

# Über die Veresterung der $\alpha$ - und der $\beta$ -Naphthoesäure durch alkoholische Salzsäure

von

**Anton Kailan.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1907.)

In der gleichen Weise wie bei einer Reihe von Benzoesäurederivaten<sup>1</sup> habe ich auch die Veresterungsgeschwindigkeiten der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Naphthoesäure gemessen. Das Resultat dieser Untersuchungen gebe ich in den nachstehenden Tabellen.

Wie vorausszusehen war, verestert die  $\alpha$ -Naphthoesäure als orthosubstituierte Verbindung beträchtlich — ungefähr  $2\frac{1}{2}$ mal — langsamer als die  $\beta$ -Naphthoesäure. Für diese letztere wurde in wasserarmem Alkohol eine ungefähr ebenso große, in wasserreicherem Alkohol eine etwas größere Konstante als für die Benzoesäure gefunden.

## $\alpha$ -Naphthoesäure.

0·2492 g der von Kahlbaum bezogenen Substanz verbrauchten, in Alkohol gelöst,  $10\cdot73\text{ cm}^3$  einer  $0\cdot1348$ normalen Barytlauge (berechnet  $10\cdot75\text{ cm}^3$ ). Als Indikator diente Phenolphthaleïn. Der Schmelzpunkt wurde entsprechend den Angaben der Literatur ( $160^\circ$ ) bei  $160\cdot5$  bis  $161^\circ$  gefunden.

---

<sup>1</sup> An dieser Stelle möchte ich berichtigen, daß es in meiner Arbeit über die Veresterung der Benzoesäure (Monatshefte für Chemie, 27, 543 [1906]) in der Anmerkung auf p. 571 statt »dissoziierter Anteil«: »Wasserstoffionen« heißen soll.

Um die Ausscheidung von  $\alpha$ -Naphtoesäure während der Titrationen zu vermeiden, wurden bei den einzelnen Bestimmungen — mit Ausnahme je der beiden letzten — der nachstehenden Versuchsreihen mit  $\frac{1}{3}$ - und  $\frac{2}{3}$ -normaler HCl je 10 bis 15  $cm^3$  Alkohol zugesetzt. Das gleiche geschah bei den entsprechenden Bestimmungen mit der  $\beta$ -Naphtoesäure.

### 1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0.6248; A = 0.0857; C = 23.04; a = 3.16;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78527;$$

$$w_0 = 0.008; w_m = 0.034; c_m = 0.6242.$$

$t$	$(a-x)$			Diff.	$10^4$			
	gef.	korr. <sup>1</sup>	ber.		$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.2	3.15	3.15	3.14	+0.01	—	—	—	—
5.45	2.70	2.71	2.68	+0.03	125	200	122.0	195
5.50	2.66	2.67	2.68	-0.01	136	217	132.7	212
20.80	1.66	1.69	1.71	-0.02	134	215	130.6	209
21.55	1.60	1.63	1.68	-0.05	137	219	133.4	214
29.60	1.13	1.18	1.33	-0.15	151	241	144.4	231
47.00	0.75	0.82	0.82	$\pm 0.00$	133	213	124.6	200
47.13	0.69	0.76	0.81	-0.05	140	224	131.3	210
Mittelwerte ...					138	221	132.4	212

$$k_{\text{ber.}} = 0.01273;$$

$$f^0/0 = +3.9;$$

$$v = 0.22.$$

<sup>1</sup> Bezüglich der für die Chloräthylbildung angebrachten Korrekturen vergl. Sitzungsberichte der k. Akad. der Wissensch., Abt. IIb., Bd. 116 (1907), p. 459.

## Nr. 2.

$$c = 0.6742; A = 0.0805; C = 24.85; a = 2.97;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78534;$$

$$w_0 = 0.017; w_m = 0.040; c_m = 0.6737.$$

$t$	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 <sup>4</sup>			
			$k$	$k'c$	$k$ korr.	$k'c_m$ korr.
0.15	2.83	2.83	—	—	—	—
1.70	2.76	2.76	186	276	186	276
15.60	1.87	1.90	129	191	124	184
16.50	1.81	1.84	130	193	126	187
24.25	1.41	1.45	133	198	128	191
46.40	0.66	0.74	141	209	130	193
46.50	0.59	0.67	151	224	139	206
Mittelwerte...			137 <sub>5</sub>	204	130	193

$$k_{\text{ber.}} = 0.01340;$$

$$f^0/\% = -3.1;$$

$$v = 0.14.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.6740; A = 0.0805; C = 24.85; a = 2.97;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 2; } w_m = 0.040; c_m = 0.6734.$$

$t$	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 <sup>4</sup>			
			$k$	$k'c$	$k$ korr.	$k'c_m$ korr.
0.12	2.95	2.95	—	—	—	—
14.20	1.93	1.95	132	195	129	191
16.45	1.74	1.77	141	209	136	203
21.90	1.41	1.45	152	226	142	211
38.35	0.89	0.96	136	202	128	190
38.45	0.86	0.93	140	208	131	195
Mittelwerte...			140	208	132 <sub>5</sub>	197

$$k_{\text{ber.}} = 0.01340;$$

$$f^0/\% = -1.1;$$

$$v = 0.06.$$

## Nr. 4.

$$c = 0.3368; A = 0.0805; C = 12.42; a = 2.97;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.041; c_m = 0.3363.$$

$t$	$a-x$	$(a-x)$ korr.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.1	2.96	2.96	—	—	—	—
15.4	2.26	2.27	76.8	228	75.6	225
40.15	1.46	1.49	76.7	228	74.5	222
46.70	1.30	1.34	76.8	228	74.0	220
63.75	0.98	1.03	75.5	224	72.1	215
87.9	0.59	0.66	79.8	237	74.3	221
Mittelwerte . . .			77.0	229	73.8	220

$$k_{\text{ber.}} = 0.00739;$$

$$f^0/0 = -0.14;$$

$$v = 0.06.$$

## Nr. 5.

$$c = 0.3370; A = 0.0805; C = 12.42; a = 2.97;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.040; c_m = 0.3364.$$

$t$	$a-x$	$(a-x)$ korr.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.1	2.96	2.96	—	—	—	—
15.25	2.26	2.27	77.7	231	76.3	227
24.25	1.93	1.95	77.1	229	75.3	224
40.00	1.46	1.49	77.1	229	74.8	222
46.05	1.31	1.35	77.1	229	74.3	221
63.55	0.98	1.03	75.7	225	72.3	215
87.75	0.61	0.68	78.3	232	73.0	217
Mittelwerte . . .			77.1	229	74.0	220

$$k_{\text{ber.}} = 0.00741;$$

$$f^0/0 = -0.14;$$

$$v = 0.06.$$

## Nr. 6.

$$c = 0.1677; A = 0.0806; C = 6.18; a = 2.97;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.039; c_m = 0.1672.$$

$t$	$a-x$	$(a-x)$ korr.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.25	2.96	2.96	—	—	—	—
17.40	2.55	2.56	38.3	228	37.3	223
40.00	2.11	2.12	37.2	222	36.7	219
63.6	1.70	1.72	38.2	228	37.3	223
86.8	1.38	1.41	38.4	229	37.3	223
111.9	1.14	1.17	37.2	222	36.2	216
182.5	0.63	0.69	36.9	220	34.8	208
	Mittelwerte...		37.6	224	36.4	218

$$k_{\text{ber.}} = 0.00364;$$

$$f^0/0 = 0;$$

$$v = 0.$$

## Nr. 7.

$$c = 0.1677; A = 0.0806; C = 6.18; a = 2.97;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.039; c_m = 0.1672.$$

$t$	$a-x$	$(a-x)$ korr.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.25	2.95	2.95	—	—	—	—
23.75	2.41	2.42	38.3	229	37.6	224
46.45	1.98	1.99	38.0	227	37.5	224
64.90	1.65	1.67	39.4	235	38.6	230
86.00	1.41	1.44	37.6	225	36.6	219
111.1	1.16	1.19	36.8	219	35.8	214
182.6	0.64	0.70	36.5	218	34.4	206
	Mittelwerte...		37.5	224	36.4	217

$$k_{\text{ber.}} = 0.00364;$$

$$f^0/0 = 0;$$

$$v = 0.$$

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Werten von  $c_m$ , so erhält man:

$c_m$	$10^4 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr.	$10^3 w_m$
0·1672 . . . . .	218	39
0·1672 . . . . .	217	39
0·3363 . . . . .	220	41
0·3364 . . . . .	220	40
0·6242 . . . . .	212	34
0·6734 . . . . .	197	40
0·6737 . . . . .	193	40

Die Zahlen scheinen, wenigstens  $c = 1/3$  ab, einen Gang in dem Sinne zu zeigen, daß die Veresterungsgeschwindigkeit langsamer als die Salzsäurekonzentration wächst. Doch übersteigen auch die Abweichungen der äußersten Werte (0·0193 und 0·0220) noch nicht die möglichen Versuchsfehler. Als Mittel würde sich  $k = 0·0211$  für  $w_m = 0·039$  ergeben.

## 2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle II.

$w_0 = 0·327$  bis  $0·328$ .

Nr. 1.

$c = 0·1675$ ;  $A = 0·0805$ ;  $C = 6·17$ ;  $a = 2·97$ ;

$w_0 = 0·328$ ;  $w_m = 0·351$ .

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0·2	3·00	—	—
39·6	2·66	0·001202	0·00718
85·8	2·25	0·001403	0·00838
159·1	1·75	0·001440	0·00860
212·6	1·50	0·001395	0·00833
328·0	1·05	0·001376	0·00838
398·9	0·89	0·001312	0·00783
Mittelwerte . . .		0·001372	0·00819

$$k_{\text{ber.}} = 0·001441;$$

$$f^0/0 = -5·0;$$

$$v = 0·27.$$

## Nr. 2.

$$c = 0.3370; A = 0.0805; C = 12.42; a = 2.97;$$

$$w_0 = 0.328; w_m = 0.350; c_m = 0.3367.$$

$t$	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 <sup>4</sup>			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.10	2.89	2.89	—	—	—	—
14.80	2.59	2.59	40.1	119	40.1	119
39.65	2.11	2.12	37.4	111	36.9	110
63.05	1.70	1.72	38.4	114	37.6	112
86.05	1.38	1.40	38.7	115	37.9	113
110.6	1.15	1.18	37.6	111	36.2	108
158.8	0.77	0.81	36.9	110	35.5	106
Mittelwerte ...			37.4	111	36.8	109

$$k_{\text{ber.}} = 0.003625;$$

$$f^0/0 = +1.5;$$

$$v = 0.08.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.6722; A = 0.0803; C = 24.78; a = 2.96;$$

$$w_0 = 0.327; w_m = 0.347; c_m = 0.6716.$$

$t$	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 <sup>4</sup>			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.3	3.07	3.07	—	—	—	—
14.4	2.28	2.30	78.7	117	76.1	113
16.7	2.18	2.20	79.5	118	77.2	115
23.1	1.90	1.93	83.4	124	80.4	120
39.1	1.47	1.52	77.8	116	74.0	110
45.6	1.16	1.21	89.2	139	85.2	127
62.85	0.81	0.88	89.5	139	83.8	125
Mittelwerte ...			84.0	125	80.1	119

$$k_{\text{ber.}} = 0.00850;$$

$$f^0/0 = -6.1;$$

$$v = 0.33.$$

Tabelle III.

 $w_0 = 0.628$  bis  $0.631$ .

Nr. 1.

 $c = 0.6592$ ;  $A = 0.0646$ ;  $C = 24.30$ ;  $a = 2.38$ ; $w_0 = 0.630$ ;  $w_m = 0.650$ ;  $c_m = 0.6586$ .

$t$	$a-x$	$(a-x)$		Diff.	10 <sup>5</sup>			$k/c_m$ korr.
		korr.	ber.		$k$	$k c$	$k$ korr.	
0.2	2.35	2.35	2.37	-0.02	—	—	—	—
20.6	1.73	1.74	1.85	-0.11	673	1021	661	1002
46.6	1.20	1.23	1.35	-0.12	638	968	601	934
70.9	0.93	0.98	1.01	-0.03	576	873	544	825
71.0	0.90	0.95	1.01	-0.06	595	902	562	853
78.3	0.83	0.88	0.92	-0.04	584	886	551	836
93.9	0.66	0.72	0.76	-0.04	593	900	553	841
Mittelwerte ...					600	910	569	863

$$k_{\text{ber.}} = 0.00527;$$

$$f^0/0 = +7.4;$$

$$v = 0.32.$$

Nr. 2.

 $c = 0.3287$ ;  $A = 0.0644$ ,  $C = 12.12$ ;  $a = 2.37$ ; $w_0 = 0.628$ ;  $w_m = 0.645$ .

$t$	$a-x$	$k$	$k c$
0.18	2.33	—	—
46.6	1.93	0.00193	0.00586
93.9	1.56	0.00194	0.00591
141.3	1.28	0.00190	0.00577
213.2	0.91	0.00195	0.00594
213.3	0.90	0.00198	0.00601
237.1	0.85	0.00188	0.00572
Mittelwerte		0.00193	0.00587

$$k_{\text{ber.}} = 0.00199;$$

$$f^0/0 = -3.1;$$

$$v = 0.14.$$



## Nr. 3.

$$c = 0.1641; A = 0.0647; C = 6.05; a = 2.38;$$

$$w_0 = 0.631; w_m = 0.638.$$

$t$	$a-x$	$k$	$kc$
0.2	2.36	—	—
94.4	2.05	0.000695	0.00423
166.5	1.79	0.000748	0.00456
	Mittelwerte . . .	0.000733	0.00447

$$k_{\text{ber.}} = 0.000735;$$

$$f^0/0 = -0.27;$$

$$v = 0.012.$$

## Tabelle IV.

$$w_0 = 1.253 \text{ bis } 1.255.$$

## Nr. 1.

$$c = 0.6590; A = 0.0646; C = 24.29; a = 2.38;$$

$$w_0 = 1.254; w_m = 1.270.$$

$t$	$a-x$	$k$	$kc$
0.1	2.30	—	—
28.5	2.02	0.00250	0.00379
73.5	1.57	0.00246	0.00373
93.7	1.37	0.00256	0.00389
116.8	1.27	0.00234	0.00354
165.6	0.97	0.00235	0.00357
165.7	0.97	0.00235	0.00357
	Mittelwerte . . .	0.00240	0.00365

$$k_{\text{ber.}} = 0.00243;$$

$$f^0/0 = -1.3;$$

$$v = 0.05.$$

## Nr. 2.

$$c = 0.3293; \quad A = 0.0645; \quad C = 12.14; \quad a = 2.38;$$

$$w_0 = 1.253; \quad w_m = 1.266.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.15	2.34	—	—
73.7	2.05	0.000874	0.00265
142.0	1.84	0.000822	0.00250
213.3	1.57	0.000845	0.00257
309.8	1.28	0.000868	0.00264
385.4	1.15	0.000819	0.00249
Mittelwerte ...		0.000841	0.00256

$$k_{\text{ber.}} = 0.000834;$$

$$f^0/0 = +0.83;$$

$$v = 0.04.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.1639; \quad A = 0.0646; \quad C = 6.04; \quad a = 2.38;$$

$$w_0 = 1.255; \quad w_m = 1.265.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.2	2.41	—	—
141.7	2.20	0.000244	0.00149
214.2	2.09	0.000265	0.00162
335.4	1.91	0.000286	0.00174
512.4	1.70	0.000286	0.00174
673.2	1.52	0.000290	0.00177
673.5	1.52	0.000290	0.00177
Mittelwerte ...		0.000284	0.00174

$$k_{\text{ber.}} = 0.0002876;$$

$$f^0/0 = -1.4;$$

$$v = 0.06.$$

Bei obigen Versuchsreihen mit wasserreicherem Alkohol wachsen also wieder die Geschwindigkeitskonstanten rascher als die Salzsäurekonzentrationen:

$$w_m = 0.347 \text{ bis } 0.351$$

$c_m^1$ .....	0.1675	0.3367	0.6716
$10^4 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr. <sup>1</sup> ..	81.9	109	119

$$w_m = 0.638 \text{ bis } 0.650$$

$c_m^1$ .....	0.1641	0.3287	0.6586
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr. <sup>1</sup> ..	447	587	863

$$w_m = 1.265 \text{ bis } 1.270$$

$c$ .....	0.1639	0.3293	0.6590
$10^5 \cdot \frac{k}{c}$ .....	174	256	365

### 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Die (korrigierten) Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der  $\alpha$ -Naphtoesäure (für Brigg'sche Logarithmen, Stunden und 25°) lassen sich durch nachstehende Formel als Funktionen vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} = & 23.00 + \frac{31.21}{c} + \frac{0.7617}{c^2} + \\ & + \left( -51.76 + \frac{70.85}{c} + \frac{15.21}{c^2} \right) w + \\ & + \left( -70.8 + \frac{110.7}{c} + \frac{17.95}{c^2} \right) w^2. \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup> Wo keine Korrekturen wegen der Chloräthylbildung angebracht wurden, sind die Werte für  $c$ , beziehungsweise  $\frac{k}{c}$  angeführt.

Die Formel gilt für Wassergehalte von  $w = 0.01$  bis  $1.3$  und für HCl-Konzentrationen von  $c = 0.16$  bis  $0.66$ ; sie stellt die Versuchsreihen, wie die Werte für  $f^0/0$ ,  $v$ ,  $k_{\text{ber.}}$ , eventuell  $(a-x)$  ber. zeigen, mit hinreichender Genauigkeit dar.

### β-Naphtoesäure.

0.3323 g der von Kahlbaum bezogenen Substanz verbrauchten  $14.33 \text{ cm}^3$  einer  $0.1348$ normalen Barytlaug (berechnet  $14.33 \text{ cm}^3$ ). Als Indikator diente Phenolphthaleïn. Der Schmelzpunkt wurde entsprechend den Angaben der Literatur ( $182^\circ$ ) bei  $182$  bis  $182.5^\circ$  gefunden.

#### 1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle V.

Nr. 1.

$$c = 0.3208; \quad A = 0.0829; \quad C = 11.82; \quad a = 3.06;$$

$$d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}} = 0.78534;$$

$$w_0 = 0.017; \quad w_m = 0.045.$$

	$a-x$	$k$	$k/c$
0.2	3.03	—	—
1.63	2.84	0.0196	0.0610
16.35	1.54	0.0182	0.0568
19.80	1.38	0.0174	0.0544
25.08	1.06	0.0183	0.0571
42.20	0.58	0.0171	0.0533
42.33	0.58	0.0171	0.0532
Mittelwerte ...		$0.0176_5$	$0.0550$

$$k_{\text{ber.}} = 0.01774;$$

$$f^0/0 = -0.052;$$

$$v = 0.029.$$

## Nr. 2.

$$c = 0.1596; A = 0.0830; C = 5.88; a = 3.06;$$

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

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.35	3.06	—	—
16.70	2.13	0.00953	0.0597
19.55	1.99	0.00965	0.0604
42.5	1.29	0.00887	0.0556
42.7	1.27	0.00899	0.0563
64.9	0.83	0.00876	0.0549
72.6	0.75	0.00844	0.0529

Mittelwerte... 0.00893 0.0560

$$k_{\text{ber.}} = 0.00879;$$

$$f^0/0 = +1.6;$$

$$v = 0.09.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.6657; A = 0.0689; C = 24.54; a = 2.54;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78527;$$

$$w_0 = 0.008; w_m = 0.027.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.16	2.52	—	—
2.33	2.10	0.0355	0.0533
4.46	1.79	0.0341	0.0512
6.36	1.52	0.0351	0.0527
7.41	1.43	0.0337	0.0506
20.85	0.49	0.0343	0.0515
20.96	0.48	0.0345	0.0519

Mittelwerte... 0.0344 0.0517

$$k_{\text{ber.}} = 0.0339;$$

$$f^0/0 = +1.5;$$

$$v = 0.07.$$

## Nr. 4.

$$c = 0.1657; A = 0.0690; C = 6.11; a = 2.54;$$

Alkohol wie bei Nr. 3;  $w_m = 0.025$ .

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.20	2.53	—	—
18.55	1.68	0.00971	0.0586
20.25	1.61	0.00981	0.0592
25.75	1.39	0.01020	0.0615
41.05	1.03	0.00957	0.0578
41.10	1.05	0.00935	0.0565
Mittelwerte ...		0.00970	0.0586

$$k_{\text{ber.}} = 0.00988;$$

$$f^0/0 = -1.9;$$

$$v = 0.09.$$

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

$c$ . . . . .	0.1596	0.1657	0.3208	0.6657
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$ . . .	560	586	550	517
$10^3 w_m$ . . .	42	25	45	27

Auch hier scheint die Veresterungsgeschwindigkeit, wenigstens zwischen  $1/3$ - und  $2/3$  normaler Chlorwasserstoffkonzentration, langsamer als letztere zu wachsen. Freilich übersteigen selbst die Abweichungen der äußersten Werte (0.0517 und 0.0586) noch kaum die möglichen Versuchsfehler. Als Mittelwert würde sich  $k = 0.0553$  für  $w_m = 0.035$  ergeben.

## 2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle VI.

$$w_0 = 0.316 \text{ bis } 0.328.$$

## Nr. 1.

$$c = 0.6660; A = 0.0689; C = 24.55; a = 2.54;$$

$$w_0 = 0.316; w_m = 0.337.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0·25	2·49	—	—
4·80	1·91	0·0259	0·0388
7·10	1·73	0·0235	0·0353
21·15	0·74	0·0253	0·0380
21·40	0·77	0·0242	0·0364
24·60	0·64	0·0243	0·0365
Mittelwerte . . .		0·0246	0·0369

$$k_{\text{ber.}} = 0\cdot0235;$$

$$f^0/0 = +3\cdot7;$$

$$v = 0\cdot17.$$

## Nr. 2.

$$c = 0\cdot3208; \quad A = 0\cdot0829; \quad C = 11\cdot82; \quad a = 3\cdot06;$$

$$w_0 = 0\cdot328; \quad w_m = 0\cdot352.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0·32	3·00	—	—
16·4	2·17	0·00907	0·0283
22·6	1·90	0·00913	0·0285
25·45	1·82	0·00884	0·0276
42·6	1·28	0·00887	0·0277
64·85	0·88	0·00834	0·0260
89·2	0·56	0·00826	0·0258
Mittelwerte . . .		0·00869	0·0271

$$k_{\text{ber.}} = 0\cdot00841;$$

$$f^0/0 = +3\cdot2,$$

$$v = 0\cdot18$$

## Nr. 3.

$$c = 0.1598; A = 0.0831; C = 5.89; a = 3.06;$$

$$w_0 = 0.328; w_m = 0.352.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k'c$
0.25	3.07	—	—
16.25	2.71	0.00327	0.0204
42.25	2.24	0.00322	0.0201
89.05	1.58	0.00323	0.0202
114.0	1.31	0.00324	0.0202
137.3	1.12	0.00316	0.0199
190.0	0.78	0.00313	0.0196
Mittelwerte...		0.00320	0.0200

$$k_{\text{ber.}} = 0.00317;$$

$$f^0/0 = +0.94;$$

$$v = 0.05.$$

## Tabelle VII.

$$w_0 = 0.630 \text{ bis } 0.643.$$

## Nr. 1.

$$c = 0.1593; A = 0.0828; C = 5.87; a = 3.05;$$

$$w_0 = 0.643; w_m = 0.666.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k'c$
0.25	3.02	—	—
42.3	2.62	0.00157	0.00986
89.1	2.16	0.00169	0.01059
137.3	1.80	0.00167	0.01049
190.6	1.48	0.00165	0.01036
257.4	1.17	0.00162	0.01016
376.8	0.80	0.00154	0.00969
Mittelwerte...		0.00162 <sub>3</sub>	0.001019

$$k_{\text{ber.}} = 0.001650;$$

$$f^0/0 = -1.7;$$

$$v = 0.09.$$



## Nr. 2.

$$c = 0.6660; \quad A = 0.0689; \quad C = 24.55; \quad a = 2.54;$$

$$w_0 = 0.630; \quad w_m = 0.648.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.2	2.52	—	—
5.85	2.11	0.01381	0.0207
20.83	1.31	0.01382	0.0207
27.30	1.14	0.01275	0.0192
27.85	1.05	0.01378	0.0207
43.2	0.65	0.01371	0.0206
43.3	0.63	0.01400	0.0210
Mittelwerte...		0.01362	0.0204 <sub>5</sub>

$$k_{\text{ber.}} = 0.01406;$$

$$f^0/0 = -2.5;$$

$$v = 0.12.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.3336; \quad A = 0.0689; \quad C = 12.30; \quad a = 2.54;$$

$$w_0 = 0.630; \quad w_m = 0.647.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.15	2.53	—	—
21.0	2.02	0.00475	0.0142 <sub>5</sub>
27.5	1.85	0.00502	0.0150 <sub>5</sub>
43.4	1.51	0.00521	0.0156
68.6	1.24	0.00455	0.0136
116.8	0.70	0.00480	0.0144
Mittelwerte...		0.00484	0.0145

$$k_{\text{ber.}} = 0.00487;$$

$$f^0/0 = -0.62;$$

$$v = 0.029.$$

## Tabelle VIII.

$$w_0 = 1.254 \text{ bis } 1.280.$$

Nr. 1.

$$c = 0.1600; A = 0.0832; C = 5.90; a = 3.07;$$

$$w_0 = 1.280; w_m = 1.298.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.30	3.06	—	—
64.5	2.77	0.000685	0.00428
137.4	2.46	0.000697	0.00436
190.7	2.26	0.000696	0.00435
305.8	1.84	0.000726	0.00454
377.1	1.67	0.000700	0.00437
526.8	1.33	0.000689	0.00430
Mittelwerte ...		0.000702	0.00438

$$k_{\text{ber.}} = 0.000698;$$

$$f^0/0 = +0.57;$$

$$v = 0.032.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3336; A = 0.0689; C = 12.30; a = 2.54;$$

$$w_0 = 1.254; w_m = 1.272.$$

$t$	$(a-x)$		Diff.	$k$	$k/c$
	gef.	ber.			
0.15	2.46	2.54	-0.08	—	—
21.55	2.24	2.31	-0.07	0.00255	0.00765
69.4	1.82	1.87	-0.05	0.00209	0.00627
141.0	1.35	1.36	-0.01	0.00195	0.00584
164.6	1.24	1.22	+0.02	0.00189	0.00568
189.8	1.10	1.09	+0.01	0.00192	0.00575
237.0	0.93	0.89	+0.04	0.00184	0.00553
Mittelwerte ...				0.00192 <sub>3</sub>	0.00577

$$k_{\text{ber.}} = 0.001929;$$

$$f^0/0 = -0.3;$$

$$v = 0.015.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.6660; A = 0.0689; C = 24.55; a = 2.54;$$

$$w_0 = 1.254; w_m = 1.272.$$

$t$	$(a \cdot x)$		Diff.	$k$	$k/c$
	gef.	ber.			
0.15	2.53	2.54	-0.01	—	—
21.3	1.91	1.92	-0.01	0.00582	0.00875
27.8	1.72	1.76	-0.04	0.00610	0.00916
43.75	1.38	1.43	-0.05	0.00607	0.00912
51.90	1.23	1.31	-0.08	0.00607	0.00912
69.00	1.08	1.02	+0.06	0.00539	0.00809
94.00	0.73	0.74	-0.01	0.00576	0.00865
Mittelwerte...				0.00583	0.00875

$$k_{\text{ber}} = 0.00572;$$

$$f^0/0 = +1.9;$$

$$v = 0.09.$$

In wasserreicherem Alkohol nehmen also die Konstanten rascher als die Salzsäurekonzentrationen zu:

$$w_m = 0.337 \text{ bis } 0.352$$

$c$ .....	0.1598	0.3208	0.6660
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$ ...	200	271	369

$$w_m = 0.647 \text{ bis } 0.666$$

$c$ .....	0.1593	0.3336	0.6660
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$ ...	101.9	145	204.5

$$w_m = 1.272 \text{ bis } 1.298$$

$c$ .....	0.1600	0.3336	0.6660
$10^5 \cdot \frac{k}{c}$ ...	438	577	875

### 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der  $\beta$ -Naphthoesäure (für Brigg'sche Logarithmen, Stunden und  $25^\circ$ ) lassen sich durch nachstehende Formel als Funktionen vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 9 \cdot 12 + \frac{13 \cdot 24}{c} + \frac{0 \cdot 0172}{c^2} +$$

$$+ \left( -35 \cdot 36 + \frac{16 \cdot 49}{c} + \frac{10 \cdot 63}{c^2} \right) w +$$

$$+ \left( -59 \cdot 6 + \frac{97 \cdot 60}{c} - \frac{3 \cdot 234}{c^2} \right) w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von  $w = 0 \cdot 01$  bis  $1 \cdot 3$  und für HCl-Konzentrationen von  $c = 0 \cdot 16$  bis  $0 \cdot 67$ ; sie stellt die Versuche, wie die Werte für  $k_{\text{ber.}}$ ,  $f^0_0$ ,  $v$ , eventuell  $(a-x)$  ber. zeigen, gut dar.

### Vergleich der $\alpha$ - und $\beta$ -Naphthoesäure mit der Benzoesäure.

Bezeichnen  $\alpha$  und  $\beta$  die Konstanten der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Naphthoesäure, bezogen auf die der Benzoesäure  $= 1 \cdot 000$ , so erhält man:

$w$	$c = 0 \cdot 1667$		$c = 0 \cdot 3333$		$c = 0 \cdot 6667$	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
0·052....	0·392	0·999	0·380	0·963	0·370	0·969
0·720....	0·450	1·114	0·455	1·134	0·435	1·121
1·333....	0·431	1·121	0·474	1·082	0·439	1·007

Im übrigen gelten auch für diese beiden Säuren wieder die gleichen Regelmäßigkeiten wie für die früher untersuchten.

Ich führe hier wieder nur die Faktoren nach Punkt 1 und 2 an.

1.

 $\alpha$ -Naphtoesäure... 0·187, 0·079; 0·252, 0·110; 0·372, 0·178 $\beta$ -Naphtoesäure... 0·182, 0·080; 0·236, 0·099; 0·375, 0·159

2.

 $\alpha$ -Naphtoesäure... 2·77, 7·50; 2·88, 8·51 $\beta$ -Naphtoesäure... 2·66, 7·80; 2·53, 7·51

Im Vergleiche mit den bisher untersuchten orthosubstituierten Benzoesäurederivaten fällt die relativ große Veresterungsgeschwindigkeit der  $\alpha$ -Naphtoesäure auf.

Für  $c = 0\cdot3333$  und  $w = 0\cdot052$  verhält sich die Konstante der  $\alpha$ -Säure zu der der  $\beta$ -Säure wie 1 : 2·54.

---

### Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Naphtoesäure sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und in ersterem etwas langsamer, in letzterem aber wieder rascher als die Chlorwasserstoffkonzentrationen anwachsend gefunden.

Es werden Formeln aufgestellt, welche die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeiten der beiden Säuren als Funktionen vom Wassergehalte des verwendeten Alkohols und der Konzentration des Chlorwasserstoffes darstellen.

Es wird nachgewiesen, daß beide Säuren ein mit dem der früher untersuchten analoges Verhalten zeigen.

---