

Über die Veresterung der Monooxybenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure

von

A. Kailan.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

Im Anschluß an meine Untersuchungen über die Veresterungsgeschwindigkeit der Nitro-¹ und Amidobenzoensäuren² in »absolutem« und in wasserhaltigem Alkohol erschien es wünschenswert, auch die diesbezüglichen Werte für die drei Monooxysäuren zu bestimmen. Für die Salicylsäure hat zwar schon Goldschmidt³ die Konstante für wasserarmen Alkohol gemessen, doch ohne Berücksichtigung der Chloräthylbildung — die hier bei der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht vernachlässigt werden darf — sowie unter Benützung von Phenolphthaleïn als Indikator, was, wie später gezeigt werden soll, hier nicht zulässig ist.

Aus diesen Gründen habe ich auch diese Säure in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen; allerdings beschränkte ich mich hier mit Rücksicht auf die bereits erwähnte sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit auf Lösungen in sehr wasserarmem Alkohol.

¹ Die Veresterung der Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoensäure durch alkoholische Salzsäure. Ann. der Chemie (im Drucke), Lieben-Festschrift, p. 339.

² Über die Veresterung der Amidobenzoensäuren durch alkoholische Salzsäure. Monatshefte für Chemie, 27, 997 (1906).

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 28, 3218 (1895).

Versuchsmethode.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Amidosäuren, ebenso ist die Bedeutung der Buchstaben in den folgenden Tabellen die gleiche wie dort; ich kann daher diesbezüglich auf das dort Gesagte verweisen.

Die bei der Salicylsäure wegen der Chloräthylbildung angebrachte Korrektur beträgt $6 \cdot 10^{-5} Ct \text{ cm}^3$.¹ $c_m = c_0 - \frac{d}{2}$.

Einige Schwierigkeit bot bei der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure die Wahl eines geeigneten Indikators. Phenolphthalein ist gänzlich unbrauchbar, ebenso ist Congorot, das Walker und Wood² mit gutem Erfolg in rein wässrigen Lösungen anwendeten, hier vermutlich wegen der Anwesenheit des Alkohols nicht verwendbar. Auch Lackmus, Methylorange, Alizarin erwiesen sich als ungeeignet. Dagegen fand ich Rosolsäure, die ich auf den Rat des Herrn Prof. Wegscheider versuchte, recht brauchbar, besonders wenn man Sorge trug, daß der Indikator stets angenähert in gleicher Konzentration vorhanden war (ich setzte auf je 10 bis 12 cm^3 Flüssigkeit je 2 Tropfen einer halbprozentigen alkoholischen Rosolsäurelösung zu).

¹ Infolge eines Fehlers beim Abschreiben ist in meiner Abhandlung über die Amidosäuren die Geschwindigkeitskonstante der Chloräthylbildung — für natürliche Logarithmen — mit $6 \cdot 10^{-6}$ statt mit $6 \cdot 10^{-5}$ angegeben. Es soll daher auf p. 3 (p. 801 der Sitzungsberichte der k. Akad. der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. II b, 1906), [Monatshefte für Chemie, 27, 999] überall $6 \cdot 10^{-5}$ statt $6 \cdot 10^{-6}$ heißen, ebenso p. 10 (808), [1006], Anmerkung 2, und p. 35 (833), [1031], Anmerkung 2:

$$d = 6 \cdot 10^{-5} (C - e)t$$

statt $d = 10^{-6} (C - e)t$; und in der letzteren Anmerkung überdies:

$$C_{\text{ber.}} = C - d,$$

nicht $c - \frac{d}{2}$. Die Rechnung ist auch dort überall mit dem richtigen Werte der Konstanten durchgeführt.

² Journal of the Chemical Society of London, 73, 621.

Orthooxybenzoesäure.

Der Salizylsäureäthylester verhält sich Phenolphthalein gegenüber wie eine schwache Säure. Bei der Bestimmung der Veresterungsgeschwindigkeit der Salizylsäure unter Benützung dieses Indikators erhält man daher zu niedrige Konstanten. Doch zeigen die letzteren kein starkes Absinken, weil der Mehrverbrauch an Alkali wegen der sehr beschränkten Löslichkeit des Salizylsäureesters in dem bei der Titration vorliegenden Alkohol—Wassergemisch mit dem Fortschreiten der Reaktion nicht zunehmen kann (vergl. Tabelle I, Nr. 1).

Rosolsäure erweist sich dagegen auch hier als recht brauchbarer Indikator. So zeigten 4 cm^3 Salizylsäureester, mit 10 cm^3 Wasser versetzt, mit 3 Tropfen einer halbprozentigen Rosolsäurelösung und 0·05 cm^3 einer zirka $\frac{1}{8}$ norm. Barytlauge deutliche Rosafärbung; dagegen verbrauchte das gleiche Gemisch mit 2 Tropfen einer halbprozentigen Phenolphthaleinlösung als Indikator zirka 0·2 cm^3 der gleichen Lauge. Andererseits wurden für 2 cm^3 Ester, gelöst in 10 cm^3 absolutem Alkohol, mit 3 Tropfen Rosolsäurelösung 0·08 cm^3 Lauge verbraucht, während mit 2 Tropfen einprozentiger Phenolphthaleinlösung als Indikator erst nach Zusatz von 4 bis 5 cm^3 Barytlauge, während gleichzeitig Trübung (Ausscheidung von Ester) eingetreten war, eine ganz schwache Rosafärbung eintrat.

Daher wurde auch bei den folgenden Versuchen, mit Ausnahme von Nr. 1, durchwegs Rosolsäure als Indikator verwendet. Bei Nr. 1 wurde mit Phenolphthalein titriert und nur die beiden mit Sternchen versehenen Bestimmungen dieses Versuches unter Benützung von Rosolsäure gemacht. Zur Mittelbildung wurden nur diese beiden Titrationen herangezogen.

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0.6622; \quad A = 0.0938; \quad C = 25.98; \quad a = 3.68;$$

$$d \frac{25.03^\circ}{4^\circ} = 0.78530;$$

$$w_0 = 0.017; \quad w_m = 0.049; \quad c_m = 0.657.$$

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.35	3.72	—	—	—	—	—
42.95	3.22	—	135	202	—	—
66.7	2.88	—	160	241	—	—
140.2	2.32	—	143	216	—	—
234.6	1.57	—	158	238	—	—
234.8*	1.44	0.36	172	259	132	201
320.5	1.05	—	170	257	—	—
320.6*	0.90	0.50	191	288	131	200
Mittelwerte...			181	273	132	200

Nr. 2.

$$c = 0.6625; \quad A = 0.0938; \quad C = 26.00; \quad a = 3.68;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 1; } w_m = 0.045; \quad c_m = 0.658.$$

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.4	3.72	—	—	—	—	—
20.4	3.39	0.03	176	266	157	238
66.5	2.80	0.10	179	270	156	236
140.1	2.15	0.22	167	252	137	207
234.8	1.38	0.36	182	274	139	211
257.6	1.26	0.40	181	273	134	204
320.0	0.97	0.50	181	273	125	190
Mittelwerte...			179	270	135	205

Nr. 3.

$$c = 0.3310; \quad A = 0.0938; \quad C = 12.99; \quad a = 3.68;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 1; } w_m = 0.041; \quad c_m = 0.329.$$

t	$a-x$	Korr. cm^3	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.3	3.63	—	—	—	—	—
67.20	3.21	0.05	88.4	267	78.4	238
166.8	2.65	0.13	85.5	259	73.1	222
234.8	2.31	0.18	86.2	260	72.3	220
329.4	1.91	0.26	86.5	261	69.7	212
428.0	1.61	0.33	83.9	254	65.0	194
572.0	1.17	0.44	87.0	263	62.8	193
Mittelwerte...			85.8	259	67.6	205

Nr. 4.

$$c = 0.3310; \quad A = 0.0938; \quad C = 12.99; \quad a = 3.68;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 1; } w_m = 0.041; \quad c_m = 0.326.$$

t	$a-x$	Korr. cm^3	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.45	3.61	—	—	—	—	—
91.6	2.99	0.07	98.5	297	87.6	265
166.9	2.63	0.13	87.2	264	74.9	227
234.8	2.29	0.18	87.4	264	73.8	224
379.6	1.73	0.30	86.4	261	68.1	208
427.8	1.56	0.33	87.2	263	67.6	207
572.1	1.18	0.44	84.9	256	61.2	192
Mittelwerte...			86.8	262	68.3	209

Nr. 5.

$$c = 0.1646; \quad A = 0.0938; \quad C = 6.46; \quad a = 3.68;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 1; } w_m = 0.035; \quad c_m = 0.162.$$

t	$a-x$	Korr. cm^3	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.25	—	—	—	—	—	—
119.0	3.34	0.05	35.5	215	30.0	183
234.7	2.92	0.09	42.8	260	37.2	228
330.0	2.71	0.13	40.3	245	34.1	210
496.9	2.31	0.19	40.7	247	33.8	208
641.8	2.02	0.25	40.6	247	32.7	203
726.7	1.90	0.28	39.5	240	31.3	194
Mittelwerte...			40.3	245	32.9	203

Obige Zahlen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzsäurekonzentration proportional ist. Ordnet man die Versuche nach steigenden Werten von c_m , so gelangt man zu folgender Zusammenstellung:

c_m	0.162	0.326	0.329	0.658
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr. ...	203	209	205	205
$10^3 \cdot w_m$	35	41	41	45

Diese Konstanten schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert von $k = 0.00206$ für $w_m = 0.041$. Das Mittel der unkorrigierten Werte (245, 262, 259, 270. 10^{-5}) wäre 0.00259. Goldschmidt fand ohne Berücksichtigung der Chloräthylbildung (also unkorrigiert) und mit Phenolphthalein als Indikator 0.0021.

Metaoxybenzoesäure.

Den Schmelzpunkt der aus Wasser umkristallisierten und bei 120° getrockneten Säure fand ich bei 200° in Überein-

stimmung mit der Angabe von Fischer,¹ dagegen im Widerspruch mit der Angabe von Kellas,² der 188° gefunden hatte.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Tabelle II.

Nr. 1.

$$c = 0.6527; \quad A = 0.0972; \quad C = 25.61; \quad a = 3.81_5;$$

$$d \frac{24.97^\circ}{4^\circ} = 0.78562;$$

$$w_0 = 0.052; \quad w_m = 0.083.$$

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>	<i>k/c</i>
0.45	3.64	—	—
5.05	2.51	0.0360	0.0552
7.63	2.06	0.0351	0.0537
8.16	2.00	0.0344	0.0527
23.0	0.60	0.0349	0.0535
23.13	0.62	0.0341	0.0523
24.50	0.59	0.0331	0.0507
Mittelwerte . . .		0.0346	0.0530

$$k \text{ ber.} = 0.03538;^3$$

$$f^0/0 = -2.25;^4$$

$$v = 0.159.^4$$

¹ Ann. der Chemie, 127, 148.

² Zeitschr. für phys. Chemie, 24, 221 (1897).

³ Berechnet nach der im Abschnitte 4 gegebenen Formel.

⁴ Bezüglich der Bedeutung von $f^0/0$ und v verweise ich auf meine Ausführungen bei den Amidosäuren.

Nr. 2.

$$c = 0.3273; \quad A = 0.0975; \quad C = 12.84; \quad a = 3.82_5;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.083$.

t	$a-x$	k	k/c
0.32	3.71	—	—
15.65	1.93	0.0190	0.0580
18.85	1.76	0.0179	0.0547
21.85	1.52	0.0183	0.0560
24.40	1.40	0.0179	0.0547
39.70	0.78	0.0174	0.0531
39.80	0.78	0.0174	0.0530

Mittelwerte . . . 0.0180 0.0549

$$k \text{ ber.} = 0.01828;$$

$$f^0_0 = -1.67;$$

$$v = 0.118.$$

Nr. 3.

$$c = 0.3273; \quad A = 0.0975; \quad C = 12.84; \quad a = 3.82_5;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.085$.

t	$a-x$	k	k/c
0.35	3.71	—	—
15.43	1.90	0.0197	0.0596
21.83	1.48	0.0189	0.0577
21.90	1.49	0.0187	0.0571
24.4	1.36	0.0184	0.0562
39.8	0.76	0.0176	0.0539
45.45	0.62	0.0174	0.0531

Mittelwerte . . . 0.0184 0.0563

$$k \text{ ber.} = 0.01817;$$

$$f^0_0 = +1.30;$$

$$v = 0.090.$$

Nr. 4.

$$c = 0.1631; \quad A = 0.0977; \quad C = 6.40; \quad a = 3.83;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 1; } w_m = 0.080.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.30	3.80	3.81	-0.01	—	—
17.70	2.65	2.65	± 0.00	0.00905	0.0555
24.35	2.35	2.32	+0.03	0.00873	0.0535
40.45	1.70	1.73	-0.03	0.00873	0.0535
43.26	1.62	1.65	-0.03	0.00807	0.0495
65.55	1.10	1.13	-0.03	0.00827	0.0507
89.55	0.75	0.77	-0.02	0.00791	0.0485

$$\text{Mittelwerte... } 0.00837 \quad 0.0514$$

$$k \text{ ber.} = 0.00864;$$

$$f^0/0 = -3.27;$$

$$v = 0.230.$$

Nr. 5.

$$c = 0.3286; \quad A = 0.0962; \quad C = 12.89; \quad a = 3.77;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78536;$$

$$w_0 = 0.020; \quad w_m = 0.048.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.25	3.71	—	—
13.7	1.99	0.0203	0.0617
13.85	1.97	0.0204	0.0620
14.15	1.90	0.0209	0.0636
20.25	1.50	0.0198	0.0602
22.80	1.32	0.0200	0.0609
39.75	0.64	0.0194	0.0590

$$\text{Mittelwerte... } 0.0202 \quad 0.0613$$

$$k \text{ ber.} = 0.0203_6;$$

$$f^0/0 = -0.79;$$

$$v = 0.055.$$

Nr. 6.

$$c = 0.1633; \quad A = 0.0961; \quad C = 6.41; \quad a = 3.77;$$

Alkohol wie bei Nr. 5; $w_m = 0.047$.

t	$a-x$	k	k/c
0.4	3.74	—	—
14.35	2.61	0.01114	0.0682
19.60	2.31	0.01086	0.0665
22.70	2.17	0.01057	0.0647
40.20	1.47	0.01018	0.0623
40.32	1.44	0.01037	0.0635
67.90	0.83	0.00968	0.0593
Mittelwerte . . .		0.01037	0.0635

$$k \text{ ber.} = 0.01037;$$

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

$$v = 0.$$

Nr. 7.

$$c = 0.6758; \quad A = 0.0923; \quad C = 26.52; \quad a = 3.62;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78536;$$

$$w_0 = 0.020; \quad w_m = 0.046.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.25	3.52	—	—
2.55	2.86	0.0402	0.0595
4.45	2.36	0.0418	0.0618
6.20	2.07	0.0392	0.0580
6.70	2.00	0.0385	0.0570
19.72	0.59	0.0399	0.0591
19.84	0.62	0.0386	0.0572
Mittelwerte . . .		0.0395	0.0585

$$k \text{ ber.} = 0.0385_3;$$

$$f^0/0 = +2.45;$$

$$v = 0.170.$$

Nr. 8.

$$c = 0.3381; \quad A = 0.0923; \quad C = 13.27; \quad a = 3.62;$$

Alkohol wie bei Nr. 7; $w_m = 0.051$.

t	$a-x$	$a-x$ ber.	Diff.	k	k/c
0.48	3.52	3.54	-0.02	—	—
3.10	3.05	3.09	-0.04	0.0241	0.0714
16.30	1.60	1.65	-0.05	0.0218	0.0644
19.10	1.55	1.60	-0.05	0.0216	0.0638
21.30	1.30	1.33	-0.03	0.0209	0.0618
21.40	1.27	1.32	-0.05	0.0213	0.0629
41.0	0.58	0.57	+0.01	0.0194	0.0574
41.3	0.54	0.56	-0.02	0.0200	0.0592

Mittelwerte . . . 0.0209₃ 0.0619

$$k \text{ ber.} = 0.0207_2;$$

$$f^0/0 = +1.00;$$

$$v = 0.067.$$

Nr. 9.

$$c = 0.1681; \quad A = 0.0923; \quad C = 6.60; \quad a = 3.62;$$

Alkohol wie bei Nr. 8; $w_m = 0.049$.

t	$a-x$	k	k/c
0.57	3.60	—	—
16.68	2.38	0.01094	0.0651
21.50	2.06	0.01140	0.0678
41.10	1.32	0.01066	0.0635
43.63	1.28	0.01036	0.0616
47.30	1.19	0.01022	0.0608
64.80	0.83	0.00987	0.0587

Mittelwerte . . . 0.01047 0.0622

$$k \text{ ber.} = 0.01056;$$

$$f^0/0 = -0.86;$$

$$v = 0.057.$$

Ordnet man die Versuche mit dem mittleren Wassergehalte 0·046 bis 0·051 nach steigender Salzsäurekonzentration, so erhält man:

c	0·1633	0·1681	0·3286	0·3381	0·6758
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$. . .	635	622	613	619	585
$10^3 w_m$	47	49	48	51	46

Obige Werte von k/c weisen einen allerdings unbedeutenden Gang in dem Sinne auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit etwas langsamer zu wachsen scheint als die HCl-Konzentration. Indessen übersteigen selbst die Abweichungen der äußersten Werte (0·0635 und 0·0585) nicht die möglichen Versuchsfehler. Dieser Gang tritt, wenn er tatsächlich vorhanden ist, jedenfalls schon bei etwas größerem Wassergehalt zurück, wie die folgende Zusammenstellung der Versuche mit $w_m = 0·080$ bis 0·085 lehrt:

c	0·1631	0·3273	0·3273	0·6527
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$. . .	514	549	563	530
$10^3 w_m$	80	83	85	83

Die k/c schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert von 0·0539 für $w_m = 0·083$; die Abweichungen der äußersten Werte (0·0514 und 0·0563) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler. Der Mittelwert der Versuche der ersten Zusammenstellung würde dagegen 0·0615 für $w_m = 0·048$ betragen.

2. Versuche mit wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle III.

$$w_0 = 0·345.$$

Nr. 1.

$$c = 0·3262; \quad A = 0·0969; \quad C = 12·80; \quad a = 3·80;$$

$$w_m = 0·370.$$

t	$a-x$	k	k/c
0·15	3·76	—	—
19·15	2·55	0·00905	0·0278
19·65	2·51	0·00917	0·0281
43·10	1·59	0·00878	0·0269
46·36	1·50	0·00871	0·0267
Mittelwerte ...		0·00887	0·0272

$$k \text{ ber.} = 0\cdot00870;$$

$$f^0/_0 = +1\cdot92;$$

$$v = 0\cdot134.$$

Tabelle IV.

$$w_0 = 0\cdot650.$$

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6534; \quad A = 0\cdot0970; \quad C = 25\cdot64; \quad a = 3\cdot81$$

$$w_m = 0\cdot681.$$

t	$a-x$	k	k/c
0·5	3·73	—	—
4·90	3·24	0·0143	0·0219
23·40	1·78	0·0141	0·0216
23·50	1·78	0·0141	0·0215
47·85	0·84	0·0137	0·0210
47·95	0·76	0·0146	0·0223
54·1	0·72	0·0134	0·0205
Mittelwerte ...		0·0140	0·0214

$$k \text{ ber.} = 0\cdot0139;$$

$$f^0/_0 = +0\cdot71;$$

$$v = 0\cdot050.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3258; \quad A = 0.0967; \quad C = 12.78; \quad a = 3.80,$$

$$w_m = 0.675.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.52	3.75	—	—
23.50	2.92	0.00485	0.0149
48.00	2.22	0.00485	0.0149
54.35	2.12	0.00465	0.0143
76.05	1.64	0.00479	0.0147
98.45	1.34	0.00459	0.0141
144.9	0.87	0.00442	0.0136

$$\text{Mittelwerte} \dots 0.00467 \quad 0.0143$$

$$k \text{ ber.} = 0.00477_{\downarrow 4};$$

$$f^0/_0 = -2.23;$$

$$v = 0.156.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1620; \quad A = 0.0967; \quad C = 6.35; \quad a = 3.80;$$

$$w_m = 0.676.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.45	3.79	—	—
47.9	3.13	0.00175	0.01080
97.0	2.55	0.00178	0.01098
144.9	2.13	0.00173	0.01068
214.0	1.63	0.00171	0.01054
297.7	1.15	0.00174	0.01075
297.8	1.16	0.00173	0.01067

$$\text{Mittelwerte} \dots 0.00173_{\downarrow 4} \quad 0.01071$$

$$k \text{ ber.} = 0.00173_0;$$

$$f^0/_0 = +0.23;$$

$$v = 0.016.$$

Tabelle V.

$$w_0 = 1.261.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6530; A = 0.0969; C = 25.62; a = 3.80;$$

$$w_m = 1.289.$$

t	$a-x$	$a-x$ ber.	Diff.	k	k/c	k_1^1
0.3	3.68	3.78	-0.10	—	—	—
19.65	2.75	2.82	-0.07	0.00716	0.01097	0.00654
44.50	1.93	1.95	-0.02	0.00662	0.01011	0.00635
46.55	1.85	1.89	-0.04	0.00672	0.01029	0.00646
71.70	1.33	1.30	+0.03	0.00636	0.00974	0.00619
91.30	1.02	0.95	+0.07	0.00626	0.00959	0.00612
Mittelwerte . . .				0.00655	0.01003	0.00630

$$k \text{ ber.} = 0.00652_2;$$

$$f^0/0^2 = +0.44;$$

$$v^2 = 0.030.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3265; A = 0.0969; C = 12.81; a = 3.80;$$

$$w_m = 1.288.$$

t	$a-x$	k	k/c	k_1^3
0.45	3.71	—	—	—
19.70	3.39	0.00254	0.00779	0.00204
47.05	2.97	0.00229	0.00700	0.00207
140.5	1.97	0.00204	0.00623	0.00196
144.5	1.89	0.00210	0.00644	0.00203
209.8	1.42	0.00204	0.00625	0.00199
281.5	1.07	0.00196	0.00600	0.00192
Mittelwerte . . .		0.00204	0.00625	0.00198

$$k \text{ ber.} = 0.00202_6;$$

$$f^0/0^2 = +0.69;$$

$$v^2 = 0.048.$$

¹ k_1 von $t = 0.3$, $a-x_1 = 3.68$ an gerechnet.

² $f^0/0$ und v beziehen sich, wo nicht anders angegeben, auf die von $t = 0$ gerechneten Konstanten k .

³ k_1 von $t = 0.45$, $a-x_1 = 3.71$ gerechnet.

Nr. 3.

$$c = 0.1621; \quad A = 0.0968; \quad C = 6.36; \quad a = 3.80;$$

$$w_m = 1.280.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.32	3.74	—	—
46.60	3.52	0.000708	0.00437
76.05	3.32	0.000768	0.00474
140.6	2.90	0.000833	0.00514
209.9	2.60	0.000784	0.00484
305.4	2.15	0.000809	0.00499
376.9	1.92	0.000786	0.00485
Mittelwerte...		0.000794	0.00490

$$k \text{ ber.} = 0.000794;$$

$$f^0_0 = 0;$$

$$v = 0.$$

Die Zahlen zeigen, daß auch bei dieser Säure wie bei allen früher untersuchten in wasserreicherem Alkohol die Geschwindigkeitskonstante rascher wächst als die HCl-Konzentration:

$$w_m = 0.675 \text{ bis } 0.681$$

c	0.1620	0.3258	0.6534
$10^4 \cdot k/c$	107	143	214

$$w_m = 1.280 \text{ bis } 1.289$$

c	0.1621	0.3265	0.6530
$10^4 \cdot k/c$	49.0	62.5	100.3

3. Versuche über die Verseifung des Metaoxybenzoesäure-äthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Aus dem bereits bei den Amidosäuren erörterten Grunde wurde auch mit dem *m*-Oxybenzoesäureäthylester je ein Verseifungsversuch in wasserarmer und in wasserreicher weingeistiger Lösung angestellt.

Tabelle VI.

Nr. 1.

$$c = 0.6286; \quad E = 0.1561; \quad C = 24.70; \quad e = 6.12;$$

$$w_0 = 0.060.$$

t	C		C ber. ¹
	nach der Acid- Bestimmung	nach der Cl- Bestimmung	
0.4	24.70	24.57	24.70
148.1	24.38	24.37	24.48
500.9	23.70	23.78	23.95
672	23.50	—	23.69

Nr. 2.

$$c = 0.6653; \quad E = 0.1571; \quad C = 26.11; \quad e = 6.17;$$

$$w_0 = 1.283.$$

t	C	
	nach der Acid- Bestimmung	nach der Cl- Bestimmung
0.4	26.12	26.04
148.5	26.10	26.06
501.4	26.02	25.95
935.5	25.95	—

Es läßt sich demnach weder in wasserarmem noch in wasserreicherem Alkohol mit Sicherheit Verseifung konstatieren.

Dagegen hatte sich bei dem Ester der Benzoesäure² sowie bei den untersuchten Amido-³ und Nitrobenzoesäureestern³ in wasserreicherem Alkohol Verseifung durch alkoholischen Chlorwasserstoff konstatieren lassen. Es war auch dort versucht

¹ $C_{\text{ber.}} = C - D$, wenn $D = 6.10^{-5} Ct$ die durch Chloräthylbildung bis zur Zeit t verschwundene Menge HCl angibt, ausgedrückt in Kubikzentimeter zirka $\frac{1}{8}$ -norm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ für je 5 cm^3 Mischung.

² Monatshette für Chemie, 27, 543 (1906).

³ L. c.

worden, die Verseifungskonstante zu berechnen. Doch ist es trotz der meist guten Übereinstimmung der errechneten Konstanten nicht zulässig, dabei, wie es dort geschehen ist, die Reaktion in der entgegengesetzten Richtung, die Wiederveresterung der entstandenen Säure, zu vernachlässigen. Man müßte daher nach der Gleichung für Reaktionen mit Gegenreaktionen rechnen:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(e-x) - k_1x,$$

was aber mit Schwierigkeiten verbunden ist, da $\frac{k_2}{k_1}$ nicht experimentell ermittelt wurde. Die Schwierigkeit läßt sich aber (worauf mich Prof. Wegscheider aufmerksam gemacht hat) umgehen, da die Esterkonzentration angenähert als konstant betrachtet werden kann.

Es wurde daher nach folgender Gleichung gerechnet:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 e_m - k_1 x;$$

e_m bedeutet hier die mittlere Esterkonzentration in Kubikzentimeter äquivalenter Barytlauge für 5 cm^3 Mischung. Durch Integration obiger Gleichung zwischen den Grenzen 0 und t erhält man:

$$t = \frac{1}{k_1} \log \frac{\frac{k_2}{k_1} e_m}{\frac{k_2}{k_1} e_m - x},$$

wo k_1 die nach der angeführten allgemeinen Formel (also mit Brigg'schen Logarithmen) gerechnete Veresterungskonstante ist. Setzt man in obigen Ausdruck das bekannte k_1 ein, so erhält man k_2 als die mit Brigg'schen Logarithmen gerechnete Verseifungskonstante.

So ergibt sich für den Benzoesäureester für $c = 0.7065$ und $w = 3.33$:

$$k_2 = 0.000075$$

und im Gleichgewicht 95% Ester und 5% Säure.

Für den *p*-Amidobenzoesäureester findet man für $c = 0.6728$ ($c' = 0.5837$) und $w = 2.02$:

$$k_2 = 0.00013$$

und im Gleichgewicht 95.4% Ester und 4.6% Säure.

Endlich sind die diesbezüglichen Werte für den Ester der *m*-Nitrobenzoesäure (bei $c = 0.6728$ und $w = 1.45$):

$$k_2 = 0.00009,$$

im Gleichgewicht 97.4% Ester und 2.6% Säure; für den Ester der *p*-Nitrobenzoesäure (bei $c = 0.6201$ und $w = 2.12$):

$$k_2 = 0.00011$$

und im Gleichgewicht 93.3% Ester und 6.7% Säure.

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

Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich in analoger Weise wie bei den früher untersuchten Säuren als Funktionen von Wassergehalt und HCl-Konzentration darstellen. Man erhält so:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} = & 4.81 + \frac{14.01}{c} - \frac{0.5371}{c^2} + \\ & + \left(7.61 - \frac{5.263}{c} + \frac{15.06}{c^2} \right) w + \\ & + \left(-103.6 + \frac{112.1}{c} - \frac{7.642}{c^2} \right) w^2. \end{aligned}$$

Die Ermittlung der Konstanten obiger Formel geschah in der bereits bei den Amidosäuren besprochenen Weise (k gilt für Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen). Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0.02$ und 1.3 und für HCl-Gehalte von 0.16 bis 0.66.

Die Prüfung, inwieweit diese Formel die Versuche darstellt, geschah in analoger Weise wie bei den Amidosäuren.

Die berechneten k , die Werte für $f^0/0$ und für v sind hier schon bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben, ebenso die berechneten Werte von $(a-x)$ in jenen Fällen, wo sich die Rückrechnung aus den bereits bei der Benzoesäure besprochenen Gründen notwendig erwies.

Wie man aus den berechneten Größen sieht, stellt die Formel die Versuche gut dar.

Paraoxybenzoesäure.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Tabelle VII.

Nr. 1.

$$c = 0.6518; \quad A = 0.1124; \quad C = 25.58; \quad a = 4.41;$$

$$d \frac{24.97^\circ}{4^\circ} = 0.78562;$$

$$w_0 = 0.052; \quad w_m = 0.085.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c	k_1^1
0.35	4.40	4.36	+0.04	—	—	—
5.47	3.77	3.70	+0.07	0.01243	0.0190	0.01312
9.06	3.42	3.29	+0.13	0.01217	0.0186	0.01258
24.75	2.17	2.05	+0.12	0.01243	0.0190	0.01259
29.65	1.77	1.78	+0.01	0.01336	0.0205	0.01350
49.15	1.07	1.01	+0.06	0.01251	0.0192	0.01259
73.08	0.55	0.52	+0.03	0.01237	0.0189	0.01242

Mittelwerte... 0.01266 0.0194 0.01281

$$k \text{ ber.} = 0.01339;$$

$$f^0/0 = -5.69 (-4.45);^2$$

$$v = 0.46 (0.36).^2$$

¹ Von $t = 0.35$, $a-x_1 = 4.40$ an gerechnet.

² Die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die Rechnung von $t = 0.35$, $a-x_1 = 4.40$ an.

Nr. 2.

$$c = 0.3262; \quad A = 0.1124; \quad C = 12.80; \quad a = 4.41;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.085$.

t	$a-x$	k	k/c
0.35	4.37	—	—
16.55	3.32	0.00746	0.0228
22.65	3.08	0.00688	0.0211
41.70	2.30	0.00678	0.0208
48.33	2.05	0.00688	0.0211
89.85	1.12	0.00661	0.0203
114.0	0.85	0.00627	0.0192

Mittelwerte 0.00670 0.0205

$$k \text{ ber.} = 0.00676;$$

$$f^0/0 = -0.79;$$

$$v = 0.064.$$

Nr. 3.

$$c = 0.3270; \quad A = 0.1127; \quad C = 12.83; \quad a = 4.42;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.082$.

t	$a-x$	k	k/c
0.35	4.47	—	—
16.65	3.37	0.00708	0.0217
22.70	3.01	0.00735	0.0225
25.90	2.90	0.00707	0.0216
41.75	2.29	0.00684	0.0209
66.20	1.67	0.00639	0.0195
90.0	1.17	0.00642	0.0196

Mittelwerte . . . 0.00676 0.0207

$$k \text{ ber.} = 0.00683;$$

$$f^0/0 = -1.03;$$

$$v = 0.083.$$

Nr. 4.

$$c = 0.1626; \quad A = 0.1127; \quad C = 6.38; \quad a = 4.42;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.081$.

t	$a-x$	k	k/c
0.43	4.45	—	—
17.93	3.80	0.00367	0.0226
41.80	3.22	0.00329	0.0203
90.05	2.25	0.00326	0.0200
94.8	2.18	0.00324	0.0199
114.4	1.94	0.00313	0.0192
151.9	1.47	0.00315	0.0194
Mittelwerte...		0.00322	0.0198

$$k \text{ ber.} = 0.003255;$$

$$f^0_0 = -1.09;$$

$$v = 0.088.$$

Nr. 5.

$$c = 0.6673; \quad A = 0.1037; \quad C = 26.18; \quad a = 4.07;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78563;$$

$$w_0 = 0.057; \quad w_m = 0.089.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.4	4.12	—	—
6.25	3.30	0.0146	0.0218
24.40	1.92	0.0134	0.0200
24.83	1.85	0.0139	0.0207
30.15	1.65	0.0130	0.0195
49.25	0.86	0.0137	0.0205
50.40	0.85	0.0135	0.0202
Mittelwerte...		0.01341	0.0201

$$k \text{ ber.} = 0.01362;$$

$$f^0_0 = -1.57;$$

$$v = 0.117.$$

Nr. 6.

$$c = 0.3324; \quad A = 0.1034; \quad C = 13.05; \quad a = 4.06;$$

Alkohol wie bei Nr. 5; $w_m = 0.086$.

t	$a-x$	$a-x$ ber.	Diff.	k	k/c
0.40	4.00	4.03	-0.03	—	—
7.65	3.55	3.56	-0.01	0.00755	0.0227
24.15	2.73	2.73	± 0.00	0.00711	0.0214
28.65	2.53	2.55	-0.02	0.00715	0.0215
49.15	1.88	1.87	+0.01	0.00679	0.0204
70.85	1.37	1.39	-0.02	0.00667	0.0201
98.15	0.92	0.93	-0.01	0.00641	0.0193
Mittelwerte...				0.00677	0.0203 ₆

$$k \text{ ber.} = 0.00687;$$

$$f^0/0 = -1.48;$$

$$v = 0.110.$$

Nr. 7.

$$c = 0.6620; \quad A = 0.0928; \quad C = 25.97; \quad a = 3.64;$$

$$d \frac{25.03^\circ}{4^\circ} = 0.78530;$$

$$w_0 = 0.017; \quad w_m = 0.046.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.25	3.63	—	—
5.55	3.03	0.0144	0.0218
19.93	1.88	0.0144	0.0218
24.45	1.58	0.0148	0.0224
28.15	1.41	0.0146	0.0221
45.10	0.83	0.0142	0.0215
47.80	0.73	0.0146	0.0221
Mittelwerte...		0.0145 ₅	0.0220

$$k \text{ ber.} = 0.01439;$$

$$f^0/0 = +1.10;$$

$$v = 0.074.$$

Nr. 8.

$$c = 0.3311; \quad A = 0.0928; \quad C = 12.99; \quad a = 3.64;$$

Alkohol wie bei Nr. 7; $w_m = 0.042$.

t	$a-x$	k	k/c
0.2	3.61	—	—
5.75	3.28	0.00791	0.0239
20.35	2.45	0.00846	0.0256
28.00	2.10	0.00854	0.0258
45.35	1.53	0.00831	0.0251
70.35	1.02	0.00786	0.0237
75.50	0.95	0.00773	0.0234

Mittelwerte 0.00812 0.0245

$$k \text{ ber.} = 0.00779;$$

$$f^0/0 = +4.06;$$

$$v = 0.272.$$

Nr. 9.

$$c = 0.1642; \quad A = 0.0926; \quad C = 6.44; \quad a = 3.63;$$

Alkohol wie bei Nr. 7; $w_m = 0.042$.

t	$a-x$	k	k/c
0.22	3.66	—	—
20.55	2.96	0.00432	0.0263
45.07	2.31	0.00436	0.0266
71.50	1.88	0.00400	0.0244
75.65	1.83	0.00393	0.0240
96.20	1.52	0.00393	0.0240
142.8	1.03	0.00383	0.0233

Mittelwerte . . . 0.00398 0.0243

$$k \text{ ber.} = 0.00393_7;$$

$$f^0/0 = +1.33;$$

$$v = 0.089.$$

Nr. 10.

$$c = 0.6577; \quad A = 0.0976; \quad C = 25.81; \quad a = 3.83;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78536;$$

$$w_0 = 0.020; \quad w_m = 0.048.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.3	3.82	—	—
15.60	2.31	0.0141	0.0214
15.70	2.19	0.0154	0.0235
22.20	1.84	0.0143	0.0218
40.20	1.00	0.0145	0.0221
42.52	0.98	0.0139	0.0212

$$\text{Mittelwerte} \dots \quad 0.0145 \quad 0.0220$$

$$k \text{ ber.} = 0.0142_4;$$

$$f\%_0 = +1.87;$$

$$v = 0.132.$$

Nr. 11.

$$c = 0.3289; \quad A = 0.0976; \quad C = 12.90; \quad a = 3.83;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 10; } w_m = 0.048.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.35	3.81	—	—
15.80	2.88	0.00783	0.0238
22.30	2.61	0.00747	0.0227
40.30	1.89	0.00761	0.0231
45.70	1.74	0.00750	0.0228
65.20	1.27	0.00735	0.0224
93.00	0.81	0.00726	0.0221

$$\text{Mittelwerte} \dots \quad 0.00746 \quad 0.0227$$

$$k \text{ ber.} = 0.00751;$$

$$f\%_0 = -0.67;$$

$$v = 0.047.$$

Ordnet man die Versuche mit dem mittleren Wassergehalte 0·042 bis 0·048 nach steigender Salzsäurekonzentration, so erhält man:

c	0·1642	0·3289	0·3311	0·6577	0·6620
$10^4 \cdot k/c$	243	227	245	220	220
$10^3 \cdot w_m$	42	48	42	48	46

Obige Werte der k/c scheinen wieder einen Gang in dem Sinne aufzuweisen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit etwas langsamer als die HCl-Konzentration wächst. Doch überschreiten auch hier die Abweichungen der äußersten Werte (0·0245 und 0·0220) nicht die möglichen Versuchsfehler. Der Mittelwert würde 0·0231 für $w_m = 0·045$ betragen. Bei etwas größerer Wasserkonzentration zeigt sich jedenfalls ein solcher Gang nicht mehr, wie die nachstehende Zusammenstellung der Versuche mit dem mittleren Wassergehalt 0·081 bis 0·089 lehrt:

c	0·1626	0·3262	0·3270	0·3324	0·6518	0·6673
$10^4 \cdot k/c$	198	205	207	204	194	201
$10^3 \cdot w_m$	81	85	82	86	85	89

Die k/c schwanken hier unregelmäßig um einen Mittelwert von 0·0202 für $w_m = 0·085$. Die Abweichungen der äußersten Werte (0·0207 und 0·0194) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler. Es ist also hier die Veresterungsgeschwindigkeit der Salzsäurekonzentration proportional.

2. Versuche mit wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle VIII.

$$w_0 = 0·356 \text{ bis } 0·357.$$

Nr. 1.

$$c = 0·6647; \quad A = 0·1034; \quad C = 26·09; \quad a = 4·05;$$

$$w_0 = 0·357; \quad w_m = 0·389.$$

t	$a-x$	k	k/c
0·2	4·01	—	—
14·0	3·01	0·00932	0·0140
39·65	1·83	0·00871	0·0131
43·25	1·63	0·00915	0·0138
64·45	1·12	0·00867	0·0130
87·00	0·74	0·00849	0·0128
Mittelwerte...		0·00881	0·01328

$$k \text{ ber.} = 0·00864;$$

$$f^0/0 = 1·93;$$

$$v = 0·144.$$

Nr. 2.

$$c = 0·3322; \quad A = 0·1033; \quad C = 13·04; \quad a = 4·05;$$

$$w_0 = 0·357; \quad w_m = 0·386.$$

t	$a-x$	$a-x$ ber. ¹	Diff.	$(a-x)$ ber. ²	Diff.	k	k/c	k_1
0·4	3·96	4·04	-0·08	—	—	—	—	—
21·1	3·36	3·42	-0·06	3·36	$\pm 0·00$	0·00385	0·01158	0·00345
39·8	2·90	2·95	-0·05	2·88	+0·02	0·00365	0·01097	0·00343
64·55	2·37	2·46	-0·09	2·41	-0·04	0·00361	0·01086	0·00348
87·35	2·00	2·06	-0·06	2·02	-0·02	0·00351	0·01054	0·00341
160·9	1·16	1·20	-0·04	1·17	-0·01	0·00338	0·01016	0·00332
183·8	0·98	1·01	-0·03	0·99	-0·01	0·00335	0·01010	0·00331
Mittelwerte...						0·00350	0·01052	0·00338

$$k \text{ ber.} = 0·00334;$$

$$f^0/0 = +4·57 \quad (+1·18);^2$$

$$v = 0·341 \quad (0·088).^2$$

¹ Von $t_1 = 0$ gerechnet.

² Von $t_1 = 0·4$ gerechnet.

Nr. 3.

$$c = 0.1648; \quad A = 0.1031; \quad C = 6.47; \quad a = 4.04;$$

$$w_0 = 0.356; \quad w_m = 0.382.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.85	4.03	4.03	± 0.00	—	—
40.5	3.51	3.56	-0.05	0.00152	0.00921
88.1	3.01	3.07	-0.06	0.00145 ₅	0.00882
161.7	2.43	2.46	-0.03	0.00137	0.00830
254.7	1.86	1.88	-0.02	0.00132	0.00803
254.9	1.81	1.88	-0.07	0.00137	0.00831
352.8	1.43	1.40	-0.03	0.00128	0.00787

Mittelwerte ... 0.00135 0.00819

$$k \text{ ber.} = 0.00131_4;$$

$$f^0_0 = +2.67;$$

$$v = 0.199.$$

Tabelle IX.

$$w_0 = 0.665.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6644; \quad A = 0.1033; \quad C = 26.08; \quad a = 4.05$$

$$w_m = 0.682.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.45	4.02	—	—
16.15	3.34	0.00520	0.00723
22.95	2.95	0.00601	0.00904
39.50	2.54	0.00514	0.00773
44.10	2.22	0.00592	0.00892
64.45	1.78	0.00555	0.00834

Mittelwerte ... 0.00558 0.00839

$$k \text{ ber.} = 0.00568;$$

$$f^0_0 = -1.79;$$

$$v = 0.134.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3323; \quad A = 0.1033; \quad C = 13.04; \quad a = 4.05;$$

$$w_m = 0.687.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.45	4.01	—	—
16.20	3.78	0.00186	0.00561
40.35	3.34	0.00208	0.00627
93.25	2.64	0.00200	0.00600
158.7	2.01	0.00193	0.00581
208.3	1.66	0.00168	0.00560
254.7	1.38	0.00184	0.00553

$$\text{Mittelwerte} \dots \quad 0.00190 \quad 0.00571$$

$$k \text{ ber.} = 0.00195_4;$$

$$f^0_0 = -2.84;$$

$$v = 0.212.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1652; \quad A = 0.1033; \quad C = 6.48; \quad a = 4.05;$$

$$w_m = 0.685.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.65	4.04	—	—
40.70	3.77	0.000771	0.00467
111.1	3.34	0.000756	0.00458
208.6	2.82	0.000755	0.00457
281.0	2.60	0.000685	0.00415
353.6	2.28	0.000707	0.00428
401.3	2.10	0.000712	0.00431

$$\text{Mittelwerte} \dots \quad 0.000715 \quad 0.00433$$

$$k \text{ ber.} = 0.000742;$$

$$f^0_0 = -3.77;$$

$$v = 0.281.$$

Tabelle X.

$$w_0 = 1.26_1.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6540; \quad A = 0.1128; \quad C = 25.67; \quad a = 4.42_5;$$

$$w_m = 1.288.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.10	4.38	—	—
18.60	3.95	0.00265	0.00405
69.9	2.83	0.00278	0.00425
91.1	2.53	0.00267	0.00407
125.5	1.88	0.00296	0.00453
163.2	1.68	0.00259	0.00395

Mittelwerte ... 0.00273 0.00417

$$k \text{ ber.} = 0.00269;$$

$$f^0_0 = +1.47;$$

$$v = 0.119.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3271; \quad A = 0.1128; \quad C = 12.83; \quad a = 4.42_5;$$

$$w_m = 1.283.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.45	4.37	—	—
70.15	3.83	0.000894	0.00273
163.6	3.07	0.000971	0.00297
188.2	3.02	0.000881	0.00270
257.6	2.69	0.000843	0.00258
353.9	2.22	0.000846	0.00259

Mittelwerte ... 0.000872 0.00267

$$k \text{ ber.} = 0.000885;$$

$$f^0_0 = -1.49;$$

$$v = 0.121.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1629; \quad A = 0.1130; \quad C = 6.39; \quad a = 4.43;$$

$$w_m = 1.276.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.60	4.41	—	—
70.40	4.21	0.000318	0.00195
163.5	3.86	0.000368	0.00226
233.0	3.63	0.000373	0.00229
354.4	3.34	0.000347	0.00213
452.5	3.10	0.000343	0.00211
548.0	2.90	0.000336	0.00206

$$\text{Mittelwerte} \dots 0.000349_5 \quad 0.00215$$

$$k \text{ ber.} = 0.000343_0;$$

$$f^0_0 = +1.86;$$

$$v = 0.152.$$

Die Zahlen zeigen wieder, daß die Veresterungsgeschwindigkeit in wasserreicherem Alkohol weit rascher als die HCl-Menge wächst:

$$w_m = 0.382 \text{ bis } 0.389$$

c	0.1648	0.3322	0.6647
$10^5 \cdot k/c$	819	1052	1328

$$w_m = 0.682 \text{ bis } 0.687$$

c	0.1652	0.3323	0.6644
$10^5 \cdot k/c$	433	571	839

$$w_m = 1.276 \text{ bis } 1.288$$

c	0.1629	0.3271	0.6540
$10^5 \cdot k/c$	215	267	417

3. Versuche über die Verseifung des Paraoxybenzoesäure- äthylesters durch alkoholische Salzsäure.

In analoger Weise wie bei dem Ester der Metasäure wurden auch hier Versuche in wasserarmem und wasserreichem Alkohol angestellt.

Tabelle XI.

Nr. 1.

$$c = 0.6582; \quad E = 0.1367; \quad C = 25.82; \quad e = 5.38;$$

$$w_0 = 0.070.$$

<i>t</i>	<i>C</i>		<i>C</i> ber.
	nach der Acid-	nach der Cl-	
	Bestimmung		
0.4	25.85	25.61	25.82
337	25.20	25.28	25.29
696	24.6	24.61	24.73

Nr. 2.

$$c = 0.6567; \quad E = 0.1626; \quad C = 25.77; \quad e = 6.38;$$

$$w_0 = 0.070.$$

<i>t</i>	<i>C</i>		<i>C</i> ber.
	nach der Acid-	nach der Cl-	
	Bestimmung		
0.6	25.85	25.85	25.77
188	25.42	25.59	25.48
498	24.90	—	24.99
690	24.55	24.64	24.69

Nr. 3.

$$c = 0.6582; \quad E = 0.1319; \quad C = 25.82; \quad e = 5.18;$$

$$w_0 = 1.34.$$

<i>t</i>	C	
	nach der Acid- Bestimmung	nach der Cl-
0.2	25.90	25.85
187.5	25.94	25.70
475	25.80	25.77
690	25.75	—

Es läßt sich also auch hier wieder weder in wasserarmem noch in wasserreicherem Alkohol Verseifung konstatieren.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Eine analoge Gleichung wie bei der Metasäure stellt die Abhängigkeit der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit von der HCl- und H₂O-Konzentration dar:

$$\frac{1}{k} = 15.83 + \frac{33.45}{c} - \frac{0.4722}{c^2} +$$

$$+ \left(-94.05 + \frac{90.04}{c} + \frac{20.27}{c^2} \right) w +$$

$$+ \left(-119.6 + \frac{158.9}{c} - \frac{4.066}{c^2} \right) w^2.$$

Die Ermittlung der Konstanten dieser Gleichung geschah in der gleichen Weise wie bei den Amidosäuren (*k* gilt für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen).

Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0.02$ und 1.3 sowie für HCl-Gehalte von 0.16 bis 0.66 .

Die berechneten Größen, die auch hier bereits bei den diesbezüglichen Versuchsserien angegeben sind, zeigen, daß die Formel die Versuche gut wiedergibt.

5. Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Nachstehend gebe ich noch die Berechnung eines Versuches mit größerer Paraoxybenzoesäurekonzentration. Bei dieser letzteren Versuchsreihe war der Farbumschlag bei den Titrationen sehr unscharf.

Tabelle XII.

$$c = 0.3324; \quad A = 0.3101; \quad C = 13.05; \quad a = 12.17;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78563; \quad w_0 = 0.057.$$

<i>t</i>	$(a-x)$		Differenz	<i>k</i> gef.	<i>k/c</i> gef.
	gef.	ber.			
0.35	12.05	12.10	-0.05	—	—
7.20	10.7	10.8	-0.1	0.00775	0.0233
24.40	8.6	8.5	+0.1	0.00617	0.0186
49.5	6.35	6.26	+0.1	0.00571	0.0172
71.15	4.9	4.9	± 0	0.00555	0.0167
146.05	2.55	2.4	+0.15	0.00465	0.0140
194.5	1.7	1.55	+0.15	0.00439	0.0132

Mit Rücksicht auf den erwähnten unscharfen Farbumschlag kann die Übereinstimmung auch hier noch als eine befriedigende bezeichnet werden; jedenfalls wird der als zulässig bezeichnete Fehler nirgends erreicht.

Vergleich der Oxybenzoesäuren mit den früher untersuchten Säuren.

Bei der Betrachtung einer Zusammenstellung der Konstanten der Oxysäuren mit denen der früher untersuchten Säuren fällt zunächst der sehr verschiedene Einfluß der Hydroxylgruppe je nach ihrer Stellung auf. Während sie in *o*- und *p*-Stellung sogar noch stärker verzögernd auf die Veresterung wirkt als die Nitrogruppe, wirkt sie in *m*-Stellung beschleunigend, so daß der Metaoxybenzoesäure in dem ganzen untersuchten Gebiet ein höherer Wert der Konstanten der Ver-

esterungsgeschwindigkeit zukommt als der Benzoesäure selbst. Ein ähnliches Verhältnis, daß also ein Substituent in *o*- und *p*-Stellung verzögernd, in *m*-Stellung beschleunigend wirkt, würde sich nach Goldschmidt's¹ Versuchen bei den Toluylsäuren ergeben. Doch muß die Frage, ob der Metatoluylsäure wirklich eine höhere Konstante zukommt als der Benzoesäure, bis Angaben über die Veresterungsgeschwindigkeit der ersteren bei genau bestimmten Wassergehalten vorliegen, noch unentschieden bleiben.

Nach den allerdings ziemlich unsicheren vergleichenden Versuchen von Kellas² mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff würde je nach der Temperatur die Metatoluylsäure bald etwas rascher, bald langsamer verestern als die Benzoesäure. Sollte es sich herausstellen, daß der *p*-*Br*-Benzoesäure nicht, wie Goldschmidt — allerdings als zweifelhaft — angibt, ein etwas größerer, sondern ein kleinerer Wert als der Benzoesäure zukommt, so würde auch der Ersatz von Wasserstoff durch Brom im oben erwähnten Sinne wirken, denn die *m*-*Br*-Benzoesäure verestert wohl zweifellos rascher als die Benzoesäure. Wenigstens fand Goldschmidt für »absoluten« Alkohol und normale HCl für erstere 0·0553, für letztere 0·0428, während freilich wieder Kellas in methylalkoholischer Lösung fand, daß außer bei 0° Benzoesäure rascher als *m*-*Br*-Benzoesäure verestert.

Für das Verhältnis der Konstanten der Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoesäuren ergibt sich für

$$c = 0\cdot3333 \text{ und } w_m = 0\cdot041\dots \quad 1:30\cdot8:11\cdot5.$$

Kellas² findet mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff und *o*-Nitrophenol als Indikator bei 35° zwar die gleiche Reihenfolge, aber weit geringere Unterschiede (nach 2 Stunden waren 15·27%, beziehungsweise 55·97%, beziehungsweise 51·23% verestert).

Auch bei 25° findet er die gleiche Reihenfolge (2·24%, 18·39%, 7·83%; bei einem anderen Versuche für *o* 5·03%,

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 28, 3218 [1895].

² Zeitschr. für physik. Chemie, 24, 221 [1897].

für m 14·95%), freilich mit Benützung des hier unbrauchbaren Phenolphthaleins als Indikator. Darauf ist es vielleicht auch zurückzuführen, daß er für die Benzoesäure eine größere Veresterungsgeschwindigkeit findet als für die Metaoxybenzoesäure (23·74% : 14·95% bei einem Versuche, 23·82% : 18·39% bei einem anderen). Er bespricht übrigens selbst den schwer zu erkennenden Farbumschlag bei der Titration der p -Säure und sagt, daß die für die Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoesäuren angegebenen Werte nicht auf dieselbe Genauigkeit Anspruch machen wie die für die anderen Säuren angegebenen.

Im übrigen ergibt sich noch, daß auch für die Oxybenzoesäuren ungefähr die gleichen Regelmäßigkeiten gelten, wie sie für die Nitro- und Amidobenzoesäuren¹ bereits dargelegt wurden; m bedeutet in der folgenden Übersicht das Mittel aus den für die Benzoesäure, die Nitro- und Amidobenzoesäuren gewonnenen Faktoren (bei den Amidosäuren sind nur die auf »freie« HCl-Konzentration bezogenen Werte berücksichtigt).² M ist das Mittel aus sämtlichen bisher untersuchten Säuren. Demnach finden wir:

1. Für gleiche HCl-Konzentrationen verändert ein bestimmter Wasserzusatz die Konstanten der m - und p -Oxybenzoesäuren in angenähert gleichem Verhältnisse wie die der früher untersuchten Säuren. Die Werte der k für $w = 0\cdot052$ gleich 1·000 gesetzt, erhält man:

	Oxybenzoesäuren		m	M
	Meta	Para		
Für $c = 0\cdot1667$				
bei $w = 0\cdot72 \dots$	0·163	0·187	0·181	0·179
bei $w = 1\cdot333 \dots$	0·076	0·088	0·078	0·079
Für $c = 0\cdot3333$				
bei $w = 0\cdot72 \dots$	0·224	0·245	0·214	0·220
bei $w = 1\cdot333 \dots$	0·122	0·113	0·097	0·103

¹ L. c.

² Da, wie bei den Amidosäuren bereits ausgeführt wurde, zum Teile nur die für die betreffende »freie«, nicht aber die für die Gesamt-HCl-Konzentration erhaltenen Faktoren mit den für die übrigen Säuren geltenden vergleichbar sind.

Für $c = 0.6667$

	Oxybenzoesäuren		<i>m</i>	<i>M</i>
	Meta	Para		
bei $w = 0.72 \dots$	0.361	0.379	0.369	0.369
bei $w = 1.333 \dots$	0.172	0.186	0.180	0.180

2. Bei gleicher Wasserkonzentration verändert Erhöhung der HCl-Konzentration die Konstanten der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure angenähert im gleichen Verhältnisse wie die der früher untersuchten Säuren.

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

Für $w = 0.72$

	Oxybenzoesäuren		<i>m</i>	<i>M</i>
	Meta	Para		
bei $c = 0.3333 \dots$	2.72	2.62	2.76	2.74
bei $c = 0.6667 \dots$	8.11	7.62	8.88	8.59

Für $w = 1.333$

bei $c = 0.3333 \dots$	3.18	2.58	2.73	2.77
bei $c = 0.6667 \dots$	8.35	7.97	9.86	9.37

3. Das Verhältnis zwischen den Konstanten für $\frac{1}{6}$ -, $\frac{1}{3}$ -, $\frac{2}{3}$ -normale HCl ist bei $w = 0.72$ und $w = 1.333$ ungefähr das gleiche:

Verhältnis im Mittel der <i>m</i> - und <i>p</i> -Oxysäure für $w = 0.72 \dots$	1 : 2.67 : 7.87
Verhältnis im Mittel der <i>m</i> - und <i>p</i> -Oxysäure für $w = 1.333 \dots$	1 : 2.88 : 8.19
Mittel obiger Verhältnisse ...	1 : 2.78 : 8.03
Verhältnis im Mittel bei sämtlichen unter- suchten Säuren für $w = 0.72 \dots$	1 : 2.74 : 8.59
Verhältnis im Mittel bei sämtlichen unter- suchten Säuren für $w = 1.333 \dots$	1 : 2.77 : 9.37
Mittel obiger Verhältnisse ...	1 : 2.76 : 8.98

Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoesäuren in wasserarmem Alkohol gemessen und die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens innerhalb der Versuchsfehler proportional der Salzsäuremenge gefunden.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Meta- und Paraoxybenzoesäure auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und die Abhängigkeit der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalte des verwendeten Alkohols und der Konzentration des Chlorwasserstoffes für diese beiden Säuren durch Formeln dargestellt.

Es wird gezeigt, daß sich weder in wasserarmem noch in wasserreicherem Alkohol eine Verseifung des Meta- und des Paraoxybenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure konstatieren läßt.

Es wird das Verhalten der Oxybenzoesäuren mit dem der Benzoesäure, ferner der Nitro- und Amidobenzoesäuren verglichen, wobei sich wieder bestimmte Analogien ergeben.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. R. Wegscheider für sein Interesse an meiner Arbeit auch hier bestens zu danken.
