

Über die Veresterung der Amidobenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure

von

Anton Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Die Untersuchung der Veresterung der Amidobenzoesäuren durch alkoholischen Chlorwasserstoff bot deshalb besonderes Interesse, weil diese Säuren auch als Basen fungieren können und mit HCl Salze geben.

Es mußte sofort die Frage entstehen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit in absolut-alkoholischen Lösungen der gesamten HCl-Konzentration proportional ist oder nur dem Überschusse des Chlorwasserstoffes über die Konzentration der Amidosäure, beziehungsweise ihres Esters, welchen Überschuß ich als Konzentration der freien Salzsäure hier und im folgenden bezeichnen möchte.

Es hat sich nun in der Tat gezeigt, was ich schon jetzt vorausschicken will, daß die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit eher der »freien« als der gesamten HCl-Konzentration proportional ist. So trifft für die *p*-Amidosäure, für $\frac{1}{3}$ - bis $\frac{2}{3}$ -normales HCl und sehr wasserarmen Alkohol diese Proportionalität ziemlich genau zu, auch zeigt sich sowohl bei der Para- als auch bei der Metasäure, wenn man die HCl- und die Amidosäurekonzentration sehr nahe gleich groß wählt, nur eine sehr geringe Veresterungsgeschwindigkeit.¹ Im allgemeinen

¹ Aus diesen Gründen wurden auch im folgenden die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Meta- und Paraamidobenzoesäuren als Funktionen

nehmen aber doch die Konstanten noch rascher zu als selbst die Konzentration der »freien« Salzsäure. Sehr erschwert wurde eine eingehendere Feststellung dieser Verhältnisse durch die geringe Löslichkeit der Chlorhydrate der *m*- und *p*-Amidobenzoensäuren in Alkohol. Denn es konnten so nur kleine Konzentrationen dieser Säuren untersucht werden.

Bei der *o*-Amidobenzoensäure, deren Chlorhydrat eine erheblich größere Löslichkeit zeigt als das der *m*- und *p*-Säure, ist wieder die Reaktionsgeschwindigkeit unbequem klein. Hier kommt daher auch die Chloräthylbildung bereits sehr merklich in Betracht. Letztere wurde der »freien« HCl-Konzentration proportional angenommen.

Versuchsmethode.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der Benzoensäure, auf die ich daher hier verweisen kann.¹ Nur für das Verschließen der Reaktionskölbchen verwendete ich diesmal — wie übrigens auch schon bei allen meinen Versuchen mit den Nitrobenzoensäuren und bei manchen mit der Benzoensäure — Kautschuk- statt Korkstopfen.

Die alkoholische Salzsäure, die bei den später anzuführenden Versuchsserien zur Verwendung kam, war unter Eiskühlung bereitet worden. Bei meinen älteren Versuchen, die ich indessen hier nicht anführen will, hatte ich ohne Kühlung bereitete alkoholische HCl verwendet und daher in absolut-alkoholischen Lösungen, ganz ähnlich wie bei der Benzoensäure, um zirka 10 bis 15⁰/₀ zu niedrige Konstanten bekommen.

der »freien«, nicht der gesamten HCl-Konzentration dargestellt, insbesondere auch, da die Versuchsserien der Nitrobenzoensäuren und der Benzoensäure selbst, die sich auf eine bestimmte Gesamt-Salzsäurekonzentration beziehen, teilweise nur vergleichbar sind mit Versuchen bei den Amidosäuren, die sich auf eine ebenso große freie HCl-Konzentration beziehen.

¹ Vergl. A. Kailan, Die Veresterung der Benzoensäure durch alkoholische Salzsäure. Sitzungsberichte der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse, 115. Bd., Abt. IIb, p. 341, Mai 1906. (Bei dieser Gelegenheit möchte ich berichtigen, daß es auf p. 49 der eben zitierten Abhandlung — p. 389 der Sitzungsberichte — bei Versuch Nr. 5 heißen soll: $t = 26 \cdot 65$, nicht $20 \cdot 65$).

Die Bedeutung der Buchstaben in den folgenden Tabellen ist die in meiner Untersuchung über die Benzoensäure besprochene.

Die in der Rubrik »Korrektur in Kubikzentimeter« angeführten Zahlen bedeuten die Kubikzentimeter, um die die $(a-x)$ infolge der Chloräthylbildung zu klein gefunden wurden. Die Geschwindigkeitskonstante der letzteren — für natürliche Logarithmen — habe ich früher¹ für 25° und zirka 4 bis 5 Centimole H₂O im Liter zu $6 \cdot 10^{-6}$ ermittelt. Da nun aber, zumal bei der außerordentlich geringen Reaktionsgeschwindigkeit, dieser Wert nicht mit größerer Genauigkeit bestimmt werden konnte, auch aus dem gleichem Grunde seine Abhängigkeit von geringen Änderungen des Wassergehaltes nicht gemessen, sondern nur gezeigt wurde, daß obige Konstante bereits für $w = 0.7$ praktisch Null wird, so konnte die Frage, ob die Chloräthylbildung der gesamten oder nur der »freien« HCl-Konzentration proportional zu setzen ist, nicht mit Bestimmtheit entschieden werden. Ich habe aber das letztere als das wahrscheinlichere² angenommen und daher die Korrekturen in der besprochenen Rubrik mit $6 \cdot 10^{-6} \cdot (C-a)t$ angenommen.

Ferner bedeuten noch $c' = c - A$ die sogenannte »freie« und c_m und c'_m die sogenannte »mittlere«, beziehungsweise »mittlere freie« HCl-Konzentration; es sind

$$c_m = c_0 - \frac{d}{2} \quad \text{und} \quad c'_m = c'_0 - \frac{d}{2},$$

wenn $d = 6 \cdot 10^{-6} c't$ die durch Chloräthylbildung bis zur Zeit t im Liter verschwundenen Mole Chlorwasserstoff, c_0 , beziehungsweise c'_0 die anfängliche gesamte, beziehungsweise freie HCl-Konzentration, gleichfalls in Molen pro Liter, bedeuten.

¹ Vergl. A. Kailan, Die Veresterung der Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoensäure durch alkoholische Salzsäure. Ann. der Chemie (im Drucke).

² Sehr unbequem ist, daß sich bei Anwesenheit von Anthranilsäure die Volhard'sche Chlorbestimmung nicht durchführen läßt, da die gelb gefärbten Anthranilsäurelösungen bei Zusatz von Salpetersäure schwach rotbraun werden.

Orthoamidobenzoessäure.

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0.6801; \quad A = 0.0605; \quad C = 33.52; \quad a = 2.98;$$

$$d \frac{25.05^\circ}{4^\circ} = 0.78532; \quad w_0 = 0.022; \quad w_m = 0.036.$$

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10 ⁶			
			k	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	$\frac{k}{c'_m}$ korr.
0.33	2.98	—	—	—	—	—
43.1	2.64	+0.08	1225	923	1360	1492
121.5	2.23	+0.22	1039	701	1034	1136
168.2	1.98	+0.31	1056	681	1007	1105
235.9	1.61	+0.42	1134	708	1047	1150
287.8	1.38	+0.53	1162	673	997	1095
333.6	1.17	+0.61	1220	671	997	1095
Mittelwerte...			1151	689	1020	1120
$\frac{k_m}{c}$			1693	—	—	—
$\frac{k_m}{c'}$			1828	—	—	—

Nr. 2.

$$c = 0.3422; \quad A = 0.0609; \quad C = 16.86; \quad a = 3.00;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.030$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10 ⁶			
			k	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	$\frac{k}{c'_m}$ korr.
0.35	2.94	—	—	—	—	—
121.2	2.78	+0.10	258	147	430	524
235.6	2.44	+0.20	381	231	678	826

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10 ⁶			
			k	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	$\frac{k}{c'_m}$ korr.
355·0	2·27	+0·30	341	190	559	681
457·2	2·14	+0·39	321	162	479	583
955·0	1·22	+0·76	409	189	565	691
Mittelwerte (arithm. Mittel) ..			342	184	542	661
	$\frac{k_m}{c}$		999	—	—	—
	$\frac{k_m}{c'}$		1215	—	—	—

Nr. 3.

$$c = 0\cdot1662; \quad A = 0\cdot0631; \quad C = 8\cdot19; \quad a = 3\cdot11;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0\cdot030$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10 ⁶			
			k	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	$\frac{k}{c'_m}$ korr.
0·25	3·11	—	—	—	—	—
351	2·90	+0·10	85·4	43·6	264	427
545	2·76	+0·17	94·5	46·8	285	462
953	2·49	+0·29	101·0	50·8	311	508
Arithm. Mittel...			93·6	46·7	287	466
	$\frac{k_m}{c}$		563	—	—	—
	$\frac{k_m}{c'}$		908	—	—	—

Nr. 4.

$$c = 0.6733; \quad A = 0.0660; \quad C = 33.01; \quad a = 3.24;$$

$$d \frac{25.05^\circ}{4^\circ} = 0.78562; \quad w_0 = 0.061, \quad w_m = 0.083.$$

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6			
			k	k korr.*	$\frac{k}{c_m}$ korr.*	$\frac{k}{c'_m}$ korr.*
0.25	3.20	—	—	—	—	—
72.7	2.81	+0.13	845	575	857	951
240.4	2.01	+0.43	861	510	763	846
503.5	0.89	+0.90	1114	511	769	854
503.6	0.83	+0.90	1173	540	814	903
Mittelwerte ...			1101	524*	792*	879*
$\frac{k_m}{c}$			1636	—	—	—
$\frac{k_m}{c'}$			1813	—	—	—

Nr. 5.

$$c = 0.6745; \quad A = 0.0733; \quad C = 31.59; \quad a = 3.43;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78536, \quad w_0 = 0.017, \quad w_m = 0.032.$$

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6			
			k	k korr.*	$\frac{k}{c_m}$ korr.*	$\frac{k}{c'_m}$ korr.*
0.15	3.56	—	—	—	—	—
118.5	2.83	+0.20	709	451	683	766
191.4	2.45	+0.30	766	504	752	844
288.4	2.03	+0.46	792	484	723	812
363.4	1.64	+0.60	883	511	765	859
Mittelwerte ...			776	495	740	830
$\frac{k_m}{c}$			1151	—	—	—
$\frac{k_m}{c'}$			1291	—	—	—

* Die Werte der k korr. sind hier etwas unsicher, da die Konstante der Chloräthylbildung für $w_m = 0.083$ vielleicht schon nicht unbedeutend kleiner ist als die der Rechnung zu Grunde gelegte, für $w =$ zirka 0.04 ermittelte Konstante.

Nr. 6.

$c = 0.6753$; $A = 0.0957$; $C = 26.45$; $a = 3.75$;

$d \frac{25.3^\circ}{4^\circ} = 0.78520$; $w_0 = 0.039$, $w_m = 0.054$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10 ⁶			
			k	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	$\frac{k}{c'_m}$ korr.
0.25	3.70	—	—	—	—	—
77.65	3.26	+0.11	783	598	887	1034
169.0	2.80	+0.24	750	539	802	935
263.5	2.39	+0.37	742	505	753	879
407.0	1.83	+0.55	765	485	726	847
Mittelwerte...			754	508	757	883
$\frac{k_m}{c}$			1116	—	—	—
$\frac{k_m}{c'}$			1279	—	—	—

Nr. 7.

$c = 0.6756$; $A = 0.1468$; $C = 31.63$; $a = 6.87_5$;

Alkohol wie bei Nr. 5; $w_m = 0.042$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10 ⁶			
			k	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	$\frac{k}{c'_m}$ korr.
0.2	7.02	—	—	—	—	—
46.5	6.49	+0.07	540	439	650	831
118.8	5.97	+0.18	516	407	605	774
191.7	5.31	+0.28	596	469	698	893
288.4	4.84	+0.43	529	365	545	696
363.8	4.46	+0.54	517	380	568	727
477.5	3.72	+0.72	559	398	596	763
Mittelwerte...			541	394	589	770
$\frac{k_m}{c}$			800	—	—	—
$\frac{k_m}{c'}$			1022	—	—	—

Nr. 8.

$$c = 0.6786; \quad A = 0.1802; \quad C = 33.45; \quad a = 8.87;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.045$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6			
			k	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	$\frac{k}{c'_m}$ korr.
0.3	8.87	—	—	—	—	—
100.0	8.13	+0.15	380	301	445	605
214.8	7.30	+0.32	395	308	456	621
315.8	6.55	+0.47	418	322	472	653
333.0	6.51	+0.50	404	308	456	622
435.4	6.00	+0.66	391	286	426	582
862.6	3.89	+1.29	415	271	407	558
Mittelwerte ...			400	299	444	607
$\frac{k_m}{c}$			590	—	—	—
$\frac{k_m}{c'}$			803	—	—	—

Nr. 9.

$$c = 0.3252; \quad A = 0.0919; \quad C = 12.74; \quad a = 3.60;$$

Alkohol wie bei Nr. 6; $w_m = 0.047$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6			
			k	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	$\frac{k}{c'_m}$ korr.
0.35	3.56	—	—	—	—	—
93.85	3.37	+0.05	307	239	735	1025
185.1	3.26	+0.10	233	163	502	701
351.0	2.96	+0.19	242	166	513	717
424.4	2.82	+0.23	250	170	527	737
Mittelwerte ...			247	171	527	737
$\frac{k_m}{c}$			760	—	—	—
$\frac{k_m}{c'}$			1060	—	—	—

Obige Zahlen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die gesamte, wahrscheinlich auch als die »freie« HCl-Konzentration zunimmt.¹ Ordnet man diese Versuche nach steigenden Werten von c' , so gelangt man zu folgender Zusammenstellung:

Versuch Nr.	c	$10^6 \frac{k}{c}$ korr.	c'	$10^6 \frac{k}{c'}$ korr.	$10^3 w_m$
3	0·1663	287	0·1031	466	30
9	0·3252	527	0·2333	737	47
2	0·3422	542	0·2813	661	30
8	0·6786	444	0·4984	607	45
7	0·6756	589	0·5288	770	42
6	0·6753	757	0·5796	883	54
5	0·6745	740	0·6012	830	32
4	0·6733	792	0·6073	879	83
1	0·6801	1020	0·6196	1120	36

Außerdem führte ich noch zwei Versuche mit etwas wasserreicherem Alkohol aus, für die ich nur die unkorrigierten Werte angebe, da ich über die Geschwindigkeit der Chloräthylbildung bei dieser Wasserkonzentration keine Messungen angestellt hatte.

Tabelle Ia.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6756; \quad A = 0\cdot0639; \quad C = 26\cdot46; \quad a = 2\cdot50;$$

$$w_0 = 0\cdot305; \quad w_m = 0\cdot318.$$

t	$a-x$	$k \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^6$
0·4	2·37	—	von $t_1 = 0\cdot4$, $a_1 = 2\cdot37$ ger.
169·1	1·84	768	630
311·0	1·56	660	583
353·8	1·38	730	665
407·6	1·31	689	647
Mittelwerte...		702	631
$\frac{k_m}{c}$		1038	935
$\frac{k_m}{c'}$		1147	1032

¹ In letzterer Beziehung besteht einige Unsicherheit, da die Konstanten infolge des Einflusses der Versuchsfehler stark schwanken.

Nr. 2.

$$c = 0.3252; \quad A = 0.0613; \quad C = 12.74; \quad a = 2.40;$$

$$w_0 = 0.256; \quad w_m = 0.261.$$

t	$a-x$	$k \cdot 10^6$
0.2	2.36	—
185.2	2.20	205
351.0	2.07	184
424.8	2.02	177
520.4	1.96	169
Mittelwert		182
$\frac{k_m}{c}$		560
$\frac{k_m}{c'}$		691

Es zeigt sich also auch hier die Erscheinung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl rascher als die c , als auch als die c' zunimmt.

Die Verseifung des Orthoamidbenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Über die Verseifung des Esters stellte ich je einen Versuch in wasserarmem und in wasserreichem Alkohol an:

Tabelle II.

Nr. 1.

$$c = 0.3970; \quad E^1 = 0.1673; \quad C = 42.59; \quad e^1 = 17.94;$$

$$w_0 = 0.13.$$

t	C	C^2 ber.
21	42.55	42.56
70	42.50	42.48
166	42.45	42.30
406	42.30	42.0

¹ E = Konzentration des Esters in Molen pro Liter; e in Kubikzentimeter äquiv. zirka $\frac{1}{20}$ -normales $\text{Ba}(\text{OH})_2$ für ungefähr 5 cm^3 Mischung.

² Nach der Gleichung $d = 10^{-6}(C-e)t$; vergl. p. 999.

Nr. 2.

$$c = 0.6358; \quad E = 0.1673; \quad C = 68.22; \quad e = 17.94:$$

$$w_0 = 3.6.$$

t	C	$(e-x)$	k'^1
46	68.2	—	—
142	68.4	17.76	0.000032
238	68.3	17.86	0.000009
622	69.8	16.36	0.000065
1012	71.9	14.26	0.000099

Im wasserarmen Alkohol findet somit keine Verseifung statt. Daß die »C ber.« sogar noch kleiner ausfallen als die »C gefunden«, kann vielleicht davon herrühren, daß die Chloräthylbildung bei der immerhin schon beträchtlicheren Wasserkonzentration ($w_0 = 0.13$) bereits wesentlich kleiner ist, als bei der Berechnung angenommen wurde. Würde man die Geschwindigkeit der Chloräthylbildung der gesamten HCl-Konzentration proportional setzen und nicht, wie es hier geschehen ist, bloß dem Überschusse der HCl- über die Athranilsäureesterkonzentration, so würde man noch wesentlich niedrigere »C ber.« erhalten (für die letzte Beobachtung z. B. $C_{\text{ber.}} = 41.58$).

Nr. 2 zeigt, daß in stark wasserhaltigem Alkohol Verseifung stattfindet.

Metaamidobenzoessäure.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Die *m*-Amidobenzoessäure ist in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich. Ich fand, daß sich in Alkohol von 99.7 Gewichtsprozenten bei 25° 0.2014 Mole im Liter, also 0.276 g in 10 cm³ lösen. Sehr viel geringer ist indessen die Löslichkeit des Chlorhydrats besonders in wasserreicherem Alkohol. So trat in einer Lösung, die 0.668 Mole HCl, 0.0613 Mole Amidosäure und 1.00 Mole Wasser im Liter enthielt, bereits Ausscheidung von Chlorhydrat ein, während bei gleicher Salz- und

¹ $k' = \frac{1}{t} \log \frac{e}{e-x}$; also H₂O-Konzentration konstant angenommen.

Amidosäurekonzentration und nur 0·52 Molen Wasser noch keine Ausscheidung stattfand. Wegen dieser geringen Löslichkeit konnten auch die später zu besprechenden Versuche in wasserhaltigem Alkohol nur mit sehr geringen Amidosäuremengen ausgeführt werden, wodurch naturgemäß ihre Genauigkeit eine geringere ist.

Tabelle III.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6786; \quad A = 0\cdot06275; \quad C = 33\cdot45; \quad a = 3\cdot09;$$

$$d \frac{25\cdot05^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78532; \quad w_0 = 0\cdot022; \quad w_m = 0\cdot042.$$

t	$a-x$	k
0·3	3·00	—
2·4	2·63	0·0293
15·35	1·30	0·0245
15·50	1·27	0·0249
18·0	1·15	0·0239
18·1	1·13	0·0242
23·5	0·75	0·0262
24·9	0·79	0·0238

Mittelwert ... 0·0247

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0\cdot0364$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0\cdot0401$$

Nr. 2.

$$c = 0\cdot3414; \quad A = 0\cdot0632; \quad C = 16\cdot82; \quad a = 3\cdot11;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0\cdot037$.

t	$a-x$	k
0·12	3·13	—
17·2	2·05	0·01054
22·18	1·83	0·01039

t	$a-x$	k
25·62	1·70	0·01025
41·8	1·16	0·01025
Mittelwert		0·01036
$\frac{k_m}{c}$		0·0304
$\frac{k_m}{c'}$		0·0372

Nr. 3.

$$c = 0·3273; \quad A = 0·05147; \quad C = 12·82; \quad a = 2·01_5;$$

$$d \frac{25·3^\circ}{4^\circ} = 0·78520; \quad w_0 = 0·039; \quad w_m = 0·053.$$

t	$a-x$	k
0·5	1·91	—
15·3	1·41	0·01015
23·0	1·16	0·01044
23·1	1·15	0·01055
45·65 ¹	0·69	0·01020
Mittelwert		0·01029
$\frac{k_m}{c}$		0·0315
$\frac{k_m}{c'}$		0·0373

Nr. 4.

$$c = 0·1658; \quad A = 0·0632; \quad C = 8·17; \quad a = 3·11;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 1; } w_m = 0·034.$$

t	$a-x$	k
0·15	3·13	—
19·2	2·71	0·00313
42·9 ¹	2·29	0·00311
94·95	1·58	0·00310
95·05	1·58	0·00310
Mittelwert		0·00310
$\frac{k_m}{c}$		0·0187
$\frac{k_m}{c'}$		0·0302

¹ 10 cm^3 titriert.

Obige Zahlen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit jedenfalls nicht der HCl-Konzentration proportional ist, sondern rascher als diese wächst; ordnet man obige Versuche nach steigender HCl-Konzentration, so erhält man:

c	0·1658	0·3273	0·3414	0·6786
$10^4 \cdot \frac{k_m}{c}$..	187	315	304	364
$w_m \cdot 10^3$...	34	53	37	42

Eher noch wäre die Reaktionsgeschwindigkeit der »freien« HCl-Konzentration proportional, obgleich auch hier die betreffenden Werte einen merklichen Gang im gleichen Sinne wie oben zeigen:

c^j	0·1026	0·2758	0·2782	0·6158
$\frac{k_m}{c^j} \cdot 10^4$..	302	373	372	401

Aus der im allgemeinen guten Konstanz der k -Werte der Einzelbeobachtungen der Versuchsserien folgt übrigens, daß der Ester die katalytische Wirksamkeit des HCl jedenfalls in gleicher Weise wie die freie Amidosäure beeinflusst.¹

¹ In einem Falle, wo HCl und Amidosäurekonzentration angenähert gleich groß gewählt wurden, zeigte sich nur eine außerordentlich kleine Reaktionsgeschwindigkeit:

Nr. 5.

$$c = 0\cdot05161; \quad A = 0\cdot05158; \quad C = 3\cdot35; \quad a = 3\cdot35; \quad w_0 = 0\cdot04.$$

t	$a-x$	k
0·3	3·35	—
90·5	3·35	0
163·7	3·31	0·000032
737	2·96	0·000073

Arithmetisches Mittel... 0·000053

$$\frac{k}{c} \dots\dots\dots 0\cdot00103$$

2. Versuche mit wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle IV.

$$w_m = 0.510 \text{ bis } 0.534.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6680; \quad A = 0.0613; \quad C = 32.92; \quad a = 3.02;$$

$$w_0 = 0.518; \quad w_m = 0.534.$$

t	$a-x$	k
0.25	2.98	—
14.0	2.08	0.01158
18.0	1.83	0.01210
21.2	1.78	0.01085
37.6	1.18	0.01086
40.3	1.15	0.01041
40.7	1.08	0.01047

Mittelwert ... 0.01084

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.01621$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.01785$$

Nr. 2.

$$c = 0.3205; \quad A = 0.0515; \quad C = 12.55; \quad a = 2.02;$$

$$w_0 = 0.500; \quad w_m = 0.511.$$

t	$a-x$	k
0.4	1.99	—
25.0	1.66	0.00338
48.4	1.41	0.00321
66.7	1.23	0.00322
94.80	0.99	0.00326

Mittelwert ... 0.00325

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.01014$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.01207$$

Nr. 3.

$$c = 0.1600; \quad A = 0.0516; \quad C = 6.27; \quad a = 2.02;$$

$$w_0 = 0.499; \quad w_m = 0.510.$$

t	$a-x$	k
0.5	2.04	—
65.0	1.81	0.000734
94.7	1.71	0.000765
186.9	1.43	0.000803
262.7	1.25	0.000794
384.2	1.05	0.000740
432.0	0.96	0.000731

Mittelwert... 0.000758

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.00474$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.00699$$

Tabelle V.

$$w_m = 1.127 \text{ bis } 1.159.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6488; \quad A = 0.0518; \quad C = 32.85; \quad a = 2.62;$$

$$w_0 = 1.130; \quad w_m = 1.141.$$

t	$a-x$	k
0.2	2.65	—
24.7	2.09	0.00400
47.4	1.60	0.00453
71.8	1.35	0.00402
71.9	1.25	0.00448

Mittelwert... 0.00429

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.00662$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.00719$$

Nr. 2.

$$c = 0.3202; \quad A = 0.0514; \quad C = 12.54; \quad a = 2.01;$$

$$w_0 = 1.147; \quad w_m = 1.159.$$

t	$a-x$	k
0.45	1.96	—
65.0	1.64	0.00137
94.9	1.54	0.00123
187.3	1.23 ¹	0.00114
263.0	1.07	0.00104
264.7	0.99	0.00117

Mittelwert... 0.001135

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.00354$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.00422$$

Nr. 3.

$$c = 0.1603; \quad A = 0.05145; \quad C = 6.28; \quad a = 2.01_5;$$

$$w_0 = 1.121; \quad w_m = 1.127.$$

t	$a-x$	k
0.5	2.02	—
94.95	1.89	0.000293
187.1	1.72	0.000368
354.5	1.58	0.000298
451.4	1.51	0.000278
451.6	1.43	0.000322

Mittelwert... 0.000306

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.00191$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.00281$$

¹ Doppelte Menge (10 cm^3) titriert.

Tabelle VI.

Nr. 1.

$$c = 0.6488; \quad A = 0.0518; \quad C = 32.85; \quad a = 2.62;$$

$$w_0 = 1.613; \quad w_m = 1.632.$$

t	$a-x$	k
0.3	2.55	—
28.3	2.13	0.00320
46.3	1.87	0.00317
70.8	1.65	0.00284
94.8	1.42	0.00281
		<hr/>
Mittelwert ...		0.00291
	$\frac{k_m}{c}$	0.00449
	$\frac{k_m}{c^J}$	0.00488

Nr. 2.

$$c = 0.6507; \quad A = 0.0520; \quad C = 32.95; \quad a = 2.63;$$

$$w_0 = 2.516; \quad w_m = 2.525.$$

t	$a-x$	k
0.3	2.56	—
46.3	2.23	0.00155
74.5	2.05	0.00145
142.3	1.63	0.00146
142.4	1.63	0.00146
167.8	1.53	0.00140
		<hr/>
Mittelwert ...		0.00145
	$\frac{k_m}{c}$	0.00223
	$\frac{k_m}{c^J}$	0.00242

Die Zahlen zeigen deutlich, daß die Geschwindigkeitskonstante sowohl weit rascher als die gesamte als auch als die »freie« HCl-Konzentration zunimmt, wie die folgende Übersicht erkennen läßt:

$$w_m = 0.510 \text{ bis } 0.534$$

c	0.1600	0.3205	0.6680
$\frac{k}{c} \cdot 10^4$	47.4	101.4	162.1
c'	0.1084	0.2690	0.6067
$\frac{k}{c'} \cdot 10^4$	69.9	120.7	178.5

$$w_m = 1.127 \text{ bis } 1.159$$

c	0.1603	0.3202	0.6488
$\frac{k}{c} \cdot 10^4$	19.1	35.4	66.2
c'	0.1088	0.2688	0.5970
$\frac{k}{c'} \cdot 10^4$	28.1	42.2	71.9

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich in analoger Weise wie bei der Benzoesäure als Funktionen von Wassergehalt und freier HCl-Konzentration (c') darstellen. Als die geeignetste Form erwies sich die folgende:

$$\frac{1}{k} = A + \frac{A_1}{c'} + \frac{A_2}{c'^2} + \left(B + \frac{B_1}{c'} + \frac{B_2}{c'^2} \right) w + \left(C + \frac{C_1}{c'} + \frac{C_2}{c'^2} \right) w^2.$$

Die Ermittlung der Konstanten obiger Formel geschah in der Weise, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Versuche zunächst auf die drei mittleren c' -Konzentrationen 0.1084, 0.2690, 0.5970 linear reduziert wurden. Eine lineare Reduktion

aber war zulässig, da die Abweichungen der jeweiligen c' -Werte von den oben gegebenen bei den Versuchen mit wasserhaltigem Alkohol nicht einmal 2⁰/₀ erreichten.

Die Abhängigkeit der so reduzierten Versuchskonstanten von w und c' läßt sich durch die folgenden Gleichungen¹ darstellen:

$$\text{Für } c' = 0.1084 \dots \frac{1}{k} = 249.6 + 1606 w + 963.4 w^2.$$

$$\text{Für } c' = 0.2690 \dots \frac{1}{k} = 88.62 + 228.6 w + 392.3 w^2.$$

$$\text{Für } c' = 0.5970 \dots \frac{1}{k} = 38.34 + 67.00 w + 77.24 w^2.$$

Aus den Konstanten dieser Gleichungen wurden dann die Konstanten der allgemeinen Formel abgeleitet (k gilt für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen).

Man erhält so die Formel:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} = & 0.87 + \frac{21.35}{c'} + \frac{0.6088}{c'^2} + \\ & + \left(75.62 - \frac{43.09}{c'} + \frac{22.66}{c'^2} \right) w + \\ & + \left(-223.0 + \frac{190.5}{c'} - \frac{6.713}{c'^2} \right) w^2. \end{aligned}$$

Sie gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0.02$ und 1.15 , sowie für »freie« HCl-Konzentrationen zwischen $c' = 0.1$ und 0.6 ; ferner für $c' = 0.6$ auch noch bis $w = 2.5$. Dabei war die Amidosäure zirka 0.05 bis 0.06 normal.

Eine größere Konzentration der Amidosäure ist ausgeschlossen wegen der bereits erwähnten Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats, die Wahl einer geringeren Konzentration aber wäre nicht empfehlenswert, da sonst die k allzu unsicher würden.

¹ Ihre Konstanten sind in Fällen, wo mehr als drei Beobachtungen vorliegen, nach der Methode kleinster Quadrate ermittelt.

Die Prüfung, wie weit obige Formel die Versuche darstellt, geschah in analoger Weise wie bei der Benzoesäure. Ich kann daher auf die dortigen Ausführungen verweisen.¹

Entsprechend dem Umstande, daß der Verbrauch an Barytlauge hier nirgends zirka 40 cm^3 überstieg, wurde der zulässige Fehler etwas kleiner als dort, nämlich mit 0.20 cm^3 statt mit 0.25 cm^3 angenommen. Daher erhält man für den zulässigen prozentischen Fehler des k :

$$\frac{100 dk}{k} = \frac{54.36}{a}$$

In der folgenden Zusammenstellung sind für die einzelnen Versuchsreihen die gefundenen Mittelwerte von k , die für das betreffende c' und w_m berechneten k , der Fehler des berechneten k in Prozenten des gefundenen ($f^0/0$), sowie schließlich das Verhältnis (v) dieses Fehlers zu dem zulässigen prozentischen angegeben.

Tabelle	Nr.	$w_m \cdot 10^2$	c	$k \cdot 10^4$		$f^0/0$	v
				gef.	ber.		
III	1	4.2	0.6158	247	250	-1.21	0.069
	2	3.7	0.2782	103.6	106.5	-2.80	0.127
	3	5.3	0.2758	102.9	101.1	+1.71	0.065
	4	3.4	0.1026	31.0	30.82	+0.65	0.022
IV	1	53.4	0.6075	108.4	106.8	+1.48	0.082
	2	51.1	0.2690	32.5	32.5	0	0
	3	51.0	0.1084	7.58	7.58	0	0
V	1	114.1	0.5970	42.9	46.4	-8.23	0.397
	2	115.9	0.2688	11.35	11.35	0	0
	3	112.7	0.1088	3.06	3.06	0	0
VI	1	163.2	0.5970	29.1	28.3	+3.37	0.162
	2	252.5	0.5987	14.5	14.39	+0.76	0.037

Die Übereinstimmung ist eine befriedigende; die Hälfte des zulässigen Fehlers wird nirgends erreicht, entsprechend Fehlern von $(a-x)$ von weniger als 0.1 cm^3 .

¹ L. c.

Nach den in der analogen Untersuchung über die Benzoesäure¹ gegebenen Ausführungen konnten jedoch die Fehler der $(a-x)$ die Versuchsfehler dennoch bei jenen Versuchen übersteigen, deren k -Werte starke Schwankungen oder einen ausgeprägten Gang zeigten. Ich habe daher bei einigen derartigen Versuchen der Tabellen IV bis VI mit Hilfe der aus der Formel abgeleiteten k die $(a-x)$ zurückgerechnet. Die etwa hiehergehörigen Versuche der Tabelle III werden aus dem gleichfalls bei der Benzoesäure besprochenen Grunde hier nicht berücksichtigt.

Versuch Tab. V, Nr. 1 ($k = 0.00400$ bis 0.00453).

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
2.65	2.62	+0.03
2.09	2.01	+0.08
1.60	1.58	+0.02
1.35	1.22	+0.13
1.25	1.22	+0.03

Versuch Tab. V, Nr. 2 ($k = 0.00104$ bis 0.00137).

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
1.96	2.01	-0.05
1.64	1.70	-0.06
1.54	1.57	-0.03
1.23	1.23	± 0
1.07	1.01	+0.06
0.99	1.01	-0.02

Versuch Tab. V, Nr. 3 ($k = 0.000278$ bis 0.000368).

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
2.02	2.01	+0.01
1.89	1.88	+0.01
1.72	1.77	-0.05
1.58	1.57	+0.01
1.51	1.47	+0.04
1.43	1.47	-0.04

¹ L. c.

4. Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Durch eine der bei der Benzoessäure gegebenen völlig analoge Formel läßt sich der Verlauf jener Versuche, bei denen die Rechnung mit der »mittleren Wasserkonzentration« nicht mehr richtig wäre, darstellen. Hieher gehören die Versuche der Tabelle III. Von diesen habe ich so Nr. 1 zurückgerechnet, dessen k -Werte besonders starke Schwankungen zeigten.

Versuch Tab. III, Nr. 1 ($k = 0.0238$ bis 0.0292).

(a-x)		Differenz
gefunden	berechnet	
3.00	3.04	-0.04
2.63	2.68	-0.05
1.30	1.28	+0.02
1.27	1.27	± 0
1.15	1.10	+0.05
1.13	1.09	+0.04
0.75	0.82	-0.07
0.79	0.76	+0.03

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, eine sehr befriedigende. Leider konnte, wie bemerkt, wegen der geringen Löslichkeit des Chlorhydrats der *m*-Amidosäure die Formel nicht an Versuchen mit größerer Amidosäurekonzentration geprüft werden.

Paraamidobenzoessäure.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Tabelle VII.

Nr. 1.

$$c = 0.6784; \quad A = 0.0608; \quad C = 33.43; \quad a = 2.99;$$

$$d \frac{25.05^\circ}{4^\circ} = 0.78532;$$

$$w_0 = 0.022; \quad w_m = 0.042.$$

t	$a-x$	k
0·15	3·02	
15·0	1·27	0·02492
15·1	1·25	0·02512
17·6	1·07	0·02539
17·7	1·05	0·02571
23·0	0·79	0·02516

Mittelwert ... 0·02526

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0\cdot0372$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0\cdot0409$$

Nr. 2.

$$c = 0\cdot6732; \quad A = 0\cdot0577; \quad C = 33\cdot97; \quad a = 2\cdot91_3;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78536; \quad d \frac{25\cdot05^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78527;$$

$$w_0 = 0\cdot017; \quad w_m = 0\cdot036.$$

t	$a-x$	k
0·4	2·83	—
4·25	2·23	0·02732
6·62	2·03	0·02370
21·70	0·84	0·02489
22·7	0·75	0·02596
25·5 } 25·55 }	0·67 } 0·67 }	0·02502

Mittelwert ... 0·02522

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0\cdot0375$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0\cdot0410$$

Nr. 3.

$$c = 0.3232; \quad A = 0.0579; \quad C = 15.92; \quad a = 2.85;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.037$.

t	$a-x$	k
0.35	2.83	—
16.8	1.88	0.01078
21.3	1.69	0.01068
25.2	1.55	0.01054
42.35	1.01	0.01065
42.65	0.98	0.01088

Mittelwert ... 0.01072

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.0340$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.0413$$

Nr. 4.

$$c = 0.3403; \quad A = 0.0603; \quad C = 16.73; \quad a = 2.97;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78542; \quad w_0 = 0.031; \quad w_m = 0.050.$$

t	$a-x$	k
0.2	3.01	—
5.4	2.55	0.0123
22.2	1.70	0.01093
29.35	1.44	0.01072
45.75	0.96	0.01073
70.4	0.53	0.01064

Mittelwert ... 0.01077

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.0317$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.0385$$

Nr. 5.

$$c = 0.3360; \quad A = 0.0576; \quad C = 16.96; \quad a = 2.91$$

Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0.032$.

t	$a-x$	k	k_1^1
0.45	2.94	—	—
22.7	1.63	0.01107	0.01151
25.6	1.54	0.01078	0.01116
47.0	0.88	0.01104	0.01125
47.1	0.88		
Mittelwerte		0.01099	0.01134
$\frac{k_m}{c}$		0.0327	0.0338
$\frac{k_m}{c'}$		0.0395	0.0407

Nr. 6.

$$c = 0.3386; \quad A = 0.0605; \quad C = 17.09; \quad a = 3.05;$$

Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0.033$.

t	$a-x$	k
0.2	2.99	—
17.1	1.89	0.01212
22.6	1.61	0.01228
24.75	1.49	0.01258
41.80	0.96	0.01201
Mittelwert		0.01226
$\frac{k_m}{c}$		0.0362
$\frac{k_m}{c'}$		0.0441

¹ Von $t_1 = 0.45$, $a-x_1 = 2.94$ an gerechnet.

Nr. 7.

$$c = 0.3355; \quad A = 0.0918; \quad C = 16.94; \quad a = 4.63;$$

Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0.042$.

t	$a-x$	k
0.4	4.61	—
6.95	3.91	0.01061
22.6	2.67	0.01059
25.2	2.54	0.01036
47.0	1.54	0.01018
54.0	1.32	0.01006

Mittelwert ... 0.01030

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.0307$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.0423$$

Nr. 8.

$$c = 0.1652; \quad A = 0.0610; \quad C = 8.14; \quad a = 3.01;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.042$.

t	$a-x$	k
0.3	3.08	—
17.95	2.61	0.00342
41.7	2.14	0.00354
94.3	1.38	0.00358
94.4	1.34	0.00372
161.55	0.83	0.00346
209.5	0.58	0.00341

Mittelwert ... 0.00354

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.0214$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.0340$$

Nr. 9.

$$c = 0.1666; \quad A = 0.0586; \quad C = 8.41; \quad a = 2.956;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78559; \quad w_0 = 0.052; \quad w_m = 0.061.$$

t	$a-x$	k
0.1	2.91	—
15.9	2.57	0.00382
42.35	2.07	0.00365
48.00	2.01	0.00349
65.4	1.74	0.00353
89.35	1.50	0.00330

Mittelwert ... 0.00347

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.0208$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.0321$$

Obige Zahlen zeigen wieder, daß die *p*-Amidosäure im großen ganzen sich analog wie die Metasäure verhält, wie man leicht aus folgender Zusammenstellung erkennt, wenn man die Versuche mit w_m 0.032 bis 0.042 nach steigender »freier« HCl-Konzentration ordnet.

$w_m \cdot 10^3$	c	$\frac{k}{c} \cdot 10^4$	c'	$\frac{k}{c'} \cdot 10^4$
42	0.1652	214	0.1042	340
42	0.3355	307	0.2437	423
37	0.3232	340	0.2653	413
33	0.3386	362	0.2782	441
32	0.3360	327	0.2784	395
36	0.6732	375	0.6155	410
42	0.6784	372	0.6176	409

Für Werte von c' = 0.24 bis 0.62 ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr der freien HCl-Konzentration proportional. Denn die diesbezüglichen Konstanten schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert von 0.0415 und die Abweichungen der äußersten Werte (0.0395 und 0.0441) über-

steigen nicht die möglichen Versuchsfehler; doch ist es auch hier unzweifelhaft, daß für noch kleinere c' die Konstanten wieder zu klein ausfallen, wie die Versuche Nr. 8 und 9 beweisen.¹

2. Versuche mit wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle VIII.

$$w_0 = 0.564.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6691; \quad A = 0.0585; \quad C = 33.75; \quad a = 2.95_4;$$

$$w_m = 0.580.$$

t	$a-x$	k
0.45	2.95	—
19.6	1.75	0.01157
21.1	1.68	0.01159
24.60	1.53	0.01159
24.67	1.55	0.01135
43.00	1.06	0.01034
66.3	0.55	0.01100

Mittelwert . . . 0.01124

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.0168$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.0185$$

¹ Auch hier ist wieder bei gleicher HCl- und Amidosäurekonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit kaum merklich:

Nr. 10:

$$c = 0.05183; \quad A = 0.05268; \quad C = 3.37; \quad a = 3.43; \quad w_0 = 0.04.$$

t	$a-x$	k
0.2	3.42	—
96.0	3.38	0.000057
169.2	3.29	0.000107
619.5	2.94	0.000108
743.0	2.98	0.000082

Arithm. Mittel . . . 0.000089

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.00172$$

Nr. 2.

$$c = 0.3352; \quad A = 0.0586; \quad C = 16.90; \quad a = 2.95_5;$$

$$w_m = 0.575.$$

t	$a-x$	k	k_1^1
0.1	2.90	—	—
19.4	2.55	0.00330	0.00288
43.55	2.17	0.00308	0.00289
66.4	1.82	0.00317	0.00305
90.6	1.65	0.00280	0.00270
Mittelwerte....		0.00300	0.00286
$\frac{k_m}{c}$		0.00895	0.00864
$\frac{k_m}{c'}$		0.01084	0.01035

Nr. 3.

$$c = 0.1666; \quad A = 0.0586; \quad C = 8.41; \quad a = 2.95_6;$$

$$w_m = 0.579.$$

t	$a-x$	k
0.4	2.93	—
42.6	2.71	0.000885
114.8	2.37	0.000836
262.6	1.80	0.000820
328.0	1.69	0.000740
450.7	1.40	0.000720
617.7	1.07	0.000714
Arithm. Mittel...		0.000786
$\frac{k_m}{c}$		0.00472
$\frac{k_m}{c'}$		0.00728

¹ Von $t_1 = 0.1$ gerechnet.

Tabelle IX.

$$w_0 = 1.320.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6682; \quad A = 0.0580; \quad C = 33.71; \quad a = 2.93;$$

$$w_m = 1.335.$$

t	$a-x$	k
0.2	2.89	—
24.7	2.23	0.00479
29.6	2.09	0.00495
48.5	1.74	0.00466
55.1	1.62	0.00466
71.7	1.39	0.00451
120.5	0.89	0.00429

Mittelwert ... 0.00456

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.00682$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.00747$$

Nr. 2.

$$c = 0.3342; \quad A = 0.0580; \quad C = 16.86; \quad a = 2.93;$$

$$w_m = 1.335.$$

t	$a-x$	k
0.15	2.92	—
47.8	2.59	0.001122
96.3	2.28	0.001132
243.5	1.67	0.001003
309.7	1.35	0.001086
432.1	1.05	0.001032

Mittelwert... 0.001050

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.00314$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.00380$$

Nr. 3.

$$c = 0.1661; \quad A = 0.0580; \quad C = 8.38; \quad a = 2.93;$$

$$w_m = 1.326.$$

t	$a-x$	k
0.2	2.97	—
144.0	2.69	0.000255
243.4	2.50	0.000282
432.2	2.23	0.000274
598.9	2.09	0.000245
767.6	1.86	0.000257
Arithm. Mittel ...		0.000263
$\frac{k_m}{c}$		0.00162
$\frac{k_m}{c'}$		0.00243

Tabelle X.

$$c = 0.6690; \quad A = 0.0606; \quad C = 32.96; \quad a = 2.98_6.$$

Nr. 1.

$$w_0 = 0.518; \quad w_m = 0.535.$$

t	$a-x$	k
0.2	2.88	—
19.60	1.64	0.01328
19.70	1.62	0.01348
23.60	1.44	0.01342
23.70	1.44	0.01336
27.05	1.28	0.01360
27.15	1.28	0.01355
48.3	0.84	0.01142
Mittelwert ...		0.01302
$\frac{k_m}{c}$		0.0195
$\frac{k_m}{c'}$		0.0214

Nr. 2.

$$w_0 = 0.999; \quad w_m = 1.014.$$

t	$a-x$	k
0.15	2.94	—
21.25	2.26	0.00569
27.35	2.07	0.00582
46.30	1.54	0.00621
46.50	1.52	0.00629
49.5	1.49	0.00610
92.9	0.88	0.00571

Mittelwert 0.00599

$$\frac{\bar{k}_m}{c} \dots\dots\dots 0.00895$$

$$\frac{\bar{k}_m}{c'} \dots\dots\dots 0.00985$$

Nr. 3.

$$w_0 = 1.474; \quad w_m = 1.488.$$

t	$a-x$	k
0.15	2.94	—
26.45	2.34	0.00400
26.55	2.34	0.00399
47.0	1.94	0.00399
47.1	1.89	0.00422
50.1	1.84	0.00420
93.45	1.34	0.00373
141.4	0.92	0.00362

Mittelwert 0.00391

$$\frac{\bar{k}_m}{c} \dots\dots\dots 0.00585$$

$$\frac{\bar{k}_m}{c'} \dots\dots\dots 0.00643$$

Nr. 4.

$$w_0 = 2.361; \quad w_m = 2.375.$$

t	$a-x$	k
0.2	2.86	—
23.9	2.74	0.00157
44.3	2.49	0.00178 ₂
90.7	2.06	0.00178
138.8	1.74	0.00169
138.9	1.69	0.00178
188.7	1.45	0.00166
258.3	1.16	0.00159

Mittelwert . . . 0.001688

$$\frac{k_m}{c} \dots\dots\dots 0.00252$$

$$\frac{k_m}{c'} \dots\dots\dots 0.00277$$

Die Zahlen zeigen wieder ein rascheres Anwachsen der Geschwindigkeitskonstanten sowohl als die gesamte als auch als die freie HCl-Konzentration:

$$w_m = 0.575 \text{ bis } 0.580.$$

c	$\frac{k}{c} \cdot 10^4$	c'	$\frac{k}{c'} \cdot 10^4$
0.1666	47.2	0.1080	72.8
0.3352	89.5	0.2766	108.4
0.6691	168	0.6106	185

$$w_m = 1.326 \text{ bis } 1.335$$

c	$\frac{k}{c} \cdot 10^4$	c'	$\frac{k}{c'} \cdot 10^4$
0.1661	16.2	0.1080	24.3
0.3342	31.4	0.2762	38.0
0.6682	68.2	0.6102	74.7

3. Die Verseifung des Paraamidobenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Um die Frage entscheiden zu können, ob das bei manchen Versuchen trotz größerer Wasserkonzentration auftretende Abfallen der Konstanten durch Verseifung des entstandenen Esters zu erklären sei, wurden je ein Verseifungsversuch in wasserarmer und in wasserreicher weingeistiger Lösung ange- stellt. Das Ergebnis war folgendes:

Tabelle XI.

Nr. 1.

$$c = 0.6728; \quad E^1 = 0.0921; \quad C = 33.08; \quad e^1 = 4.53; \\ w_0 = 0.036.$$

<i>t</i>	C		C ² ber.
	nach der Acid- Bestimmung	nach der Cl- Bestimmung	
0.4	33.02	33.12	33.08
286	32.40	32.46	32.58
402	32.06	32.27	32.39

Nr. 2.

$$c = 0.6728; \quad E^1 = 0.0891; \quad C = 33.08; \quad e^1 = 4.38; \\ w_0 = 2.0187.$$

<i>t</i>	C		<i>e</i> - <i>x</i>	<i>k'</i> ³
	nach der Acid- Bestimmung	nach der Cl- Bestimmung		
0.27	33.08	—	—	—
15.65	—	32.97	—	—
286	33.28	33.1	4.18	0.000071
402	33.23	—	4.23	0.000038

¹ *E* = Konzentration des Esters in Molen pro Liter; *e* in Kubikzentimeter äquiv. zirka $\frac{1}{10}$ -norm. Ba(OH)₂ für 5 cm³ Mischung.

² Nach der Gleichung $d = 10^{-6}(C - e)t$, wenn C ber. = $C - \frac{d}{2}$; vergl. p. 999.

³ $k' = \frac{1}{t} \log \frac{e}{e-x}$; also Wasserkonzentration konstant angenommen.

Das Verhalten ist ganz analog wie bei dem *m*- und *p*-Nitrobenzoesäureester sowie bei dem Benzoesäureester selbst; ich kann daher auf das dort Gesagte verweisen. Jedenfalls kann die Verseifungsgeschwindigkeit neben der Veresterungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Die Konstante der letzteren beträgt nach der gleich mitzuteilenden Formel für das (*c*—*E*) und das w_0 von Versuch Nr. 2 0·00271; demnach haben wir im Gleichgewicht

$$\frac{\text{Konzentration des Esters}}{\text{Konzentration der Amidosäure}} = \frac{0\cdot00271}{0\cdot000055} = 49,$$

also 98% Ester und 2% Amidosäure.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

In ganz analoger Weise wie bei der Metasäure gelangt man zunächst zu den drei Gleichungen:

$$\text{Für } c' = 0\cdot1080 \dots \frac{1}{k} = 218\cdot1 + 1138w + 1182w^2.$$

$$\text{Für } c' = 0\cdot2761 \dots \frac{1}{k} = 77\cdot74 + 287\cdot4w + 275\cdot8w^2.$$

$$\text{Für } c' = 0\cdot6102 \dots \frac{1}{k} = 38\cdot50 + 34\cdot90w^2 + 80\cdot27w^2.$$

Und daraus erhält man die Konstanten der allgemeinen Formel:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} = & 10\cdot10 + \frac{16\cdot27}{c'} + \frac{0\cdot6692}{c'^2} + \\ & + \left(-155\cdot5 + \frac{111\cdot13}{c'} + \frac{3\cdot077}{c'^2} \right) w + \\ & + \left(-33\cdot05 + \frac{55\cdot80}{c'} + \frac{8\cdot136}{c'^2} \right) w^2. \end{aligned}$$

Sie gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0\cdot02$ und $1\cdot34$, sowie für »freie« HCl-Konzentrationen zwischen $c' = 0\cdot1$ und

0·6, ferner für $c' = 0·6$ auch noch bis $w = 2·4$. Die Amidosäure war dabei zirka 0·06-normal. Für zirka $\frac{1}{3}$ normale HCl und absoluten Alkohol ist die Formel auch noch bis zu 0·09-normaler Amidosäurekonzentration geprüft. Die Wahl größerer Amidosäurekonzentrationen ist auch hier wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats ausgeschlossen.

Die Prüfung obiger Formel in der unten folgenden Zusammenstellung geschah in gleicher Weise wie bei der Metasäure. Es ist auch die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie dort.

Tabelle	Nr.	$w_m \cdot 10^2$	c	$k \cdot 10^4$		$f\%$	v
				gef.	ber.		
VII	1	4·2	0·6176	252·6	251·9	+0·28	0·015
	2	3·6	0·6155	252·2	252·6	—0·15	0·009
	3	3·7	0·2653	107·2	107·9	—0·65	0·034
	4	5·0	0·2800	107·7	109·4	—1·58	0·086
	5	3·2	0·2784	{109·9 113·4}	115·6	—5·19 —1·94	0·277 0·104
	6	3·3	0·2782	122·6	115·4	+5·87	0·330
	7	4·2	0·2437	103·0	96·5	+6·31	0·538
	8	4·2	0·1042	35·4	35·5	—0·28	0·014
	9	6·1	0·1080	34·7	34·3	+1·13	0·060
VIII	1	58·0	0·6106	112·4	116·6	—3·74	0·208
	2	57·5	0·2766	30·0	30·0	\pm 0	0
	3	57·9	0·1080	7·86	7·86	\pm 0	0
IX	1	133·5	0·6102	45·6	43·8	+3·91	0·210
	2	133·5	0·2761	10·50	10·50	\pm 0	0
	3	132·6	0·1081	2·63	2·63	\pm 0	0
X	1	53·5	0·6084	130·2	123·3	+5·30	0·291
	2	101·4		59·9	63·37	—5·79	0·318
	3	148·8		39·1	36·86	+5·73	0·315
	4	237·5		16·88	17·22	—2·01	0·111

Die Übereinstimmung ist eine befriedigende. Die Fehler der k bleiben immer unter dem zulässigen und überschreiten die Hälfte des letzteren — entsprechend Fehlern von $(a-x)$

über 0.1 cm^3 — nur einmal ganz unbedeutend bei Tab. VII, Nr. 7. Da aber schlechte Übereinstimmung, wie bemerkt, immerhin noch möglich ist, wenn die k -Werte innerhalb der Versuchsreihen stark schwanken oder einen ausgeprägten Gang zeigen, habe ich einige derartige Versuche der Tabellen VIII bis X berechnet. Die Versuche der Tabelle VII bleiben hier aus dem bereits bei der Benzoesäure¹ erörterten Grund ausgenommen.

Versuch Tab. VIII, Nr. 2.

 $k = 0.00330 \text{ bis } 0.00280 \text{ (} 0.00305 \text{ bis } 0.00270 \text{)}.$

$(a-x)$		Differenz	$(a-x)$	Differenz
gef.	ber. von $t_1 = 0$		ber. von $t_1 = 0.1$	
2.90	2.95	-0.05	—	—
2.55	2.58	-0.03	2.54	+0.01
2.17	2.19	-0.02	2.15	+0.02
1.82	1.87	-0.05	1.83	-0.01
1.65	1.58	+0.07	1.55	+0.10

Versuch Tab. VIII, Nr. 3. $k = 0.000885 \text{ bis } 0.000714.$

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
2.93	2.95	-0.02
2.71	2.79	-0.08
2.37	2.38	-0.01
1.80	1.83	-0.03
1.69	1.63	+0.06
1.40	1.31	+0.09
1.07	0.97	+0.10

Versuch Tab. X, Nr. 3. $k = 0.00422 \text{ bis } 0.00362.$

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
2.94	2.99	-0.05
2.34	2.38	-0.04

¹ L. c.

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
1·94	2·00	—0·06
1·89	2·00	—0·11
1·84	1·95	—0·11
1·34	1·35	—0·01
0·92	0·90	+0·02

Auch hier ist die Übereinstimmung eine durchwegs befriedigende. Sämtliche Abweichungen bleiben weit unter der als zulässig erklärten von 0·2 (größte Abweichung 0·11).

Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Der Verlauf jener Versuche, bei denen die Rechnung mit der sogenannten »mittleren« Wasserkonzentration nur angenähert richtig wäre, läßt sich auch hier wieder durch eine ganz analoge Formel wie bei der Benzoesäure darstellen, auf die ich daher verweise.

Danach habe ich von den Versuchen der Tabelle VII Nr. 7 berechnet, wo das Verhältnis zwischen dem Fehler des aus der Formel berechneten k und dem zulässigen Fehler am ungünstigsten ist, sowie Nr. 9, bei dem die Einzelwerte der Konstante besonders stark schwanken.

Versuch Tab. VII, Nr. 7.

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
4·61	4·59	+0·02
3·91	2·93	—0·02
2·67	2·78	—0·11
2·54	2·63	—0·09
1·54	1·68	—0·14
1·32	1·47	—0·15

Versuch Tab. VII, Nr. 9.
 $k = 0.00382$ bis 0.00330 .

$(a-x)$		Differenz
gefunden	berechnet	
2.91	2.95	—0.04
2.57	2.59	—0.02
2.07	2.09	—0.02
2.01	2.00	+0.01
1.74	1.75	—0.01
1.50	1.46	+0.04

Die Übereinstimmung ist auch hier eine befriedigende.

Vergleich der Amidobenzoesäuren mit den Nitrobenzoesäuren und der Benzoesäure.

Im folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure, der Nitro- und der Amidobenzoesäuren durch alkoholischen Chlorwasserstoff für verschiedene H_2O - und HCl -Konzentrationen, wie ich dies in meiner Untersuchung über die Nitrobenzoesäuren für die letzteren und die Benzoesäure selbst bereits getan habe.

In den nachstehenden Tabellen XII, XIII, XIV und XV ist die Amidobenzoesäurekonzentration 0.055-normal angenommen, woraus sich die für c' angegebenen Werte erklären.

Bei der Betrachtung dieser folgenden Zusammenstellung fällt zunächst auf, daß die Amidogruppe in Orthostellung weit stärker verzögernd wirkt als die Nitrogruppe — je nach der HCl -Konzentration und je nachdem, ob man den gesamten Chlorwasserstoff oder nur den Überschuß über die Anthranilsäure rechnet, drei- bis zehnmal so stark — während sie in Meta- und Parastellung ungefähr ebenso, wenn man nur die »freie« HCl in Betracht zieht, sogar beträchtlich weniger verzögernd wirkt als die Nitrogruppe. Für die p -Amidosäure werden für $c' = 0.6667$ bei $w = 0.72$ und $w = 1.33$ sogar größere Werte als für die Benzoesäure erhalten, doch kommt diesen Zahlen kein allzu großes Gewicht zu, da sie extrapoliert sind.

Im übrigen gelten angenähert die gleichen Regelmäßigkeiten, wie sie für die Nitrobenzoesäuren und die Benzoesäure bereits dargelegt wurden,¹ auch hier, zum Teil allerdings nur für die auf $1/6$, $1/3$, $2/3$ -normale freie HCl-Konzentration (die Zahlen in Klammern) bezogenen Werte:

1. Für gleiche HCl-Konzentrationen verändert ein bestimmter Wasserzusatz die Konstanten der Benzoesäure, der *m*- und *p*-Nitro- und der *m*- und *p*-Amidobenzoesäuren in angenähert gleichem Verhältnisse. Die fünf Werte der *k* für $w = 0.052$ gleich 1.000 gesetzt, erhält man:

Für $c = 0.1667$, $c' = 0.1117$ (0.1667)

bei $w = 0.72 \dots$ 0.164;
 0.169;
 0.178;
 0.178 (0.209);
 0.162 (0.187);

Mittel... 0.170 (0.181);

bei $w = 1.333 \dots$ 0.072;
 0.078;
 0.066;
 0.082 (0.093);
 0.061 (0.081);

Mittel... 0.072 (0.078).

Für $c = 0.3333$, $c' = 0.2783$ (0.3333)

bei $w = 0.72 \dots$ 0.210;
 0.236;
 0.234;
 0.230 (0.241);
 0.276 (0.151);

Mittel... 0.237 (0.214);

bei $w = 1.333 \dots$ 0.088;
 0.104;
 0.091;
 0.094 (0.101);
 0.099 (0.102);

Mittel... 0.095 (0.097).

¹ L. c.

I. Einfluß der Wasser-

Tabelle

 $c = 0.1667$; für *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoesäure $c' = 0.1116$;

$w_m \cdot 10^3$	Benzooesäure		Nitrobenzooesäuren						Amidobenzoesäuren	
			<i>o</i> -		<i>m</i> -		<i>p</i> -		<i>o</i> -	
	$k \cdot 10^4$	Verh.	$k \cdot 10^4$	Verh.	$k \cdot 10^4$	Verh.	$k \cdot 10^4$	Verh.	$k \cdot 10^4$	Verh.
52	88.2	1.000	4.72	—	50.24	1.000	61.27	1.000	za. 0.5	—
Verh.	1.000	:	0.050	:	0.570	:	0.695	:	0.006	—
720	14.42	0.164	—	—	8.50	0.169	10.91	0.178	—	—
Verh.	1.000	:	—	—	0.590	:	0.757	:	—	—
1333	6.32	0.072	—	—	3.92	0.078	4.05	0.066	—	—
Verh.	1.000	:	—	—	0.620	:	0.641	:	—	—

Tabelle

 $c = 0.3333$; für *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoesäure $c' = 0.2783$;

52	188.1	1.000	9.43	—	105.1	1.000	126.7	1.000	za. 1.8	—
Verh.	1.000	:	0.050	:	0.559	:	0.673	:	0.009	—
720	39.5	0.210	—	—	24.82	0.236	29.62	0.234	—	—
Verh.	1.000	:	—	—	0.628	:	0.750	:	—	—
1333	16.57	0.088	—	—	10.94	0.104	11.49	0.091	—	—
Verh.	1.000	:	—	—	0.660	:	0.693	:	—	—

Tabelle

 $c = 0.6667$; für *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoesäure $c' = 0.6117$;

52	352.9	1.000	18.86	—	189.8	1.000	258.1	1.000	za. 6	—
Verh.	1.000	:	0.054	:	0.538	:	0.731	:	0.02	—
720	111.8	0.317	—	—	79.0	0.416	89.12	0.345	—	—
Verh.	1.000	:	—	—	0.707	:	0.797	:	—	—
1333	52.83	0.150	—	—	37.52	0.198	39.90	0.145	—	—
Verh.	1.000	:	—	—	0.710	:	0.757	:	—	—

konzentration.

Nr. XII.

die Zahlen in Klammern beziehen sich auf $c' = 0.1667$.

Amidobenzoesäuren									
o-		m-				p-			
(k. 10 ⁴)	(Verh.)	k. 10 ⁴	Verh.	(k. 10 ⁴)	(Verh.)	k. 10 ⁴	Verh.	(k. 10 ⁴)	(Verh.)
(za. 0.8)	—	31.13	1.000	(53.94)	(1.000)	45.3	1.000	(60.4)	(1.000)
(0.009)	—	0.353	:	(0.612)	:	0.514	:	(0.684)	:
—	—	5.53	0.178	(11.28)	(0.209)	6.56	0.162	(11.26)	(0.187)
		0.384	:	(0.782)	:	0.455	:	(0.781)	:
—	—	2.56	0.082	(5.02)	(0.093)	2.77	0.061	(4.95)	(0.081)
		0.405	:	(0.794)	:	0.440	:	(0.784)	:

Nr. XIII.

die Zahlen in Klammern beziehen sich auf $c' = 0.3333$.

(za. 2.2)	—	102.5	1.000	(126.6)	(1.000)	107.9	1.000	(131.4)	(1.000)
(0.012)	—	0.545	:	(0.673)	:	0.574	:	(0.698)	—
—	—	23.54	0.230	(30.53)	(0.241)	29.79	0.276	(31.10)	(0.151)
		0.596	:	(0.773)	:	0.754	:	(0.787)	—
—	—	9.65	0.094	(12.78)	(0.101)	10.64	0.099	(14.13)	(0.102)
		0.582	:	(0.771)	:	0.642	:	(0.853)	—

Nr. XIV.

die Zahlen in Klammern beziehen sich auf $c' = 0.6667$.

(za. 6.5)	—	254.6	1.000	(265.8)	(1.000)	247.1	1.000	269.3	(1.000)
(0.02)	—	0.721	:	(0.753)	:	0.700	:	(0.763)	—
—	—	92.66	0.364	98.5	(0.370)	95.74	0.397	118.0	(0.438)
		0.828	:	(0.881)	:	0.857	:	(1.055)	—
—	—	43.38	0.170	52.6	(0.198)	44.26	0.179	54.8	(0.203)
		0.821	:	(0.995)	:	0.838	:	(1.036)	—

II. Einfluß der HCl-

Tabelle

Bei der *m*- und *p*-Amidobenzoesäure beziehen sich die nicht eingeklammerten
 $c' = 0.1667$,

w_m	c	Benzoessäure		Nitrobenzoessäuren			
		$k \cdot 10^4$	Verh.	<i>m</i> -		<i>p</i> -	
				$k \cdot 10^4$	Verh.	$k \cdot 10^4$	Verh.
0.72	0.1667	14.42	1.00	8.50	1.00	10.91	1.00
	Verh.	1.000	:	0.590	:	0.757	:
	0.3333	39.50	2.74	24.82	2.92	29.62	2.71
	Verh.	1.000	:	0.628	:	0.750	:
	0.6667	111.8	7.75	79.0	9.29	89.12	8.17
	Verh.	1.000	:	0.707	:	0.797	:
1.333	0.1667	6.32	1.00	3.92	1.00	4.05	1.00
	Verh.	1.000	:	0.620	:	0.641	:
	0.3333	16.57	2.62	10.94	2.80	11.49	2.84
	Verh.	1.000	:	0.660	:	0.693	:
	0.6667	52.83	8.36	37.52	9.59	39.90	9.85
	Verh.	1.000	:	0.710	:	0.757	:

Konzentration.

Nr. XV.

Zahlen auf $c' = 0.1116, 0.2783, 0.6117$; die Zahlen in Klammern auf $0.3333, 0.6667$.

Amidobenzoessäuren							
<i>m</i> -				<i>p</i> -			
<i>k</i> .10 ⁴	Verh.	(<i>k</i> .10 ⁴)	(Verh.)	<i>k</i> .10 ⁴	Verh.	(<i>k</i> .10 ⁴)	(Verh.)
5.53	1.00	(11.28)	(1.00)	6.56	1.00	(11.26)	(1.00)
0.384	:	(0.782)	:	0.455	:	(0.781)	—
23.54	4.26	(30.53)	(2.71)	29.79	4.54	(31.10)	(2.76)
0.596	:	(0.773)	:	0.754	:	(0.777)	—
92.66	16.74	(98.5)	(8.73)	95.74	14.60	(118.0)	(10.47)
0.828	:	(0.881)	:	0.857	:	(1.055)	—
2.56	1.00	(5.02)	(1.00)	2.78	1.00	(4.95)	(1.00)
0.405	:	(0.794)	:	0.440	:	(0.784)	—
9.65	3.78	(12.78)	(2.55)	10.64	3.83	(14.13)	(2.85)
0.582	:	(0.771)	:	0.640	:	(0.853)	—
43.38	16.98	(52.6)	(10.48)	44.26	15.90	54.8	(11.05)
0.821	:	(0.995)	:	0.838	:	(1.036)	—

Für $c = 0.6667$, $c' = 0.6117$ (0.6667)

bei $w = 0.72 \dots$ 0.317;
 0.416;
 0.345;
 0.364 (0.370);
 0.397 (0.438);

Mittel... 0.359 (0.369);

bei $w = 1.333 \dots$ 0.150;
 0.198;
 0.154;
 0.170 (0.198);
 0.179 (0.203);

Mittel... 0.170 (0.180).

2. Bei gleicher Wasserkonzentration verändert Erhöhung der HCl-Konzentration die Konstanten der Benzoesäure, der *m*- und *p*-Nitrobenzoesäuren und die auf die betreffende freie HCl-Konzentration bezogenen Konstanten der *m*- und *p*-Amidobenzoensäuren in ungefähr gleichem Verhältnisse, während die auf die gleiche Gesamt-HCl-Konzentration bezogenen Werte der beiden letztgenannten Säuren stark abweichen.

Setzt man die jeweiligen Konstanten für $c = 0.1667$, $c' = 0.1117$ (0.1667) gleich 1.00, so erhält man:

Für $w = 0.72$

bei $c = 0.3333$, $c' = 0.2783$ (0.3333)... 2.74;
 2.72;
 2.91;
 4.26 (2.71);
 4.54 (2.76);

Mittel... (2.76);

bei $c = 0.6667$, $c' = 0.6117$ (0.6667)... 7.75;
 9.29;
 8.17;
 16.74 (8.73);
 14.60 (10.47);

Mittel .. (8.88).

Für $w = 1.333$

bei $c = 0.3333$, $c' = 0.2783$ (0.3333)... 2.62;
 2.80;
 2.84;
 3.78 (2.55);
 3.83 (2.85);
 Mittel... (2.73);

bei $c = 0.6667$, $c' = 0.6117$ (0.6667)... 8.36;
 9.59;
 9.85;
 16.98 (10.48);
 15.90 (11.05);
 Mittel... (9.86).

3. Das Verhältnis zwischen den Konstanten für $1/6$ -, $1/3$ -, $2/3$ -normale HCl (für die Amidosäuren »freie« HCl) ist bei $w = 0.72$ und $w = 1.333$ ungefähr das gleiche:

Verhältnis im Mittel für $w = 0.72$... 1:2.76:8.88

Verhältnis im Mittel für $w = 1.333$... 1:2.73:9.86

Mittel obiger Verhältnisse... 1:2.75:9.37

Im allgemeinen zeigen also die Amidobenzoesäuren ein ähnliches Verhalten wie die Nitrobenzoesäuren und die Benzoesäure selbst, besonders wenn man bei den Amidobenzoesäuren die auf »freie« HCl-Konzentration bezogenen Werte vergleicht.

Alle oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten gelten übrigens, wie bereits bemerkt, nur angenähert, da die Abweichungen wohl in der Regel die möglichen Versuchs-, beziehungsweise Formelfehler übersteigen.

Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Ortho-, Meta- und Paraamidobenzoesäuren in wasserarmem Alkohol gemessen und gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit

bereits bei dieser geringen Wasserkonzentration rascher zunimmt als die gesamte HCl-Konzentration und wahrscheinlich auch als der Überschuß der HCl- über die Amidosäuremenge.

Dies tritt namentlich bei der Ortho-, weniger bei der Meta- und Parasäure hervor. Bei den beiden letzteren ist für wasserarmen Alkohol zwischen $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ -normaler HCl-Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert dem Überschuß der Salzsäure über die Amidosäure, beziehungsweise deren Ester proportional.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der *m*- und der *p*-Amidobenzoessäure auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und die Abhängigkeit der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalte des verwendeten Alkohols und der Konzentration des Chlorwasserstoffüberschusses für diese beiden Amidosäuren durch Formeln dargestellt.

Es wird gezeigt, daß die Verseifung des Ortho- und des Paraamidobenzoessäureäthylesters so langsam verläuft, daß diese Reaktion neben der Veresterung nicht in Betracht kommt.

Es wird das Verhalten der Amidobenzoessäuren mit dem der Nitrobenzoessäuren und der Benzoessäure selbst verglichen, wobei sich bestimmte Analogien ergeben, namentlich wenn man bei den Amidobenzoessäuren nur den Überschuß der Salzsäure über die letzteren in Betracht zieht.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. R. Wegscheider, der mich zu dieser Arbeit veranlaßte, für sein Interesse an ihrem Fortschritte sowie für seine Ratschläge auch hier bestens zu danken.
