

# Über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion

Von

A. EITEL und G. LOCK<sup>1</sup>

Aus dem Institut für organische Chemie und organische Technologie der Technischen Hochschule Graz und aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 19. 6. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 6. 1939)

Die Disproportionierung der Aldehyde mit Alkalien zu Carbonsäure und Alkohol ist eine charakteristische Aldehydreaktion. Bei Aldehyden, deren funktionelle Gruppe an einem primären oder sekundären Kohlenstoffatom hängt, läuft meistens neben der Cannizzaro-Reaktion mit viel größerer Geschwindigkeit eine Aldolkondensation einher, so daß mengenmäßig erstere in den Hintergrund tritt.<sup>2</sup> Aromatische Aldehyde vom Typus des Benzaldehyds, bei denen die Funktion an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, geben mit Ätzalkalien Disproportionierung in besonders glatter Weise. Eine Ausnahme machen nur Polyhalogen- und Polynitro-Benzaldehyde, die in 2, 6- bzw. in 2, 4- und 2, 6-Stellung substituiert sind, denn diese geben, ähnlich der Chloral-spaltung, glatte Trennung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung unter Bildung von Ameisensäure<sup>3</sup> und weiters jene Oxybenzaldehyde, die die Hydroxylgruppe in o- oder p-Stellung zur Aldehydgruppe besitzen, denn diese bleiben mit Ätzalkalien entweder unverändert oder gehen unter stärkeren Bedingungen glatt in Oxybenzoesäure und Wasserstoff über; m-Oxybenzaldehyd hingegen gibt glatt Cannizzaro-Reaktion.<sup>4</sup> Auch bei katalytisch angeregten Cannizzaro-Reaktionen konnten M. DELEPINE und A. HOREAU<sup>5</sup> Wasserstoffentwicklung und Säurebildung wahrnehmen.

*Kinetische* Untersuchungen über diese Disproportionierung sind bereits mehrfach durchgeführt worden. C. POMERANZ<sup>6</sup> arbeitet

<sup>1</sup> A. EITEL, Dissert. Techn. Hochsch. Graz 1938.

<sup>2</sup> A. v. LIEBEN, Mh. Chem. 22 (1901) 289.

<sup>3</sup> G. LOCK, Ber. dtsh. chem. Ges. 66 (1933) 1527, 1759; 68 (1935) 1505; 69 (1936) 2253.

<sup>4</sup> G. LOCK, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62 (1929) 1177.

<sup>5</sup> Compt. rend. 204 (1937) 1605 [Chem. Zbl. (1937) II 4193].

<sup>6</sup> Mh. Chem. 21 (1900) 389.

mit Benzaldehyd in 75 % igem Äthylalkohol bei 30° und findet bei rasch verlaufenden Reaktionen, also in konz. Lösung und namentlich am Anfang eine bessere Konstanz für eine *tetra*-molekulare Reaktion, in verdünnteren Lösungen hingegen ergibt sich bei den *tri*-molekularen Konstanten Übereinstimmung. H. und A. EULER<sup>7</sup> untersuchen Formaldehyd und fassen die Disproportionierung als bimolekularen Vorgang auf. G. BIRSTEIN und N. LOBANOW<sup>8</sup> stellen dagegen fest, daß dieses Ergebnis nicht einwandfrei ist, weil bedeutende Überschüsse an Formaldehyd verwendet worden sind. Ferner bildet sich während der Reaktion Methylalkohol, der einen Rückgang des Dissoziationsgrades der Natronlauge zur Folge hat. Sie arbeiten daher mit äquivalenten Mengen Aldehyd und Alkali und überschüssigem Methylalkohol bei 40° und weisen dabei einen *tri*-molekularen Mechanismus nach. Zu bemerken ist, daß bei obigen drei Arbeiten lediglich die Alkalikonzentration verfolgt worden ist, so daß sich keine bestimmte Aussage darüber machen läßt, ob tatsächlich nur die Disproportionierung allein gemessen worden ist.

E. L. MOLT<sup>9</sup> arbeitet bei 30° und 100° in 50- und 100 % igem Methylalkohol und findet die beste Konstanz für eine *tri*-molekulare Reaktion. Allerdings muß er eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Anfangskonzentration des Aldehydes und der Lauge feststellen, was er darauf zurückführt, daß er bei starken Konzentrationsänderungen nicht mehr in demselben Milieu arbeitet. Letztere Beobachtung gilt für die Messungen in 100 % igem Methylalkohol, bei den Versuchen mit 50 % igem Methylalkohol hat er keine Konzentrationsänderungen durchgeführt. J. J. BLANKSMA und W. H. ZAAIJER<sup>10</sup> setzen die Untersuchungen E. L. MOLTS fort und bestätigen die *tri*-molekulare Reaktionsordnung.

K. H. GEIB<sup>11</sup> wählt, um jeden störenden Einfluß des Lösungsmittels auszuschalten, zur Untersuchung einen ziemlich wasserlöslichen Aldehyd, das Furfurol, bestimmt die Konstanten bei verschiedenen Temperaturen, veränderte die Konzentrationen und errechnet Konstanz für eine *vier*-molekulare Reaktion. A. WEISS-

<sup>7</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 2551.

<sup>8</sup> Z. anorg. allg. Chem. **160** (1927) 377.

<sup>9</sup> Dissert. Leiden 1934; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 233.

<sup>10</sup> Rev. Trav. chim. Pays-Bas **57** (1938) 727.

<sup>11</sup> Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 41.

BERGER und R. HAASE<sup>12</sup> untersuchen verschiedene substituierte Benzaldehyde in Lösungen von 75 % igem Äthylalkohol bei 30°, allerdings ohne die Aldehydkonzentrationen zu ermitteln, und geben die Viertelwertszeiten an.

In vorliegender Arbeit werden am Beispiel des Benzaldehydes und der drei Monochlor-benzaldehyde die Geschwindigkeitskonstanten der Cannizzaro-Reaktion unter Variierung der Ausgangskonzentrationen und der Temperaturen bestimmt und daraus die Ordnung der Reaktion, die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten berechnet. Für kinetische Messungen sind bisher wäßriges und alkoholisches Alkali verwendet worden. Für die genannten Aldehyde kommt wäßriges Alkali wegen zu geringem Lösungsvermögen nicht in Betracht, während mit äthylalkoholischem Alkali zum Teil Acetaldehyd gebildet wird, der Aldolkondensation eingeht, wodurch die Aldehydkonzentrationen weit mehr abnehmen, als der Cannizzaro-Reaktion entspricht.<sup>9</sup> Bei Verwendung methylalkoholischen Alkalis vermeidet man diese Nebenreaktion, denn der dabei entstehende Formaldehyd disproportioniert sofort zu Methylalkohol und Ameisensäure, welche letztere analytisch erfaßt werden kann. Allerdings hat 100 % iger Methylalkohol den Nachteil, daß er infolge seiner hemmenden Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei starken Konzentrationsänderungen jeweils andere Bedingungen vorliegen läßt, worauf die von E. L. MOLT<sup>9</sup> gefundene Abhängigkeit der Konstante von der Konzentration zurückzuführen ist.

Für unsere Versuche haben wir *Dioxan* verwendet<sup>13</sup>, das sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt und für die Aldehyde ein genügend großes Lösungsvermögen besitzt, so daß es auch in wäßriger Verdünnung angewandt werden kann. Zu diesem Zweck muß das käufliche Dioxan erst gereinigt werden; als Verunreinigungen kommen Aldehyde, Acetale, Peroxyde, Säuren und Ester in Betracht, der Schmp. beträgt meist 8—9°. Als Hauptverunreinigung gilt das isomere Glykolacetal, das nach E. EIGENBERGER<sup>14</sup> durch Kochen mit Salzsäure und Entfernung des Acetaldehyds abgetrennt wird. Reinheitskriterium ist der Schmp., der von verschiedenen Autoren mit 11—13°<sup>15</sup>, meist aber mit 11'78 bis 11'85° angegeben wird. Wir reinigten das Dioxan zunächst

<sup>12</sup> J. chem Soc. London 1934, 535.

<sup>13</sup> Die Anregung, Dioxan zu verwenden, verdanken wir Prof. F. Böck (Wien).

<sup>14</sup> J. prakt. Chem. (2) 130 (1931) 75.

<sup>15</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 2633.

nach den Angaben von E. EIGENBERGER<sup>14</sup>, es zeigt sich jedoch, daß dies nicht genügt, denn mittels 2, 4-Dinitrophenylhydrazin kann noch Aldehyd und nach Kochen mit Natronlauge noch Chlorion nachgewiesen werden. Im Versuchsteil ist die weitere Reinigung dieses Produktes bis zu einem Schmp.  $11'80^{\circ} \pm 0'01^{\circ}$  beschrieben. Einfacher ist die Reinigung, wenn man von einem vorgereinigten Produkt, z. B. Exluan 06 (Haardt u. Co., Düsseldorf) ausgeht, das bereits Schmp. von  $11'55^{\circ}$ — $11'63^{\circ}$  (an zwei verschiedenen Präparaten gemessen) zeigt. Für uns ist die Laugenbeständigkeit des Dioxans besonders wichtig und stellt, wie die im Versuchsteil angegebene Tafel zeigt, ein Reinheitskriterium dar. Reinstes Dioxan wird von verd. Natronlauge kaum nachweisbar angegriffen.

Nach Abschluß unserer Untersuchungen ist eine Arbeit von K. HESS und H. FRAHM<sup>16</sup> erschienen, die sich ebenfalls mit der Reinigung des Dioxans befassen und seine Eignung zu exakten Messungen prüfen. Sie beginnen die Reinigung wieder mit Salzsäure, destillieren mit Natrium und fügen ein mehrmaliges fraktioniertes Ausfrieren an, wonach ebenfalls der Schmp.  $11'80^{\circ}$  beobachtet wird. Bei reineren Sorten entfällt die Salzsäurebehandlung. K. HESS und H. FRAHM finden weiters, daß Dioxan mit Luft-sauerstoff unter Bildung von Peroxyden reagiert und daß dies die Ursache der bisher mehrfach beobachteten Unbeständigkeit ist. Reines Dioxan, unter Luftabschluß aufbewahrt, ist vollkommen beständig.

Wie bereits darauf hingewiesen, besteht keine Klarheit darüber, welcher Ordnung die Cannizzaro-Reaktion unterliegt. Ja es wäre auch denkbar, daß infolge der Kompliziertheit der Reaktion überhaupt kein einfaches Gesetz festzustellen ist. Am plausibelsten erschienen wohl die Ergebnisse von K. H. GEIB<sup>11</sup>, der erstens in wäßrigem, also dem idealsten Medium, arbeitet, und zweitens die Konzentrationen sowohl der Lauge als auch des Aldehyds weitgehend variiert.

Jedenfalls müssen zunächst die Konstanten auf 2-, 3- und 4-molekulare Reaktion bezogen werden. (Besser bezeichnet man allerdings die 4-molekularen Konstanten nach K. H. GEIB als bi-quadratisch, da der Autor nicht vom Zusammenprall vierer Moleküle spricht, sondern von einer bimolekularen Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht.)

<sup>16</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 2627.

Die Konstanten werden auf den Aldehyd bezogen, will man die Laugenkonstanten daraus errechnen, so muß man die gefundenen Werte bloß durch 2 dividieren.

Folgende Formeln werden verwendet:

a) Bezogen auf biquadratische Reaktion.

Bezeichnet man mit  $a$  die Anfangskonzentration der Lauge, mit  $b$  die des Aldehyds, mit  $a_n$  und  $b_n$  die laufenden Konzentrationen, mit  $t_n$  die gemessenen Zeiten, mit  $d$  die Differenz  $2a - b$ , die während des ganzen Versuches konstant bleiben soll, so erhält man:

$$Ak_4 = \frac{4}{d^2(t_2 - t_1)} \left[ \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{2a_1} + \frac{1}{b_2} - \frac{1}{b_1} + \frac{2}{d} \ln \frac{b_2 a_1}{a_2 b_1} \right].$$

Ist  $2a$  von  $b$  um nicht viel verschieden, so nähert sich der Quotient  $\frac{b_2 a_1}{a_2 b_1}$  an 1, der Logarithmus an 0. Obige Formel ist dann nicht brauchbar, wohl aber eine Gleichung, die sich aus der vorigen durch Reihenentwicklung ergibt:

$$\frac{Ak_4 \cdot t}{4} = \left(\frac{1}{2a}\right)^3 \left[ \frac{1}{3} + \frac{2}{4} \left(\frac{d}{2a}\right) + \frac{3}{5} \left(\frac{d}{2a}\right)^2 + \frac{4}{6} \left(\frac{d}{2a}\right)^3 + \frac{5}{7} \left(\frac{d}{2a}\right)^4 + \dots \right] + C$$

$$\frac{Ak_4 \cdot t_n}{4} = A_n + C; \text{ daraus}$$

$$Ak_4 = \frac{4(A_2 - A_1)}{t_2 - t_1}.$$

Im Sonderfalle für  $b = 2a$  erhält man:

$$Ak_4 = \frac{4}{3(t_2 - t_1)} \left[ \left(\frac{1}{2a_2}\right)^3 - \left(\frac{1}{2a_1}\right)^3 \right].$$

b) Berechnet auf trimolekulare Reaktion.

$$Ak_3 = \frac{2}{d^2(t_2 - t_1)} \left[ \frac{d(b_1 - b_2)}{b_1 b_2} + \ln \frac{b_2 a_1}{a_2 b_1} \right]$$

$$\frac{Ak_3 \cdot t}{2} = \left(\frac{1}{2a}\right)^2 \left[ \frac{1}{2} + \frac{2}{3} \left(\frac{d}{2a}\right) + \frac{3}{4} \left(\frac{d}{2a}\right)^2 + \frac{4}{5} \left(\frac{d}{2a}\right)^3 + \frac{5}{6} \left(\frac{d}{2a}\right)^4 + \dots \right] - \frac{1}{d^2} + C$$

$$\frac{Ak_3 \cdot t_n}{2} = A'_n - \frac{1}{d^2} + C; \text{ daraus: } Ak_3 = \frac{2(A'_2 - A'_1)}{t_2 - t_1}$$

$$Ak_3 = \frac{1}{t_2 - t_1} \left[ \left(\frac{1}{2a_2}\right)^2 - \left(\frac{1}{2a_1}\right)^2 \right] \text{ (für } b = 2a \text{).}$$

c) Berechnet auf bimolekulare Reaktion.

$$Ak_2 = \frac{2}{d(t_2 - t_1)} \ln \frac{a_2 b_1}{a_1 b_2}$$

$$\frac{Ak_2 \cdot t}{2} = \frac{1}{2a} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{d}{2a} \right) + \frac{1}{8} \left( \frac{d}{2a} \right)^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{d}{2a} \right)^3 + \frac{1}{5} \left( \frac{d}{2a} \right)^4 + \dots \right] + C$$

$$\frac{Ak_2 \cdot t_n}{2} = A''_n + C; \text{ daraus: } Ak_2 = \frac{2(A''_2 - A''_1)}{t_2 - t_1}$$

$$Ak_2 = \frac{2}{t_2 - t_1} \left[ \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{2a_1} \right] \text{ (für } b = 2a).$$

Aus den Versuchen I—V ist aus dem Gang der Konstanten noch nicht klar ersichtlich gewesen, welche Reaktionsordnung vorliegt, deshalb sind am Beispiel des Benzaldehyds verschiedene Ausgangskonzentrationen gewählt worden. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	$a_0$	$b_0$	$Ak_1$	$Ak_3$	$Ak_2$
I	0'1902	0'3420	2'38 · 10 <sup>-1</sup>	3'78 · 10 <sup>-2</sup>	1'08 · 10 <sup>-2</sup>
II	0'1596	0'3577	2'77 · 10 <sup>-1</sup>	3'72 · 10 <sup>-2</sup>	1'15 · 10 <sup>-2</sup>
VI	0'0885	0'1894	4'56 · 10 <sup>-1</sup>	3'53 · 10 <sup>-2</sup>	5'95 · 10 <sup>-3</sup>
VII	0'2322	0'2133	1'90 · 10 <sup>-1</sup>	4'05 · 10 <sup>-2</sup>	7'02 · 10 <sup>-3</sup>
VIII	0'0852	0'4251	5'13 · 10 <sup>-1</sup>	3'40 · 10 <sup>-2</sup>	1'33 · 10 <sup>-2</sup>

Daraus geht nun eindeutig hervor, daß die Bruttoreaktion der Cannizzaro-Reaktion unter obigen Bedingungen, also gemessen am Benzaldehyd, in 50% Dioxan als *trimolekular* aufzufassen ist. Als Mittelwert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhält man demnach:

$$Ak_3 = 0'0370 \pm 0'0011 \text{ (Temp.} = 100^\circ \text{C)}.$$

Eine Bemerkung muß hier noch angeführt werden. Die berechneten Konstanten wurden auf die Ausgangszeit  $t=0$  bezogen. Dagegen kann eingewendet werden, daß es exakter sei, die Konstanten schrittweise zu berechnen; denn es ist klar, ist der erste Wert fehlerhaft, so müßten alle weiteren mit Fehlern behaftet sein. Bei der schrittweisen Berechnung kommen aber andererseits — insbesondere dann, wenn die Differenzen  $b_n - b_{n+1}$  und  $a_n - a_{n+1}$  sehr klein sind — die Versuchsfehler stärker zum Ausdruck.

In der Folge sind auch die schrittweisen Berechnungen angeführt, es muß aber bei einzelnen Werten scharfe Kritik angelegt werden und mitunter müssen solche Werte verworfen werden. Beispielsweise ist bei Versuch I  $\frac{b_0 - b_8}{a_0 - a_8} = 1'97$ , aber  $\frac{b_5 - b_6}{a_5 - a_6} = 2'57$ , d. h., bezieht man auf den Ausgangswert, so ist der Versuchsfehler vernachlässigbar, nicht aber mehr, wenn man die Zeitdifferenz  $t_6 - t_5$

heranzieht. Bei Versuch II ist das Mittel der  $\frac{b_3 - b_n}{a_3 - a_n} = 2.54$ ;  $\frac{b_4 - b_3}{a_4 - a_3} = 1.98$ , die Werte  $b_4$  oder  $a_4$  sind mit Fehlern behaftet, daher kann man auf  $t_3 - t_4$  nicht mehr beziehen, und ähnliche Beispiele mehr.

Schrittweise Berechnungen:  ${}_A k_3 \cdot 10^2$

Versuch:	I	II	VI	VII	VIII
	3.76	3.74	3.62	4.23	3.59
	3.72	3.79	3.78	4.09	3.59
	4.07	4.15	3.26	3.80	3.26
	4.12	3.20	3.91	4.02	(2.39)?
	3.44	(2.56)?	(2.76)?	3.88	(2.61)?
	(2.53)?	—	(2.45)?	4.10	—
Mittel:	3.82	3.72	3.64	4.02	3.48

Daraus ergibt sich für:

${}_A k_3 = 0.0374 \pm 0.0009$ , also identisch mit dem vorhin berechneten Werte.

Nachdem nunmehr festgestellt worden ist, daß trimolekularer Reaktionsmechanismus vorliegt, werden in den folgenden Versuchen nur mehr die  ${}_A k_3$  berechnet.

Wie bereits vermerkt, hat der eine von uns gefunden<sup>17</sup>, daß bei einer Reihe von substituierten Benzaldehyden beim Behandeln mit Alkali keine Cannizzaro-Reaktion stattfindet, sondern Abspaltung von Wasserstoff unter Säurebildung oder Abspaltung von Ameisensäure unter Kohlenwasserstoffbildung. Was die letztere Reaktion anbetrifft, so kann bei einem Versuch am o-Chlorbenzaldehyd bei 100°C eine geringe Abweichung vom Verhältnis Aldehyd:Lauge festgestellt werden. Es erweist sich, daß eine kleine Menge Ameisensäure sich gebildet hat, welche im Versuch V quantitativ nach H. FRANZEN und F. EGGER<sup>17</sup> in Form von Kalomel bestimmt worden ist. Zu diesem Zwecke wird die titrierte Lösung der Alkaliprobe mit einem Körnchen Soda versetzt, der Aldehyd mittels Wasserdampf angetrieben und der Rückstand mit 5 cm<sup>3</sup> der angegebenen Sublimatlösung versetzt und 4 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Der Niederschlag wird am nächsten Tage im Glassintertiegel gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Es wird weiters untersucht, ob auch bei der Cannizzaro-Reaktion des Benzaldehyds Ameisensäure als Nebenprodukt auftritt. Es werden von den Versuchen VI bis VIII die Lösungen, in denen Alkali bestimmt worden ist, gesammelt, vom Aldehyd getrennt, der Rückstand auf 20 cm<sup>3</sup> eingedampft, angesäuert, von der Benzoesäure abfiltriert, mit Soda alkalisch gemacht und zur Trockene eingedampft. Von

<sup>17</sup> J. prakt. Chem. (2) 83 (1911) 323.

diesem Pulver ist qualitativ auf das Vorhandensein von Formiat mittels der Methoden von J. SCHMIDT<sup>18</sup>, F. KRAUSS und H. TAMPKKE<sup>19</sup> und H. FINCKE<sup>20</sup> geprüft worden. Alle diese Proben sind schwach positiv ausgefallen.

Die Auswertung der Meßresultate des Versuches V wird so durchgeführt, daß die jeweilige Zunahme an Ameisensäure von den Differenzen der Laugen- als auch Aldehydkonzentrationen subtrahiert wird, es muß die Beziehung gelten:

$$\frac{(b_0 - b_n) - (c_n - c_0)}{(a_0 - a_n) - (c_n - c_0)} = 2 \text{ oder einfacher, wenn}$$

$$a_0 + c_0 = a'_0; b_0 + c_0 = b'_0; a_n + c_n = a'_n; b_n + c_n = b'_n$$

$$\frac{b'_0 - b'_n}{a'_0 - a'_n} = 2, \text{ ebenso } d = 2a'_n - b'_n.$$

In den Formeln ersetzt man die  $a_n$  und  $b_n$  durch  $a'_n$  und  $b'_n$ , das sind diejenigen Konzentrationen, die sich ergeben hätten, wäre keine Nebenreaktion verlaufen.

In nachstehender Tabelle sind sämtliche gefundenen Werte zusammengestellt:

	60°	80°	100°
Benzaldehyd . . . . .	$7.15 \cdot 10^{-3}$	$1.75 \cdot 10^{-2}$	$3.70 \cdot 10^{-2}$
o-Chlorbenzaldehyd . . .	$2.93 \cdot 10^{-2}$	$6.05 \cdot 10^{-2}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$
p-Chlorbenzaldehyd . . .	$6.03 \cdot 10^{-2}$	$1.18 \cdot 10^{-1}$	$2.14 \cdot 10^{-1}$
m-Chlorbenzaldehyd . . .	$2.60 \cdot 10^{-1}$	$4.95 \cdot 10^{-1}$	$8.45 \cdot 10^{-1}$

Daraus ist ersichtlich, daß das Chloratom in allen Stellungen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft, und zwar in der Reihenfolge ortho-, para-, meta. E. L. MOLT<sup>9</sup> hat eine solche Beschleunigung am p-Chlorbenzaldehyd festgestellt. A. WEISSBERGER und R. HAASE<sup>12</sup> fanden bei der Disproportionierung der Monochlorbenzaldehyde raschere Reaktion der meta- und para-Produkte, stellten jedoch einen Orthoeffekt bei o-Chlorbenzaldehyd fest, welcher letzterer Befund hier nicht bestätigt werden kann.

Vor Berechnung der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten wird noch untersucht, ob die allgemein gültigen Regeln, daß die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-

<sup>18</sup> G. KLEIN, Handb. d. Pflanzenanalyse II, Spez. Anal. I, 376.

<sup>19</sup> Chem.-Ztg. 45 (1921) 521.

<sup>20</sup> Ztschr. Unters. Nahr. u. Genußm. 25 (1913) 386.



konstanten mit zunehmender Temperatur abnehme<sup>21</sup>, und daß von zwei analogen Reaktionen die langsamere stärker temperaturabhängig sei<sup>22</sup>, erfüllt sind. Die folgende Zusammenstellung bestätigt diese beiden Regeln.

	Benzaldehyd	o-Chlorbenz.	p-Chlorbenz.	m-Chlorbenz.
$\frac{k_{100}}{k_{90}}$	2'12	1'89	1'81	1'71
$\frac{k_{90}}{k_{80}}$	2'45	2'05	1'96	1'90
$\frac{k_{100}}{k_{80}}$	5'18	3'88	3'55	3'26

Aus der Beziehung von S. ARRHENIUS<sup>23</sup> über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + J$$

erhält man durch Gleichsetzen von  $A = \frac{q}{R}$  und  $J = \ln x$  die Beziehung:

$$k = a \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

Obige Gleichung kann aus der NERNSTschen Reaktionsisochore abgeleitet werden<sup>24</sup>, wodurch die Konstanten  $q$  und  $x$  thermodynamische Bedeutung erlangen.  $q$ , von der Dimension einer Energie, wird als Aktivierungsenergie bezeichnet,  $x$  als Aktionskonstante. A. und R. SKRABAL<sup>21</sup> setzen sich mit der Zweckmäßigkeit der Berechnung der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten auseinander. Bei den von ihnen untersuchten Hydrolysegeschwindigkeiten der Enoläther haben sie gefunden, daß die Konstanten  $q$  und  $x$  weniger konstant seien als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. In derselben Arbeit wird aber darauf hingewiesen, daß sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Temperatur mit Hilfe einer dreikonstantigen Formel, beispielsweise der von VAN T'HOFF, sehr gut ausdrücken läßt.

<sup>21</sup> A. u. R. SKRABAL, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 449.

<sup>22</sup> Vgl. Parameterregel von A. SKRABAL, Mh. Chem. 37 (1916) 495.

<sup>23</sup> Z. physik. Chem. 4 (1889) 233.

<sup>24</sup> W. HÜCKEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61 (1928) 1517; Theoret. Grundlagen d. org. Chem. 2. Aufl. II. Bd. S. 204.

$$\ln k = -\frac{A}{T} + CT + J.$$

Unter der Annahme, daß sich  $q$  und  $\ln \alpha$  mit der Temperatur weniger ändern als  $\ln k$ , errechnete A. SKRABAL<sup>25, 21</sup> sodann mit Hilfe der obigen Gleichung die sogenannten differentialen Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten:

$$q = (A + CT^2) \cdot R$$

$$\ln \alpha = J + 2CT.$$

Wählt man nun die Meßtemperaturen derart, daß sie eine arithmetische Reihe bilden, so kann man nach einem Rechenverfahren von obigem Autor<sup>25</sup> diese drei Konstanten sehr einfach berechnen.

#### Ausführung der Berechnung.

$q$  in Kalorien,  $\alpha$  in Min.<sup>-1</sup>. (Mol./Liter)<sup>-2</sup>.

##### a) Beispiel des Benzaldehyds.

$T_2 - T_1$	373—353	373—333	353—333
$q$	9785	10134	10444
$\ln \alpha$	9'92	10'76	10'84

$$\ln k = -\frac{8023'6}{T} - 0'023496 T + 26'979,$$

daraus die differentialen Größen berechnet:

$T$	373	353	333
$q$	9438	10115	10755
$\ln \alpha$	9'45	10'39	11'33

##### b) Beispiel des o-Chlorbenzaldehyds.

$T_2 - T_1$	373—353	373—333	353—333
$q$	8281	8376	8460
$\ln \alpha$	9'01	9'13	9'25

$$\ln k = -\frac{5017'2}{T} - 0'006422 T + 13'675.$$

$T$	373	353	333
$q$	8185	8370	8545
$\ln \alpha$	8'88	9'14	9'40

<sup>25</sup> Mh. Chem. 63 (1933) 23.

## c) Beispiel des p-Chlorbenzaldehyds.

$T_2 - T_1$	373—353	373—333	353—333
$q$	7781	7812	7834
$\ln \alpha$	8'97	9'00	9'05

$$\ln k = -\frac{4169'0}{T} - 0'001894 T + 10'342.$$

$T$	373	353	333
$q$	7753	7807	7859
$\ln \alpha$	8'93	9'01	9'08

## d) Beispiel des m-Chlorbenzaldehyds.

$T_2 - T_1$	373—353	373—333	353—333
$q$	6988	7266	7513
$\ln \alpha$	9'27	9'65	10'19

$$\ln k = -\frac{5981'5}{T} - 0'01869 T + 22'837.$$

$T$	373	353	333
$q$	6713	7252	7761
$\ln \alpha$	8'90	9'65	10'39

Aus den so gewonnenen Zahlen ist ersichtlich, daß bei den vier untersuchten Aldehyden die größere Geschwindigkeit auf eine kleinere Aktivierungsenergie hinweist. Bei den Aktionskonstanten kann kein solcher Zusammenhang vermerkt werden, ja die  $\ln \alpha$  kann man in erster Annäherung gleichsetzen, bildet man aber die Numeri, so sind die  $\alpha$  mehr temperaturabhängig als die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

**Zusammenfassung.**

Zum Zwecke der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Cannizzaro-Reaktion an aromatischen Aldehyden ist eine neue Methode ausgearbeitet worden. Als geeignetes Medium, welches jeden störenden Einfluß des Lösungsmittels ausschaltet, wird 50% wäßriges Dioxan verwendet. Die Abnahme der Alkalikonzentration wird durch Titration festgestellt, die der Aldehydkonzentration durch Wägung als 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Nach der Methode der Variierung der Ausgangskonzentrationen ist die Ordnung der Cannizzaro-Reaktion am Benzaldehyd als *tri*-molekular festgestellt worden. Die Untersuchungen sind am Benzaldehyd und den 3 Monochlorbenzaldehyden bei 3 Meßtemperaturen ausgeführt worden. Das Chloratom beschleunigt danach in allen Stellungen die Reaktionsgeschwindigkeit. Die aus den Temperaturabhängigkeiten errechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten weisen darauf hin, daß die rascher verlaufende Reaktion die geringere Aktivierungsenergie benötigt.

### Experimenteller Teil.

#### Reinigung des Dioxans.

450 g Rohdioxan werden 4 Stunden mit 45 cm<sup>3</sup> 0·1 *n*-Salzsäure gekocht, mit 6%iger Natronlauge neutralisiert, von einem geringen Niederschlag abgetrennt, mit 15 g Natriumhydroxyd und soviel Wasser versetzt, daß gerade Lösung eintritt und 10 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Sodann wird mit festem Natriumhydroxyd das Dioxan abgetrennt, mit Ätzkali getrocknet, sodann 14 Stunden über Natrium gekocht. Von dem entstandenen Niederschlag wird abgenutscht und unter Anwendung einer Kolonne fraktioniert über Natrium destilliert, wobei die Vorlagen durch Chlorcalciumröhren vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden: 113 g Vorlauf (Schmp. 11·08°) und 293 g Hauptfraktion (Schmp. 11·63°). Aus dem Vorlauf können durch nochmaliges Destillieren über Natrium und nachfolgende Fraktionierung noch 57 g (Schmp. 11·73°) gewonnen werden. Diese gesamten 350 g werden solange über Natrium gekocht, bis am Natrium keine Gasentwicklung mehr wahrzunehmen ist, und wie oben fraktioniert: 342 g (Schmp. 11·75°). Zur letzten Reinigung wird Dioxan von diesem Reinheitsgrad oder bereits vorgereinigtes käufliches Produkt (Exluan 06) mit 15 g Natriumhydroxyd und soviel Wasser versetzt, daß gerade Lösung eintritt, 8 Stunden gekocht und sodann wie oben aufgearbeitet. Als Mittelfraktion werden 252 g reinstes Dioxan vom Schmp. 11·80 ± 0·01 erhalten.

#### Über die Beständigkeit des Dioxans.

Nach sechsmonatlichem Stehenlassen reinsten Dioxans in einer Stöpselflasche über Natrium verlaufen die Peroxydreaktionen nach A. RECHE<sup>28</sup> und K. HESS und H. FRÄHM<sup>15</sup> noch immer negativ. Zur Prüfung der Laugenbeständigkeit wurden einige Dioxansorten in 50%iger wäßriger Lösung bei etwa 0·1 bis 0·2 *n* Alkalität in zugeschmolzenen Ampullen auf 80–100° erhitzt. Angegebene Konzentration: Mol/L Natriumhydroxyd (s. umstehende Tabelle).

#### Löslichkeit der Aldehyde im System Wasser-Dioxan-Natriumhydroxyd.

Die Löslichkeit des Benzaldehydes und der 3 Monochlorbenzaldehyde ist größenordnungsmäßig bestimmt worden. Benzaldehyd löst sich in 50%igem Dioxan bis zu 0·67 Mol/L; in dieser Lösung sind aber höchstens 0·03 Mol/L Natriumhydroxyd löslich. Natriumhydroxyd löst sich in 50%igem Dioxan bis zu 0·5 Mol/L,

<sup>28</sup> Z. angew. Chem. 44 (1931) 896.

Zeit in Stunden	Exluan 06	Dioxan (Schmp. 11·4°)	Dioxan <i>reinst</i> bei		
	bei 80°	bei 80°	80°	100°	100°
0	0·0928	0·1063	0·0970	0·2276	0·2094
3				0·2276	0·2090
4				0·2274	0·2074
5	0·0906	0·1039	0·0963	0·2264	
6	0·0902	0·1041		0·2262	0·2068
8		0·1026	0·0958		0·2062
9	0·0897				
10			0·0962		
11	0·0888				
14			0·0957		

in dieser Lösung sind höchstens 0·1 Mol Benzaldehyd löslich. Neben 0·4 Mol/L Benzaldehyd lösen sich in 50% igem Dioxan 0·25 Mol/L Natriumhydroxyd. Bei den 3 Monochlorbenzaldehyden ergeben sich untereinander ungefähr die gleichen Zahlen, in 50% igem Dioxan lösen sich 0·17 Mol/L Aldehyd, neben 0·2 Mol/L Natriumhydroxyd.

#### Ausführung der kinetischen Messungen.

Über die Herstellung und Reinheit der verwendeten Aldehyde wird gleichzeitig mit ihrer quantitativen Bestimmung mittels 2, 4-Dinitrophenylhydrazin an anderen Orten<sup>27</sup> berichtet. Es ist nicht notwendig, von vollständig säurefreien Aldehyden auszugehen, denn die erste Bestimmung wird erst nach der Zeit, nach der die Reaktionsflüssigkeiten die Arbeitstemperatur angenommen haben, durchgeführt. Es werden Aldehyde verwendet, deren Säuregehalt unter 1% liegt. Dioxan wird stets die gleiche Raummenge zugesetzt, damit seine hemmende Wirkung immer gleich groß ist. Von Bedeutung erweist sich, daß die zugefügte Natronlauge und das Wasser hinreichend von Kohlensäure frei sind, sonst scheidet sich aus dem 50% igen Dioxan leicht Soda aus, was einen Pipettenfehler hervorruft. Die Natronlauge wird in Form von SÖRRENSSENSCHER Öllauge<sup>28</sup> zugefügt, das Wasser durch Auskochen und nachfolgendem Schutz vor Luftkohlensäure vorbereitet.

Die entsprechende Menge Aldehyd, die bei Flüssigkeiten in Ampullen bereitgestellt worden ist, wird durch Zerschlagen letzterer in einer gemessenen Menge Dioxan gelöst, in einen 100 cm<sup>3</sup>-Meßkolben gebracht, mit der auf 50 cm<sup>3</sup> fehlenden Menge Dioxan nachgespült und mit Wasser nachgewaschen. Hierauf wird mit einer in 0·01 cm<sup>3</sup> geteilten Pipette die entsprechende Menge Öllauge zugesetzt und mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Nach Durchmischung wird in ausgedämpfte und getrocknete Ampullen von 14–15 cm<sup>3</sup> Inhalt bis fast an den Rand

<sup>27</sup> Mh. Chem. 72 (1939) 385, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 148 (1939) 83.

<sup>28</sup> F. PREGL, Quantitative organ. Mikroanalyse, 3. Aufl., 1930, S. 127.

gefüllt. Nach dem Zuschmelzen werden die Ampullen in das Bad (60°, 80°, 100°) gegeben und nach 10 Minuten, eine herausgenommen und in 20° kaltes Wasser getaucht. Dies ist die Zeit  $t=0$ . Nach weiteren 5 Minuten wird die Ampulle geöffnet und 5 oder 10  $cm^3$  zur Bestimmung des Alkaligehaltes und 2  $cm^3$  zur Bestimmung des Aldehydgehaltes verwendet. Zur Alkalibestimmung wird die mittels einer geeichten Pipette entnommene Menge Lösung in überschüssige 0·1 *n*-Salzsäure einfließen gelassen und mit Phenolphthalein als Indikator mit 0·1 *n*-Natronlauge zurücktitriert. Bei den schwerlöslichen Aldehyden werden außerdem noch 20  $cm^3$  säurefreier Alkohol zugefügt, um ein Ausfallen des Aldehydes zu vermeiden, sodaß, wie bereits E. L. MOLT<sup>9</sup> festgestellt hat, die Oxydation so gering ist, daß sie nicht mehr störend wirkt. Zur Aldehydbestimmung werden 2  $cm^3$  in die bereitgestellte, je nach zu erwartendem Aldehydgehalt bemessene Lösung von 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin-sulfat einfließen gelassen, mit Wasser verdünnt (bei Benzaldehyd genügt Verdünnung auf 200  $cm^3$ , bei den Chlorbenzaldehyden wird auf 400  $cm^3$  verdünnt, um Säureausscheidung zu verhindern), mechanisch gerührt und der Aldehydgehalt auf die anderen Ortes näher beschriebene Weise gravimetrisch bestimmt.<sup>27</sup> Zur Erfassung des Blindwertes, also des allenfalls durch das Dioxan hervorgerufenen Fehlers, wurden verdünnte Dioxanlösungen (50% ig) mit ungefähr gleichem Alkaligehalt bereitet und ähnlich wie die Reaktionslösungen behandelt und der Alkaligehalt bestimmt. Nach entsprechenden Zeiten werden Ampullen aus dem Bad herausgenommen und ebenfalls wie die erste behandelt.

Ein erstes Kriterium für die Brauchbarkeit der erhaltenen Analysen ist, daß das Verhältnis der verminderten Aldehydkonzentrationen zu den verminderten Laugenkonzentrationen gleich 2 ist. Auch die Angabe von  $d=2 a_n - b_n$  weist darauf hin, ob die Reaktion störungsfrei verlaufen ist, da diese Differenz während des ganzen Verlaufes der Reaktion konstant bleiben muß. Diese beiden Bedingungen sind in allen Fällen hinreichend genau erfüllt gewesen.

### Versuchsergebnisse.

I. Versuch: Benzaldehyd. Temp. 100° C. Konz. Mol/L. Zeit in Minuten.  
*d* als Mittelwert.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$Ak_1 \cdot 10^1$	$Ak_1 \cdot 10^2$	$Ak_2 \cdot 10^2$
0	0·1902	0·3420	—	—	—
60	0·1692	0·3000	2·12	3·77	1·21
120	0·1544	0·2705	2·20	3·73	1·14
180	0·1422	0·2488	2·38	3·84	1·11
240	0·1326	0·2317	2·54	3·92	1·08
300	0·1260	0·2179	2·56	3·82	1·01
360	0·1218	0·2071	2·48	3·61	0·93
Mittelwerte: $d = 0·0364$			2·38	3·78	1·08

## II. Versuch: Benzaldehyd. Temp. 100° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$A^{k_1} \cdot 10^1$	$A^{k_2} \cdot 10^2$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'1596	0'3577	—	—	—
60	0'1406	0'3191	2'51	3'74	1'25
120	0'1266	0'2915	2'68	3'76	1'20
180	0'1150	0'2691	2'93	3'88	1'19
240	0'1078	0'2503	2'92	3'72	1'10
300	0'1028	0'2404	2'82	3'49	1'02
Mittelwerte: $d = -0'0372$			2'77	3'72	1'15

## III. Versuch: m-Chlorbenzaldehyd. Temp. 100° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$A^{k_1}$	$A^{k_2} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^1$
0	0'0690	0'1376	—	—	—
60	0'0479	0'0958	17'0	9'38	1'06
120	0'0399	0'0786	17'6	8'71	0'88
180	0'0348	0'0686	19'2	8'56	0'79
240	0'0318	0'0630	19'5	8'12	0'71
300	0'0300	0'0597	18'9	7'50	0'63
Mittelwerte: $d = 0'0006$			18'4	8'45	0'81

## IV. Versuch: p-Chlorbenzaldehyd. Temp. 100° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$A^{k_1}$	$A^{k_2} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^2$
0	0'0812	0'1617	—	—	—
60	0'0698	0'1393	2'99	2'24	3'35
120	0'0620	0'1229	3'24	2'26	3'18
180	0'0566	0'1125	3'38	2'22	2'98
240	0'0534	0'1060	3'27	2'08	2'68
300	0'0513	0'1023	3'09	1'91	2'39
Mittelwerte: $d = 0'0006$			3'19	2'14	2'91

V. Versuch: o-Chlorbenzaldehyd. Temp. 100° C. Es sind meßbare Mengen Ameisensäure nachzuweisen ( $c_n$ ):

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$c_n$	$A^{k_1}$	$A^{k_2} \cdot 10^1$	$A^{k_2} \cdot 10^2$
0	0'0806	0'1601	0'0005	—	—	—
120	0'0669	0'1337	0'0012	1'79	1'33	1'96
240	0'0601	0'1199	0'0017	1'64	1'15	1'61
420	0'0528	0'1064	0'0020	1'67	1'08	1'41
600	0'0486	0'0977	0'0022	1'60	0'98	1'23
Mittelwerte: $d = 0'0016$				1'67	1'14	1'55

VI. Versuch: Benzaldehyd. Temp. 100° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$A^{k_1} \cdot 10^1$	$A^{k_2} \cdot 10^2$	$A^{k_2} \cdot 10^3$
0	0'0885	0'1894	—	—	—
135	0'0816	0'1761	4'25	3'62	6'55
270	0'0758	0'1647	4'52	3'70	6'50
420	0'0712	0'1548	4'49	3'54	6'05
570	0'0667	0'1468	4'77	3'64	5'97
735	0'0636	0'1408	4'68	3'44	5'52
900	0'0612	0'1352	4'54	3'25	5'13
Mittelwerte: $d = - 0'0129$			4'56	3'53	5'95

VII. Versuch: Benzaldehyd. Temp. 100° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$A^{k_1} \cdot 10^1$	$A^{k_2} \cdot 10^2$	$A^{k_2} \cdot 10^3$
0	0'2322	0'2133	—	—	—
60	0'2205	0'1901	1'93	4'23	8'34
140	0'2093	0'1678	1'92	4'15	7'24
220	0'2015	0'1518	1'87	4'03	7'18
300	0'1949	0'1384	1'91	4'03	6'84
380	0'1896	0'1279	1'93	4'00	6'47
460	0'1862	0'1204	1'87	3'86	6'07
Mittelwerte: $d = 0'2512$			1'90	4'05	7'02



## VIII. Versuch: Benzaldehyd. Temp. 100° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$A^{k_3} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^2$	$A^{k_3} \cdot 10^2$
0	0'0852	0'4251	—	—	—
60	0'0709	0'3962	4'78	3'59	1'49
120	0'0609	0'3770	4'89	3'59	1'43
180	0'0534	0'3621	5'12	3'48	1'34
240	0'0477	0'3488	5'46	3'24	1'25
300	0'0437	0'3410	5'43	3'09	1'17
Mittelwerte: $d = -0'2544$			5'13	3'40	1'33

## IX. Versuch: Benzaldehyd. 80° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$A^{k_3} \cdot 10^2$
0	0'1715	0'3365	—
70	0'1607	0'3149	1'76
140	0'1515	0'2970	1'78
210	0'1445	0'2825	1'72
280	0'1379	0'2689	1'73
Mittel: $d = 0'0065$			1'75

## X. Versuch: m-Chlorbenz. 80° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$A^{k_3} \cdot 10^1$
0	0'0806	0'1493	—
60	0'0626	0'1131	5'12
120	0'0532	0'0939	5'08
200	0'0465	0'0803	4'82
280	0'0412	0'0706	4'97
360	0'0382	0'0636	4'80
440	0'0353	0'0592	4'87
Mittel: $d = 0'0122$			4'95

## XI. Versuch: p-Chlorbenz. 80° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$A^{k_3} \cdot 10^1$
0	0'0861	0'1676	—
60	0'0793	0'1536	1'18
140	0'0718	0'1387	1'17
220	0'0660	0'1277	1'18
340	0'0591	0'1134	1'21
460	0'0550	0'1058	1'16
Mittel: $d = 0'0046$			1'18

## XII. Versuch: o-Chlorbenz. 80° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$A^{k_3} \cdot 10^2$
0	0'0861	0'1600	—
130	0'0787	0'1449	5'96
260	0'0731	0'1344	5'90
400	0'0677	0'1231	6'08
560	0'0631	0'1138	6'19
860	0'0573	0'1026	6'10
Mittel: $d = 0'0122$			6'05

XIII. Versuch: Benzaldehyd: 60° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$Ak_3 \cdot 10^3$
0	0'1741	0'3443	—
80	0'1687	0'3337	6'92
200	0'1606	0'3174	7'41
320	0'1542	0'3044	7'25
440	0'1487	0'2932	7'11
560	0'1437	0'2836	7'05
Mittel: $d=0'0039$			7'15

XIV. Versuch: m-Chlorbenz. 60° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$Ak_3 \cdot 10^4$
0	0'0798	0'1446	—
60	0'0696	0'1240	2'55
120	0'0617	0'1095	2'73
180	0'0569	0'0999	2'64
260	0'0519	0'0899	2'64
380	0'0475	0'0809	2'45
460	0'0438	0'0732	2'62
Mittel: $d=0'0143$			2'60

XV. Versuch: p-Chlorbenz. 60° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$Ak_3 \cdot 10^2$
0	0'0866	0'1648	—
80	0'0814	0'1544	6'05
180	0'0758	0'1438	6'23
280	0'0718	0'1359	6'00
380	0'0683	0'1294	5'92
500	0'0644	0'1214	6'00
620	0'0613	0'1148	5'98
Mittel: $d=0'0078$			6'03

XVI. Versuch: o-Chlorbenz. 60° C.

$t_n$	$a_n$	$b_n$	$Ak_3 \cdot 10^2$
0	0'0840	0'1431	—
150	0'0805	0'1362	2'91
330	0'0770	0'1299	2'85
510	0'0732	0'1217	3'09
690	0'0711	0'1181	2'88
870	0'0686	0'1128	2'90
Mittel: $d=0'0245$			2'93