—	—
225		3'79	1680	520	1'45	198
475		6'67	1400	853	2'54	325
0	1'130	1'61	—	—	—	—
810		4'53	559	360	2'82	224
1430		6'64	464	352	4'12	218

## 2. 1-Chlor-2-oxypropan.

0	0'125	1'44	—	—	—	—
225		2'17	965	325	1'51	226
475		3'66	770	467	2'54	324
0	1'130	0'916	—	—	—	—
810		2'69	332	218	2'94	238
1430		3'93	274	210	4'29	229

Chlorwasserstoff erhöht, da hier im Gegensatz zu den Versuchen in Essigsäure die Katalyse durch die  $H^+$  der Ameisensäure nicht mehr vernachlässigt werden kann, die Geschwindigkeitskonstanten weniger als proportional seiner Konzentration, und zwar in der wasserarmen Säure bei  $c=0'00225$  auf das 1'45—1'57fache, bei  $c=0'00300$  auf das 1'64—1'75fache, bei  $c=0'00475$  auf das 2'42—2'62fache. In der wasserreicheren Säure erhöht er bei  $c=0'00300$  auf das 1'57—1'78fache, bei  $c=0'00810$  auf das 2'68—2'98fache. Ein größerer Unterschied zwischen dem Verhalten der primären und der sekundären Alkohole ist hier — ebenfalls im Gegensatz zur Veresterung in der Essigsäure — nicht zu bemerken. Extrapoliert auf  $c=1$  findet man nämlich bei den ersteren bzw. den letzteren bei 15° bei  $w_0=0'1$  Erhöhungen auf das 506—697, im Mittel das 593fache bzw. das 439—678, im Mittel das 583fache, bei  $w_0=1'1$  sind die

entsprechenden Verhältniszahlen 265—594, Mittel 440 bzw. 270 bis 580, Mittel 400.

Dagegen zeigen die  $\frac{k_c - k_0}{k_0 \cdot c}$  keinen oder einen schwächeren Gang — bei  $w_0 = 0.125$  ansteigend, bei  $w_0 = 1.13$  absteigend — und geringere Schwankungen. Für  $w_0 = 0.1$  sind ihre äußersten Werte und ihre Mittelwerte bei den primären bzw. sekundären Alkoholen 209—312 und 251 bzw. 224—340 und 263; für  $w_0 = 1.1$  190—264 und 222 bzw. 201—248 und 211.

Im folgenden wurden, um den verzögernden Einfluß des Wassers bei den Versuchsreihen mit Katalysator zu zeigen, die Mittelwerte von  $\frac{k_c - k_0}{c}$  für  $w_0 = 0.125$  gleich 100% gesetzt.

a) Versuche bei 15°.

α) Primäre Alkohole.

1. Äthylenchlorhydrin.			2. Äthylenbromhydrin.		
$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.125	878	100	0.125	756	100
1.130	552	63	1.130	475	63
3. Äthylenjodhydrin			4. 2, 3-Dichlor-1-oxypropan.		
0.125	535	100	0.125	706	100
1.130	303	57	1.130	342	48
5. 2, 3-Dibrom-1-oxypropan.			6. 2, 3-Dijod-1-oxypropan.		
0.125	601	100	0.125	406	100
1.130	317	53	1.130	208	51

7. 2-Chlorpropanol-1.

$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.125	796	100
1.130	473	59

β) Sekundäre Alkohole.

1. Menthol.			2. Borneol.		
$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0.125	277	100	0.125	678	100
1.130	147	53	1.130	360	53
3. Zyklohexanol.			4. 1-Chlor-2-oxypropan.		
0.125	767	100	0.125	153	100
1.130	400	52	1.130	87	57

## b) Versuche bei 25°.

## α) Primärer Alkohol.

## 2, 3-Dijod-1-oxypropan.

$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0'125	902	100
1'130	531	59

## β) Sekundäre Alkohole.

## 1. Menthol.

$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0'125	687	100
1'130	347	51

## 2. 1-Chlor-2-oxypropan.

$w_0$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
0'125	396	100
1'130	214	54

Bei den katalysierten Versuchen werden somit durch Erhöhung des Anfangswassergehaltes von 0'125 auf 1'13 Mole die Geschwindigkeitskonstanten um 37—52%, im Mittel um 45% verkleinert, und zwar etwas stärker als bei den Versuchen ohne Katalysator, aber gleichfalls unabhängig von der Temperatur und — innerhalb gewisser Grenzen — der Natur des Alkohols.

Sowohl FRIEDMANN als auch ADLER hatten bei den von ihnen untersuchten Alkoholen durch annähernd den gleichen Wasserzusatz eine weit stärkere Verkleinerung der  $\frac{k_c - k_0}{c}$  beobachtet, nämlich um rund 70%, und einen größeren Unterschied gegenüber der verzögernden Wirkung des Wassers bei den Versuchen ohne Katalysator, als er hier gefunden worden ist.

## 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind unter  $q$ ,  $q_1$ ,  $q_2$  die Aktivierungswärmen in Kilogrammkalorien, unter  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  die Aktionskonstanten für die Zeitmessung in Stunden angegeben. Die Werte ohne Index sind ohne Berücksichtigung der Änderung der Viskosität ( $\eta$ ) ermittelt, die Werte mit dem Index 1 bzw. 2 unter der Annahme, daß die Geschwindigkeitskonstanten proportional der Viskosität steigen bzw. fallen. Bei dieser Berechnung wurden die für reine Ameisensäure angegebenen<sup>6</sup> Werte  $\eta_{15^\circ} = 0'0196$ ,  $\eta_{25^\circ} = 0'0157$  benutzt. Die  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  sind eingeklammert, da es sich hier nur um äußerst unsichere Grenzwerte handelt, denn die Geschwindigkeitskonstanten ändern sich wohl kaum genau gerade oder verkehrt proportional mit der Viskosität.

<sup>6</sup> P. B. DAVIS, W. S. PUTNAM u. H. C. JONES, J. Franklin Inst. 180 (1915) 567, zit. n. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., 2. Erg.-Bd. I, 98, 146.

Alkohol	$e \cdot 10^4 w_0$	$k_m 25^0$	$\frac{k_m 25^0}{k_m 15^0}$	$q$	$(q_1)$	$(q_2)$	$\alpha \cdot 10^{-11}$	$(\alpha \cdot 10^{-11})$	$(\alpha \cdot 10^{-11})^2$	
Menthol	0	0'125	2'62	2'52 <sub>0</sub>	15'7 <sub>8</sub>	19'5 <sub>5</sub>	11'9 <sub>8</sub>	22	17	29'5
		1'130	1'61	2'44 <sub>0</sub>	15'2 <sub>4</sub>	19'0 <sub>0</sub>	11'4 <sub>0</sub>	5'6	4'0	7'1
	225 475	0'125	3'79	2'41 <sub>3</sub>	15'0 <sub>3</sub>	18'8 <sub>2</sub>	11'2 <sub>6</sub>	9'3	6'9	12'5
			6'67	2'52 <sub>7</sub>	15'8 <sub>1</sub>	19'6 <sub>0</sub>	12'0 <sub>2</sub>	61	45	81
810 1430	1'130	4'53	2'48 <sub>9</sub>	15'5 <sub>6</sub>	19'3 <sub>4</sub>	11'7 <sub>7</sub>	27	20	36	
		6'64	2'54 <sub>5</sub>	15'9 <sub>3</sub>	19'7 <sub>1</sub>	12'1 <sub>4</sub>	74	55	99	
Borneol	0	0'125	6'75	2'55 <sub>6</sub>	16'0 <sub>2</sub>	19'9 <sub>3</sub>	12'2 <sub>8</sub>	86	82	116
		1'130	4'30	2'59 <sub>0</sub>	16'2 <sub>4</sub>	20'0 <sub>2</sub>	12'4 <sub>8</sub>	80	60	108
Zylohexanol	0	0'125	7'62	2'51 <sub>5</sub>	15'7 <sub>4</sub>	19'5 <sub>2</sub>	11'9 <sub>5</sub>	60	46	82
		1'130	4'93	2'58 <sub>2</sub>	16'1 <sub>8</sub>	19'9 <sub>6</sub>	12'4 <sub>0</sub>	83	63	111
1-Chlor-2-oxypropan	0	0'125	1'44	2'58 <sub>5</sub>	16'1 <sub>9</sub>	19'9 <sub>9</sub>	12'4 <sub>5</sub>	26	19	36
		1'130	0'916	2'54 <sub>4</sub>	15'9 <sub>3</sub>	19'7 <sub>2</sub>	12'1 <sub>4</sub>	10'1	7'6	13'8
	225 475	0'125	2'17	2'51 <sub>2</sub>	15'7 <sub>1</sub>	19'5 <sub>0</sub>	11'9 <sub>2</sub>	16'6	12'0	26
3'66	2'50 <sub>7</sub>		15'6 <sub>8</sub>	19'4 <sub>7</sub>	11'8 <sub>9</sub>	27	20	36		
Äthylenchlorhydrin	810 1430	1'130	2'69	2'51 <sub>4</sub>	15'7 <sub>3</sub>	19'5 <sub>2</sub>	11'9 <sub>4</sub>	21	16	29
			3'93	2'53 <sub>0</sub>	15'7 <sub>4</sub>	19'5 <sub>5</sub>	11'9 <sub>8</sub>	33	25	44
Äthylenchlorhydrin	0	1'130	6'25	2'55 <sub>0</sub>	15'9 <sub>8</sub>	19'7 <sub>8</sub>	12'1 <sub>9</sub>	94	88	100
Äthylenchlorhydrin	0	1'130	5'51	2'53 <sub>0</sub>	15'9 <sub>0</sub>	19'6 <sub>8</sub>	12'1 <sub>1</sub>	58	44	78
Äthylenchlorhydrin	0	0'125	5'39	2'50 <sub>7</sub>	15'6 <sub>8</sub>	19'4 <sub>6</sub>	11'9 <sub>0</sub>	39	30	53
		1'130	3'23	2'54 <sub>4</sub>	15'9 <sub>1</sub>	19'7 <sub>1</sub>	12'1 <sub>4</sub>	36	27	48
2,3-Dichlor-1-oxypropan	0	0'125	6'84	2'53 <sub>4</sub>	15'8 <sub>8</sub>	19'6 <sub>8</sub>	12'0 <sub>7</sub>	68	53	90
		1'130	4'62	2'65 <sub>5</sub>	16'6 <sub>6</sub>	20'4 <sub>4</sub>	12'8 <sub>7</sub>	178	130	236
2,3-Dibrom-1-oxypropan	0	0'125	5'87	2'47 <sub>7</sub>	15'4 <sub>1</sub>	19'2 <sub>7</sub>	11'6 <sub>8</sub>	30	23	40
		1'130	3'81	2'50 <sub>7</sub>	15'6 <sub>8</sub>	19'4 <sub>6</sub>	11'9 <sub>0</sub>	28	21	37
2,3-Dijod-1-oxypropan	0	0'125	3'83	2'53 <sub>6</sub>	15'8 <sub>8</sub>	19'6 <sub>7</sub>	12'1 <sub>0</sub>	39	29	53
		1'130	2'44	2'56 <sub>6</sub>	16'0 <sub>0</sub>	19'8 <sub>6</sub>	12'2 <sub>8</sub>	35	26	46
	225 810	0'125	5'86	2'48 <sub>7</sub>	15'5 <sub>1</sub>	19'3 <sub>1</sub>	11'7 <sub>3</sub>	33	25	44
1'130	6'74		2'53 <sub>3</sub>	15'8 <sub>1</sub>	19'6 <sub>5</sub>	12'0 <sub>9</sub>	67	50	89	
2-Chlorpropanol-1	0	0'125	7'42	2'52 <sub>4</sub>	15'8 <sub>0</sub>	19'5 <sub>9</sub>	12'0 <sub>0</sub>	65	49	87
		1'130	4'59	2'48 <sub>1</sub>	15'5 <sub>0</sub>	19'2 <sub>0</sub>	11'7 <sub>1</sub>	25	19	33

Der Temperaturkoeffizient beträgt im Mittel bei den primären Alkoholen  $2'531 \pm 0'012$  mit einer mittleren Abweichung

der Einzelbestimmung  $\Delta_m = \pm 0'045$ , bei den sekundären  $2'523 \pm \pm 0'012$ ,  $\Delta_m = \pm 0'048$ , bei den Versuchen ohne Chlorwasserstoff  $2'539 \pm 0'009$ ,  $\Delta_m = \pm 0'039$ , mit Chlorwasserstoff  $2'603 \pm 0'012$ ,  $\Delta_m = 0'038$ , bei  $w_0 = 0'125$   $2'514 \pm 0'011$ ,  $\Delta_m = \pm 0'040$ , bei  $w_0 = 1'130$   $2'538 \pm 0'010$ ,  $\Delta_m = \pm 0'039$ . Der Temperaturkoeffizient ist also innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit in den hier untersuchten Fällen praktisch unabhängig davon, ob ein primärer oder ein sekundärer Alkohol mit oder ohne Chlorwasserstoff in wasserarmer oder in wasserreicherer Ameisensäure verestert wird. Als Gesamtmittel ergibt sich  $2'527 \pm 0'010$ ,  $\Delta_m = 0'045$ . Die Abweichungen der äußersten Werte ( $2'65_6$  und  $2'41_3$ ) vom Mittelwerte dürften zwar reell sein, da es ja unwahrscheinlich ist, daß verschiedene Alkohole vollständig gleiche Temperaturkoeffizienten haben, übersteigen aber doch nicht die möglichen Fehler, wenn sie auch fast dreimal so groß sind als der berechnete „mittlere Fehler der Einzelbestimmung“.

Als Mittelwert der Aktivierungswärme findet man  $q_m = -15'81 \pm 0'05$  Kilogrammkalorien. Wären die  $q$  in allen Fällen hier genau gleich groß, so müßten die  $\alpha$  den  $k$  proportional sein. Bei der großen Empfindlichkeit der  $\alpha$  gegenüber kleinen Abweichungen der  $q$  ergeben sich aber erhebliche Abweichungen von dieser Proportionalität. So sind z. B. bei  $c=0$ ,  $w_0 = 1'13$  die Geschwindigkeitskonstanten des 1-Chlor-2-oxypfans ( $k_{m 25^\circ} = 0'916$ ,  $k_{m 15^\circ} = 0'360$ ) nur etwa halb so groß wie des Menthols ( $k_{m 25^\circ} = 1'61$ ,  $k_{m 15^\circ} = 0'660$ ), die Aktionskonstante des ersteren Alkohols ( $\alpha = 10'1 \cdot 10^{12}$ ) ist dagegen fast doppelt so groß wie des letzteren ( $\alpha = 5'6 \cdot 10^{12}$ ), während die diesen Unterschied bewirkende Abweichung der Temperaturkoeffizienten ( $2'54$  gegen  $2'44$ ) voneinander noch innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit liegt.

Es werden daher bei den späteren Vergleichen wieder, wie meist üblich, nur die Geschwindigkeitskonstanten herangezogen werden.

#### D) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur der Säure.

In der nachstehenden Zusammenstellung beziehen sich die gestrichelten Buchstaben auf die Essigsäure.

Wo Konstanten verglichen werden, die in Essigsäure bei  $25^\circ$  und in Ameisensäure bei  $15^\circ$  erhalten worden sind, werden noch  $N_0 = \frac{k_0}{k'_0} \cdot 2'527$  und  $N = \frac{(k_0 - k_0') c'}{(k'_0 - k'_0) c} \cdot 2'527$  angegeben, also jene Verhältniszahlen, die man erhält, wenn man die für Ameisensäure

I. Ohne Katalysator.

Alkohol	Ameisensäure		Essigsäure		$\frac{k_0}{k'_0}$	$N_0 \cdot 10^{-2}$
	$t$	$k_0$	$t$	$k'_0 \cdot 10^3$		
Äthylenchlorhydrin . . . .	0'207	4'09	0'186	598	6840	173
	1'206	2'45	1'106	552	4440	112
Äthylenbromhydrin . . . .	0'210	3'50	0'188	550	6350	160
	1'210	2'17	1'099	481	4510	114
Äthylenjodhydrin . . . . .	0'204	2'15	0'186	436	4940	125
	1'205	1'27	1'104	357	3560	90
2,3-Dichlor-1-oxypropan . .	0'218	2'70	0'183	420	6430	163
	1'199	1'74	1'108	397	4380	111
2,3-Dibrom-1-oxypropan . .	0'209	2'37	0'188	371	6400	162
	1'207	1'52	1'107	346	4400	111
2,3-Dijod-1-oxypropan . . . 15°	0'208	1'51	0'184	324	4660	118
	1'202	0'951	1'099	280	3400	86
2-Chlorpropanol-1 . . . . .	0'205	2'94	0'194	479	6140	156
	1'206	1'85	1'107	471	3930	99
Menthol . . . . .	0'220	1'04	0'183	131	7950	201
	1'198	0'660	1'105	112	5890	149
Borneol . . . . .	0'206	2'64	0'192	355	7450	188
	1'200	1'66	1'108	345	4810	122
Zyklohexanol . . . . .	0'215	3'03	0'177	450	6730	170
	1'204	1'91	1'102	432	4420	112
1-Chlor-2-oxypropan . . . .	0'194	0'557	0'182	75'8	7350	186
	1'202	0'360	1'103	71'5	5030	127
Äthylenchlorhydrin . . . .	—	—	—	—	—	—
	1'233	6'25	1'106	552	11300	—
Äthylenbromhydrin . . . .	—	—	—	—	—	—
	1'230	5'51	1'099	481	11440	—
Äthylenjodhydrin . . . . .	0'228	5'39	0'186	436	12360	—
	1'229	3'33	1'104	357	9330	—
2,3-Dichlor-1-oxypropan . .	0'221	6'84	0'183	420	16300	—
	1'226	4'62	1'108	397	11600	—
2,3-Dibrom-1-oxypropan . . 25°	0'220	5'87	0'188	371	15800	—
	1'216	5'81	1'107	346	11000	—
2,3-Dijod-1-oxypropan . . .	0'217	3'83	0'184	324	11810	—
	1'214	2'44	1'099	280	8700	—
2-Chlorpropanol-1 . . . . .	0'228	7'42	0'194	479	15500	—
	1'216	4'59	1'107	471	9750	—
Menthol . . . . .	0'212	2'62	0'183	131	20000	—
	1'208	1'61	1'105	112	14380	—
Borneol . . . . .	0'220	6'75	0'192	355	19000	—
	1'214	4'30	1'108	345	12460	—

Alkohol	Ameisensäure		Essigsäure		$\frac{k_0}{k'_0}$
	$t$	$w_m$	$k_0$	$k'_0 \cdot 10^5$	
Zyklohexanol . . . . .	0'227	7'62	1'239	4'93	16920
1-Chlor-2-oxypropan . . . . .	0'206	1'44	1'207	0'916	11400
	25°		25°		19000
					12800

gewonnenen Konstanten mit den bei einer Reihe von Alkoholen gefundenen Mittelwerte des Temperaturkoeffizienten von 15° auf 25° umrechnet.

Die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten betragen wie die  $N_0$  bzw.  $\frac{k_0}{k'_0}$  erkennen lassen, bei der Ameisensäure beim kleineren Wassergehalt das 11800—20000fache, im Mittel das 16200fache, beim größeren das 8600—14900fache, im Mittel das 11300fache der in Essigsäure bei der gleichen Temperatur (25°) erhaltenen. In Gemeinschaft mit ADLER fand der eine von uns mit dem gleichen Temperaturkoeffizienten 2'5 für den kleineren Wassergehalt Verhältniszahlen von 16000—19000, für den größeren von 10000—17000, in Gemeinschaft mit FRIEDMANN bei den von diesem gemessenen primären Alkoholen bei  $w_0 = 0'1$  12100—19400, bei  $w_0 = 1'0$  9600—13900, bei den sekundären Alkoholen 15200 bis 22000 bei  $w_0 = 0'1$  und 14800—21700 bei  $w_0 = 1'0$ .

## II. Mit Katalysator.

Alkohol	Ameisensäure			Essigsäure			$N_c$
	$t$	$w_m$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$t$	$w'_m$	$\frac{k'_c - k'_0}{c'}$	
Äthylchlorhydrin . . . . .	0'229	878	15°	0'186	2'35	374	945
	1'234	552		1'100	2'89	191	483
Äthylbromhydrin . . . . .	0'233	756	15°	0'190	2'24	338	854
	1'225	475		1'106	2'48	192	485
Äthyljodhydrin . . . . .	0'217	535	15°	0'184	1'59	336	849
	1'223	303		1'106	1'86	163	412
2,3-Dichlor-1-oxypropanol . . . . .	0'221	706	15°	0'189	1'81	390	986
	1'224	342		1'102	2'25	152	384
2,3-Dibrom-1-oxypropanol . . . . .	0'220	601	15°	0'187	1'49	403	1018
	1'227	317		1'098	2'05	155	392
2,3-Dijod-1-oxypropanol . . . . .	0'216	406	15°	0'189	1'48	274	692
	1'209	208		1'094	1'74	119	301
2-Chlorpropanol-1 . . . . .	0'227	796	15°	0'183	2'38	334	844
	1'223	473		1'098	3'04	156	394
Menthol . . . . .	0'203	277	15°	0'192	0'315	880	2224
	1'214	147		1'106	0'385	382	965

Alkohol	Ameisensäure		Essigsäure		$\frac{(k_c - k_0) c}{(k'_c - k'_0) c}$	$N_c$
	$t w_m$	$\frac{k_c - k_0}{c}$	$t w'_m$	$\frac{k'_c - k'_0}{c'}$		
Borneol . . . . .	0'216	678	0'187	0'544	1240	3134
	1'218	360				
Zykhlohexanol . . . . .	0'216	767	0'185	0'465	1650	4169
	1'230	400				
1-Chlor-2-oxypropan . . . . .	0'199	153	0'192	0'296	517	1307
	1'205	87				
Dijodpropanol . . . . .	0'227	902	0'189	1'48	610	25°
	1'230	531				
Menthol . . . . .	0218	687	0'192	0'315	2180	25°
	1'226	347				
1-Chlor-2-oxypropan . . . . .	0'201	396	0'192	0'296	1340	
	1'216	214				
Menthol . . . . .	0'20	300 <sup>7</sup>	0'178	0'148	2024	
	1'21	239 <sup>7</sup>				
Borneol . . . . .	0'23	286 <sup>7</sup>	0'184	0'248	1151	15°
	1'22	229 <sup>7</sup>				

Wie die  $N_c$  bzw.  $\frac{(k_c - k_0) c'}{(k'_c - k'_0) c}$  erkennen lassen, sind die auf

normale Chlorwasserstoffkonzentration und 25° umgerechneten Zunahmen der Geschwindigkeitskonstanten in der Ameisensäure bei den primären Alkoholen beim kleineren Wassergehalt 600 bis 1000mal, im Mittel 850mal, beim größeren 300—480, im Mittel 400mal größer als in Essigsäure. Für die sekundären Alkohole sind die entsprechenden Verhältniszahlen 1150—4170, im Mittel 2200 bzw. 500—1750, im Mittel 1100.

Für die von FRIEDMANN gemessenen sekundären Alkohole ergaben sich Verhältniszahlen für diese Zunahmen von etwa 4000 bis 5000 beim größeren und 1000—1200 beim kleineren Wassergehalte. Bei den von ADLER gemessenen Nitrobenzylalkoholen beträgt das Verhältnis dieser Zunahmen 1000—1500 bzw. 260—400, was mit den hier für die primären Alkohole gefundenen Werten annähernd übereinstimmt.

Die Verkleinerung der Verhältniszahlen mit steigendem Wassergehalt sowohl bei den Versuchen ohne als auch insbesondere bei jenen mit Salzsäure ergibt sich, wie schon in der Arbeit von ADLER<sup>8</sup> angeführt worden ist, daraus, daß die Vergrößerung

<sup>7</sup> Intrapoliert auf  $c = 0'043$ .

<sup>8</sup> L. c. S. 390 bzw. S. 600.

des Wassergehaltes in Ameisensäure stets verzögert, in Essigsäure ohne Salzsäure zwar auch, aber weit schwächer, mit dieser dagegen beschleunigt<sup>9</sup>.

E) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur der Alkohole.

I. Der Einfluß der Halogensubstitution.

1. In Essigsäure bei 25°.

Der Vergleich der hier und der von HAAS bzw. RAFF untersuchten — nachstehend mit einen bzw. zwei Sternchen bezeichneten — Alkohole ergibt:

Alkohol	$w_0 = 0.115$ (0.216*, 0.112**)				$w_0 = 1.029$ (1.357*, 1.100***)			
	$k_0 \cdot 10^6$	%	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$k_0 \cdot 10^6$	%	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
Äthylalkohol*	835	100	3.73 <sup>10</sup>	100	851	100	3.87 <sup>11</sup>	100
Äthylchlorh.	598	72	2.35	63	552	65	2.89	75
Äthylbromh.	550	66	2.25	60	481	56	2.48	64
Äthyljodh.	435.5	52	1.59	43	357	42	1.87	48
Propanol-2**	205	100	0.406	100	195	100	0.660	100
1-Chlor-2-oxypropan	75.8	37	0.296	73	71.6	37	0.436	66
Propanol-1**	940	100	3.87	100	830	100	4.86	100
2-Chlorpropanol-1	479	51	2.38	61	471	57	3.05	63
2, 3-Dichlor-1-oxypropanol	420	45	1.81	46	397	48	2.25	46
2, 3-Dibrom-1-oxypropan	371	39	1.49	38	347	42	2.05	42
2, 3-Dijod-1-oxypropanol	323	34	1.48	38	280	34	1.74	36

2. In Ameisensäure.

Der Vergleich der hier und der von FRIEDMANN gemessenen — nachstehend mit Sternchen versehenen — Alkohole ergibt:

Alkohol	$w_0 = 0.125$ (0.104*)		$w_0 = 1.130$ (1.017*)	
	$k_0$	%	$k_0$	%
Äthylalkohol*	6.5	100	4.6	100
Äthylchlorh.	4.09	63	2.45	53
Äthylbromh.	3.50	54	2.17	47
Äthyljodh.	2.15	33	1.27	28
			$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
Propanol-2	1.79	100	850	100
1-Chlor-2-oxypropan	0.557	31	153	18
			$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
Propanol-2	1.79	100	1.38	100
1-Chlor-2-oxypropan	0.557	31	0.360	26
			205	100
			87	42

<sup>9</sup> Über die Gründe für diesen Gegensatz zwischen Ameisen- und Essigsäure vgl. KAILAN und FRIEDMANN l. c. S. 120 bzw. S. 314.

<sup>10</sup> Mittel der mit  $c = 0.0236$  gefundenen Mittelwerte.

<sup>11</sup> Mittel der mit  $c = 0.0238$  gefundenen Mittelwerte.

Alkohol	$w_0 = 0.125$ (0.104*)		$w_0 = 1.130$ (1.017*)	
	$k_0$	%	$k_0$	%
Propanol*-1 . . . . .	6.0	100	4.3	100
2-Chlorpropanol-1 . . . .	2.94	46	1.85	43
2, 3-Dichlor-1-oxypropan .	2.70	45	1.74	40
2, 3-Dibrom-1-oxypropan	2.37	40	1.52	35
2, 3-Dijod-1-oxypropan .	1.51	25	0.95	22

### 3. Bemerkungen hiezu.

Die Zunahme der Verzögerung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt in der Reihenfolge: Chlor, Brom, Jod. Ersatz von einem Wasserstoffatom in Äthylalkohol durch Chlor erniedrigt die Konstanten bzw. deren durch Chlorwasserstoff hervorgerufenen Zuwachs um 28—35% bzw. um 25—37% in der Essigsäure und um 37—47% in der Ameisensäure. Für den Ersatz durch Brom sind die entsprechenden Zahlen 34—44% bzw. 36—40% und 46 bis 53%, für den durch Jod 48—58% bzw. 52—57% und 67 bis 72%. Ersetzt man im normalen Propylalkohol je ein  $\alpha$ - und ein  $\beta$ -ständiges Wasserstoffatom durch Chlor, so tritt in Essigsäure eine Erniedrigung um 52—55% bzw. 54% ein, in Ameisensäure um 55—60%; für Brom sind die entsprechenden Erniedrigungen 58—61 bzw. 58—62% und 60—65%, für Jod 66% bzw. 62 bis 64% und 75—78%.

Auffallenderweise bewirkt der Ersatz eines Wasserstoffatoms im sekundären Propylalkohol durch Chlor sowohl in Essigsäure als auch in Ameisensäure bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff nicht nur eine weit stärkere Erniedrigung als der gleiche Ersatz im Äthyl- und — außer in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure — im normalen Propylalkohol, sondern sogar als der Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch zwei Chlor-, ja selbst durch zwei Bromatome im letzteren, nämlich um 63% in der Essig- und um 69—74% in der Ameisensäure. In Gegenwart von Chlorwasserstoff ist die Erniedrigung in Essigsäure (27—34%) ungefähr ebenso groß wie beim Äthylalkohol, in Ameisensäure (58 bis 72%) dagegen weit größer.

Auch im primären Propylalkohol verringert Ersatz eines  $\alpha$ -Wasserstoffatoms durch Chlor die Geschwindigkeitskonstanten viel stärker als im Äthylalkohol, ja sogar eher stärker als beim letzteren der Ersatz durch Brom, nämlich in chlorwasserstofffreierer Essig- bzw. Ameisensäure um 43—49% bzw. 54—57%, in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure um 37—39%.

## II. Der Einfluß der Substitution durch Alkylgruppen

## 1. In Essigsäure bei 25°.

Alkohol	$w_0 = 0'115$				$w_0 = 1'029$			
	$k_0 \cdot 10^6$	%	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%	$k_0 \cdot 10^6$	%	$\frac{k_c - k_0}{c}$	%
Zyklohexanol . . . . .	450	100	0'466	100	432	100	0'606	100
Menthol . . . . .	131	29	0'315	68	112	26	0'385	62
Borneol . . . . .	355	79	0'544	117	345	80	0'626	100

## 2. In Ameisensäure 15° (25°).

Alkohol	$w_0 = 0'115$						$w_0 = 1'029$					
	$k_0$	%	$(k_0)$	(%)	$\frac{k_c - k_0^{12}}{c}$	%	$k_0$	%	$(k_0)$	(%)	$\frac{k_c - k_0^{13}}{c}$	%
Zyklohexanol	3'03	100	(7'62)	(100)	767	100	1'91	100	(4'93)	(100)	406	100
Menthol . . .	1'04	34	(2'62)	(34)	277	36	0'66	35	(1'61)	(33)	153	38
Borneol . . .	2'64	87	(6'75)	(89)	678	88	1'66	87	(4'30)	(87)	373	92

## 3. Bemerkungen hiezu.

Gleichzeitiger Ersatz je eines H-Atoms durch  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  — am  $\alpha$ - — und durch  $\text{CH}_3$  am  $\beta$ -C-Atom (Menthol) ermäßigt bei  $w_0 = 0'125$  bzw.  $1'029$  in Essigsäure die  $k_0$  um 71 % bzw. 74 %, in Ameisensäure um 66 % bzw. 65 % bei 15° und um 66 % bzw. 67 % bei 25°, die  $k_c/c - k_0/c$  um 32 % bzw. 38 % in ersterer und um 64 % bzw. 62 % in letzterer Säure.

Sehr viel schwächer verzögernd, ja in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure sogar beschleunigend wirkt dagegen gleichzeitiger Ersatz eines H-Atoms durch  $\text{CH}_3$  an einem  $\alpha$ -C-Atom und je eines H-Atoms an je einem  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-Atom durch  $(\text{CH}_3)_2\text{C} =$  unter Bildung von zwei Fünfer-Ringen aus dem Sechser-Ring (Borneol): In Essigsäure sinken dadurch die  $k_0$  nur um 21 % bzw. 20 %, in Ameisensäure sogar nur um 13 % bei 15° und um 11 % bzw. 13 % bei 25°. Die  $k_c/c - k_0/c$  steigen, wie erwähnt, in Essigsäure um 17 % bzw. 3 %, während sie in Ameisensäure um 12 % bzw. 8 % fallen.

Bei beiden Derivaten des Zyklohexanols ist in beiden Säuren die verzögernde Wirkung ohne Chlorwasserstoff stärker als mit ihm.

<sup>12</sup> Mittelwerte für  $c = 0'00225, 0'003, 0'00475$ .

<sup>13</sup> Mittelwerte für  $c = 0'003, 0'0081$ .

F) Die Veresterungsgeschwindigkeit der Ameisensäure  
in tertiärem Butylalkohol.

Die im Voranstehenden mitgeteilte Prüfung der kryoskopischen Methode der Messung der Veresterungsgeschwindigkeiten von Menthol und Borneol in Ameisensäure durch acidimetrische Bestimmung der letzteren hatte den Nachteil geringer Genauigkeit. Denn selbst nach vollständiger Veresterung war der Verbrauch an normaler Natronlauge nur um  $0.3 \text{ cm}^3$  kleiner als zu Versuchsbeginn bei einem Gesamtverbrauch von etwa  $48 \text{ cm}^3$ . Daher wurde umgekehrt die Veresterungsgeschwindigkeit einer Säure in einem Alkohol, und zwar der Ameisensäure in dem bekanntlich erst bei  $25^\circ$  schmelzenden tertiären Butylalkohol zunächst, wie oben beschrieben, durch kryoskopische Bestimmungen und sodann auch noch durch acidimetrische Titrationsen ermittelt.

Die Versuchsanordnung im letzteren Fall war die gleiche wie die in der Arbeit des einen von uns über die Veresterung der Benzoesäure<sup>14</sup> beschriebene. Dem Reaktionsgemisch wurden je  $2.061 \text{ cm}^3$  entnommen und mit Phenolphthalein als Indikator mit  $0.0413$  normaler Barytlauge titriert. Der Verbrauch an letzterer ist bei den Versuchsreihen Nr. 371 und 372 unter *A* bzw. *A—X* für den Versuchsbeginn ( $t=0$ ) bzw. für die Zeit  $t$  angegeben.

In allen Fällen wurde ohne Katalysator bei  $25^\circ$  gearbeitet. Der tertiäre Butylalkohol wurde von MERCK bezogen, 12 Stunden über Kalk gekocht und sodann zweimal über Calciumspänen destilliert. Es waren  $K_{p750} = 82.6^\circ$ ,  $F_p = 25.47^\circ$ ,  $d_{40}^{20} = 0.7871$ ; die molare Gefrierpunktserniedrigung betrug  $12.8^\circ$ .

Wie man sieht, stimmen die Mittelwerte der acidimetrisch ermittelten Konstanten ( $k_m = 0.94, 0.89$ ) mit den kryoskopisch gefundenen ( $k_m = 0.92, 0.90$ ) sehr gut überein.

In zwei von den vier Versuchsreihen zeigen die Konstanten einen im allgemeinen absteigenden Gang, dieser könnte nicht durch das bei der Reaktion entstandene Wasser erklärt werden, da dieses, wie der eine von uns hat zeigen können, bei der Veresterung ohne Katalysator nicht verzögernd wirkt. Da nun, wie gleichfalls der eine von uns beobachtet hat, letztere Veresterung von Säuren in Alkoholen vielfach nach der Gleichung für „sesquimolekulare“ Reaktionen  $k_{3/2} = \frac{2}{t} \left( \frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} \right)^{15}$  vor sich geht,

<sup>14</sup> Mh. Chem. 27 (1906) 543 bzw. S.-B. Ak. Wiss. Wien (II b) 115 (1906) 341.

<sup>15</sup> Mh. Chem. 29 (1908) 807 bzw. S.-B. Ak. Wiss. Wien (II b) 117 521.

wurden die  $k_{3/2}$  für Nr. 371 und 372 berechnet. Indessen zeigen die  $k_{3/2}$  bei Nr. 371 noch immer einen absteigenden Gang, der natürlich schwächer ist als bei den  $k$ , bei Nr. 372, wo kein Gang der  $k$  bemerkbar ist, steigen die  $k_{3/2}$  an. Es reicht somit das Versuchsmaterial — besonders weil die  $a$  nicht genügend verschieden sind — nicht aus, um entscheiden zu können, ob die Reaktion mono- oder sesquimolekular ist, doch scheint eher das erstere der Fall zu sein, so daß der bei zwei Versuchsreihen beobachtete absteigende Gang der  $k$  auf Versuchsfehler zurückzuführen sein dürfte.

### I. Kryoskopische Bestimmungen.

Versuchs-Nr. 369			Versuchs-Nr. 370		
$\alpha_0 = 0.112$	$w_0 = 0.0$		$\alpha_0 = 0.0926$	$w_0 = 0.0$	
$\Delta_1 = 1.452$	$w_m = 0.034$		$\Delta_1 = 1.195$	$w_m = 0.030$	
	$k_m = 0.92$			$k_m = 0.90$	
$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k$	$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k$
0.138	0.323	0.95	0.115	0.266	1.08
0.384	0.644	0.83	0.402	0.595	0.88
0.441	0.828	1.09	0.597	0.771	0.93
1.03	1.079	0.87	1.11	0.937	0.82
9.0	1.237	—	1.00	1.068	—

### II. Acidimetrische Titrations.

Versuchs-Nr. 371 <sup>16</sup>				Versuchs-Nr. 372 <sup>16</sup>			
$w_0 = 0$	$\alpha_0 = 0.107$	$\alpha'_0 = 0.84$		$w_0 = 0$	$\alpha_0 = 0.121$	$\alpha'_0 = 0.095$	
$w_m = 0.032$	$w'_m = 0.025$	$A = 4.20$		$w_m = 0.034$	$w'_m = 0.027$	$A = 4.73$	
$t$	$A - x$	$k$	$k_{3/2}$	$t$	$A - x$	$k$	$k_{3/2}$
0.121	3.04	1.16	1.00	0.120	3.65	0.94	0.72
0.217	2.27	1.23	1.14	0.266	2.84	0.83	0.71
0.415	1.73	0.93	0.93	0.343	2.21	0.96	0.88
0.656	1.26	0.80	0.87	0.504	1.64	0.91	0.90
				0.731	1.12	0.86	0.92
		$k_m = 0.94$	$k_{3/2 m}$			$k_m = 0.89$	$k_{3/2 m} = 0.84$

### Zusammenfassung.

Es wurden die Veresterungsgeschwindigkeiten von Menthol, Borneol, Zyklohexanol, 1-Chlor-2-oxypropan, Äthylenchlor-, Äthylenbrom- und Äthylenjodhydrin, 2, 3-Dichlor-, 2, 3-Dibrom- und 2, 3-Di-

<sup>16</sup> Unter  $\alpha'_0$ ,  $w'_m$  sind Mole je Liter Lösung angegeben.

jod-1-oxyproman und 2-Chlorpropanol-1 sowohl in Essig-, als auch in Ameisensäure mit und ohne Chlorwasserstoff als Katalysator bei einem Anfangswassergehalt von 0·1 und 1 Mol je Kilogramm bei 15° und 25° durch Messung der Zunahmen der Gefrierpunkts-erniedrigungen bestimmt und die Konstanten für monomolekulare Reaktion berechnet.

Bei einigen Versuchen wurde zur Kontrolle der Fortschritt der Veresterung durch acidimetrische Titrations ermittelt, wobei innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Ergebnisse erhalten wurden. Die untersuchten Alkohole werden unter den Versuchsbedingungen vollständig verestert.

Übereinstimmend mit früheren Beobachtungen werden durch Erhöhung des Wassergehaltes die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure vergrößert, in chlorwasserstofffreier und in Ameisensäure durchwegs verkleinert.

Die durch Chlorwasserstoff bewirkte Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstanten ist ungefähr dessen Konzentrationen proportional und beträgt je Mol Chlorwasserstoff in der Essigsäure bei den primären Alkoholen im Mittel etwa das 5000fache, bei den sekundären Alkoholen rund das 2700fache der ohne Chlorwasserstoff gefundenen Werte, in der Ameisensäure bei beiderlei Alkoholen etwa das 240fache. Bei den Versuchen ohne Katalysator war die Geschwindigkeitskonstante in Ameisensäure beim kleineren Wassergehalt im Mittel 16000, beim größeren 11000mal größer als in Essigsäure bei gleicher Temperatur (25°). Die  $k_{o/c} - k_{o/c}$  sind gleichfalls bei 25° in Ameisensäure bei den primären Alkoholen 850 bzw. 400mal, bei den sekundären Alkoholen 2200 bzw. 1100mal größer als in Essigsäure.

Durch Erhöhung der Temperatur von 15° auf 25° werden in chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure die Geschwindigkeitskonstanten von Menthol bei  $w_0 = 0\cdot115$  auf das 2·4fache, bei  $w_0 = 1\cdot03$  auf das 2·8fache erhöht, entsprechend Aktivierungswärmen von 14·7 bzw. 17·6 Kalorien, für Borneol sind die diesbezüglichen Werte 2·3, 2·7, 14·0 und 16·7.

In Ameisensäure bewirkt die gleiche Temperaturerhöhung praktisch unabhängig von der Natur der untersuchten Alkohole und dem Wasser- und Chlorwasserstoffgehalt eine Erhöhung auf das 2·5<sub>3</sub>fache, entsprechend einer Aktivierungswärme von 15·8 Kalorien.

Mit steigender Zahl und Ordnungszahl der in die Alkohole eingeführten Halogene nimmt die Veresterungsgeschwindigkeit ab, dagegen bewirkt die Bildung von zwei Fünfer-Ringen aus einem Sechser-Ring eher eine Erhöhung, denn Borneol wird sowohl mit als auch ohne Chlorwasserstoff in beiden Säuren wesentlich rascher verestert als Menthol und im Mittel nicht viel langsamer als Zyklohexanol.

Für die Geschwindigkeitskonstante der Selbstveresterung der Ameisensäure in ursprünglich wasserfreiem tertiären Butylalkohol bei 25° ergibt sich im Mittel aus gut übereinstimmenden acidimetrischen und kryoskopischen Bestimmungen die monomolekulare Konstante  $k_0 = 0.91$ .