©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure

Von

Anton Kailan und Gertrud Brunner

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Februar 1929)

Bei der Veresterung von Alkoholen mit Säuren kann, wenn die letzteren das Lösungsmittel sind, der Reaktionsverlauf nicht in so einfacher Weise, wie wenn es die ersteren sind, durch Messung der Abnahme des acidimetrischen Titers oder des elektrischen Leitvermögens verfolgt werden.

Nun entstehen aber bei der Esterbildung für je eine Molekel Alkohol und Säure, die verschwinden, je eine Molekel Ester und Wasser. Ist also die Säure oder der Alkohol das Lösungsmittel, so muß sich die Reaktion durch Messung der Zunahme des osmotischen Druckes, daher auch z. B. der Gefrierpunktserniedrigung verfolgen lassen. Lösen wir einen Alkohol in einer Säure auf, in der er, ferner der betreffende Ester und Wasser nur Einfachmolekeln bilden, so müssen sich nach vollständiger Veresterung der osmotische Druck und daher auch die Gefrierpunktserniedrigung verdoppelt haben, vorausgesetzt, daß die Lösung so verdünnt war, daß die Zahl der verschwindenden Säuremolekeln neben der der vorhandenen vernachlässigt werden kann. Ist letzteres nicht der Fall, so ist die Änderung noch größer.

Solche Messungen nun, bei denen die Säuren als Lösungsmittel dienten und der Fortschritt der Veresterung der betreffenden Alkohole durch Beobachtung der Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung verfolgt wurde, haben auf Veranlassung des einen von uns Herr Reichl in Essigsäure und Fräulein Gertrud Brunner in wasserärmerer und wasserreicherer Ameisensäure ausgeführt. Die mit dieser erhaltenen Versuchsreihen werden nachstehend mitgeteilt.

A. Versuchsanordnung.

Die große Hygroskopizität der Ameisensäure bereitete zunächst Schwierigkeiten. Zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung in hygroskopischen Lösungsmitteln wird von Beckmann[1] vorgeschlagen, entweder unter Quecksilberverschluß zu arbeiten oder einen langsamen, sorgfältig getrockneten Luftstrom überzuleiten. Da bei der großen Reaktionsgeschwindigkeit die zur Messung notwendigen Handgriffe in allerkürzester Zeit ausgeführt werden mußten, schied eine Apparatur mit Quecksilberverschluß aus; das Überleiten eines trockenen Luftstromes

[1] Z. phys. Ch. 7 (1891), 324; 22 (1897), 609.

hingegen kam nicht in Betracht, da dadurch bei dem nicht unbeträchtlichen Dampfdruck, den die Ameisensäure schon bei ihrem Schmelzpunkte zeigt, nicht mehr zu vernachlässigende Konzentrationsänderungen hervorgerufen worden wären. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es nun, die durch die Hygroskopizität bedingten Fehler durch Verwendung von etwa 80 cm^3 fassenden Eprouvetten mit sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfen[2], die bei der Messung leicht und rasch gegen das ebenfalls eingeschliffene Beckmann-Thermometer ausgetauscht werden konnten, genügend herabzudrücken. Die Rührung erfolgte magnetisch mittels eines Rührers aus Feingold, dessen Eisenkern in ein 0·5 *mm* dickes Goldblech eingeschlagen war; eine bloße Vergoldung hatte sich als unzureichend erwiesen.

Die Veresterungsgeschwindigkeit der untersuchten Alkohole in nahezu wasserfreier Ameisensäure kann auch in der Nähe von deren Erstarrungstemperatur nicht vernachlässigt werden. Diesem Umstande wurde durch rasches, starkes Abkühlen des Reaktionsgemisches, durch äußerst schnelle Ausführung der Gefrierpunktsbestimmung sowie durch eine Zeitkorrektur für die Zeit, während der das Reaktionsgemisch nicht die Temperatur von 25° bzw. 15° hatte, Rechnung getragen.

Zunächst wurden Molekulargewichtsbestimmungen von Wasser, Ameisensäureäthylester, tertiärem Butylalkohol, Isopropylalkohol, Glykol, Glyzerin und Glykoldiformin in Ameisensäure als Lösungsmittel ausgeführt. Diese ergaben durchwegs das richtige Molekulargewicht, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

1.
$HCOOH$: 33·13 *g*
H_2O : 0·3032 *g*
$\Delta =$ 1·360°
$M_{gef.} =$ 18·6
$M_{ber.} =$ 18·0

2.
$HCOOH$: 29·98 *g*
$HCOOC_2H_5$: 0·5827 *g*
$\Delta =$ 0·725°
$M_{gef.} =$ 74
$M_{ber.} =$ 74

3.
$HCOOH$: 26·71 *g*
$(CH_3)_3COH$: 0·3181 *g*
$\Delta =$ 0·450°
$M_{gef.} =$ 73
$M_{ber.} =$ 74

4.
$HCOOH$: 31·75 *g*
$(CH_3)_2CHOH$: 0·3828 *g*
$\Delta =$ 0·639°
$M_{gef.} =$ 52
$M_{ber.} =$ 60

5.
$HCOOH$: 29·54 *g*
Glykol : 0·4758 *g*
$\Delta =$ 0·827°
$M_{gef.} =$ 54
$M_{ber.} =$ 62

6.
$HCOOH$: 33·94 *g*
Glyzerin : 0·2515 *g*
$\Delta =$ 0·243°
$M_{gef.} =$ 84
$M_{ber.} =$ 92

7.[3]
$HCOOH$: 29·58 *g*
$(HCOOCH_2)_2$: 0·2897 *g*
$\Delta =$ 0·262°
$M_{gef.} =$ 104
$M_{ber.} =$ 118

[2] Hiebei war es unbedingt notwendig, daß die Stopfen an der Unterseite vollkommen plan abgeschliffen waren, um beim Durchschütteln des Reaktionsgemisches die Kapillarwirkung der Schlifffläche auf ein Minimum herabzudrücken.

[3] Diese Bestimmung wurde von Herrn Walter Haas ausgeführt. Es wurden 0·2962 *g* eines nicht ganz reinen Glykoldiformins (Kp.$_{21}$ = 82°, im Schrifttum 83°) ein-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die ersten Versuche wurden mit absolutem Äthyl- und Benzylalkohol bei 25° in fast völlig wasserfreier Ameisensäure angestellt. Doch waren die Veresterungsgeschwindigkeiten dieser beiden primären Alkohole für die angewandte Meßmethode zu groß, denn schon nach zehn Minuten war praktisch vollständige Veresterung eingetreten. Es wurde daher die Veresterungsgeschwindigkeit zunächst eines tertiären Alkohols, des tertiären Butylalkohols, gemessen und, da sie sich als nicht zu groß erwies, wurden auch Messungen mit Isopropylalkohol, Äthylenglykol und Glyzerin bei 25° ausgeführt. Schließlich wurden noch Versuche mit tertiärem Butylalkohol bei 15° angestellt. Sämtliche Alkohole wurden sowohl in beinahe absoluter als auch in wasserreicherer Ameisensäure ohne Katalysator, in ersterer auch mit Salzsäure als Katalysator verestert.

Da in der Literatur — außer der Erwähnung der überaus umständlichen und mit großen Materialverlusten verbundenen Methode des Ausfrierens — keinerlei Angaben bezüglich der Reindarstellung der Ameisensäure enthalten sind und die sonst gebräuchlichen Trocknungsmethoden hier nicht in Betracht kamen, wurde reine kristallisierte Ameisensäure von Merck, deren Wassergehalt kryoskopisch mit 1·2 Molen pro Liter bestimmt worden war, einer fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Zur wirksamen Fraktionierung wurde ein mit einem auf 55° erwärmten Wassermantel versehener Siedeaufsatz verwendet. Der Zutritt von Luftfeuchtigkeit wurde durch Vorlage eines Chlorkalziumrohres nach Zwischenschaltung von zerkleinertem Ätznatron — letzteres zur Vermeidung einer Verunreinigung mit Chlorwasserstoff — verhindert. Nach viermaliger Destillation der jeweilig leichtest flüchtigen Fraktionen wurde eine ziemlich wasserarme Ameisensäure erhalten. Ihr Siedepunkt war zwischen 96·7 und 97·0° bei 746 *mm* Druck, ihr Gefrierpunkt bei 8·20° und 8·14°, der Wassergehalt betrug bei 25° 0·101 und und 0·127, bei 15° 0·102 und 0·128 Mole pro Liter, die relativen Dichten waren: d_r 25°/4° = 1·2136, d_r 15°/4° = 1·2260.

Für die Versuche in wasserreicherer Ameisensäure wurde die käufliche Säure nach einmaliger Destillation (Siedepunkt bei 750 *mm* = 98°) verwendet; ihr Gefrierpunkt lag bei 5·72° und 5·80, der Wassergehalt betrug bei 25° 1·185 und 1·150, bei 15° 1·198 und 1·162 Mole pro Liter, die relativen Dichten waren: d_r 25°/4° = 1·2115, d_r 15°/4° = 1·2239.

Der Wassergehalt der Säuren wurde auf Grund des in den

---

gewogen, das die Säurezahl 0 und die Verseifungszahl 926 statt der berechneten 947 zeigte, somit nur 97·8% = 0·2897 *g* Glykoldiformin enthielt. Waren die restlichen 2·2% Glykol, so bewirkten sie eine Depression von 0·010°, die, von der tatsächlich gefundenen von 0·272° abgezogen, den oben angegebenen Wert 0·262° ergibt. Waren dagegen die restlichen 2·2% Wasser, was freilich bei dem gefundenen Siedepunkt weniger wahrscheinlich war, so hätten sie eine Depression von 0·034° hervorgerufen, so daß auf das Diformin nur mehr 0·238° entfallen wären. Daraus würde sich das mit dem theoretischen noch besser übereinstimmende Molekulargewicht 114 berechnen.

Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Auflage (S. 367), angegebenen Gefrierpunktes der Ameisensäure von 8·43° berechnet.

Für die durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterungen wurde in die Ameisensäure durch kurze Zeit ein über konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Der Salzsäuregehalt wurde auf Grund einer gravimetrischen Chlorbestimmung ermittelt.

Die große Hygroskopizität der Ameisensäure machte es erforderlich, die Säure in Kappenflaschen, deren Kappen mit zerkleinertem Ätznatron gefüllt waren, aufzubewahren.

Die für die Versuche verwendeten Alkohole wurden folgendermaßen vorbereitet:

Der tertiäre Butylalkohol (bezogen von der Firma Merck) wurde 12 Stunden über Kalk gekocht und sodann zweimal über Kalziumspänen destilliert. $Kp._{760}$: 82°, Fp.: 25°.

Der Isopropylalkohol (Kahlbaum) wurde 12 Stunden über Kalk gekocht, sodann dreimal über Kalziumspänen destilliert. $Kp._{760}$: 82°.

Das Äthylenglykol wurde zunächst bei gewöhnlichem Druck einmal destilliert (Kp. 195°) und sodann 14 Tage lang über P_2O_5 im evakuierten Exsikkator stehengelassen.

Das Glyzerin wurde durch Erhitzen im Vakuum entwässert und sodann dreimal der Vakuumdestillation unterworfen; hiebei ging es unter 12 *mm* Druck bei 175° über.

Die Bestimmungen wurden — nach einer Kontrolle des Gefrierpunktes — mit je etwa 30 *g* Ameisensäure ausgeführt. Nach starker Abkühlung der letzteren wurde der in einem Wägegläschen eingewogene Alkohol, dessen Gewicht durch Zurückwägen des Wägegläschens ermittelt wurde, in der in die oben beschriebene Eprouvette eingewogenen Säure gelöst und der Gefrierpunkt des Reaktionsgemisches unter Anwendung von Eis als Kältebad bestimmt. In fast allen Fällen war wegen der bereits eingetretenen teilweisen Veresterung der Gefrierpunkt tiefer, als der Depression des Alkohols allein entsprochen hätte. Sodann wurde die Veresterungsgeschwindigkeit bei Thermostatentemperatur gemessen, indem nach bestimmten, genau abgelesenen Zeiten Gefrierpunktsbestimmungen vorgenommen wurden. Die Ermittlung des Gleichgewichtswertes erfolgte ungefähr nach der zehnfachen Zeit des halben Umsatzes. Da die Gefrierpunktsbestimmungen in möglichst kurzer Zeit ausgeführt werden mußten, erwies es sich als zweckmäßig, das Reaktionsgemisch mit eingeschalteter Rührung bis zur beginnenden Kristallisation abzukühlen, im Luftmantel das Steigen des Quecksilberfadens bis zum höchsten Punkt zu verfolgen, hierauf bei ausgeschalteter Rührung das Thermometer zu erschüttern, um dann genau den wahren Gefrierpunkt ablesen zu können.

Bei den Versuchen bei 25° wurde die Zeit, während der die Versuchslösung außerhalb des Thermostaten war, mit einem Viertel in Rechnung gestellt. Zur Erwärmung von der Kristallisations-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

temperatur auf die Reaktionstemperatur waren für diese Versuche 8 Minuten, für jene bei 15° 6 Minuten erforderlich. Für diese Zeit wurden 6 Minuten bei 25° und $4\frac{1}{2}$ Minuten bei 15° berechnet. Bei den Versuchen bei 15° verstrichen $1\frac{1}{4}$ Minuten bis zur Kristallisation; für diese wurden mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten $= 3{\cdot}2$ bei den wasserreichen Versuchen 0·71 Minuten, bei den wasserarmen entsprechend dem etwas höheren Gefrierpunkt 0·80 Minuten angenommen.

In den Tabellen bezeichnen w_0, a und w_1, a_1 die Konzentrationen des Wassers und des Alkohols in Molen pro Liter zu Versuchsbeginn und zur Zeit t_1 der ersten Bestimmung, von der ab gerechnet wurde; e_1 bedeutet die Esterkonzentration in Molen pro Liter zur Zeit t_1, c die Konzentration der Salzsäure; Δ_{HCl} ist die durch letztere bewirkte, Δ_0 die aus a berechnete Depression, Δ_1 und Δ sind die t_1 und t Stunden nach Versuchsbeginn gefundenen Gesamtdepressionen. Unter $k_1 + k_2 w$ ist die Summe der Veresterungs- und der mit der als konstant angenommenen mittleren Wasserkonzentration multiplizierten Verseifungskonstanten angegeben, berechnet für Briggsche Logarithmen und Zeit in Stunden für monomolekulare Reaktionen mit Gegenreaktion; unter $k_{1m} + k_{2m} w_m$ und w_m finden sich die unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelbestimmung — das proportional $t^2 (\Delta\infty - \Delta)^2$ angenommen wurde — berechneten Mittelwerte der $k_1 + k_2 w_m$ und w. Die $k'_1 + k'_2 w_m$ beziehen sich in den Tabellen 71—86 auf die Veresterung des Monoformins des Glykols, in den Tabellen 87—96 auf die des Diformins des Glyzerins; $k'_{1m} + k'_{2m} w_m$ und w'_m sind das arithmetische Mittel der $k'_1 + k'_2 w_m$ und w'. Unter V sind die Veresterungsgrenzen in Prozenten angeführt; sie beziehen sich beim Glykol auf dessen Monoformin, beim Glyzerin auf dessen Diformin.

Die Tabellen zeigen, daß die Reaktion bei fast allen Versuchen unvollständig verläuft. Es wurde daher in jedem Falle der Gleichgewichtswert ermittelt und die Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit Gegenreaktionen

$$k_1 + k_2 w_m = \frac{1}{t - t_1} \ln \frac{\Delta\infty - \Delta_1}{\Delta\infty - \Delta}$$

berechnet.

Die kryoskopische Konstante für Ameisensäure wurde mit $E = 2{\cdot}77$ angenommen[4].

Es wurden auch Versuche über Veresterungen in Ölsäure angestellt. Sie scheiterten jedoch an der Reindarstellung dieser Säure, denn der für kryoskopische Bestimmungen erforderliche konstante Erstarrungspunkt konnte hier nicht erreicht werden.

B. Versuche bei 25°.

I. Tertiärer Butylalkohol.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure, $w_0 = 0{\cdot}101$.

a) ohne Katalysator.

Tabelle 1.

$a = 0{\cdot}3024$, $a_1 = 0{\cdot}285$
$\Delta_0 = 0{\cdot}690$, $\Delta_1 = 0{\cdot}650$, $w_1 = 0{\cdot}101$

Tabelle 2.

$a = 0{\cdot}3052$, $a_1 = 0{\cdot}302$
$\Delta_0 = 0{\cdot}696$, $\Delta_1 = 0{\cdot}689$, $w_1 = 0{\cdot}101$

[4] Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., 1427.

(Zu Tabelle 1.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·349	
0·308	0·510	2·7
0·629	0·572	3·1
19·5	0·572	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2·8$, $w_m = 0·185$
$k_1 = 2·2$, $k_2 w_m = 0·6$, $V = 77$

(Zu Tabelle 2.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·167	0·346	2·6
0·321	0·461	2·5
0·400	0·546	
16·0	0·546	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2·6$, $w_m = 0·187$
$k_1 = 2·0$, $k_2 w_m = 0·59$, $V = 77$

Tabelle 3.

$a = 0·3733$, $a_1 = 0·357$
$\Delta_0 = 0·852$, $\Delta_1 = 0·815$, $w_1 = 0·101$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·362	
0·304	0·530	2·4
0·588	0·630	2·6
3·6	0·635	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2·5$, $w_m = 0·194$
$k_1 = 1·8$, $k_2 w_m = 0·75$, $V = 70$

Tabelle 4.

$a = 0·4044$, $a_1 = 0·384$
$\Delta_0 = 0·923$, $\Delta_1 = 0·877$, $w_1 = 0·101$

$t - t_1$	$\Delta = \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·163	0·399	2·3
0·317	0·573	2·4
4·75	0·688	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2·4$, $w_m = 0·203$
$k_1 = 1·7$, $k_2 w_m = 0·73$, $V = 70$

Tabelle 5.

$a = 0·4991$, $a_1 = 0·478$
$\Delta = 1·139$, $\Delta_1 = 1·090$, $w_1 = 0·101$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + K_2 w_m$
0·150	0·442	2·2
0·233	0·660	3·0
0·579	0·825	
39·0	0·830	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2·4$, $w_m = 0·213$
$k_1 = 1·7$, $k_2 w_m = 0·75$, $V = 69$

Tabelle 6.

$a = 0·5030$, $a_1 = 0·482$
$\Delta_0 = 1·148$, $\Delta_1 = 1·100$, $w_1 = 0·101$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·443	2·1
0·300	0·672	2·2
3·5	0·860	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2·1$, $w_m = 0·220$
$k_1 = 1·5$, $k_2 w_m = 0·62$, $V = 71$

b) mit Katalysator.

Tabelle 7.

$a = 0·2676$ $a_1 = 0·215$
$e_1 = 0·053$, $c = 0·00851$
$\Delta_0 = 0·611$, $\Delta_1 = 0·750$ [5]
$w_1 = 0·153$ $\Delta_{HCl} = 0·019$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·280	4·9
0·308	0·325	4·2
0·642	0·342	
2·6	0·342	

$k_1 m + k_2 m w_m = 4·8$, $w_m = 0·217$
$k_1 = 3·8$, $k_2 w_m = 1·0$, $V = 79$

Tabelle 8.

$a = 0·2975$, $a_1 = 0·256$
$e_1 = 0·041$, $c = 0·00851$
$\Delta_0 = 0·678$, $\Delta_1 = 0·792$,
$w_1 = 0·142$, $\Delta_{HCl} = 0·019$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·348	5·0
0·308	0·400	4·3
15·5	0·420	

$k_1 m + k_2 m w_m = 4·8$, $w_m = 0·221$
$k_1 = 3·8$, $k_2 w_m = 1·0$, $V = 79$

[5] Hier und bei den folgenden Versuchen mit Katalysator stets einschließlich der auf die vorhandene Salzsäure entfallenden Depression Δ_{HCl}.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 9.

$a = 0\cdot3868$, $a_1 = 0\cdot345$,
$e_1 = 0\cdot043$, $c = 0\cdot00851$
$\Delta_1 = 0\cdot883$, $\Delta_1 = 1\cdot000$,
$w_1 = 0\cdot144$, $\Delta_{HCl} = 0\cdot019$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·163	0·480	5·2
0·317	0·540	4·6
18·0	0·560	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 5\cdot1$, $w_m = 0\cdot251$
$k_1 = 3\cdot9$, $k_2 w_m = 1\cdot2$, $V = 77$

Tabelle 10.

$a = 0\cdot4078$, $a_1 = 0\cdot401$,
$e_1 = 0\cdot007$, $c = 0\cdot00962$
$\Delta_0 = 0\cdot931$, $\Delta_1 = 0\cdot968$,
$\Delta_{HCl} = 0\cdot022$, $w_1 = 0\cdot107$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·580	5·4
0·313	0·680	
17·0	0·680	

$k_1 = 4\cdot2$, $k_2 w_m = 1\cdot2$, $w_m = 0\cdot234$,
$V = 77$

Tabelle 11.

$a = 0\cdot4102$, $a_1 = 0\cdot401$,
$e_1 = 0\cdot010$, $c = 0\cdot00962$,
$\Delta_0 = 0\cdot936$, $\Delta_1 = 0\cdot980$,
$\Delta_{HCl} = 0\cdot022$, $w_1 = 0\cdot110$

$t - t_2$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·530	5·3
0·313	0·630	
3·75	0·630	

$k_1 = 3\cdot8$, $k_2 w_m = 1\cdot5$, $w_m = 0\cdot227$, $V = 72$

2. Versuche in wasserreicherer Ameisensäure, $w_0 = 1\cdot185$.

Tabelle 12.

$a = 0\cdot06275$, $a_1 = 0\cdot0577$, $e_1 = 0\cdot005$
$\Delta_0 = 0\cdot144$, $\Delta_1 = 0\cdot155$, $w_1 = 1\cdot190$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·304	0·063	1·6
0·700	0·084	1·6
1·783	0·094	1·4

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1\cdot5$, $w_m = 1\cdot205$
$k_1 = 1\cdot1$, $k_2 w_m = 0\cdot41$, $V = 73$

Tabelle 13.

$a = 0\cdot0636$, $a_1 = 0\cdot042$, $e_1 = 0\cdot022$
$\Delta_0 = 0\cdot146$, $\Delta_1 = 0\cdot195$, $w_1 = 1\cdot206$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·292	0·041	1·3
0·550	0·050	1·5
1·146	0·069	
45·85	0·068	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1\cdot4$, $w_m = 1\cdot230$,
$k_1 = 1\cdot1$, $k_2 w_m = 0\cdot28$, $V = 80$

Tabelle 14.

$a = 0\cdot0753$, $a_1 = 0\cdot069$, $e_1 = 0\cdot006$
$\Delta_0 = 0\cdot172$, $\Delta_1 = 0\cdot187$, $w_1 = 1\cdot192$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·246	0·071	1·6
0·508	0·100	1·6
0·925	0·119	
1·508	0·119	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1\cdot6$, $w_m = 1\cdot210$
$k_1 = 1\cdot3$, $k_2 w_m = 0\cdot35$, $V = 78$

Tabelle 15.

$a = 0\cdot1169$, $a_1 = 0\cdot111$, $e_1 = 0\cdot006$
$\Delta_0 = 0\cdot268$, $\Delta_1 = 0\cdot280$, $w_1 = 1\cdot190$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·288	0·099	1·1
0·621	0·163	1·4
0·971	0·190	
20·5	0·190	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1\cdot2$, $w_m = 1\cdot249$
$k_1 = 0\cdot90$, $k_2 w_m = 0\cdot30$, $V = 75$

Tabelle 16.

$a = 0\cdot1200$, $a_1 = 0\cdot110$, $e_1 = 0\cdot010$
$\Delta_0 = 0\cdot275$, $\Delta_1 = 0\cdot298$, $w_1 = 1\cdot195$

Tabelle 17.

$a = 0\cdot1225$, $a_1 = 0\cdot114$, $e_1 = 0\cdot009$
$\Delta_0 = 0\cdot280$, $\Delta_1 = 0\cdot300$, $w_1 = 1\cdot194$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 16.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·238	0·121	1·5
0·483	0·180	1·5
0·729	0·199	1·4
0·971	0·219	
26·75	0·219	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1·5$, $w_m = 1·229$
$k_1 = 1·3$, $k_2 w_m = 0·18$, $V = 88$

(Zu Tabelle 17.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·246	0·110	1·2
0·492	0·170	1·3
0·750	0·200	1·4
1·025	0·225	
19·0	0·220	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1·3$, $w_m = 1·226$
$k_1 = 1·1$, $k_2 w_m = 0·19$, $V = 86$

Tabelle 18.

$a = 0·1235$, $a_1 = 0·113$, $e_1 = 0·011$
$\Delta_0 = 0·282$, $\Delta_1 = 0·307$, $w_1 = 1·196$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 = k_2 w_m$
0·246	0·135	1·6
0·488	0·184	1·5
0·728	0·220	
17·75	0·225	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1·6$, $w_m = 1·230$
$k_1 = 1·4$, $k_2 w_m = 0·18$, $V = 89$

Tabelle 19.

$a = 0·1238$, $a_1 = 0·099$, $e_1 = 0·025$
$\Delta_0 = 0·283$, $\Delta_1 = 0·340$, $w_1 = 1·210$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·308	0·119	1·5
0·600	0·148	1·2
0·896	0·182	
3·396	0·181	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1·3$, $w_m = 1·239$
$k_1 = 1·1$, $k_2 w_m = 0·21$, $V = 84$

Tabelle 20.

$a = 0·1243$, $a_1 = 0·109$, $e_1 = 0·015$
$\Delta_0 = 0·284$, $\Delta_1 = 0·319$, $w_1 = 1·200$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·196	0·071	1·1
0·413	0·144	1·5
0·625	0·164	1·5
0·829	0·187	
15·83	0·187	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1·3$, $w_m = 1·225$
$k_1 = 1·0$, $k_2 w_m = 0·28$, $V = 78$

Tabelle 21.

$a = 0·1239$, $a_1 = 0·122$, $e_1 = 0·002$
$\Delta_0 = 0·283$, $\Delta_1 = 0·287$, $w_1 = 1·187$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·267	0·118	1·5
0·500	0·160	1·4
1·033	0·198	
17·0	0·198	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1·5$, $w_m = 1·216$
$k_1 = 1·1$, $k_2 w_m = 0·43$, $V = 71$

Tabelle 22.

$a = 0·2444$, $a_1 = 0·236$, $e_1 = 0·008$
$\Delta_0 = 0·559$, $\Delta_1 = 0·578$, $w_1 = 1·193$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·246	0·202	1·3
0·492	0·321	1·6
0·702	0·351	1·5
21·0	0·380	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1·4$, $w_m = 1·249$
$k_1 = 1·0$, $k_2 w_m = 0·4$, $V = 71$

Tabelle 23.

$a = 0·2442$, $a_1 = 0·232$, $e_1 = 0·012$
$\Delta_0 = 0·558$, $\Delta_1 = 0·586$, $w_1 = 1·197$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·246	0·202	1·3
0·729	0·338	1·3
0·971	0·364	1·4
2·638	0·378	
16·75	0·380	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1·3$, $w_m = 1·253$
$k_1 = 1·0$, $k_2 w_m = 0·35$, $V = 73$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 24.

$a = 0{\cdot}2518$, $a_1 = 0{\cdot}226$, $e_1 = 0{\cdot}026$
$\Delta_0 = 0{\cdot}576$, $\Delta_1 = 0{\cdot}635$, $w_1 = 1{\cdot}211$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·238	0·191	1·1
0·483	0·305	1·2
0·729	0·375	1·5
0·975	0·414	
15·18	0·409	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1{\cdot}2$, $w_m = 1{\cdot}268$
$k_1 = 1{\cdot}0$, $k_2 w_m = 0{\cdot}23$, $V = 81$

Tabelle 25.

$a = 0{\cdot}2456$, $a_1 = 0{\cdot}233$, $e_1 = 0{\cdot}012$
$\Delta_0 = 0{\cdot}561$, $\Delta_1 = 0{\cdot}590$, $w_1 = 1{\cdot}198$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·246	0·192	1·2
0·500	0·304	1·4
0·746	0·356	1·6
0·992	0·380	
4·0	0·382	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1{\cdot}3$, $w_m = 1{\cdot}252$
$k_1 = 1{\cdot}0$, $k_2 w_m = 0{\cdot}35$, $V = 73$

Tabelle 26.

$a = 0{\cdot}2471$, $a_1 = 0{\cdot}234$, $e_1 = 0{\cdot}013$
$\Delta_0 = 0{\cdot}565$, $\Delta_1 = 0{\cdot}594$, $w_1 = 1{\cdot}198$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·246	0·213	1·6
0·500	0·303	1·5
1·000	0·353	1·5
18·5	0·364	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1{\cdot}5$, $w_m = 1{\cdot}253$
$k_1 = 1{\cdot}05$, $k_2 w_m = 0{\cdot}46$, $V = 70$

Tabelle 27.

$a = 0{\cdot}2480$, $a_1 = 0{\cdot}228$, $e_1 = 0{\cdot}020$
$\Delta_0 = 0{\cdot}567$, $\Delta_1 = 0{\cdot}613$, $w_1 = 1{\cdot}205$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·242	0·192	1·2
0·488	0·299	1·3
0·733	0·351	1·4
1·217	0·386	
22·0	0·386	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1{\cdot}3$, $w_m = 1{\cdot}261$
$k_1 = 1{\cdot}0$, $k_2 w_m = 0{\cdot}31$, $V = 76$

Tabelle 28.

$a = 0{\cdot}3582$, $a_1 = 0{\cdot}356$, $e_1 = 0{\cdot}002$
$\Delta_0 = 0{\cdot}819$, $\Delta_1 = 0{\cdot}824$, $w_1 = 1{\cdot}187$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·250	0·345	1·7
0·504	0·459	1·5
1·063	0·561	
24·0	0·562	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1{\cdot}6$, $w_m = 1{\cdot}275$
$k_1 = 1{\cdot}1$, $k_2 w_m = 0{\cdot}49$, $V = 69$

Tabelle 29.

$a = 0{\cdot}3306$, $a_1 = 0{\cdot}320$, $e_1 = 0{\cdot}011$
$\Delta_0 = 0{\cdot}756$, $\Delta_1 = 0{\cdot}780$, $w_1 = 1{\cdot}196$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·250	0·328	1·6
0·496	0·438	1·4
0·771	0·505	1·4
23·5	0·550	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1{\cdot}5$, $w_m = 1{\cdot}284$
$k_1 = 1{\cdot}1$, $k_2 w_m = 0{\cdot}36$, $V = 76$

Tabelle 30.

$a = 0{\cdot}3648$, $a_1 = 0{\cdot}336$, $e_1 = 0{\cdot}029$
$\Delta_0 = 0{\cdot}834$, $\Delta_1 = 0{\cdot}900$, $w_1 = 1{\cdot}214$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·242	0·306	1·5
0·479	0·407	1·3
0·717	0·500	1·7
0·958	0·537	
21·0	0·534	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1{\cdot}4$, $w_m = 1{\cdot}295$
$k_1 = 1{\cdot}0$, $k_2 w_m = 0{\cdot}39$, $V = 72$

Tabelle 31.

$a = 0{\cdot}4810$, $a_1 = 0{\cdot}438$, $e_1 = 0{\cdot}043$
$\Delta_0 = 1{\cdot}100$, $\Delta_1 = 1{\cdot}199$, $w_1 = 1{\cdot}228$

$t - t_1$	$\Delta_1 - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·242	0·351	1·2
0·492	0·541	1·3
0·746	0·618	1·2
1·246	0·710	
3·5	0·710	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1{\cdot}2$, $w_m = 1{\cdot}334$
$k_1 = 0{\cdot}88$, $k_2 w_m = 0{\cdot}32$, $V = 74$

Tabelle 32.

$a = 0 \cdot 4647$, $a_1 = 0 \cdot 445$, $e_1 = 0 \cdot 020$
$\Delta_0 = 1 \cdot 063$, $\Delta_1 = 1 \cdot 108$, $w_1 = 1 \cdot 205$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·250	0·357	1·3
0·500	0·590	1·6
0·742	0·647	1·6
17·25	0·694	

$k_1 m + k_2 m w_m = 1 \cdot 4$, $w_m = 1 \cdot 302$
$k_1 = 0 \cdot 97$, $k_2 w_m = 0 \cdot 43$, $V = 70$

Tabelle 33.

$a = 0 \cdot 5973$, $a_1 = 0 \cdot 584$
$\Delta_0 = 1 \cdot 366$, $\Delta_1 = 1 \cdot 335$, $w_1 = 1 \cdot 185$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·254	0·433	1·1
0·504	0·664	1·2
0·800	0·809	1·3
1·075	0·894	
15·08	0·896	

$k_1 m + k_2 m w_m = 1 \cdot 2$, $w_m = 1 \cdot 313$
$k_1 = 0 \cdot 76$, $k_2 w_m = 0 \cdot 44$, $V = 63$

Tabelle 34.

$a = 0 \cdot 5978$, $a_1 = 0 \cdot 560$, $e_1 = 0 \cdot 038$
$\Delta_0 = 1 \cdot 368$, $\Delta_1 = 1 \cdot 453$, $w_1 = 1 \cdot 222$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·263	0·410	1·0
0·513	0·600	0·9
1·054	0·792	0·9
14·45	0·892	

$k_1 m + k_2 m w_m = 1 \cdot 0$, $w_m = 1 \cdot 349$
$k_1 = 0 \cdot 71$, $k_2 w_m = 0 \cdot 29$, $V = 71$

Tabelle 35.

$a = 0 \cdot 5999$, $a_1 = 0 \cdot 567$, $e_1 = 0 \cdot 033$
$\Delta_0 = 1 \cdot 372$, $\Delta_1 = 1 \cdot 446$, $w_1 = 1 \cdot 217$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·258	0·419	1·1
0·504	0·568	0·9
1·017	0·794	1·0
19·90	0·873	

$k_1 m + k_2 m w_m = 1 \cdot 0$, $w_m = 1 \cdot 339$
$k_1 = 0 \cdot 69$, $k_2 w_m = 0 \cdot 31$, $V = 69$

Tabelle 36.

$a = 0 \cdot 5955$, $a_1 = 0 \cdot 565$, $e_1 = 0 \cdot 030$
$\Delta_0 = 1 \cdot 274$, $\Delta_1 = 1 \cdot 431$, $w_1 = 1 \cdot 254$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·254	0·399	1·1
0·508	0·620	1·1
0·783	0·731	1·0
3·283	0·869	

$k_1 m + k_2 m w_m = 1 \cdot 0$, $w_m = 1 \cdot 377$
$k_1 = 0 \cdot 81$, $k_2 w_m = 0 \cdot 19$, $V = 81$

Tabelle 37.

$a = 0 \cdot 6017$, $a_1 = 0 \cdot 593$, $e_1 = 0 \cdot 008$
$\Delta_0 = 1 \cdot 376$, $\Delta_1 = 1 \cdot 395$, $w_1 = 1 \cdot 193$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·250	0·416	1·1
0·500	0·635	1·1
0·750	0·765	1·1
45·15	0·897	

$k_1 + k_2 m w_m = 1 \cdot 1$, $w_m = 1 \cdot 322$
$k_1 = 0 \cdot 73$, $k_2 w_m = 0 \cdot 37$, $V = 67$

Tabelle 38.

$a = 0 \cdot 6112$, $a_1 = 0 \cdot 610$, $e_1 = 0 \cdot 001$
$\Delta_0 = 1 \cdot 397$, $\Delta_1 = 1 \cdot 400$, $w_1 = 1 \cdot 186$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·254	0·519	1·3
0·508	0·713	1·1
0·771	0·846	1·2
12·51	0·965	

$k_1 m + k_2 m w_m = 1 \cdot 2$, $w_m = 1 \cdot 334$
$k_1 = 0 \cdot 83$, $k_2 w_m = 0 \cdot 37$, $V = 69$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

II. Isopropylalkohol.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure, $w_0 = 0 \cdot 101$.

a) ohne Katalysator.

Tabelle 39.

$a = 0 \cdot 3050$, $a_1 = 0 \cdot 216$, $e_1 = 0 \cdot 089$
$\Delta_0 = 0 \cdot 696$, $\Delta_1 = 0 \cdot 900$, $w_1 = 0 \cdot 190$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·335	3·7
0·308	0·422	3·6
0·563	0·459	
2·8	0·458	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3 \cdot 7$, $w_m = 0 \cdot 268$
$k_1 = 3 \cdot 4$, $k_2 w_m = 0 \cdot 26$, $V = 93$

Tabelle 40.

$a = 0 \cdot 3033$, $a_1 = 0 \cdot 242$, $e_1 = 0 \cdot 061$
$\Delta_0 = 0 \cdot 692$, $\Delta_1 = 0 \cdot 832$, $w_1 = 0 \cdot 162$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·350	3·5
0·300	0·448	3·4
0·538	0·496	
5·0	0·497	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3 \cdot 5$, $w_m = 0 \cdot 246$
$k_1 = 3 \cdot 3$, $k_2 w_m = 0 \cdot 25$, $V = 93$

Tabelle 41.

$a = 0 \cdot 4057$, $a_1 = 0 \cdot 316$, $e_1 = 0 \cdot 090$
$\Delta_0 = 0 \cdot 926$, $\Delta_1 = 1 \cdot 130$, $w_1 = 0 \cdot 190$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·492	4·0
0·304	0·600	3·7
0·546	0·650	
23·0	0·650	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 4 \cdot 0$, $w_m = 0 \cdot 307$
$k_1 = 3 \cdot 7$, $k_2 w_m = 0 \cdot 31$, $V = 92$

Tabelle 42.

$a = 0 \cdot 4120$, $a_1 = 0 \cdot 336$, $e_1 = 0 \cdot 076$
$\Delta_0 = 0 \cdot 940$, $\Delta_1 = 1 \cdot 113$, $w_1 = 0 \cdot 177$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·508	3·7
0·308	0·628	3·2
0·546	0·689	
17·5	0·699	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3 \cdot 5$, $w_m = 0 \cdot 297$
$k_1 = 3 \cdot 3$, $k_2 w_m = 0 \cdot 25$, $V = 93$

Tabelle 43.

$a = 0 \cdot 4895$, $a_1 = 0 \cdot 391$, $e_1 = 0 \cdot 099$
$\Delta_0 = 1 \cdot 117$, $\Delta_1 = 1 \cdot 342$, $w_1 = 0 \cdot 199$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·583	3·7
0·304	0·736	3·5
0·554	0·818	
20·0	0·808	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3 \cdot 6$, $w_m = 0 \cdot 337$
$k_1 = 3 \cdot 3$, $k_2 w_m = 0 \cdot 27$, $V = 93$

Tabelle 44.

$a = 0 \cdot 5030$, $a_1 = 0 \cdot 406$, $e_1 = 0 \cdot 097$
$\Delta_0 = 1 \cdot 148$, $\Delta_1 = 1 \cdot 370$, $w_1 = 0 \cdot 198$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·560	3·2
0·300	0·735	3·1
24·3	0·834	

$k_1 + k_{2m} w_m = 3 \cdot 2$, $w_m = 0 \cdot 334$
$k_1 = 2 \cdot 9$, $k_2 w_m = 0 \cdot 26$, $V = 92$

b) mit Katalysator.

Tabelle 45.

$a = 0 \cdot 1997$, $a_1 = 0 \cdot 114$, $e_1 = 0 \cdot 086$, $c = 0 \cdot 00745$
$\Delta_0 = 0 \cdot 456$, $\Delta_1 = 0 \cdot 668$, $\Delta_{HCl} = 0 \cdot 017$, $w_1 = 0 \cdot 164$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·244	6·4
0·308	0·272	
3·30	0·272	

$k_1 = 6 \cdot 4$, $w_m = 0 \cdot 218$, $V = 100$

Tabelle 46.

$a = 0 \cdot 3922$, $a_1 = 0 \cdot 268$, $e_1 = 0 \cdot 124$, $c = 0 \cdot 00745$
$\Delta_1 = 0 \cdot 895$, $\Delta_1 = 1 \cdot 195$, $\Delta_{HCl} = 0 \cdot 017$, $w_1 = 0 \cdot 203$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·180	0·538	6·6
0·358	0·575	
28·0	0·575	

$k_1 = 6 \cdot 5$, $k_2 w_m = 0 \cdot 15$, $w_m = 0 \cdot 321$, $V = 98$

Tabelle 47.

$a = 0 \cdot 3009$, $a_1 = 0 \cdot 157$, $e_1 = 0 \cdot 144$, $c = 0 \cdot 00857$
$\Delta_0 = 0 \cdot 687$, $\Delta_1 = 1 \cdot 035$, $\Delta_{HCl} = 0 \cdot 020$, $w_1 = 0 \cdot 245$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·275	7·2
0·313	0·300	
48·0	0·300	

$k_1 = 6 \cdot 8$, $k_2 w_m = 0 \cdot 41$, $w_m = 0 \cdot 305$, $V = 94$

2. Versuche in wasserreicherer Ameisensäure, $w_0 = 1 \cdot 185$.

Tabelle 48.

$a = 0 \cdot 1221$, $a_1 = 0 \cdot 090$, $e_1 = 0 \cdot 032$
$\Delta_0 = 0 \cdot 279$, $\Delta_1 = 0 \cdot 353$, $w_1 = 1 \cdot 217$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·130	2·7
0·304	0·185	2·8
3·5	0·215	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2 \cdot 7$, $w_m = 1 \cdot 250$,
$V = 100$

Tabelle 49.

$a = 0 \cdot 1336$, $a_1 = 0 \cdot 098$, $e_1 = 0 \cdot 036$
$\Delta_0 = 0 \cdot 305$, $\Delta_1 = 0 \cdot 387$, $w_1 = 1 \cdot 221$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·150	3·1
0·313	0·197	2·9
23·0	0·325	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 0$, $w_m = 1 \cdot 257$,
$V = 100$

Tabelle 50.

$a = 0 \cdot 2405$, $a_1 = 0 \cdot 189$, $e_1 = 0 \cdot 052$
$\Delta_0 = 0 \cdot 550$, $\Delta_1 = 0 \cdot 668$, $w_1 = 1 \cdot 237$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·150	0·257	2·7
0·308	0·372	3·0
24·0	0·422	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2 \cdot 8$, $k_1 = 2 \cdot 75$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 05$, $w_m = 1 \cdot 298$, $V = 98$

Tabelle 51.

$a = 0 \cdot 2404$, $a_1 = 0 \cdot 170$, $e_1 = 0 \cdot 070$
$\Delta_0 = 0 \cdot 550$, $\Delta_1 = 0 \cdot 710$, $w_1 = 1 \cdot 255$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·250	3·0
0·308	0·340	3·2
5·0	0·380	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 1$, $k_1 = 3 \cdot 0$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 06$, $w_m = 1 \cdot 315$, $V = 98$

Tabelle 52.

$a = 0 \cdot 2420$, $a_1 = 0 \cdot 188$, $e_1 = 0 \cdot 054$
$\Delta_0 = 0 \cdot 554$, $\Delta_1 = 0 \cdot 676$, $w_1 = 1 \cdot 238$

Tabelle 53.

$a = 0 \cdot 2434$, $a_1 = 0 \cdot 207$, $e_1 = 0 \cdot 036$
$\Delta_0 = 0 \cdot 557$, $\Delta_1 = 0 \cdot 639$, $w_1 = 1 \cdot 221$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 52.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·158	0·267	2·7
0·313	0·380	3·1
0·488	0·420	
18·0	0·424	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2 \cdot 8$, $k_1 = 2 \cdot 8$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 04$, $w_m = 1 \cdot 303$, $V = 99$

(Zu Tabelle 53.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·289	3·0
0·308	0·390	3·1
18·6	0·440	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 0$, $k_1 = 2 \cdot 8$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 019$, $w_m = 1 \cdot 291$, $V = 94$

Tabelle 54.

$a = 0 \cdot 2447$, $a_1 = 0 \cdot 296$, $e_1 = 0 \cdot 049$
$\Delta_0 = 0 \cdot 560$, $\Delta_1 = 0 \cdot 671$, $w_1 = 1 \cdot 234$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·158	0·308	3·3
0·317	0·399	3·3
9·0	0·439	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 3$, $k_1 = 3 \cdot 2$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 059$. $w_m = 1 \cdot 306$, $V = 98$

Tabelle 55.

$a = 0 \cdot 2445$, $a_1 = 0 \cdot 194$, $e_1 = 0 \cdot 051$
$\Delta_0 = 0 \cdot 559$, $\Delta_1 = 0 \cdot 675$, $w_1 = 1 \cdot 236$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·158	0·308	3·4
0·325	0·394	3·2
15·5	0·435	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 3$, $k_1 = 3 \cdot 3$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 047$, $w_m = 1 \cdot 309$, $V = 99$

Tabelle 56.

$a = 0 \cdot 3456$, $a_1 = 0 \cdot 237$, $e_1 = 0 \cdot 109$
$\Delta_0 = 0 \cdot 790$, $\Delta_1 = 1 \cdot 040$, $w_1 = 1 \cdot 294$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·350	3·1
0·313	0·475	3·2
22·0	0·520	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 1$, $k_1 = 3 \cdot 0$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 078$, $w_1 = 1 \cdot 378$, $V = 97$

Tabelle 57.

$a = 0 \cdot 3588$, $a_1 = 0 \cdot 286$, $e_1 = 0 \cdot 073$
$\Delta_0 = 0 \cdot 821$, $\Delta_1 = 0 \cdot 988$, $w_1 = 1 \cdot 258$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·402	3·2
0·313	0·590	3·4
20·0	0·590	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 3$, $k_1 = 3 \cdot 0$
$k_2 w_m = 0 \cdot 26$, $w_m = 1 \cdot 353$, $V = 93$

Tabelle 58.

$a = 0 \cdot 3683$, $a_1 = 0 \cdot 251$, $e_1 = 0 \cdot 117$
$\Delta_0 = 0 \cdot 842$, $\Delta_1 = 1 \cdot 110$, $w_1 = 1 \cdot 302$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·158	0·345	3·0
0·317	0·470	3·2
17·5	0·520	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 0$, $k_1 = 2 \cdot 8$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 19$, $w_m = 1 \cdot 384$, $V = 94$

Tabelle 59.

$a = 0 \cdot 3657$. $a_1 = 0 \cdot 291$, $e_1 = 0 \cdot 075$
$\Delta_0 = 0 \cdot 836$, $\Delta_1 = 1 \cdot 007$, $w_1 = 1 \cdot 260$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·438	3·1
0·313	0·583	3 0
48·0	0·658	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3\ 1$, $k_1 = 3 \cdot 1$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 026$, $w_m = 1 \cdot 366$, $V = 99$

Tabelle 60.

$a = 0 \cdot 3556$, $a_1 = 0 \cdot 281$, $e_1 = 0 \cdot 075$
$\Delta_0 = 0 \cdot 813$, $\Delta_1 = 0 \cdot 982$, $w_1 = 1 \cdot 259$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·158	0·445	3·2
0·321	0·561	2·9
15·0	0·640	

Tabelle 61.

$a = 0 \cdot 3720$, $a_1 = 0 \cdot 292$, $e_1 = 0 \cdot 080$
$\Delta_0 = 0 \cdot 851$, $\Delta_1 = 1 \cdot 032$, $w_1 = 1 \cdot 264$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·158	0·428	3·1
0·321	0·580	3·2
22·0	0·638	

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 60.)

$k_1 m + k_2 m w_m + 3 \cdot 1, \quad k_1 = 3 \cdot 0,$
$k_2 w_m = 0 \cdot 15, \quad w_m = 1 \cdot 367, \quad V = 95$

(Zu Tabelle 61.)

$k_1 w + k_2 m w_m = 3 \cdot 1, \quad k_1 = 3 \cdot 0,$
$k_2 w_m = 0 \cdot 12, \quad w_m = 1 \cdot 366, \quad V = 96$

Tabelle 62.

$a = 0 \cdot 4774 \quad a_1 = 0 \cdot 361, \quad e_1 = 0 \cdot 116$
$\Delta_0 = 1 \cdot 091, \quad \Delta_1 = 1 \cdot 357, \quad w_1 = 1 \cdot 301$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·163	0·557	3·2
0·325	0·710	2·9
0·496	0·803	
6·4	0·802	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 1, \quad k_1 = 3 \cdot 0,$
$k_2 w_m = 0 \cdot 065, \quad w_m = 1 \cdot 435, \quad V = 98$

Tabelle 63.

$a = 0 \cdot 4806, \quad a_1 = 0 \cdot 350, \quad e_1 = 0 \cdot 130$
$\Delta_0 = 1 \cdot 099, \quad \Delta_1 = 1 \cdot 397, \quad w_1 = 1 \cdot 315$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·171	0·548	3·0
0·329	0·724	3.3
0·483	0·788	
42·0	0·788	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 1, \quad k_1 = 3 \cdot 1,$
$k_2 w_m = 0 \cdot 037, \quad w_m = 1 \cdot 443, \quad V = 99$

Tabelle 64.

$a = 0 \cdot 4898, \quad a_1 = 0 \cdot 480, \quad e_1 = 0 \cdot 110$
$\Delta_0 = 1 \cdot 120, \quad \Delta_1 = 1 \cdot 372, \quad w_1 = 1 \cdot 295$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·154	0·535	2·7
0·321	0·763	2·9
0·483	0·865	
4·5	0·865	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2 \cdot 8, \quad k_1 = 2 \cdot 8,$
$w_m = 1 \cdot 427, \quad V = 100$

Tabelle 65.

$a = 0 \cdot 4939, \quad a_1 = 0 \cdot 364, \quad e_1 = 0 \cdot 130$
$\Delta_0 = 1 \cdot 129, \quad \Delta_1 = 1 \cdot 426 \quad w_1 = 1 \cdot 315$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·163	0·559	3·0
0·317	0·719	2·9
24·0	0·821	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 0, \quad k_1 = 3 \cdot 0,$
$k_2 w_m = 0 \cdot 029, \quad w_m = 1 \cdot 450, \quad V = 99$

Tabelle 66.

$a = 0 \cdot 4815, \quad a_1 = 0 \cdot 353, \quad e_1 = 0 \cdot 129$
$\Delta_0 = 1 \cdot 101, \quad \Delta_1 = 1 \cdot 396, \quad w_1 = 1 \cdot 314$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·158	0·528	3·3
0·321	0·661	2·8
0·483	0·761	
6·5	0·756	

$k_1 m + k_2 m w_m = 3 \cdot 1, \quad k_1 = 3 \cdot 0,$
$k_2 w_m = 0 \cdot 14, \quad w_m = 1 \cdot 442, \quad V = 96$

Tabelle 67.

$a = 0 \cdot 4818, \quad a_1 = 0 \cdot 335, \quad e_1 = 0 \cdot 147$
$\Delta_0 = 1 \cdot 102, \quad \Delta_1 = 1 \cdot 437, \quad w_1 = 1 \cdot 332$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·171	0·523	3·0
0·333	0·653	2·6
17·5	0·753	

$k_1 m + k_2 m w_m = 2 \cdot 9, \quad k_1 = 2 \cdot 9,$
$k_2 w_m = 0 \cdot 037, \quad w_m = 1 \cdot 458, \quad V = 99$

Tabelle 68.

$a = 0 \cdot 5081, \quad a_1 = 0 \cdot 386, \quad e_1 = 0 \cdot 122$
$\Delta_0 = 1 \cdot 161, \quad \Delta_1 = 1 \cdot 440, \quad w_1 = 1 \cdot 307$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·163	0·590	3·2
0·321	0·770	3·4
0·571	0·840	
24·6	0·840	

Tabelle 69.

$a = 0 \cdot 5087, \quad a_1 = 0 \cdot 421, \quad e_1 = 0 \cdot 088$
$\Delta_0 = 1 \cdot 163, \quad \Delta_1 = 1 \cdot 364, \quad w_1 = 1 \cdot 273$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·158	0·631	3·1
0·321	0·841	3·2
0·479	0·934	
21·0	0·931	

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 68.)

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3 \cdot 3$, $k_1 = 3 \cdot 2$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 12$, $w_m = 1 \cdot 445$, $V = 96$

(Zu Tabelle 69.)

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3 \cdot 1$, $k_1 = 3 \cdot 0$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 083$, $w_m = 1 \cdot 423$, $V = 97$

Tabelle 70.

$a = 0 \cdot 6047$, $a_1 = 0 \cdot 464$, $e_1 = 0 \cdot 141$
$\Delta_0 = 1 \cdot 383$, $\Delta_1 = 1 \cdot 705$, $w_1 = 1 \cdot 326$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·158	0·650	2·9
0·317	0·910	3·3
23·0	0·998	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 3 \cdot 0$, $k_1 = 2 \cdot 9$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 14$, $w_m = 1 \cdot 480$, $V = 95$

III. Äthylenglykol.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure.

a) Ohne Katalysator, $w_0 = 0 \cdot 127$.

Tabelle 71.

$a = 0 \cdot 1764$, $a_1 = 0 \cdot 132$, $e_1 = 0 \cdot 045$
$\Delta_0 = 0 \cdot 403$, $\Delta_1 = 0 \cdot 505$, $w_1 = 0 \cdot 172$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·154	0·382	2·5	—
0·308	0·520	2·3	2·0 [6]
0·975	0·650		
16·0	0·650		

$w_m = 0 \cdot 270$, $k_1' = 1 \cdot 7$, $k_2' w_m' = 0 \cdot 27$, $w_m' = 0 \cdot 453$, $V = 87$

Tabelle 72.

$a = 0 \cdot 2613$, $a_1 = 0 \cdot 183$, $e_1 = 0 \cdot 078$
$\Delta_0 = 0 \cdot 596$, $\Delta_1 = 0 \cdot 775$, $w_1 = 0 \cdot 205$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·154	0·567	2·6	—
0·317	0·745	2·2	1·8
0·638	0·870	1·8	1·6
0·962	0·935		
26·0	0·935		

$w_m = 0 \cdot 359$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 1 \cdot 7$, $k_1' = 1 \cdot 5$, $k_2' w_m' = 0 \cdot 22$, $w_m' = 0 \cdot 506$, $V = 87$

Tabelle 73.

$a = 0 \cdot 2726$, $a_1 = 0 \cdot 197$, $e_1 = 0 \cdot 076$
$\Delta_0 = 0 \cdot 622$, $\Delta_1 = 0 \cdot 795$, $w_1 = 0 \cdot 203$

---

[6] Es wurde hier und bei der Veresterung des Glyzerins stufenweiser Reaktionsverlauf angenommen, also daß die Zunahme der Δ, wenn diese gleich oder größer als $2\Delta_0$ — beim Glyzerin als $3\Delta_0$ — geworden sind, nur mehr durch Veresterung des Glykolmonoformins — beim Glyzerin (nach Veresterung der beiden primären Alkoholgruppen) des 1,3-Glyzerindiformins — zustande kommt.

(Zu Tabelle 73.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·154	0·525	2·4	—
0·308	0·705	2·1	1·8
0·638	0·860	1·9	1·8
0·963	0·915		
50·0	0·915		

$w_m = 0·345$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 1·8$, $k_1' = 1·4$, $k_2' w_m' = 0·45$, $w_m' = 0·487$, $V = 75$

Tabelle 74.

$a = 0·2977$, $a_1 = 0·232$, $e_1 = 0·066$
$\Delta_0 = 0·679$, $\Delta_1 = 0·830$, $w_1 = 0·193$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·148	0·605	2·5	—
0·298	0·840	2·3	2·1
0·627	1·000	2·0	1·8
4·0	1·060		

$w_m = 0·359$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 2·0$, $k_1' = 1·6$, $k_2' w_m' = 0·43$, $w_m' = 0·527$, $V = 78$

b) Mit Katalysator, $w_0 = 0·101$.

Tabelle 75.

$a = 0·2819$, $a_1 = 0·046$, $e_1 = 0·236$, $c = 0·00851$
$\Delta_0 = 0·643$, $\Delta_1 = 1·200$, $w_1 = 0·337$, $\Delta_{HCl} = 0·019$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·150	0·530	5·5	—
0·308	0·602	4·8	4·2
48·3	0·622		

$w_m = 0·455$, $k_1' = 3·5$, $k_2' w_m' = 0·70$, $w_m' = 0·585$, $V = 83$

Tabelle 76.

$a = 0·3693$, $a_1 = 0·055$, $e_1 = 0·315$, $c = 0·00851$
$\Delta_0 = 0·843$, $\Delta_1 = 1·580$, $w_1 = 0·416$, $\Delta_{HCl} = 0·019$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·154	0·713	5·4	—
0·308	0·800	4·5	3·5
0·633	0·835		
18·6	0·835		

$w_m = 0·576$, $k_1' = 3·0$, $k_2' w_m' = 0·47$, $w_m' = 0·748$, $V = 87$

2. Versuche in wasserreicherer Ameisensäure, $w_0 = 1·185$.

Tabelle 77.

$a = 0·0998$, $a_1 = 0·075$, $e_1 = 0·025$
$\Delta_0 = 0·228$, $\Delta_1 = 0·285$, $w_1 = 1·210$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 77.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·154	0·190	1·9	—
0·313	0·265	1·6	1·3
0·633	0·350	1·6	1·5
1·900	0·385		
21·0	0·390		

$w_m = 1·267$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 1·4$, $k_1' = 1·3$, $k_2' w_m' = 0·055$, $w_m' = 1·319$, $V = 96$

Tabelle 78.

$a = 0·1104$, $a_1 = 0·085$, $e_1 = 0·025$
$\Delta_0 = 0·252$, $\Delta_1 = 0·310$, $w_1 = 1·210$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·154	0·238	2·4	—
0·308	0·289	1·7	0·96
0·796	0·380	1·3	1·1
1·800	0·415		
26·0	0·415		

$w_m = 1·276$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 1·0$, $k_1' = 0·88$, $k_2' w_m' = 0·12$, $w_m' = 1·335$, $V = 88$

Tabelle 79.

$a = 0·2049$, $a_1 = 0·124$, $e_1 = 0·081$
$\Delta_0 = 0·469$, $\Delta_1 = 0·654$, $w_1 = 1·266$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·171	0·421	2·3	—
0·329	0·536	1·9	1·5
0·975	0·676	1·6	1·4
7·0	0·696		

$w_m = 1·375$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 1·5$, $k_1' = 1·3$, $k_2' w_m' = 0·18$, $w_m' = 1·490$, $V = 88$

Tabelle 80.

$a = 0·2219$, $a_1 = 0·181$, $e_1 = 0·041$
$\Delta_0 = 0·508$, $\Delta_1 = 0·602$, $w_1 = 1·226$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·163	0·508	2·3	—
0·488	0·768	1·8	1·6
0·979	0·838	1·3	1·2
1·483	0·878		
15·6	0·881		

$w_m = 1·373$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 1·4$, $k_1' = 1·3$, $k_2' w_m' = 0·11$, $w_m' = 1·513$, $V = 92$

Tabelle 81.

$a = 0·2730$, $a_1 = 0·210$, $e_1 = 0·063$
$\Delta_0 = 0·623$, $\Delta_1 = 0·768$, $w_1 = 1·248$

(Zu Tabelle 81.)

$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	k_1+k_2	$k_1'+k_2'w_m$
0·163	0·577	2·3	—
0·354	0·747	1·7	1·2
0·513	0·852	1·7	1·4
1·188	0·952	1·2	1·0
25·75	0·987		

$=1\cdot413$, $k_1'_m+k_2'_m w_m=1\cdot2$, $k_1'=1\cdot0$, $k_2'w_m'=0\cdot22$, $w_m'=1\cdot560$, $V=82$

Tabelle 82.

$a=0\cdot3147$, $a_1=0\cdot268$, $e_1=0\cdot047$
$\Delta_0=0\cdot720$, $\Delta_1=0\cdot827$, $w_1=1\cdot232$

$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	k_1+k_2	$k_1'+k_2'w_m$
0·158	0·618	2·0	—
0·350	0·918	1·8	1·7
0·508	0·968	1·4	1·2
0·667	1·028	1·3	1·1
25·6	1·193		

$w_m=1\cdot430$, $k_1'_m+k_2'_m w_m=1\cdot3$, $k_1'=1\cdot0$, $k_2'w_m'=0\cdot25$, $w_m'=1\cdot551$, $V=81$

Tabelle 83.

$a=0\cdot3934$, $a_1=0\cdot191$, $e_1=0\cdot203$
$\Delta_0=0\cdot900$, $\Delta_1=1\cdot363$, $w_1=1\cdot388$

$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	k_1+k_2	$k_1'+k_2'w_m$
0·158	0·614	2·0	—
0·317	0·879	1·8	1·6
0·496	1·034	1·7	1·6
0·663	1·092	1·6	1·4
18·	1·202		

$w_m=1\cdot579$, $k_1'_m+k_2'_m w_m=1\cdot5$, $k_1'=1\cdot3$, $k_2'w_m'=0\cdot23$, $w_m'=1\cdot741$, $V=85$

Tabelle 84.

$a=0\cdot4078$, $a_1=0\cdot329$, $e_1=0\cdot079$
$\Delta_0=0\cdot932$, $\Delta_1=1\cdot112$, $w_1=1\cdot264$

$t-t_1$	$\Delta-\Delta_1$	k_1+k_2	$k_1'+k_2'w_m$
0·175	0·872	2·1	—
0·342	1·180	1·9	1·7
0·521	1·280	1·6	1·3
0·683	1·360	1·5	1·2
24·0	1·510		

$w_m=1\cdot519$, $k_1'_m+k_2'_m w_m=1\cdot4$, $k_1'=1\cdot1$, $k_2'w_m'=0\cdot26$, $w_m'=1\cdot733$, $V=81$

Tabelle 85.

$a=0\cdot4917$, $a_1=0\cdot346$, $e_1=0\cdot146$
$\Delta_0=1\cdot124$, $\Delta_1=1\cdot458$, $w_1=1\cdot331$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 85.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·163	0·944	2·2	—
0·329	1·280	1·8	1·5
0·488	1·454	1·7	1·5
0·983	1·647	1·5	1·4
1·492	1·702		
15·0	1·702		

$w_m = 1·605$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 1·5$, $k_1' = 1·2$, $k_2' w_m' = 0·28$, $w_m' = 1·857$, $V = 81$

Tabelle 86.

$a = 0·4975$, $a_1 = 0·326$, $e_1 = 0·172$
$\Delta_0 = 1·138$, $\Delta_1 = 1·530$, $w_1 = 1·356$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·158	0·910	2·0	—
0·313	1·185	1·6	1·1
0·496	1·470	1·6	1·4
0·992	1·682	1·5	1·4
18·0	1·740		

$w_m = 1·622$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 1·3$, $k_1' = 1·1$, $k_2' w_m' = 0·16$, $w_m' = 1·871$, $V = 87$

IV. Glyzerin.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure.

a) ohne Katalysator.

Tabelle 87.

$w_0 = 0·127$
$a = 0·1925$, $a_1 = 0·151$, $e_1 = 0·042$
$\Delta_0 = 0·439$, $\Delta_1 = 0·535$, $w_1 = 0·169$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·150	0·445	1·5	—
0·304	0·595	1·1	—
0·788	0·810	0·73	—
1·271	0·890	0·56	0.28
2·267	1·000	0·45	0·30
17·7	1·105		

$w_m = 0·355$, $k_1'_m + k'_{2m} w_m = 0·29$, $k_1' = 0·21$, $k_2' w'_m = 0·077$
$w'_m = 0·554$, $V = 74$

Tabelle 88.

$w_0 = 0·127$
$a = 0·2637$, $a_1 = 0·205$, $e_1 = 0·058$
$\Delta_0 = 0·602$, $\Delta_1 = 0·735$, $w_1 = 0·185$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·154	0·580	1·4	—
0·304	0·800	1·1	—
0·796	1·050	0·66	—
1·292	1·220	0·56	0·42
21·0	1·500		

$w_m = 0·417$, $k_1' = 0·30$, $k_2' w_m' = 0·12$, $w_m' = 0·682$, $V = 71$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

b) mit Katalysator.

Tabelle 89.

$w_0 = 0 \cdot 101$
$a = 0 \cdot 1885$, $a_1 = 0 \cdot 035$, $e_1 = 0 \cdot 154$, $c = 0 \cdot 00851$
$\Delta_0 = 0 \cdot 430$, $\Delta_1 = 0 \cdot 800$, $\Delta_{HCl} = 0 \cdot 019$, $w_1 = 0 \cdot 255$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·146	0·467	2·6	—
0·296	0·608	2·1	1·6
0·783	0·768	1·7	1·5
1·783	0·805		
27·0	0·805		

$w_m + 0 \cdot 381$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 1 \cdot 6$, $k_1' = 1 \cdot 2$, $k_2' w_m' = 0 \cdot 43$,
$w_m' = 0 \cdot 508$, $V = 69$

Tabelle 90.

$w_0 = 0 \cdot 101$
$a = 0 \cdot 2704$, $a_1 = 0 \cdot 074$, $c_1 = 0 \cdot 197$, $c = 0 \cdot 00851$
$\Delta_0 = 0 \cdot 617$, $\Delta_1 = 1 \cdot 085$, $\Delta_{HCl} = 0 \cdot 019$, $w_1 = 0 \cdot 298$,

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·150	0·730	2·7	—
0·304	0·925	2·1	1·5
0·625	1·060	1·4	1·1
1·263	1·155	1·1	0·85
17·0	1·210		

$w_m = 0 \cdot 519$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 1 \cdot 1$, $k_1' = 0 \cdot 76$, $k_2' w'_m = 0 \cdot 34$,
$w'_m = 0 \cdot 687$, $V = 69$

2. Versuche in wasserreicher Ameisensäure, $w_0 = 1 \cdot 185$.

Tabelle 91.

$a = 0 \cdot 0847$, $a_1 = 0 \cdot 071$, $e_1 = 0 \cdot 014$
$\Delta_0 = 0 \cdot 194$, $\Delta_1 = 0 \cdot 226$, $w_1 = 1 \cdot 199$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_1$	$k_1' + k_2' + k_2' w_m$
0·250	0·244	1·1	—
0·496	0·319	0·85	—
0·738	0·367	0·74	—
1·242	0·428	0·63	0·46
1·750	0·439	0·48	0·29
2·750	0·478	0·42	0·30
22·0	0·514		

$w_m = 1 \cdot 286$, $k_1'_m + k_{2m}' w_m = 0 \cdot 35$, $k_1' = 0 \cdot 29$, $k_2' w'_m = 0 \cdot 065$
$w'_m = 1 \cdot 377$, $V = 81$

Tabelle 92.

$a = 0 \cdot 1139$, $a_1 = 0 \cdot 068$, $e_1 = 0 \cdot 046$
$\Delta_0 = 0 \cdot 260$, $\Delta_1 = 0 \cdot 365$, $w_1 = 1 \cdot 231$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 92.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_1' w_m$
0·246	0·260	1·0	—
0·493	0·365	0·79	—
0·733	0·430	0·71	—
1·225	0·478	0·53	0·27
1·644	0·530	0·52	0·37
52·0	0·615		

$w_m = 1·327$, $k_1'_m + k_{2m} w'_m = 0·32$, $k_1' = 0·25$, $k_2' w'_m = 0·074$,
$w'_m = 1·435$, $V = 77$

Tabelle 93.

$a = 0·1629$, $a_1 = 0·145$, $e_1 = 0·018$
$\Delta_0 = 0·372$, $\Delta_1 = 0·413$, $w_1 = 1·203$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·250	0·504	1·2	—
0·492	0·650	0·91	—
0·738	0·730	0·76	—
0·983	0·750	0·60	0·13
1·229	0·780	0·52	0·17
2·229	0·882	0·40	0·23
16·5	1·010		

$w_m = 1·371$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 0·18$, $k_1' = 0·15$, $k_2' w'_m = 0·031$
$w_m' = 1·538$, $V = 83$

Tabelle 94.

$a = 0·2465$, $a_1 = 0·195$, $e_1 = 0·052$
$\Delta_0 = 0·564$, $\Delta_1 = 0·682$, $w_1 = 1·237$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·254	0·636	1·0	—
0·496	0·851	0·83	—
0·763	0·952	0·66	—
1·254	1·090	0·53	—
1·750	1·161	0·45	0·24
3·750	1·329	0·36	0·28
75·0	1·390		

$w_m = 1·465$, $k_1'_m + k_2'_m w_m = 0·26$, $k_1' = 0·18$, $k_2' w'_m = 0·085$
$w'_m = 1·748$, $V = 67$

Tabelle 95.

$a = 0·2925$, $a_1 = 0·229$, $e_1 = 0·064$
$\Delta_0 = 0·669$, $\Delta_1 = 0·815$, $w_1 = 1·249$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·246	0·715	1·0	—
0·500	1·025	0·88	—
0·746	1·165	0·75	—
1·263	1·325	0·60	0·38
2·996	1·535	0·45	0·36

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 95.)

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
6·279	1·605	—	—
72·0	1·605	—	—

$w_m = 1{\cdot}505$, $k_1'_m + k_{2m}' w_m = 0{\cdot}37$, $k_1' = 0{\cdot}23$, $k_2' w'_m = 0{\cdot}14$
$w_m' = 1{\cdot}816$, $V = 62$.

Tabelle 96.

$w_0 = 1{\cdot}185$
$a = 0{\cdot}3993$, $a_1 = 0{\cdot}284$, $e_1 = 0{\cdot}116$
$\Delta_0 = 0{\cdot}913$, $\Delta_1 = 1{\cdot}177$, $w_1 = 1{\cdot}300$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2$	$k_1' + k_2' w_m$
0·258	0·939	0·95	—
0·513	1·326	0·79	—
0·767	1·520	0·67	—
1·767	1·812	0·43	0·25
2·767	1·985	0·38	0·26
18·0	2·185		

$w_m = 1{\cdot}662$, $k_1'_m + k'_{2m} w_m = 0{\cdot}26$, $k_1' = 0{\cdot}18$, $k_2' w_m' = 0{\cdot}08$
$w_m' = 2{\cdot}047$, $V = 68$.

C. Versuche bei 15°.

Tertiärer Butylalkohol.

1. Versuche in wasserarmer Ameisensäure, $w_0 = 0{\cdot}128$.

a) ohne Katalysator.

Tabelle 97.

$a = 0{\cdot}1950$, $a_1 = 0{\cdot}189$
$\Delta_0 = 0{\cdot}441$, $\Delta_1 = 0{\cdot}428$, $\Delta_1 = 0{\cdot}128$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·170	0·082	0·67
0·513	0·237	0·93
0·873	0·303	0·95
1·377	0·323	0·75
1·398	0·356	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 0{\cdot}84$, $k_1 = 0{\cdot}65$,
$k_2 w_m = 0{\cdot}19$, $w_m = 0{\cdot}180$, $V = 78$

Tabelle 98.

$a = 0{\cdot}1972$, $a_1 = 0{\cdot}195$, $e_1 = 0{\cdot}002$
$\Delta_0 = 0{\cdot}446$, $\Delta_1 = 0{\cdot}450$, $w_1 = 0{\cdot}130$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·170	0·085	0·73
0·507	0·194	0·72
0·850	0·281	0·88
1·372	0·315	0·80
48·0	0·342	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 0{\cdot}77$, $k_1 = 0{\cdot}60$,
$k_2 w_m = 0{\cdot}17$, $w_m = 0{\cdot}177$, $V = 78$

Tabelle 99.

$a = 0{\cdot}3138$, $a_1 = 0{\cdot}309$,
$\Delta_0 = 0{\cdot}709$, $\Delta_1 = 0{\cdot}698$, $w_1 = 0{\cdot}128$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·178	0·129	0·71
0·515	0·300	0·75
0·858	0·397	0·77
1·368	0·483	0·94
1·443	0·509	
16·0	0·509	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 0{\cdot}76$, $k_1 = 0{\cdot}53$,
$k_2 w_m = 0{\cdot}23$, $w_m = 0{\cdot}197$, $V = 70$

Tabelle 100.

$a = 0{\cdot}4079$, $a_1 = 0{\cdot}401$, $e_1 = 0{\cdot}007$
$\Delta_0 = 0{\cdot}922$, $\Delta_1 = 0{\cdot}938$, $w_1 = 0{\cdot}135$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·343	0·255	0·62
0·860	0·520	0·76
1·377	0·600	0·78
48·0	0·660	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 0{\cdot}70$, $k_1 = 0{\cdot}51$,
$k_2 w_m = 0{\cdot}19$, $w_m = 0{\cdot}225$, $V = 73$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 101.

$a = 0 \cdot 4085$, $a_1 = 0 \cdot 399$
$\Delta_0 = 0 \cdot 923$, $\Delta_1 = 0 \cdot 902$, $w_1 = 0 \cdot 128$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·177	0·162	0·63
0·857	0·515	0·65
1·373	0·645	0·75
2·383	0·715	
23·5	0·712	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 0 \cdot 67$, $k_1 = 0 \cdot 40$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 27$, $w_m = 0 \cdot 231$, $V = 75$

b) mit Katalysator.

Tabelle 102.

$a = 0 \cdot 1847$, $a_1 = 0 \cdot 140$, $e_1 = 0 \cdot 045$, $c = 0 \cdot 00697$
$\Delta_0 = 0 \cdot 417$, $\Delta_1 = 0 \cdot 535$, $\Delta_{HCl} = 0 \cdot 016$, $w_1 = 0 \cdot 173$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·170	0·112	2·07
0·513	0·182	1·95
0·850	0·205	
4·5	0·202	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 2 \cdot 03$, $k_1 = 1 \cdot 56$, $k_2 w_m = 0 \cdot 47$, $w_m = 0 \cdot 203$, $V = 77$

Tabelle 103.

$a = 0 \cdot 1998$, $a_1 = 0 \cdot 172$, $e_1 = 0 \cdot 028$, $c = 0 \cdot 00697$
$\Delta_0 = 0 \cdot 452$, $\Delta_1 = 0 \cdot 530$, $w_1 = 0 \cdot 156$, $\Delta_{HCl} = 0 \cdot 016$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·178	0·145	1·83
0·522	0·240	1·72
0·865	0·265	1·66
26·0	0·275	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1 \cdot 78$, $k_1 = 1 \cdot 39$, $k_2 w_m = 0 \cdot 39$, $w_m = 0 \cdot 198$, $V = 78$

Tabelle 104.

$a = 0 \cdot 3087$ $a_1 = 0 \cdot 268$, $e_1 = 0 \cdot 041$, $c = 0 \cdot 00697$
$\Delta_0 = 0 \cdot 698$. $\Delta_1 = 0 \cdot 805$, $\Delta_{HCl} = 0 \cdot 016$, $w_1 = 0 \cdot 169$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·177	0·225	1·76
0·520	0·370	1·54
0·863	0·420	1·56
1·360	0·440	
18·0	0·440	

$k_{1m} + k_{2m} w_m = 1 \cdot 64$, $k_1 = 1 \cdot 29$, $k_2 w_m = 0 \cdot 35$, $w_m = 0 \cdot 237$, $V = 78$

Tabelle 105.

$w_0 = 0 \cdot 128$

$a = 0 \cdot 3904$, $a_1 = 0 \cdot 370$, $e_1 = 0 \cdot 021$, $c = 0 \cdot 00697$
$\Delta_0 = 0 \cdot 882$, $\Delta_1 = 0 \cdot 945$, $\Delta_{HCl} = 0 \cdot 016$, $w_1 = 0 \cdot 149$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·177	0·295	1·48
0·520	0·550	1·56
0·875	0·630	1·73
13·8	0·650	

$k_1 m + k_2 m w_m = 1 \cdot 53$, $k_1 = 1 \cdot 24$, $k_2 w_m = 0 \cdot 29$, $w_m = 0 \cdot 239$, $V = 81$

2. Versuche in wasserreicher Ameisensäure, $w_0 = 1 \cdot 162$.

Tabelle 106.

$a = 0 \cdot 2019$, $a_1 = 0 \cdot 201$, $e_1 = 0 \cdot 001$
$\Delta_0 = 0 \cdot 457$, $\Delta_1 = 0 \cdot 460$, $w_1 = 1 \cdot 163$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·248	0·082	0·48
0·855	0·190	0·42
1·858	0·300	0·50
3·49	0·340	

$k_1 m + k_2 m w_m = 0 \cdot 44$, $k_1 = 0 \cdot 33$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 11$, $w_m = 1 \cdot 206$, $V = 75$

Tabelle 107.

$a = 0 \cdot 2988$, $a_1 = 0 \cdot 292$,
$\Delta_0 = 0 \cdot 677$, $\Delta_1 = 0 \cdot 660$, $w_1 = 1 \cdot 162$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·253	0·122	0·54
0·752	0·212	0·37
1·505	0·360	0·46
3·000	0·450	
19·0	0·450	

$k_1 m + k_2 m w_m = 0 \cdot 42$, $k_1 = 0 \cdot 27$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 15$, $w_m = 1 \cdot 217$, $V = 64$

Tabelle 108.

$a = 0 \cdot 3924$, $a_1 = 0 \cdot 395$, $e_1 = 0 \cdot 003$
$\Delta_0 = 0 \cdot 895$, $\Delta_1 = 0 \cdot 902$, $w_1 = 1 \cdot 165$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·253	0·138	0·43
0·760	0·348	0·46
2·105	0·508	0·34
17·0	0·628	

$k_1 m + k_2 m w_m = 0 \cdot 40$, $k_1 = 0 \cdot 28$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 12$, $w_m = 1 \cdot 254$, $V = 71$

Tabelle 109.

$a = 0 \cdot 3959$, $a_1 = 0 \cdot 395$
$\Delta_0 = 0 \cdot 896$, $\Delta_1 = 0 \cdot 893$, $w_1 = 1 \cdot 162$

$t - t_1$	$\Delta - \Delta_1$	$k_1 + k_2 w_m$
0·245	0·137	0·44
0·748	0·312	0·40
1·848	0·497	0·38
6·0	0·622	

$k_1 m + k_2 m w_m = 0 \cdot 40$, $k_1 = 0 \cdot 28$,
$k_2 w_m = 0 \cdot 12$, $w_m = 1 \cdot 244$, $V = 69$

D. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

I. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt.

Ordnet man die Mittelwerte der Versuchsreihen mit tertiärem Butylalkohol nach steigenden Wasserkonzentrationen, so erhält man:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

1. Versuche bei 25°.

$w_m = 0{\cdot}185 - 0{\cdot}220$

Tabelle Nr.		1	2	3	4	5	6	Mittelwerte
w_m		0·185	0·187	0·194	0·203	0·213	0·220	0·200
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	2·8	2·6	2·5	2·4	2·4	2·1	2·5
	ber.	2·5	2·5	2·5	2·5	2·5	2·5	
k_1	gef.	2·2	2·0	1·8	1·7	1·7	1·5	1·8
	ber.	$1{\cdot}8_2$	$1{\cdot}8_2$	$1{\cdot}8_1$	$1{\cdot}8_0$	$1{\cdot}7_8$	$1{\cdot}7_7$	

$w_m = 1{\cdot}205 - 1{\cdot}377$

Tabelle Nr.		12	14	21	20	17	16	13
w_m		1·205	1·210	1·216	1·225	1·226	1·229	1·230
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	1·5	1·6	1·5	1·3	1·3	1·5	1·4
	ber.	1·3	1·3	1·3	1·3	1·3	1·3	1·3
k_1	gef.	1·1	1·3	1·1	1·0	1·1	1·3	1·1
	ber.	1·03	1·03	1·02	1·02	1·02	1·02	1·02

Tabelle Nr.		18	19	15	22	25	23	26
w_m		1·230	1·239	1·249	1·249	1·252	1·253	1·253
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	1·6	1·3	1·2	1·4	1·3	1·3	1·5
	ber.	1·3	1·3	1·3	1·3	1·3	1·3	1·3
k_1	gef.	1·4	1·1	0·90	1·0	1·0	1·0	$1{\cdot}0_5$
	ber.	1·02	1·01	1·01	1·01	1·01	1·01	1·00

Tabelle Nr.		27	24	28	29	30	32	33
w_m		1·261	1·268	1·275	1·284	1·295	1·302	1·313
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	1·3	1·2	1·6	1·5	1·4	1·4	1·2
	ber.	1·3	1·3	1·3	1·3	1·3	1·3	1·3
k_1	gef.	1·0	1·0	1·1	1·1	1·0	1·0	0·76
	ber.	1·00	1·00	1·00	0·99	0·99	0·99	0·98

Tabelle Nr.		37	31	38	35	34	36	Mittelwerte
w_m		1·322	1·334	1·334	1·339	1·349	1·377	1·271
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	1·1	1·2	1·2	1·0	1·0	1·0	1·3
	ber.	1·3	1·3	1·3	1·3	1·3	1·2	
k_1	gef.	0·73	0·88	0·83	0·69	0·71	0·81	1·0
	ber.	0·98	0·97	0·97	0·97	0·97	0·96	

2. Versuche bei 15°.

$w_m = 0{\cdot}176 - 0{\cdot}230$

Tabelle Nr.		98	97	99	100	101
w_m		0·177	0·180	0·197	0·225	0·231
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	0·77	0·84	0·76	0·70	0·67
	ber.	0·78	0·77	0·76	0·75	0·74
k_1	gef.	0·60	0·65	0·53	0·51	0·40
	ber.	0·54	0·54	0·53	0·52	0·52

Mittelwerte: 0·202, 0·76, 0·54

$$w_m = 1{\cdot}206 - 1{\cdot}254$$

Tabelle Nr.		106	107	109	108
w_m		1·206	1·217	1·244	1·254
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	0·44	0·42	0·40	0·40
	ber.	0·42	0·42	0·42	0·42
k_1	gef.	0·33	0·27	0·28	0·28
	ber.	$0{\cdot}29_3$	$0{\cdot}29_2$	$0{\cdot}28_8$	$0{\cdot}28_7$

Mittelwerte: 1·230, 0·42, 0·29

Die berechneten Werte sind mit den folgenden, für Stunden und Briggsche Logarithmen zwischen $w = 0{\cdot}2$ und $1{\cdot}4$ gültigen Intrapolationformeln gewonnen:

$$\text{Für } 25^0 \; \frac{1}{k_1 + k_2 w_m} = 0{\cdot}3311 + 0{\cdot}3447\, w; \quad \frac{1}{k_1} = 0{\cdot}4725 + 0{\cdot}4151\, w.$$

$$\text{Für } 15^0 \; \frac{1}{k_1 + k_2 w_m} = 1{\cdot}105 + 1{\cdot}048\, w; \quad \frac{1}{k_1} = 1{\cdot}590 + 1{\cdot}510\, w.$$

Die so berechneten Werte stimmen mit den gefundenen innerhalb der sehr großen Fehlergrenzen überein.

Eine analoge Zusammenstellung der Mittelwerte der Versuchsreihen mit Isopropylalkohol ergibt:

$$w_m = 0{\cdot}246 - 0{\cdot}337$$

Tabelle Nr.		40	39	42	41	44	43	Mittelwerte
w_m		0·246	0·268	0·297	0·307	0·334	0·337	0·298
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	3·5	3·7	3·5	4·0	3·2	3·6	3·6
	ber.	$3{\cdot}6_3$	$3{\cdot}6_2$	$3{\cdot}6_0$	$3{\cdot}6_0$	$3{\cdot}5_8$	$3{\cdot}5_8$	—
k_1	gef.	3·3	3·4	3·3	3·7	2·9	3·3	$3{\cdot}3_2$
	ber.	$3{\cdot}3_4$	$3{\cdot}3_3$	$3{\cdot}3_2$	$3{\cdot}3_2$	$3{\cdot}3_1$	$3{\cdot}3_1$	—

$$w_m = 1{\cdot}250 - 1{\cdot}480$$

Tabelle Nr.		48	49	53	50	52	54	55	51	57
w_m		1·250	1·257	1·291	1·298	1·303	1·306	1·309	1·315	1·353
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	2·7	3·0	3·0	2·8	2·8	3·3	3·3	3·1	3·3
	ber.	$3{\cdot}1_0$	$3{\cdot}1_0$	$3{\cdot}0_9$	$3{\cdot}0_8$	$3{\cdot}0_8$	$3{\cdot}0_8$	$3{\cdot}0_8$	$3{\cdot}0_8$	$3{\cdot}0_6$
k_1	gef.	2·7	3·0	2·8	2·8	2·8	3·2	3·3	3·0	3·0
	ber.	$3{\cdot}0_1$	$3{\cdot}0_0$	$2{\cdot}9_9$	$2{\cdot}9_9$	$2{\cdot}9_9$	$2{\cdot}9_9$	$2{\cdot}9_9$	$2{\cdot}9_9$	$2{\cdot}9_8$

Tabelle Nr.		59	61	60	56	58	69	64	62
w_m		1·366	1·366	1·367	1·378	1·384	1·423	1·427	1·435
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	3·1	3·1	3·1	3·1	3·0	3·1	2·8	3·1
	ber.	$3{\cdot}0_5$	$3{\cdot}0_5$	$3{\cdot}0_5$	$3{\cdot}0_5$	$3{\cdot}0_5$	$3{\cdot}0_3$	$3{\cdot}0_3$	$3{\cdot}0_2$
k_1	gef.	3·1	3·0	3·0	3·0	2·8	3·0	2·8	3·0
	ber.	$2{\cdot}9_8$	$2{\cdot}9_7$	$2{\cdot}9_7$	$2{\cdot}9_7$	$2{\cdot}9_7$	$2{\cdot}9_6$	$2{\cdot}9_5$	$2{\cdot}9_5$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle Nr.		66	63	68	65	67	70	Mittelwerte
w_m		1·442	1·443	1·445	1·450	1·458	1·480	1·372
$k_1 + k_2 w_m$	gef.	3·1	3·1	3·3	3·0	2·9	3·0	$3·0_5$
	ber.	$3·0_2$	$3·0_2$	$3·0_2$	$3·0_2$	$3·0_1$	$3·0_1$	—
k_1	gef.	3·0	3·1	3·2	3·0	2·9	2·9	$2·9_7$
	ber.	$2·9_5$	$2·9_5$	$2·9_5$	$2·9_5$	$2·9_4$	$2·9_4$	—

Die, wie man sieht, mit den gefundenen gut übereinstimmenden berechneten Werte sind nach den für 25°, Stunden und Briggsche Logarithmen zwischen $w = 0·2$ bis 1·5 gültigen Intrapolationsformeln:

$$\frac{1}{k_1 + k_2 w} = 0·2639 + 0·04656\, w \quad \text{und} \quad \frac{1}{k_1} = 0·2914 + 0·03307\, w$$

ermittelt.

In analoger Weise erhält man für Äthylenglykolmonoformin zwischen $w = 0·4$ und 1·9

$$\frac{1}{k_1 + k_2 w} = 0·4303 + 0·1944\, w \quad \text{und} \quad \frac{1}{k_1} = 0·5450 + 0·2032\, w$$

und für 1, 3-Glyzerindiformin zwischen $w = 0·5$ und 2·0

$$\frac{1}{k_1 + k_2 w} = 2·380 + 0·6432\, w \quad \text{und} \quad \frac{1}{k_1} = 3·343 + 0·8140\, w.$$

Berechnet man mit diesen Formeln die „Konstanten" für $w = 0·298$ und 1·372 und setzt die für $w = 0·298$ ermittelten = 100%, so erhält man:

	$(CH_3)_3COH$				$(CH_3)_2CHOH$			
w_m	$k_1 + k_2 w$	%	k_1	%	$k_1 + k_2 w$	%	k_1	%
0·298	2·31	100	1·68	100	3·6	100	3·32	100
1·372	1·24	54	0·96	57	3·05	85	2·97	89

	$HCO_2CH_2CH_2OH$				$(HCO_2CH_2)_2CHOH$			
w_m	$k'_1 + k'_2 w$	%	k'_1	%	$k'_1 + k'_2 w$	%	k'_1	%
0·298	2·0	100	1·6	100	0·39	100	0·28	100
1·372	1·4	70	1·2	75	0·31	79	0·22	80

Der Wassereinfluß ist somit am größten beim tertiären Butylalkohol, am kleinsten bei den beiden sekundären Alkoholen, beim primären liegt er ungefähr in der Mitte: Eine Erhöhung des mittleren Wassergehaltes von 0·30 auf 1·37 Mole im Liter drückt die Konstanten beim tertiären Alkohol um 46%, bzw. 43% herab, bei den beiden sekundären Alkoholen um 15 und 21%, bzw. 11 und 20%, beim primären um 30, bzw. 25%.

Der Unterschied in der verzögernden Wirkung des Wassers auf die Geschwindigkeit der Veresterung von verschiedenen Alkoholen in der gleichen Säure ist also größer als der bei der Geschwindigkeit der Selbstveresterung von verschiedenen Säuren im gleichen Alkohol. Unterschiede bestehen bekanntlich auch im letzteren Falle, da z. B. bei der Selbstveresterung der Fettsäuren in Glyzerin bei 183° Wasserzusatz eine kleine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten bewirkt, bei der Anissäure, der Phenylessigsäure, den Oxybenzoesäuren und den Naphthoesäuren dagegen eine kleine Verringerung[7]. Noch viel geringer sind die Unterschiede in der verzögernden Wirkung des Wassers auf die durch eine fremde starke Säure katalysierte Veresterungsgeschwindigkeit von verschiedenen Säuren im gleichen Alkohol, schon deshalb, weil die von diesen herrührenden Wasserstoffionen hier überhaupt keine Rolle spielen, wohl aber bei der Selbstveresterung und der Einfluß des Wasserzusatzes auf den Dissoziationsgrad der schwächeren zu veresternden Säure viel größer ist als auf den der starken Katalysatorsäure.

Im vorliegenden Falle nun, wo es sich stets um die gleiche Säure, dagegen um verschiedene Alkohole handelt, kann eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration durch den Wasserzusatz überhaupt keine Rolle für die Erklärung des verschiedenen Einflusses des letzteren spielen, abgesehen davon, daß diese Änderung, wenn die Zahl der Wassermolekeln, die auf eine Ameisensäuremolekel entfallen, von 0·01 auf 0·05 erhöht wird, nicht allzu bedeutend sein dürfte.

Wohl aber kann die Veresterung der verschiedenen Alkohole durch die Wasserstoffionen, deren Hydrate und Alkoholate verschieden beschleunigt werden und die Lage des Gleichgewichtes zwischen den beiden letzteren wird außer von den Konzentrationen auch noch von der Natur der Alkohole abhängen. Ein Einfluß der Konzentration des letzteren auf die Wasserwirkung ließ sich allerdings nicht mit Sicherheit erkennen.

Nach der Hypothese von H. Goldschmidt[8], wonach die verzögernde Wirkung des Wassers bei der Veresterung von Säuren in Alkoholen darauf beruht, daß ersteres die katalytisch wirksamen Alkoholwasserstoffkomplexionen in unwirksame $H_3O^{\cdot}$-Ionen überführt, müßte mit steigender Alkoholkonzentration unter sonst gleichen Bedingungen die verzögernde Wirkung des Wassers abnehmen. Nun ist diese beim tertiären Butylalkohol, wie erwähnt, am größten. Ordnet man die in wasserreicherer Ameisensäure mit letzterem erhaltenen „Konstanten" nach steigenden Werten der im Mittel vorhandenen Alkoholkonzentrationen (a_m), so erhält man die nachfolgende Zusammenstellung: Die „korrigierten"

---

[7] Vgl. A. Kailan und A. Brabbée, diese Zeitschr. *137* (1928), 655.
[8] Z. f. phys. Ch. *60* (1907), 728.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Konstanten sind mit obigen Intrapolationsformeln auf $w = 1{\cdot}243$ reduziert, um den etwa durch die steigende mittlere Wasserkonzentration hervorgerufenen Gang auszuschalten.

a_m	w_m	$k_1 + k_2 w_m$		k_1		Zahl der Versuche
		gef.	korr.	gef.	korr.	
0·066	1·243	$1{\cdot}4_2$	$1{\cdot}4_2$	$1{\cdot}1_4$	$1{\cdot}1_4$	10
0·178	1·256	$1{\cdot}3_3$	$1{\cdot}3_4$	$1{\cdot}0_1$	$1{\cdot}0_2$	6
0·287	1·298	$1{\cdot}4_2$	$1{\cdot}4_5$	$1{\cdot}0_1$	$1{\cdot}0_3$	5
0·447	1·339	$1{\cdot}0_8$	$1{\cdot}1_3$	0·76	0·79	6

Von einem ansteigenden Gang der korrigierten $k_1 + k_2 w_m$-Werte, wie er zu erwarten wäre, wenn wirklich mit steigender Alkoholkonzentration die verzögernde Wirkung des Wassers geringer würde, kann also keine Rede sein, eher läßt sich ein absteigender Gang erkennen. Dieser tritt bei den k_1 korr. noch etwas deutlicher hervor, was davon herrührt, daß hier und bei den meisten anderen untersuchten Alkoholen mit steigender Konzentration der letzteren der im Gleichgewicht veresterte Anteil, also das Verhältnis $k_1 : k_1 + k_2 w_m$, etwas kleiner wird.

Die Sicherheit aller Schlußfolgerungen wird allerdings durch die starke Streuung der gefundenen „Konstanten" beeinträchtigt.

II. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Natur des Alkohols.

Von den hier untersuchten primären, sekundären und tertiären Alkoholen verestert der Isopropylalkohol, also ein sekundärer Alkohol, entschieden am raschesten. Ihm zunächst kommt, wenigstens in sehr wasserarmer Ameisensäure, der tertiäre Butylalkohol, dessen $k_1 + k_2 w$, bzw. k_1 bei $w = 0{\cdot}3$ nur mehr 64%, bzw. 51%, bei $w = 1{\cdot}37$ 41%, bzw. 32% von den entsprechenden Werten des Isopropylalkohols erreichen. Der Übergang vom sekundären zum tertiären Alkohol verringert somit die Geschwindigkeitskonstanten der Esterbildung auf etwa die Hälfte, bzw. ein Drittel.

Das Monoformin des Glykols, also ein primärer Alkohol, verestert bei $w = 0{\cdot}3$ etwas langsamer, bei $w = 1{\cdot}37$ etwas rascher als der tertiäre Butylalkohol oder nur ungefähr halb so rasch wie der Isopropylalkohol. Es wird daher durch die „sterische" Wirkung der HCO_2CH_2-Gruppe an dem die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom die geschwindigkeitssteigernde Wirkung des Überganges in einen primären Alkohol weitaus überkompensiert.

Ersetzt man im Isopropylalkohol die CH_3- durch HCO_2CH_2-Gruppen, so erhält man das symmetrische Glyzerindiformin. Seine $k_1 + k_2 w$ sind 9—10mal, seine k_1 12—13mal kleiner als die des Isopropylalkohols.

Ersetzen wir umgekehrt im Glykolmonoformin die HCO_2CH_2- durch die CH_3-Gruppe, so erhalten wir den Äthylalkohol. Da nun Ersatz von zwei HCO_2CH_2- durch zwei CH_3-Gruppen an dem die OH-Gruppe tragenden C-Atom eine Erhöhung der Konstanten auf das 9—13fache verursacht, so sollte, wenn jeder der beiden Ersätze einzeln die gleiche relative Wirkung hätte, Ersatz nur einer HCO_2CH_2-Gruppe durch Methyl eine Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstanten auf das 3—$3^1/_2$fache hervorrufen. Bei den disubstituierten Benzoesäuren wurde indessen gefunden, daß ihre Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten mit Chlorwasserstoff als Katalysator, wenn man sie in Vielfachen von jenen der Benzoesäure ausdrückt, kleiner sind als das Produkt der ebenso ausgedrückten Konstanten der betreffenden Monosubstituenten [9]. Gilt dies auch im vorliegenden Falle, so würde der Ersatz einer HCO_2CH_2- durch eine CH_3-Gruppe an dem die OH-Gruppe tragenden C-Atom die Konstanten höchstens verdreifachen und man käme demnach für Äthylalkohol in Ameisensäure mit einem mittleren Wassergehalt von 0·3 Molen im Liter bei 25° zu einem Wert für $k_1 + k_2 w$ von höchstens 6 für Stunden und Briggsche Logarithmen. Daher könnte sich nach 10 Minuten nur etwa 90% der veresterbaren Menge tatsächlich verestert haben. Da aber, wie eingangs erwähnt, nach dieser Zeit bereits praktisch vollständige Veresterung beobachtet wurde, so dürfte die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante eher größer als 6 sein. Wäre sie etwa gleich 8, so wären nach 10 Minuten bereits 96% verestert und der Unterschied gegen vollständige Veresterung würde dann bereits innerhalb der möglichen Messungsfehler liegen.

III. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Chlorwasserstoff.

Ein Vergleich der mit und ohne Chlorwasserstoff ausgeführten Versuchsreihen ergibt:

Alkohol	Versuchstemperatur	$c.10^5$	$w_m.10^3$	$k_1 + k_2 w_m$	$\frac{U}{c}$	k_1	k_1/c	$\frac{k_1 + k_2 w_m}{c}$
$(CH_3)_3COH$	25°	0	200	2·5		1·8	—	—
		851	229	4·9	289	3·8	447	576
		962	231	5·4	308	4·0	416	549
	15°	0	202	0·76	—	0·54	—	—
		697	219	1·75	143	1·37	197	251
$(CH_3)_2CHOH$	25°	0	298	3·6	—	3·3	—	—
		745	270	6·5	387	6·5	872	872
		857	305	7·2	420	6·8	793	840
$HCO_2CH_2CH_2OH$	25°	0	493	1·9	—	$1·5_5$	—	—
		851	667	3·9	248	3·3	388	458
$(HCO_2CH_2)_2CHOH$	25°	0	618	0·36	—	0·26	—	—
		851	598	1·4	122	1·0	118	165

U bedeutet den Überschuß der mit Salzsäure erhaltenen $k_1 + k_2 w_m$ über die ohne Salzsäure für gleiche mittlere Wasserkonzentration berechneten.

[9] Vgl. diese Zeitschr. *116* (1907), 486, 599, 887; *136* (1927), 434; *157* (1928), 651.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aus obigem erkennt man, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten durch 0·0085 Mole Chlorwasserstoff pro Liter beim Glyzerindiformin vervierfacht, bei den übrigen Alkoholen verdoppelt werden. Dieser Unterschied fällt auf, da er die Grenzen der möglichen Versuchsfehler übersteigt. Er würde darauf hinweisen, daß der „sterische" Einfluß bei der katalysierten Veresterung von Alkoholen in Säuren weniger wirksam ist als bei der nicht katalysierten. Dagegen scheint zu sprechen, daß, wie erwähnt, die „Konstanten" der drei anderen Alkohole durch Salzsäure ungefähr im gleichen Verhältnisse erhöht werden, so daß sich die $k_1 + k_2 w_m$ beim Glykolmonoformin, dem Isopropyl- und dem tertiären Butylalkohol mit 0·0085 Molen Chlorwasserstoff wie 1:1·27:1·85 verhalten gegen 1:1·15:1·80 ohne Katalysator.

Doch beziehen sich die ersteren Zahlen nicht auf den gleichen Wassergehalt. Reduziert man sie unter der Annahme, daß der Wassereinfluß auf die katalysierte Reaktion der gleiche ist wie auf die nicht katalysierte, auf $w_m = 0·305$, so erhält man 1:1·03:1·61. Die Unterschiede sind also tatsächlich bei der ersteren Reaktion kleiner als bei der letzteren, was wenigstens qualitativ mit dem Befunde beim Glyzerindiformin übereinstimmt.

Die Verhältnisse bei der Veresterung von Säuren in Alkoholen mit und ohne Katalysatorsäuren kann man nicht zum Vergleiche heranziehen, denn da kommt der „sterische" Einfluß nur im ersteren Falle, wo die Dissoziation der zu veresternden Säure vernachlässigt werden kann, rein zum Ausdruck, nicht aber im letzteren Falle, wo natürlich auch die Stärke der zu veresternden Säure eine Rolle spielt, so daß ein Vergleich nur bei in dem betreffenden Alkohol ungefähr gleich stark dissoziierten Säuren möglich ist.

Soweit man bei der Größe der möglichen Versuchsfehler und den geringen Unterschieden in den vorhandenen Chlorwasserstoffkonzentrationen urteilen kann, nehmen die $k_1 + k_1 w_m$ und die k_1 etwas langsamer, die Überschüsse (U) der ersteren gegenüber den bei den ohne Katalysator angestellten Versuchsreihen erhaltenen Koeffizienten etwas rascher als die Chlorwasserstoffkonzentrationen zu.

IV. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten des tertiären Butylalkohols.

Durch Erhöhung der Temperatur von 15° auf 25° werden bei der Selbstveresterung des tertiären Butylalkohols bei einem Wassergehalte von 0·30 bzw. 1·37 Molen pro Liter die $k_1 + k_2 w$ auf das 3·27 bzw. 3·15 fache, die k_1 auf das 3·42 bzw. 3·51-fache erhöht. Als mittlerer Temperaturkoeffizient ergibt sich somit 3·2 für die $k_1 + k_1 w$ und 3·5 für die k_1.

Für die durch $^n/_{100}$ bis $^n/_{140}$ Chlorwasserstoff katalysierte Reaktion findet man für 0·22 Mole Wasser pro Liter je nachdem, ob man die geringe Abweichung von der Proportionalität mit der Salzsäurekonzentration berücksichtigt oder nicht, bei den $k_1 + k_2w$ Erhöhung auf das 2·4- bzw. 2·2fache, bei den k_1 Erhöhung auf das 2·5- bzw. 2·3 fache. Der Temperaturkoeffizient scheint also hier kleiner zu sein als bei der Selbstveresterung, doch übersteigen die Abweichungen kaum die Grenzen der Meßgenauigkeit.

V. Die Grenzen der Veresterung.

Unter den Versuchsbedingungen werden tertiärer Butylalkohol – dieser auch bei 15° — und Glyzerindiformin zu 70—80%, Glykolmonoformin zu 80—90% und Isopropylalkohol zu 92—100%, somit nur letzterer innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit vollständig verestert.

Diese Grenzen sind beim Glykolmonoformin sicher reell, da das Glykoldiformin in Ameisensäure nur Einfachmolekeln bildet, sie scheinen aber auch in den anderen Fällen reell zu sein und nicht nur durch teilweise Assoziation der betreffenden Ester in Ameisensäure vorgetäuscht, so daß dann nicht die k_1, sondern die $k_1 + k_2w$ die Veresterungskoeffizienten darstellen würden.

Gegen die Annahme einer teilweisen Assoziation spricht die Verwendung eines so stark dissoziierenden Mediums wie Ameisensäure, weiters daß darin, wie oben gezeigt wurde, Ameisensäureäthylester und Glykoldiformin das einfache Molekulargewicht haben, schließlich, daß sich mit wachsender Esterkonzentration bei den durch Chlorwasserstoff katalysierten Versuchsreihen mit tertiärem Butylalkohol bei 15° ebenso wie mit Äthylenglykolmonoformin bei 25° eine Zunahme der V, also eine Abnahme der vermeintlichen Assoziation zeigt. In anderen Fällen zeigen die V überhaupt keinen Gang oder es ist — und dies trifft bei der Mehrzahl der Versuchsreihen zu — wohl ein abfallender Gang vorhanden, doch ist er zu gering. So nehmen bei den Versuchsreihen mit tertiärem Butylalkohol in wasserreicherer Ameisensäure bei 25° die V nur von 77% auf 70% ab, wenn die Anfangskonzentration des Alkohols und damit auch ungefähr die im Gleichgewicht vorhandene Konzentration seines Esters verzehnfacht wird[10].

Nun muß aber der veresterte Bruchteil (V) um so kleiner sein, je größer unter sonst gleichen Verhältnissen die im Gleichgewicht vorhandene Wassermenge ist. Da letztere mit der Konzentration des entstandenen Esters und diese mit der Anfangskonzentration des Alkohols wächst, war das mit steigenden Werten der letzteren bei der Mehrzahl der Versuchsreihen beobachtete Absinken der V auch dann zu erwarten, wenn die Veresterungsgrenzen reell und nicht bloß durch Assoziation vorgetäuscht waren.

Um zu zeigen, daß zum Unterschiede vom letzteren Falle dann der beobachtete Gang der V von der zu erwartenden Größe

[10] Die Darstellung von Glyzerintriformin, um dessen Molekulargewicht in Ameisensäure messen zu können, gelang nicht. Auch Raymond Delaby und Pierre Dubois [Compt. rend. *187* (1928), 767] konnten nur ein Mono- und die beiden Diformine darstellen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ist, werden nachstehend die Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{e_\infty \cdot w_\infty}{s_\infty \cdot a_\infty}$ mitgeteilt, wobei unter e_∞, w_∞, s_∞, a_∞ die im Gleichgewichte bei den oben erwähnten mit tertiärem Butylalkohol, 25° und $w_0 = 1{\cdot}185$ ausgeführten Versuchsreihen vorhandenen Ester-, Wasser-, Säure- und Alkoholmole pro Liter angegeben werden. Die Berechnung der s_∞ erfolgte mit Berücksichtigung der bei der Reaktion verbrauchten Säuremolekeln unter der sehr nahe zutreffenden Annahme, daß das spezifische Gewicht der Lösung $d\frac{25^0}{4^0} = 1{\cdot}2115$, also gleich dem einer 1·185 Mole Wasser im Liter enthaltenden Ameisensäure bleibt, unabhängig davon, ob darin 0·06 oder 0·6 Mole tertiärer Butylalkohol pro Liter aufgelöst werden. Die K' sind die Dissoziationskonstanten der Bimolekeln des Esters, falls nur solche neben den Monomolekeln vorhanden und die Veresterungsgrenzen nur durch Assoziation vorgetäuscht sind.

Zahl der Versuche:	3	7	6	3	2	6
$a.10^3$	63—75	117—124	344—252	331—365	465—481	597—611
e_∞	0·053	0·101	0·183	0·258	0·340	0·421
w_∞	1·238	1·286	1·368	1·443	1·525	1·606
s_∞	25·69	25·57	25·29	25·02	24·75	24·48
a_∞	0·015	0·022	0·064	0·100	0·133	0·180
V	77	82	74	72	72	70
K	0·170	0·231	0·155	0·149	0·157	0·153
K'	0·0335	0·1135	0·0810	0·0891	0·1175	0·1123

Der Gang der K ist, wenn überhaupt vorhanden, doch weniger ausgeprägt als der der V. Wäre bei den Versuchsreihen mit $a = 0{\cdot}597$—$0{\cdot}611$ $V = 71$ statt 70 gewesen, so wäre $K = 0{\cdot}166$, also ungefähr der mit den Versuchsreihen mit den kleinsten a gefundene Wert. Es ist also tatsächlich der Gang der V von der unter der Annahme, daß die gefundenen Grenzen der Esterbildung reell sind, zu erwartenden Größe. Als Mittelwert der K findet man unter Berücksichtigung der Zahl der Versuche 0·175. Die K' zeigen, wenigstens bei Einbeziehung des ersten Wertes, ein sehr starkes Ansteigen.

Werden ungefähr äquimolekulare Mengen von verschiedenen Säuren und Alkoholen vermischt, so schwanken bekanntlich die K nur zwischen 2 und 9[11]. Es fällt nun auf, daß im vorliegenden Falle Werte von K beobachtet werden, die etwa zehnmal so klein sind als die untere bei äquimolekularen Mengen beobachtete Grenze. Dies kann wohl nur so erklärt werden, daß praktisch reine Ameisensäure viel stärker assoziiert ist als mit der äquivalenten Menge je von Ester und Wasser vermischte und Ester und Wasser — allerdings auch Alkohol — nur im vorliegenden

[11] Allerdings geben auch Essigsäure und Äthylalkohol bei voneinander stark verschiedenen Konzentrationen nach Stefan Poznanski (Roczniki Chemji 8 [1928], 377; nach Ch. Zentralbl. 1929, I. 470) zwischen 1·0 und 6·8 schwankende K-Werte.

Falle, nicht aber in letzterem Gemische praktisch nur als Einfachmolekeln vorhanden sind.

Die starke Assoziation reiner Ameisensäure ist längst — z. B. aus ihrer Oberflächenspannung[12] — bekannt.

Als Mittelwert der Versuchsreihen mit tertiärem Butylalkohol in Ameisensäure von $w = 0{\cdot}101$ bei 25° ohne Katalysator erhält man für $K = 0{\cdot}038$. Aus den Versuchsreihen mit Isopropylalkohol in Ameisensäure mit $w_0 = 0{\cdot}101$ bzw. $1{\cdot}185$ erhält man $K = 0{\cdot}246$ bzw. $2{\cdot}37$, also 7—14 mal größere Werte als beim tertiären Butylalkohol, was auffallend ist.

Bei beiden Alkoholen sind die K in fast wasserfreier Ameisensäure wesentlich (5—10mal) kleiner als in wasserreicherer, was wohl durch die größere Assoziation der ersteren zu erklären sein dürfte.

Zusammenfassung.

Die Veresterungsgeschwindigkeiten von tertiärem Butylalkohol, Isopropylalkohol, Äthylenglykolmonoformin und symmetrischem Glyzerindiformin in Ameisensäure von 0·1 und 1·2 Molen Wasser zu Versuchsbeginn, in ersterer auch mit Chlorwasserstoff als Katalysator, werden bei 25° — beim tertiären Butylalkohol auch bei 15° — durch Messung der Zunahme der Gefrierpunktserniedrigungen ermittelt und die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit Gegenreaktion erhaltenen Koeffizienten $k_1 + k_2 w$ durch Intrapolationsformeln als Funktionen des Wassergehaltes der Ameisensäure dargestellt.

Die Erhöhung des letzteren von 0·3 auf 1·37 Mole pro Liter drückt die $k_1 + k_2 w$ beim tertiären Butylalkohol um 46%, bei den beiden sekundären Alkoholen, dem Isopropylalkohol und dem 1, 3-Glyzerindiformin, um 15 bzw. 21% und beim Glykolmonoformin, also einem primären Alkohol, um 30% herab.

Unter den Versuchsbedingungen werden tertiärer Butylalkohol und 1, 3-Glyzerindiformin zu 70—80%, Glykolmonoformin zu 80—90% und Isopropylalkohol zu 92—100% verestert.

Die Koeffizienten des tertiären Butylalkohols und des Glykolmonoformins sind ungefähr gleich groß, aber nur etwa halb so groß wie die des Isopropylalkohols. Die Koeffizienten des letzteren übertreffen die des 1, 3-Glyzerindiformins rund um das Zehnfache. An dem das Hydroxyl tragenden C-Atom wirkt also Ersatz beider CH_3- durch HCO_2CH_2-Gruppen sehr stark verzögernd, Ersatz nur eines Methyls durch letztere Gruppe noch immer so stark verzögernd, daß dadurch die dem Übergange des sekundären in den primären Alkohol entsprechende Beschleunigung überkompensiert wird.

[12] Vgl. Walden, Z. f. phys. Chem. *66*, 395.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bei der katalysierten Veresterung von Alkoholen in Ameisensäure scheint die sterische Wirkung weniger hervorzutreten als bei der Selbstveresterung, denn durch $^{n}/_{120}$ Chlorwasserstoff werden die Koeffizienten des Glyzerindiformins vervierfacht, die der anderen Alkohole verdoppelt. Erhöhung der Temperatur von 15° auf 25° läßt die $k_1 + k_2 w$ beim tertiären Butylalkohol auf das 3·2fache — mit Chlorwasserstoff als Katalysator nur auf das 2·4fache — ansteigen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Kailan Anton, Brunner Gertrud

Artikel/Article: Veresterungsgeschwindigkeiten von Alkoholen in Ameisensäure. 82-116