

Über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion

2. Mitteilung: Über die Disproportionierung des Furfurols

Von

A. EITEL

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 9. 1. 1942. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 1. 1942)

In der I. Mitteilung¹ wurde am Beispiel des Benzaldehyds die Ordnung der Cannizzaro-Reaktion in 50 % wäßrigem Dioxan als Lösungsmittel in Übereinstimmung mit anderen Autoren² als trimolekular festgestellt. K. H. GEIB³ hingegen fand bei seinen Untersuchungen am Beispiel des Furfurols in wäßriger Lösung einen viermolekularen Reaktionsmechanismus. Dieser Autor führte seine Messungen zumeist bei hohem Alkaliüberschuß aus, weil er sonst bei der Titration der vorhandenen Lauge mittels Phenolphthalein als Indikator infolge der starken Färbung durch das gleichzeitig entstehende Harz den Umschlagspunkt nicht genau erkennen konnte.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse von K. H. GEIB an Hand der in der I. Mitteilung ausgearbeiteten Methode überprüft und vor allem auch Ausgangskonzentrationen gewählt, bei denen der Aldehyd in großem Überschuß war. Gleichzeitig ergab sich die Möglichkeit, den Einfluß des Dioxans auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Cannizzaro-Reaktion durch Vergleich von Messungen in Wasser und Wasser-Dioxan festzustellen.

Zur Ermittlung der Alkalität versagt jede Titration mittels eines Indikators, da selbst geringe Mengen des gleichzeitig entstehenden Harzes die Lösung sehr stark verfärben. Es wurde daher der Umschlagspunkt elektrometrisch unter Anwendung einer Glaselektrode bestimmt. Der Aldehydgehalt wurde

¹ A. EITEL und G. LOCK, Mh. Chem. **72** (1939) 392; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **148** (1939) 90.

² Vgl. Literaturangaben in der I. Mitteilung.

³ Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 41.

entweder gravimetrisch mittels 2, 4-Dinitrophenylhydrazin⁴ oder durch elektrometrische Titration⁵ ermittelt.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt, wobei die Ausgangskonzentrationen bei den Versuchen I—IV ungefähr äquivalent waren, bei den Versuchen V—XI war Aldehyd bis zum 12-fachen Überschuß vorhanden, bei den Versuchen XII—XIV die Natronlauge bis zum 60-fachen Überschuß. Die Reaktionstemperatur betrug 25° C. Die Anfangskonzentration an Lauge wurde mit a_0 , die des Aldehyds mit b_0 bezeichnet.

Nr.	a_0	b_0	A^k_4	A^k_3
I	0'2520	0'5196	$4\cdot2 \cdot 10^{-2}$	$8\cdot2 \cdot 10^{-3}$
II	0'2454	0'5174	$5\cdot5 \cdot 10^{-2}$	$8\cdot7 \cdot 10^{-3}$
III	0'2354	0'5093	$5\cdot3 \cdot 10^{-2}$	$8\cdot7 \cdot 10^{-3}$
IV	0'2212	0'4473	$5\cdot1 \cdot 10^{-2}$	$7\cdot8 \cdot 10^{-3}$
V	0'1141	0'5369	$9\cdot5 \cdot 10^{-2}$	$4\cdot7 \cdot 10^{-3}$
VI	0'0649	0'5113	$1\cdot3 \cdot 10^{-1}$	$4\cdot6 \cdot 10^{-3}$
VII	0'0638	0'5394	$1\cdot2 \cdot 10^{-1}$	$3\cdot5 \cdot 10^{-3}$
VIII	0'0606	0'5379	$1\cdot3 \cdot 10^{-1}$	$4\cdot0 \cdot 10^{-3}$
IX	0'0582	0'5364	$1\cdot7 \cdot 10^{-1}$	$4\cdot2 \cdot 10^{-3}$
X	0'0388	0'5244	$2\cdot7 \cdot 10^{-1}$	$4\cdot2 \cdot 10^{-3}$
XI	0'0227	0'5339	$6\cdot2 \cdot 10^{-1}$	$4\cdot5 \cdot 10^{-3}$
XII	0'4748	0'4805	$4\cdot4 \cdot 10^{-2}$	$1\cdot8 \cdot 10^{-2}$
XIII	0'7986	0'4339	$4\cdot7 \cdot 10^{-2}$	$3\cdot2 \cdot 10^{-2}$
XIV	2'472	0'0887	$1\cdot0 \cdot 10^{-1}$	$2\cdot6 \cdot 10^{-1}$

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß man bei der Cannizzaro-Reaktion des Furfurols weder von einer dreimolekularen, noch von einer viermolekularen Reaktionsordnung sprechen kann. Betrachtet man die dreimolekularen Konstanten, so sieht man, daß im Gebiete des überschüssigen Aldehyds die Konstanten tiefer liegen als im Äquivalenzbereich, während sich bei Laugenüberschuß höhere Werte ergeben. Bei den viermolekularen Kon-

⁴ A. EITEL und G. LOCK, Mh. Chem. 72 (1939) 385 ; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 148 (1939) 83.

⁵ A. EITEL, J. prakt. Chem. [2], 159 (1942) 292.

stanten findet man bei Laugenüberschuß zunächst ungefähr dieselben Werte als beim Äquivalenzbereich, bei 60fachem Laugenüberschuß wird aber bereits der doppelte Wert erhalten; im Gebiete des überschüssigen Aldehyds steigen die Konstanten aber sofort stark an. Vergleicht man jedoch die Konstanten, die bei ein und demselben Versuche gefunden wurden, so stimmen sie bei den dreimolekularen Konstanten untereinander recht gut überein, bei den viermolekularen aber zeigt sich in den Fällen, wo Aldehyd im Überschuß zugegen ist, ein so starker Gang, daß von einer Konstanz überhaupt nicht mehr gesprochen werden kann und man auch keinen Mittelwert mehr errechnen dürfte (vgl. insbesondere im experimentellen Teil die Versuche V, VI, IX, X und XI), während bei den dreimolekularen Konstanten selbst bei 60-fachem Überschuß an Lauge die Konstanten untereinander gut übereinstimmen (vgl. Versuch XIV).

Um einen Vergleich zu ziehen mit den seinerzeit am Benzaldehyd gefundenen Werten⁶ wurde nochmals Benzaldehyd bei einer Reaktionstemperatur von 80° C untersucht, wobei die Methode insofern verbessert wurde, als die Ampullen im Stickstoffstrom zugeschmolzen wurden (Apparatur siehe im Versuchsteil), wodurch, wie ein Leerversuch zeigte, der Dioxanfehler völlig ausgeschaltet wurde. Folgende Resultate wurden erhalten:

Nr.	a_0	b_0	A^k_4	A^k_3
XV	0'1275	0'2901	$1'59 \cdot 10^{-1}$	$1'83 \cdot 10^{-2}$
XVI	0'0722	0'4014	$2'45 \cdot 10^{-1}$	$1'45 \cdot 10^{-2}$
IX der I. Mitteilung	0'1715	0'3365	$1'12 \cdot 10^{-1}$	$1'75 \cdot 10^{-2}$

Aus diesen Werten und den in der I. Mitteilung am Benzaldehyd bei 100° gefundenen Werten geht eindeutig hervor, daß die Reaktionsordnung in diesem Falle als dreimolekular aufzufassen ist. Allerdings ist auch hier ein gewisser Einfluß der Laugenkonzentration auf die dreimolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten festzustellen, der beim Furfurol in

⁶ Mh. Chem. 72 (1939) 397; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 148 (1939) 59.

weit verstärktem Maße auftritt, der aber nie so weit geht, daß eine viermolekulare Ordnung vorliegt.

In einer früheren Arbeit⁷ wurde gezeigt, daß das allgemeine Zeitgesetz der Cannizzaro-Reaktion in eine dreimolekulare Ordnung entarten kann, wenn die Zerfallsgeschwindigkeit des Aldehydat-Aldehydzwischenprodukts in Alkohol und Carbonsäure sehr viel größer ist als zu seinen Bildungsstoffen, im umgekehrten Falle kann sowohl eine drei- als auch eine viermolekulare Reaktionsordnung vorliegen, je nachdem ob das Zwischenprodukt allein oder unter Einfluß der Hydroxylionen zerfällt. Es wurde daher untersucht, ob der Einfluß der Lauge auf die dreimolekularen Konstanten bloß auf die Verseifung des Aldehyd-Aldehydatzwischenprodukts zurückzuführen ist. Dazu wurde folgende Differentialgleichung aufgestellt:

$$\frac{dy}{dt} = K \left(a - \frac{y}{2} \right) (b - y)^2 \left[k_w + k_a \left(a - \frac{y}{2} \right) \right].$$

Das Integral dieser Gleichung lautet für zwei Konzentrationspaare a_1, b_1 und a_2, b_2 zu den Zeiten t_1 und t_2 :

$$\begin{aligned} & \frac{4}{d(k_a d + 2k_w)} \left(\frac{1}{b_2} - \frac{1}{b_1} \right) + \frac{8(k_a d + k_w)}{d^2(k_a d + 2k_w)^2} \ln \frac{b_2 a_1}{b_1 a_2} + \\ & + \frac{2k_a^2}{k_w(k_a d + 2k_w)^2} \ln \frac{a_1(k_w + k_a \cdot a_2)}{a_2(k_w + k_a \cdot a_1)} = K \cdot (t_2 - t_1), \end{aligned}$$

wenn $2a - b = d$ gesetzt wird.

Aus je drei Konzentrationspaaren lassen sich je zwei Gleichungen aufstellen, aus welchen sich der Quotient $\frac{k_a}{k_w}$ und das Produkt $K \cdot k_w$ errechnen lassen. Beim Benzaldehyd müßte der Quotient $\frac{k_a}{k_w}$ sehr klein sein und beim Furfurol weit größer. Die Ausführung der Berechnung ergab keine befriedigenden Resultate, wodurch bewiesen ist, daß der Einfluß der Laugenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht

⁷ A. EITEL und G. LOCK, Mh. Chem. 72 (1939) 410; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 148 (1939) 108.

allein auf den Zerfall des Zwischenprodukts zurückzuführen ist, sondern daß der nach der Methode der Berechnung von Zwischenstoffreaktionen von A. SKRABAL⁸ erhaltenen Gleichung⁹:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1 k_3 [k_w + k_a (b - \xi)] \cdot (\alpha - 2\xi)^2 (b - \xi)}{k_2 [k_4 + k_w + k_a (b - \xi)]}$$

entsprechend auch der Einfluß der Konstante k_4 zu berücksichtigen ist. Geringere Laugenkonzentration setzt daher die Geschwindigkeitskonstanten herab, höhere Laugenkonzentration erhöht sie.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß der Cannizzaroreaktion ein kompliziertes Zeitgesetz zugrunde liegt, welches in speziellen Fällen in ein dreimolekulares Grenzzeitgesetz entartet.

Aus den am Furfurol gefundenen Werten läßt sich ein weiterer Schluß hinsichtlich des Einflusses des Dioxans auf die Reaktionsgeschwindigkeit ziehen. Vergleicht man die Versuche II und IV, welche in 50% wäßrigem Dioxan ausgeführt wurden, mit den Versuchen I und III, bei welchen Wasser allein als Lösungsmittel angewendet wurde, weiters den Versuch VIII (50% Dioxan) mit dem Versuch VII (Wasser), so erkennt man, daß das Dioxan auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen meßbaren Einfluß ausübt. Damit gewinnen die seinerzeit in 50% wäßrigem Dioxan erhaltenen Resultate¹ an besonderem Wert, weil sie die Zahlen ergeben, die in Wasser gefunden würden, wenn es die Löslichkeitsverhältnisse gestatteten, in diesem Medium die Messungen durchzuführen.

Experimenteller Teil.

Bestimmung der Aldehydkonzentration.

Furfurol wurde bereits mit gutem Erfolge von E. SIMON¹⁰ und H. REYNOLDS, O. L. OSBURN und C. H. WERKMAN¹¹ gravimetrisch mittels 2, 4-Dinitrophenylhydrazin bestimmt, M. J. HUNTER,

⁸ Mh. Chem. **64** (1934) 289; **65** (1935) 275; **66** (1935) 129. Z. Elektrochem. **42** (1936) 228.

⁹ In dieser Gleichung bedeutet (vgl. Mh. Chem. **72** (1939) 414), abweichend von den anderen Formeln: a die Konzentration des Aldehyds, b die der Lauge.

¹⁰ Biochem. Z. **247** (1932) 171; Chem. Zbl. **1932** I, 3472.

¹¹ Iowa State Coll. J. Sci. **7** (1933) 443; Chem. Zbl. **1933** II, 3166.

G. F. WRIGHT und H. HILBERT¹² hingegen fanden nur 92% Ausbeute. Mit der bereits beschriebenen Methode⁴ wurden ebenfalls sehr genaue Resultate erhalten.

0'0462 g Furfurol (Säuregehalt 0'19%): 0'1334 g, 0'1330 g,
0'1331 g Hydrazon: 100'4%, 100'1%, 100'2% Furfurol.

Anwesenheit von Furfuralkohol und Brenzschleimsäure stört nicht, hingegen können bei der Bestimmung Fehler auftreten, wenn die zu bestimmende Lösung größere Mengen an Harz enthält, welches durch die Schwefelsäure mitgefällt wird, wodurch zu hohe Werte erhalten werden. Diese können jedoch korrigiert werden, indem man mikroanalytisch den Stickstoffgehalt der Auswaage ermittelt und auf den Stickstoffgehalt des reinen Furfurol-2, 4-dinitrophenyl-hydrazons (20'29%) entsprechend umrechnet. Völlig unabhängig von der Harzbildung und am raschesten ausführbar ist die elektrometrische Titration⁵. Wie dabei festgestellt, stört das brenzschleimsaure Natrium die Titration nicht, wohl aber größere Mengen Natriumbenzoat bei der Titration des Benzaldehyds. Daher wurde bei den Versuchen XV und XVI der Benzaldehyd aus der schwach sodaalkalischen Lösung durch Wasserdampfdestillation im Stickstoffstrom in eine Vorlage getrieben, in der sich die Hydroxylaminsalzlösung befand. Auch beim Versuch XIV (Abnahme des Furfurols bis auf ein Achtel der Anfangskonzentration) wurde der Aldehyd ebenso bestimmt.

Bestimmung der Alkalität.

Die Konzentration an Natriumhydroxyd wurde durch elektrometrische Titration in einer mit einem Rührer versehenen Schale ermittelt, in welcher sich die Glaselektrode und die Normalkalomelektrode befanden. Als Meßinstrument diente der Schleifdrahtkompensator Pehavi C (HARTMANN und BRAUN, Frankfurt a. M.).

Ausführung der kinetischen Messungen.

Die Reaktionslösung wurde entweder im Stickstoffstrom in Ampullen eingeschmolzen oder befand sich in einem gut

¹² Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 744.

schließenden Meßkolben, wobei während der Entnahme durch die Pipette durch ein Röhrchen Stickstoff in den Meßkolben einströmte. Wie ein Versuch an einer reinen Furfurolösung zeigte, bleibt ihr Aldehydgehalt während 5 Tagen völlig konstant. Bei den Versuchen mit Benzaldehyd wurde nur die erstere Methode angewandt, wobei, wie bereits erwähnt, ein Blindversuch anzeigte, daß der Laugentiter in 50% wäßrigem Dioxan bei 80° nach 14 Stunden konstant blieb. Das Einfüllen in Ampullen im Stickstoffstrom wurde in folgender Apparatur vorgenommen:

Die Reaktionsflüssigkeit befand sich in einem 300 cm³-Kolben A unter Stickstoffatmosphäre, die Hähne 3 und 4 waren ebenfalls an eine Stickstoffflasche angeschlossen. Zunächst wird bei geschlossenen Hähnen 2, 3, 4 und 5 die Ampulle durch die

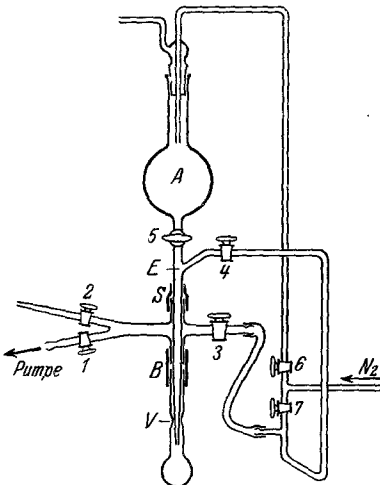


Fig. 1.

bei Hahn 1 angeschlossene Pumpe evakuiert, sodann Hahn 1 geschlossen und bei Hahn 3 Stickstoff einströmen gelassen, welcher Vorgang zweimal wiederholt wird. Bei geöffneten Hähnen 2 und 3 wird durch Betätigung von Hahn 5 die Ampulle (Fassungsraum ca 15 cm³) gefüllt. Durch kurzes Schließen der Hähne 3 und 6 und Öffnen des Hahnes 4 wird die am Einfüllrohr E noch anhaftende Flüssigkeit in die Ampulle hineingedrückt.

(Dies ist deshalb erforderlich, weil sonst während des Zuschmelzens ein Tropfen auf das heiße Glas fallen könnte.) Nun wird der untere Teil des Apparates samt dem gut mit Glycerin benetzten Schlauchstück S soweit heruntergezogen, daß die Spitze des Einfüllrohres E genügend weit aus der Ampulle herausragt und schließlich bei geöffneten Hähnen 2, 3, 4 und 6 an der verengten Stelle V die Ampulle mit einem Handgebläsebrenner zugeschmolzen. Schließlich wird eine neue Ampulle bei B aufgesetzt und diese ebenso gefüllt. Die gefüllten Ampullen oder das Meßkölbchen wurden in den Thermostaten gebracht und nach der entsprechenden Zeit 10 cm³ in überschüssige Salzsäure fließen gelassen und sodann elektrometrisch bei $p_H = 8$ mit

$n/10$ NaOH titriert. Zur Bestimmung des Aldehyds wurden entweder 2 cm^3 der Reaktionslösung in die entsprechende Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazinsulfatlösung unter Rühren einfließen gelassen, das Hydrazon auf angegebene Art bestimmt oder 10 cm^3 in die entsprechende Hydroxylaminchlorhydratlösung pipettiert und wie angegeben elektrometrisch bei $p_{\text{H}} = 4.1$ titriert. Bei den Versuchen XII und XIII wurde zum Abstumpfen der überschüssigen Lauge zur Hydroxylaminsalzlösung eine entsprechende Menge bekannter Salzsäure zugefügt. Bei den Versuchen XIV, XV und XVI wurde von 10 cm^3 die Alkalität bestimmt, die titrierte Lösung mit einem Körnchen Soda versetzt, und der Aldehyd im Stickstoffstrom mit Wasserdampf übergetrieben.

Berechnung der Konstanten.

Die Berechnung wurde mit den in der I. Mitteilung angegebenen Formeln ausgeführt. Bei den Versuchen am Furfurol war infolge der gleichzeitig verlaufenden Verharzung das Verhältnis des abgenommenen Aldehyds zur abgenommenen Lauge größer als 2, daher $d = 2a - b$ nicht konstant; deshalb wurde d nicht als Mittelwert über den ganzen Versuch, sondern den betrachteten Konzentrationspaaren entsprechend eingesetzt. Bei den Versuchen V, IX, X und XI (großer Aldehydüberschuß) konnte ein Anhaltspunkt über die Geschwindigkeit der Verharzungsreaktion ermittelt werden. Unter der Annahme der Beziehung:

$$\frac{dy}{dt} = k \cdot a \cdot (b - y) \quad \text{ergibt sich:}$$

$$k = \frac{1}{a \cdot (t_2 - t_1)} \ln \frac{b_1}{b_1 - y}$$

a und b_1 wurden als Mittelwerte aus zwei gefundenen Konzentrationen angenommen, y ergab sich aus der Differenz der auf Grund des Laugenverbrauches errechneten Aldehydabnahme und der tatsächlich gefundenen Abnahme. Als Mittelwerte wurden erhalten bei

Versuch V: $k = 5 \cdot 10^{-4}$,

Versuch IX: $k = 5 \cdot 10^{-4}$,

Versuch X: $k = 7 \cdot 10^{-4}$,

Versuch XI: $k = 4 \cdot 10^{-4}$.

Versuchsergebnisse¹³.

I. Versuch: *Furfurol*. Konz. Mol/L
Zeit in Minuten, Temp. 25° C.

Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_1} \cdot 10^2$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'2520	0'5196	—	—
170	0'2153	0'4462	3'5	8'0
395	0'1860	0'3878	3'6	7'7
1370	0'1400	0'2590	4'3	7'6
1665	0'1304	0'2113	5'6	9'4
Mittelwerte			4'2	8'2

II. Versuch: *Furfurol*. Temp. 25° C.

Lösungsmittel: 50 % wäbr. Dioxan.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_1} \cdot 10^2$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'2454	0'5174	—	—
255	0'1947	0'4015	4'3	9'4
1210	0'1401	0'2752	4'2	7'5
1615	0'1195	0'2283	5'8	9'1
2685	0'0964	0'1976	6'7	8'9
3115	0'0922	0'1905	6'8	8'6
Mittelwerte			5'5	8'7

III. Versuch: *Furfurol*. Temp. 25° C.

Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_1} \cdot 10^2$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'2354	0'5093	—	—
254	0'1951	0'4051	3'9	9'1
1224	0'1401	0'2628	4'5	8'0
1624	0'1217	0'2223	5'8	9'2
2684	0'1032	0'1882	6'1	8'4
3104	0'0978	0'1708	6'6	8'7
Mittelwerte:			5'3	8'7

IV. Versuch: *Furfurol*. Temp. 25° C.

Lösungsmittel: 50 % wäbr. Dioxan.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_1} \cdot 10^2$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'2212	0'4473	—	—
385	0'1721	0'3379	4'5	8'7
1390	0'1284	0'2452	4'6	7'2
1770	0'1198	0'2361	4'6	7'0
2810	0'0930	0'1937	6'8	8'5
Mittelwerte:			5'1	7'8

V. Versuch: *Furfurol*. Temp. 25° C.

Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_1} \cdot 10^2$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'1141	0'5369	—	—
360	0'0892	0'4758	5'2	5'3
1325	0'0608	0'4011	5'5	4'0
1820	0'0494	0'3748	10'1	5'6
2720	0'0390	0'3470	8'9	4'1
3245	0'0338	0'3360	12'8	4'7
4245	0'0267	0'3172	14'6	4'4
Mittelwerte:			9'5	4'7

VI. Versuch: *Furfurol*. Tp. 25° C.

Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_1} \cdot 10^2$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'0649	0'5113	—	—
390	0'0536	—	6'7	4'0
1405	0'0335	0'4413	9'4	3'9
1780	0'0283	0'4378	10'4	4'2
2825	0'0175	0'4231	14'9	4'7
3160	0'0146	0'4147	17'6	4'8
4285	0'0092	0'4026	21'2	4'8
Mittelwerte:			13'4	4'6

¹³ Die Versuche IV und VI wurden von K. LAUTSCH ausgeführt.

VII. Versuch: *Furfurol*. Tp. 25°C.
Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_4} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'0638	0'5394	—	—
500	0'0486	0'4982	0'8	3'1
1440	0'0321	0'4514	1'0	3'3
1880	0'0267	0'4363	1'1	3'6
2875	0'0184	0'4117	1'4	3'8
3104	0'0157	0'4013	1'6	3'8
Mittelwerte:			1'2	3'5

VIII. Versuch: *Furfurol*. Tp. 25°C.
Lösungsmittel: 50 % wäbr. Dioxan.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_4} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'0606	0'5379	—	—
505	0'0449	0'5034	0'9	4'2
1440	0'0288	0'4668	1'0	4'1
1885	0'0243	0'4580	1'1	4'0
2877	0'0169	0'4411	1'4	3'9
3380	0'0149	0'4274	1'9	3'7
Mittelwerte:			1'3	4'0

IX. Versuch: *Furfurol*. Tp. 25°C.
Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_4} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^1$
0	0'0582	0'5364	—	—
340	0'0463	0'5074	1'1	4'7
1320	0'0275	0'4583	1'3	4'3
1820	0'0234	0'4473	1'3	4'2
2710	0'0138	0'4292	2'0	4'7
4210	0'0093	0'4167	2'2	4'0
5905	0'0068	0'4147	2'3	3'4
Mittelwerte:			1'7	4'2

X. Versuch: *Furfurol*. Tp. 25°C.
Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_4} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'0388	0'5244	—	—
337	0'0306	0'5035	1'6	5'0
1325	0'0189	0'4715	1'7	4'1
1815	0'0150	0'4634	2'0	4'1
2705	0'0092	0'4554	2'8	4'5
4210	0'0063	0'4437	3'0	3'7
5930	0'0030	0'4393	5'1	4'0
Mittelwerte:			2'7	4'2

XI. Versuch: *Furfurol*. Tp. 25°C.
Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_4} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^3$
0	0'0227	0'5339	—	—
322	0'0184	0'5190	2'4	4'3
1305	0'0100	0'4999	3'3	4'6
1790	0'0071	0'4959	4'3	5'0
2690	0'0035	0'4870	8'9	5'5
4190	0'0030	0'4852	5'7	3'8
5905	0'0011	0'4796	12'3	4'1
Mittelwerte:			6'2	4'5

XII. Versuch: *Furfurol*. Tp. 25°C.
Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_4} \cdot 10^2$	$A^{k_3} \cdot 10^2$
0	0'4748	0'4805	—	—
93	0'4169	0'3617	4'2	1'9
226	0'3798	0'2676	4'1	2'1
1283	0'3112	0'1084	4'4	1'7
1620	0'3018	0'0911	4'7	1'7
Mittelwerte:			4'4	1'8

XIII. Versuch: *Furfurol*. Tp 25°C.
Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_4} \cdot 10^2$	$A^{k_3} \cdot 10^2$
0	0'7986	0'4339	—	—
205	0'6570	0'1459	4'6	3'2
240	0'6474	0'1283	4'9	3'3
Mittelwerte:			4'7	3'2

XIV. Versuch: *Furfurol*. Tp. 25°C.
Lösungsmittel: Wasser.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_4} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^1$
0	2'472	0'0887	—	—
11	2'454	0'0538	1'1	2'7
32	2'441	0'0317	1'1	2'6
69	2'436	0'0179	1'1	2'6
96	2'434	0'0148	1'0	2'4
Mittelwerte:			1'1	2'6

XV. Versuch: *Benzaldehyd*.
Temp. 80° C.
Lösungsmittel: 50 % wäbr. Dioxan.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_4} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^2$
0	0'1275	0'2901	—	—
41	0'1236	0'2806	1'47	1'85
167	0'1128	0'2627	1'63	1'95
289	0'1052	0'2448	1'64	1'87
431	0'0988	0'2316	1'60	1'77
543	0'0943	0'2226	1'61	1'74
Mittelwerte:			1'59	1'83

XVI. Versuch: *Benzaldehyd*.
Temp. 80° C.
Lösungsmittel: 50 % wäbr. Dioxan.

t_n	a_n	b_n	$A^{k_4} \cdot 10^1$	$A^{k_3} \cdot 10^2$
0	0'0722	0'4014	—	—
84	0'0648	0'3851	2'62	1'48
179	0'0589	0'3761	2'17	1'43
306	0'0533	0'3640	2'18	1'40
464	0'0457	0'3492	2'48	1'46
660	0'0387	0'3350	2'78	1'46
Mittelwerte:			2'45	1'45

IX. Versuch (I. Mitteilung): Berechnung der A^k .

$A^{k_4} \cdot 10^1$:	1'06	1'10	1'10	1'13	Mittel: 1'12
------------------------	------	------	------	------	--------------