

Über die Veresterung der Pyridinmonocarbonsäuren durch alkoholische Salzsäure

von

Anton Kailan.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Aus ähnlichen Gründen, wie sie seinerzeit¹ bei den Amidobenzoesäuren ausgeführt worden waren, bot auch die Untersuchung der Veresterung der Pyridincarbonensäuren durch alkoholischen Chlorwasserstoff besonderes Interesse.

Es zeigte sich in der Tat bei der Nikotin- und Isonikotinsäure die Analogie mit den Amidosäuren, daß auch hier die Veresterungskonstanten bereits in sehr wasserarmen alkoholischen Lösungen rascher nicht nur als die gesamte, sondern auch als die »freie« Chlorwasserstoffkonzentration wachsen. Diese Erscheinung trat hier in noch ausgeprägterer Weise auf als z. B. bei der *m*- und *p*-Amidobenzoesäure, wo ja zwischen $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ normaler HCl die Konstanten der »freien« Chlorwasserstoffmenge noch angenähert proportional sind. Ein ganz entgegengesetztes Verhalten zeigt dagegen die Picolinsäure. Hier wachsen die Veresterungskonstanten zwischen $\frac{1}{6}$ - und $\frac{1}{3}$ normaler HCl-Konzentration langsamer als diese und sind ihr zwischen $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ normaler HCl angenähert proportional.

Die Reihenfolge der Konstanten dagegen ist die gleiche wie bei den Amidosäuren. Die der *p*-Säure entsprechende Isonikotinsäure verestert am schnellsten, die der *o*-Säure entsprechende Picolinsäure am langsamsten.

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 997 (1906).

In den nachstehend angeführten Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie bei meinen früheren analogen Untersuchungen. Die Korrekturen wegen der Chloräthylbildung sind nach meiner die Abhängigkeit der letzteren von c und w darstellenden Formel¹ berechnet.

Picolinsäure.

(1-Pyridincarbonsäure.)

Die Picolinsäure läßt sich mit Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator scharf titrieren. 0·3537 g der Säure (reduziert auf den luftleeren Raum) verbrauchten 22·65 cm^3 einer 0·1267_gnormalen Barytlauge (berechnet 22·68). Die Löslichkeit in Alkohol von 99·93 Gewichtsprozenten ($d \frac{25 \cdot 05^\circ}{40} = 0 \cdot 78536$) wurde bei 25° zu 0·442 Molen im Liter oder 0·544 g in 10 cm^3 Lösung gefunden. Die Löslichkeit in alkoholischer Salzsäure (also des Chlorhydrats) ist dagegen beträchtlich geringer und nimmt mit steigender HCl-Konzentration sehr merklich ab. So trat bei 25° in Alkohol von 99·97 Gewichtsprozenten ($d \frac{25 \cdot 03^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 78530$) bei 0·1013 normaler Picolinsäure und 0·6628 normaler HCl Ausscheidung des Chlorhydrats ein, noch nicht aber bei 0·3325 normaler HCl. Bei 0·1519 normaler Picolinsäure und 0·3312 normaler HCl trat gleichfalls Ausscheidung von Chlorhydrat ein.

¹ Vergl. A. Kailan »Über Chloräthylbildung«, Monatshefte für Chemie (im Druck).

Tabelle I.

Nr. 1.

$$e = 0.6628; A = 0.0800; C = 26.01; a = 3.14;$$

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

$$w_o = 0.017; w_m = 0.037; c_m = 0.6600.$$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	10^5								
			k	k/c	k^1	k/c^1	k	k/c_m	k^1	k/c_m^1	
0.4	3.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24.4	2.59	2.63	341	514	301	453	314	473	280	422	—
30.4	2.54	2.59	302	455	274	414	274	413	246	371	—
99.65	1.80	1.97	242	365	234	352	203	307	194	294	—
144.7	1.29	1.54	267	402	261	393	214	324	207	314	—
175.3	0.81	1.11	335	506	331	499	257	390	252	383	—
220.0 ²	0.65	1.03	311	469	307	463	220	334	216	328	—
Mittelwerte...			293	442	286	431	228	346	221	335	—

Nr. 2.

$$c = 0.6625; A = 0.0509; C = 26.00; a = 2.35;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.030; c_m = 0.6610.$$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	10^5			
			k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0.5	2.33	—	—	—	—	—
24.1	2.00	2.04	288	435	253	382
25.7	1.92	1.96	339	512	304	460
30.2	1.95	2.00	267	402	230	348
47.3	1.78	1.86	254	383	213	323
71.7	1.50	1.62	271	409	224	340
144.4	0.88	1.13	295	445	220	333
Mittelwerte...			282	426	226	343

¹ $t = 0.4$, $(a-x) = 3.07$ ab gerechnet.

² Cl-Bestimmung 25.73 cm^3 (berechnet 25.63).

Nr. 3.

$$e = 0.3325; A = 0.1017; C = 13.05; a = 3.99;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.042; c_m = 0.3300.$$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0.12	3.95	—	—	—	—	—
40.15	3.52	3.55	135	407	126	380
63.65	3.30	3.35	129	389	119	359
163.2	2.48	2.61	126	380	113	341
233.6	1.98	2.17	130	391	113	343
281.4	1.95	2.18	111	332	93	283
328.0	1.50	1.77	130	389	108	327
Mittelwerte...			127	384	107	325

Nr. 4.

$$c = 0.3318; A = 0.0800; C = 13.02; a = 3.14;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.040; c_m = 0.3284.$$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0.35	3.02	—	—	—	—	—
72.5	2.51	2.57	134	404	120	362
144.8	2.03	2.15	131	394	114	344
217.2	1.67	1.85	122	367	106	321
286.5	1.28	1.52	136	411	110	335
359.7	1.00	1.30	138	417	107	325
412.1 ¹	0.90	1.24	132	398	98	299
Mittelwerte...			132	397	106	323

¹ Cl-Bestimmung 12.73 (berechnet 12.68) cm^3 .

Nr. 5.

$$c = 0.1646; A = 0.1012; C = 6.46; a = 3.97;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.040; c_m = 0.1631.$$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0.2	4.04	—	—	—	—	—
113.0	3.28	3.32	73.4	446	68.7	419
114.7	3.24	3.28	77.1	468	72.3	439
230.8	2.64	2.71	76.8	467	71.9	439
303.9	2.30	2.40	78.0	474	71.9	440
375.4	2.06	2.18	75.9	461	69.3	425
494.0	1.61	1.77	79.4	482	71.5	440
Mittelwerte...			77.5	471	71.1	435

Nr. 6.

$$c = 0.6138; A = 0.0698; C = 29.56; a = 3.36;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78546.$$

$$w_o = 0.035; w_m = 0.057; c_m = 0.6102.$$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0.6	3.39	—	—	—	—	—
45.7	2.62	2.71	237	386	205	334
70.1	2.41	2.55	206	336	171	280
117.6	1.72	1.95	248	405	202	330
165.2	1.24	1.56	262	427	202	330
165.4	1.21	1.54	266	434	205	336
288.2	0.41	0.97	317	517	187	308
288.4	0.38	0.94	328	535	192	316
Mittelwerte...			275	448	195	320

Nr. 7.

$$c = 0.3070; A = 0.0698; C = 14.78; a = 3.36;$$

Alkohol wie bei Nr. 6.

$$w_m = 0.054; c_m = 0.3042.$$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0.8	3.36	—	—	—	—	—
70.2	2.68	2.74	140	457	126	412
117.7	2.36	2.47	131	425	114	372
213.9	1.77	1.96	130	424	109	359
288.0	1.43	1.69	129	420	104	341
405.3	1.03	1.39	127	413	95	312
501.9	0.76	1.20	129	419	89	294
Mittelwerte...			129	421	102	335

Nr. 8.

$$c = 0.1525; A = 0.0697; C = 7.34; a = 3.36;$$

Alkohol wie bei Nr. 6.

$$w_m = 0.054; c_m = 0.1515.$$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	k/c	k korr.	k/c_m korr.
0.8	3.37	—	—	—	—	—
117.7	2.70	2.73	80.4	527	76.4	502
214.0	2.35	2.40	72.4	475	68.2	449
405.5	1.55	1.65	82.8	543	76.1	502
405.6	1.51	1.61	85.6	561	78.7	520
554.7	1.15	1.28	83.9	550	75.5	499
554.9	1.18	1.31	81.9	537	73.7	487
Mittelwerte...			81.8	536	74.9	495

Ordnet man obige Versuche nach steigender mittlerer Salzsäurekonzentration, so erhält man:

c_m	0·1515	0·1631	0·3042	0·3284	0·3300	0·6102	0·6600	0·6610
$10^5 \frac{k}{c_m}$ korr.	495	435	335	323	325	320	$\overbrace{346 (335)^1}$	343
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m \cdot A}$	916	1149	435	427	476	361	393 (381) ¹	370
$10^3 \cdot w_m$	54	40	54	40	42	57	37	30

Wie man aus obiger Zusammenstellung erkennt, nimmt die Veresterungsgeschwindigkeit zwischen 0·15- und 0·3normaler HCl-Konzentration weit langsamer als letztere, zwischen 0·3- und 0·66normaler HCl aber ungefähr letzterer proportional zu. Von einer Proportionalität mit der sogenannten freien HCl-Konzentration, nach Analogie mit den Amidosäuren, kann nicht die Rede sein. Zwischen 0·3- und 0·66normaler HCl-Konzentration ergibt sich die Konstante der Veresterungsgeschwindigkeit im Mittel zu $k = 0·00332$ für eine mittlere Wasserkonzentration von 0·043 Molen im Liter.

Nikotinsäure.

(2-Pyridincarbonsäure.)

Die Nikotinsäure läßt sich scharf mit Barytlaug und Phenolphthalein als Indikator titrieren — 0·4018 g der Säure (reduziert auf den luftleeren Raum) verbrauchten $25·72 \text{ cm}^3$ einer 0·1267₆normalen Barytlaug (berechnet $25·76 \text{ cm}^3$) — aber auch mit Rosolsäure als Indikator. Meine späteren Versuche (in der nachfolgenden Zusammenstellung sind sie mit Sternchen versehen) wurden denn auch mit diesem Indikator ausgeführt. Große Schwierigkeiten bereitete die sehr geringe Löslichkeit des Chlorhydrats in alkoholischer Salzsäure. Während sich von der Nikotinsäure selbst in 99·93₀igem Alkohol bei 25° 0·0596 Mole im Liter (Lösung) oder 0·073 g in 10 cm^3 (Lösung) lösen, trat in etwa gleichstarkem Alkohol bei 0·1661normaler HCl und 0·0133normaler Nikotinsäure sowie bei 0·3412normaler HCl und 0·0111normaler Nikotinsäure

¹ Von der ersten Bestimmung ab gerechnet.

bereits Ausscheidung von Chlorhydrat ein. Ebenso schied sich letzteres aus in Alkohol von zirka 99·2 Gewichtsprozenten bei 0·6620 normaler HCl und 0·096 normaler Nikotinsäure. Es mußte daher durchwegs die Nikotinsäurekonzentration sehr klein gehalten werden, wodurch naturgemäß die Genauigkeit dieser Bestimmungen litt.

In den folgenden Tabellen werden hier und bei der Isonikotinsäure unter den Rubriken k und k/c_m immer nur die korrigierten Konstanten angeführt. Die berechneten Größen sind nach der später zu besprechenden Formel ermittelt.

Außer bei den Versuchsreihen mit $\frac{2}{3}$ normaler Salzsäure wurden nicht wie bei den früheren Bestimmungen je 5 cm^3 , sondern meist 10 cm^3 titriert.

1. Versuche in »absolutem« Alkohol.

Tabelle II.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot1644; \quad A = 0\cdot0124; \quad C = 22\cdot01; \quad a = 1\cdot66;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78546.$$

$$w_o = 0\cdot035; \quad w_m = 0\cdot038; \quad c_m = 0\cdot1635.$$

t	($a-x$) gef.	($a-x$) korr.	($a-x$) ber.	Diff.	k	k/c_m
0·6	1·71	1·71	1·66	+0·05	—	—
16·6	1·48	1·50	1·59	-0·09	0·00271	0·0165
63·7	1·23	1·31	1·39	-0·08	0·00163	0·0099
207·5	0·79	1·05	0·93	+0·12	0·00096	0·0059

Mittelwerte... 0·00107 0·0066

$$k \text{ ber.} = 0\cdot00122_6;$$

$$f^0_0 = -14\cdot9^0_0; \quad v = 0\cdot46.$$

Nr. 2.

$$c = 0.1645; \quad A = 0.0124; \quad C = 22.03; \quad a = 1.66;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.039; \quad c_m = 0.1633.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0.55	1.69	1.69	1.66	+0.03	—	—
40.9	1.37	1.42	1.49	-0.07	0.00169	0.0103
207.6	0.73	0.99	0.93	+0.06	0.00109	0.0067
308.1	0.42	0.80	0.70	+0.10	0.00103	0.0063

$$\text{Mittelwerte...} \quad 0.00109 \quad 0.0067$$

$$k \text{ ber.} = 0.00122;$$

$$f^0_0 = -11.9; \quad v = 0.37.$$

Nr. 3.

$$c = 0.3412; \quad A = 0.0074; \quad C = 45.68; \quad a = 0.99;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78535.$$

$$w_o = 0.020; \quad w_m = 0.022; \quad c_m = 0.3405.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	$(a-x)$ ber. ¹	Diff. ¹	10^4			
							k	k/c_m	k^1	k/c_m^1
0.2	0.95	0.95	0.99	-0.04	—	—	—	—	—	—
42.8	0.44	0.57	0.71	-0.14	0.68	-0.11	56	165	52	153
48.0	0.52	0.67	0.68	-0.01	0.66	+0.01	35	104	32	93
68.3	0.30	0.51	0.58	-0.07	0.56	-0.05	42	124	40	117
72.8	0.27	0.49	0.56	-0.07	0.54	-0.05	42	124	40	116
91.3	0.16	0.44	0.49	-0.05	0.47	-0.03	39	114	37	108

$$\text{Mittelwerte...} \quad 41 \quad 121 \quad 38 \quad 113$$

$$k \text{ ber.} = 0.0033_6;$$

$$f^0_0 = +18.0 (+ 11.6);^1 \quad v = 0.33 (0.21).^1$$

¹ Von $t = 0.2$; $(a-x) = 0.95$ ab gerechnet.

Nr. 4.

$$c = 0.3412; \quad A = 0.0074; \quad C = 45.68; \quad a = 0.99;$$

Alkohol wie bei Nr. 3.

$$w_m = 0.022; \quad c_m = 0.3408.$$

t	($a-x$) gef.	($a-x$) korr.	($a-x$) ber.	Diff.	k	k/c_m
0.2	1.00	1.00	0.99	+0.01	—	—
43.0	0.50	0.63	0.71	-0.08	0.0045 ₈	0.0134
48.6	0.57	0.72	0.68	+0.04	0.0028 ₅	0.0084
65.4	0.38	0.58	0.60	-0.02	0.0035 ₆	0.0105
72.4	0.35	0.57	0.57	± 0.00	0.0033 ₃	0.0098
Mittelwerte...					0.0035 ₄	0.0104

$$k \text{ ber.} = 0.0033_6;$$

$$f\%_0 = +5.1; \quad v = 0.093.$$

Nr. 5.

$$c = 0.6404; \quad A = 0.0081; \quad C = 42.61; \quad a = 0.54;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78543.$$

$$w_o = 0.030; \quad w_m = 0.032; \quad c_m = 0.6397.$$

t	($a-x$) gef.	($a-x$) korr.	($a-x$) ber.	Diff.	k	k/c_m
0.5	0.54	0.54	0.54	± 0.00	—	—
18.6	0.29	0.34	0.38	-0.04	0.0109	0.0170
18.7	0.39	0.44	0.38	+0.06	0.0048	0.0075
42.6	0.18	0.30	0.25	+0.05	0.0060	0.0094
42.7	0.14	0.26	0.25	+0.01	0.0075	0.0117
49.5	0.07	0.21	0.22	-0.01	0.0083	0.0130
Mittelwerte...					0.0073	0.0114

$$k \text{ ber.} = 0.00785;$$

$$f\%_0 = -7.5; \quad v = 0.075.$$

Nr. 6.

$$c = 0.3202; \quad A = 0.0081; \quad C = 21.30; \quad a = 0.54;$$

Alkohol wie bei Nr. 5.

$$w_m = 0.033; \quad c_m = 0.3193.$$

t	($a-x$) gef.	($a-x$) korr.	k	k/c_m	
0.5	0.54	0.54	—	—	
23.9	0.42	0.45	0.0033 ₇	0.0105	
43.4	0.35	0.41	0.0027 ₉	0.0087	
72.5	0.23	0.33	0.0029 ₇	0.0093	
72.6	0.21	0.31	0.0033 ₄	0.0104	
92.8	0.21	0.34	0.0023 ₂	0.0073	
144.5	0.00	0.20	0.0029 ₉	0.0094	
Mittelwerte...				0.0028	0.0089

$$\bar{k} \text{ ber.} = 0.0031_4;$$

$$f^0/0 = -12.1; \quad v = 0.12.$$

Nr. 7.

$$c = 0.3314; \quad A = 0.0096; \quad C = 22.05; \quad a = 0.64;$$

$$d \frac{25.05^\circ}{4^\circ} = 0.78542.$$

$$w_o = 0.035; \quad w_m = 0.038; \quad c_m = 0.3302.$$

t	($a-x$) gef.	($a-x$) korr.	($a-x$) ber.	Diff.	k	k/c_m
0.4	0.63	0.63	0.64	-0.01	—	—
47.5	0.38	0.45	0.45	± 0.00	0.0032	0.0097
47.6	0.36	0.43	0.45	-0.02	0.0036	0.0110
72.4	0.36	0.46	0.38	+0.08	0.0020	0.0060
97.2	0.27	0.41	0.31	+0.10	0.0020	0.0060
97.3	0.23	0.37	0.31	+0.06	0.0024	0.0074
143.2	0.05	0.25	0.22	+0.03	0.0029	0.0086
143.3	0.05	0.25	0.22	+0.03	0.0029	0.0086
Mittelwerte...					0.0026	0.0077

$$\bar{k} \text{ ber.} = 0.00320;$$

$$f^0/0 = -23.1; \quad v = 0.27.$$

Nr. 8.¹

$$c = 0.1063; \quad A = 0.0128; \quad C = 21.33; \quad a = 2.57;$$

Alkohol wie bei Nr. 7.

$$w_m = 0.039; \quad c_m = 0.1055.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)^2$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 ⁵	
					k	k/c_m
1.25	2.56	2.56	2.56	± 0.00	—	—
115.6	1.95	2.03	2.16	-0.13	88.6	83.5
235.0	1.56	1.73	1.80	-0.07	73.1	69.1
354.8	1.25	1.51	1.52	-0.01	65.1	61.6
487.5	0.85	1.20	1.25	-0.05	67.8	64.3
668.5	0.41	0.89	0.95	-0.06	68.9	65.5
Mittelwerte...					69.5	65.8

$$k \text{ ber.} = 0.00644;$$

$$f^0/\% = +7.3; \quad v = 0.34.$$

Nr. 9.¹

$$c = 0.2139; \quad A = 0.0096; \quad C = 42.92; \quad a = 1.92;$$

Alkohol wie bei Nr. 7.

$$w_m = 0.038; \quad c_m = 0.2128.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 ⁴	
					k	k/c_m
1.0	1.84	1.84	1.91	-0.07	—	—
67.2	1.40	1.56	1.46	$+0.10$	13.5	63
141.7	0.64	0.99	1.08	-0.09	20.3	95
141.9	0.66	1.01	1.08	-0.07	19.7	92
189.4	0.42	0.88	0.89	-0.01	17.9	82
282.3	0.08	0.77	0.61	$+0.16$	14.1	66
Mittelwerte...					17.4	83

$$k \text{ ber.} = 0.00177;$$

$$f^0/\% = -1.7; \quad v = 0.061.$$

¹ Je 15 cm³ Mischung titriert.

² Versuche über Cl-Äthylbildung haben ergeben, daß auch bei diesen geringen c -Konzentrationen die früher erwähnte Formel noch angenähert richtige Werte, wenigstens bei kleinen w -Konzentrationen, gibt: So war für $c_m = 0.1009$; $w_m = 0.028$ k gef. (f. natürl. Log) = $4.6 \cdot 10^{-5}$, k ber. = $3.7 \cdot 10^{-5}$; dagegen für $c_m = 0.1017$; $w_m = 0.215$; k gef. = $2.1 \cdot 10^{-5}$; k ber. = $1.2 \cdot 10^{-5}$.

Nr. 10*.¹

$$c = 0.1063; \quad A = 0.0118; \quad C = 18.65; \quad a = 2.06;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78540.$$

$$w_o = 0.026; \quad w_m = 0.031; \quad c_m = 0.1052.$$

<i>t</i>	$(a-x)$			Diff.	$(a-x)$ ber. ²	Diff. ²	10^4			
	gef.	korr.	ber.				<i>k</i>	<i>k/c_m</i>	<i>k</i> ²	<i>k/c_m</i> ²
1.0	2.17	2.17	2.06	+0.11	—	—	—	—	—	—
89.2	1.81	1.87	1.79	+0.08	1.89	-0.02	4.8	45	7.2	68
191.1	1.41	1.54	1.53	+0.01	1.61	-0.07	6.6	61	7.8	74
352.6	0.91	1.16	1.16	-0.03	1.25	-0.09	7.1	68	7.7	74
520.8	0.61	0.97	0.91	+0.06	0.96	+0.01	6.3	60	6.7	64
Mittelwerte...							6.6	62	7.2	69

$$k \text{ ber.} = 0.000680;$$

$$f^0/0 = -3.0 (+5.5);^2 \quad v = 0.11 (0.21).^2$$

Nr. 11*.

$$c = 0.6542; \quad A = 0.0075; \quad C = 38.09; \quad a = 0.44;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78542.$$

$$w_o = 0.028; \quad w_m = 0.031; \quad c_m = 0.6532.$$

<i>t</i>	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	<i>k</i>	<i>k/c_m</i>
0.5	0.43	0.43	—	—
16.8	0.29	0.33	0.0073	0.0112
17.0	0.24	0.28	0.0114	0.0175
24.9	0.21	0.27	0.0084	0.0129
25.0	0.25	0.31	0.0060	0.0092
40.85	0.09	0.19	0.0089	0.0136
41.0	0.09	0.19	0.0089	0.0136
47.4	0.06	0.18	0.0082	0.0125
65.5	-0.03	0.14	0.0076	0.0116
65.6	-0.02	0.15	0.0071	0.0109
65.7	-0.05	0.12	0.0086	0.0131
89.5	-0.15	0.08	0.0083	0.0126
Mittelwerte...			0.0081	0.0124

$$k \text{ ber.} = 0.00810;$$

$$f^0/0 = 0; \quad v = 0.$$

¹ Je 15 cm³ Mischung titriert.

² Von *t* = 1.0; $(a-x) = 2.17$ ab gerechnet.

Nr. 12*.

$$c = 0.3269; \quad A = 0.0090; \quad C = 38.30; \quad a = 1.06;$$

Alkohol wie bei Nr. 11.

$$w_m = 0.031; \quad c_m = 0.3259.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.6	1.10	1.10	—	—
24.1	0.84	0.90	0.0029 ₃	0.0090
41.2	0.70	0.80	0.0029 ₆	0.0091
89.5	0.25	0.47	0.0039 ₄	0.0121
95.4	0.27	0.51	0.0033 ₃	0.0102
142.4	-0.05	0.30	0.0038 ₅	0.0118
Mittelwerte...			0.0035 ₅	0.0107

$$k \text{ ber.} = 0.0031_6;$$

$$f^0/0 = +11.0; \quad v = 0.21.$$

Nr. 13*.

$$c = 0.3269; \quad A = 0.0090; \quad C = 38.30; \quad a = 1.06;$$

Alkohol wie bei Nr. 11.

$$w_m = 0.031; \quad c_m = 0.3260.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.7	1.00	1.00	—	—
40.8	0.70	0.80	0.0029 ₉	0.0092
65.6	0.50	0.66	0.0031 ₃	0.0096
89.6	0.27	0.49	0.0037 ₄	0.0115
142.4	-0.01	0.34	0.0034 ₇	0.0106
142.5	-0.02	0.33	0.0035 ₅	0.0109
Mittelwerte...			0.0034 ₁	0.0105

$$k \text{ ber.} = 0.00316;$$

$$f^0/0 = +7.3, \quad v = 0.14.$$

Nr. 14*.

$$c = 0.1637; \quad A = 0.0091; \quad C = 19.18; \quad a = 1.06;$$

Alkohol wie bei Nr. 11.

$$w_m = 0.031; \quad c_m = 0.1627.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.4	1.08	1.08	—	—
65.1	0.82	0.89	0.00117	0.0072
94.5	0.71	0.80	0.00129	0.0079
134.9	0.50	0.63	0.00168	0.0103
255.7	0.26	0.52	0.00121	0.0074
387.0	-0.02	0.37	0.00118	0.0073

Mittelwerte... 0.00128 0.0079

$$k \text{ ber.} = 0.00125_4;$$

$$f^{\circ}/_0 = +2.0; \quad v = 0.039.$$

Nr. 15*.

$$c = 0.6418; \quad A = 0.0078; \quad C = 37.37; \quad a = 0.45_5;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78540.$$

$$w_o = 0.026; \quad w_m = 0.029; \quad c_m = 0.6408.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.6	0.48	0.48	—	—
21.3	0.25	0.30	0.0085	0.0132
21.5	0.24	0.29	0.0091	0.0142
47.6	0.06	0.18	0.0085	0.0132
47.7	0.10	0.22	0.0066	0.0103
72.2	-0.08	0.10	0.0091	0.0142

Mittelwerte... 0.0081 0.0127

$$k \text{ ber.} = 0.00773;$$

$$f^{\circ}/_0 = +4.6; \quad v = 0.038.$$

Nr. 16*.

$$c = 0.3846; \quad A = 0.0104; \quad C = 45.06; \quad a = 1.22;$$

Alkohol wie bei Nr. 15.

$$w_m = 0.029; \quad c_m = 0.3821.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^4			
					k	k/c_m	k^1	k/c_m^1
0.6	1.31	1.31	1.22	+0.09	—	—	—	—
50.0	0.75	0.90	0.78	+0.12	26.5	69	33.0	86
93.6	0.28	0.56	0.53	+0.03	36.2	95	39.7	104
118.3	0.14	0.49	0.42	+0.07	33.5	88	36.3	95
Mittelwerte . . .					32.9	86	37.0	97

$$k \text{ ber.} = 0.00390;$$

$$f^0/0 = -18.5; \quad v = 0.42.$$

Ordnet man obige Versuche nach steigenden mittleren Salzsäurekonzentrationen, so erhält man (die Zahlen in Klammern geben die von den ersten Bestimmungen ab gerechneten Konstanten):

Vers. Nr.	c_m	$c_m - A$	$10^3 \cdot w$	$10^4 \cdot \frac{k}{c_m}$	$10^4 \cdot \frac{k}{c_m - A}$
10	0.1052	0.0934	31	62 (69)	71 (77)
8	0.1055	0.0927	39	66	75
14	0.1627	0.1536	31	79	83
2	0.1633	0.1509	39	67	72
1	0.1635	0.1511	38	66	71
9	0.2128	0.2032	38	83	86
6	0.3193	0.3112	38	89	90
12	0.3259	0.3169	31	107	112
13	0.3260	0.3170	31	105	108
7	0.3302	0.3206	38	77	81
3	0.3405	0.3331	22	121 (113)	123 (114)
4	0.3408	0.3334	22	104	106
16	0.3821	0.3717	29	86 (97)	88 (99)
5	0.6397	0.6316	32	114	116
15	0.6408	0.6330	29	127	128
11	0.6532	0.6457	31	124	125

¹ Von $t = 0.6$, $(a-x) = 1.31$ ab gerechnet, die entsprechenden $(a-x)$ ber. sind dann: 0.84; 0.57; 0.46; die Differenzen gegen $(a-x)$ gef.: +0.06; -0.01; +0.03.

Trotz der starken durch die Versuchsfehler bedingten Schwankungen erkennt man doch, daß die Veresterungskonstanten sowohl rascher als die gesamte als auch als die »freie« Salzsäurekonzentration wachsen, während sich bei der Pico-linsäure das entgegengesetzte Verhalten gezeigt hatte.

2. Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle III.

$$w_o = 0.323 \text{ bis } 0.340.$$

Nr. 1.

$$c = 0.1645; \quad A = 0.0124; \quad C = 22.03; \quad a = 1.66;$$

$$w_o = 0.323; \quad w_m = 0.326; \quad c_m = 0.1642.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 ⁴	
					k	k/c_m
0.5	1.70	1.70	1.66	+0.04	—	—
118.3	1.34	1.37	1.38	-0.01	7.2	44
292.1	1.02	1.10	1.05	+0.05	6.2	38
503.0	0.79	0.93	0.75	+0.18	5.0	31

Mittelwerte... 5.7 35

$$k \text{ ber.} = 0.000686;$$

$$f^0/0 = -20.4; \quad v = 0.62.$$

Nr. 2.

$$c = 0.1644; \quad A = 0.0124; \quad C = 22.01; \quad a = 1.66;$$

$$w_o = 0.323; \quad w_m = 0.325; \quad c_m = 0.1642.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.5	1.72	1.72	—	—
95.0	1.40	1.43	0.00069	0.0042
292.0	1.01	1.09	0.00063	0.0039

Mittelwerte... 0.0064 0.0040

$$k \text{ ber.} = 0.000686;$$

$$f^0/0 = -7.2; \quad v = 0.22.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1888; \quad A = 0.0111; \quad C = 25.27; \quad a = 1.48;$$

$$w_o = 0.330; \quad w_m = 0.333; \quad c_m = 0.1880.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.75	1.55	1.55	—	—
149.7	1.15	1.21	0.00059	0.0031 ₃
222.0	0.97	1.06	0.00066	0.0034 ₈
389.5	0.72	0.88	0.00058	0.0030 ₉
648.0 ¹	0.36	0.62	0.00058	0.0031 ₁
Mittelwerte...			0.00059	0.0031 ₅

$$k \text{ ber.} = 0.000677;$$

$$f^0/0 = -14.7; \quad v = 0.40.$$

Nr. 4.

$$c = 0.3318; \quad A = 0.0096; \quad C = 22.07; \quad a = 0.64;$$

$$w_o = 0.340; \quad w_m = 0.343; \quad c_m = 0.3307.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.5	0.68	0.68	—	—
96.6	0.37	0.42	0.0019	0.0057
96.8	0.38	0.43	0.0018	0.0054
143.4	0.32	0.39	0.0015	0.0045
143.5	0.28	0.35	0.0018	0.0055
240.6	0.14	0.21	0.0020	0.0061
240.9	0.15	0.22	0.0019	0.0058
335.1	0.02	0.18	0.0016	0.0050
335.2	0.03	0.19	0.0016	0.0048
454.5	-0.08	0.14	0.0015	0.0044
Mittelwerte...			0.0017 ₃	0.0052

$$k \text{ ber.} = 0.00171;$$

$$f^0/0 = +1.2\%; \quad v = 0.014.$$

¹ Cl-Bestimmung 24.93 cm³ (ber. 25.01).

Nr. 5*.

$$c = 0.6340; \quad A = 0.0078; \quad C = 36.92; \quad a = 0.45_5;$$

$$w_o = 0.330; \quad w_m = 0.333; \quad c_m = 0.6333.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0.8	0.47	0.47	0.45	+0.02	—	—
28.0	0.28	0.33	0.31	+0.02	0.0050	0.0079
28.1	0.28	0.33	0.31	+0.02	0.0050	0.0078
52.9	0.08	0.17	0.22	-0.05	0.0081	0.0128
53.0	0.17	0.26	0.22	+0.04	0.0046	0.0072
93.1	-0.02	0.14	0.13	+0.01	0.0055	0.0087
93.2	0.00	0.16	0.13	+0.03	0.0049	0.0077

Mittelwerte . . . 0.0056 0.0088

$$k \text{ ber.} = 0.00588;$$

$$f^0_0 = -5.0; \quad v = 0.042.$$

Nr. 6*.

$$c = 0.3162; \quad A = 0.0096; \quad C = 37.05; \quad a = 1.13;$$

$$w_o = 0.329; \quad w_m = 0.332; \quad c_m = 0.3154.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
1.0	1.21	1.21	—	—
53.4	0.88	0.92	0.00164	0.0052
215.2	0.36	0.53	0.00153	0.0048
381.9	-0.03	0.27	0.00162	0.0052

Mittelwerte . . . 0.00158 0.0050

Nr. 7*.

$$c = 0.1581; \quad A = 0.0096; \quad C = 18.52; \quad a = 1.13;$$

$$w_0 = 0.329; \quad w_m = 0.331; \quad c_m = 0.1577.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^4	
					k	k/c_m
1.25	1.08	1.08	1.12	-0.04	—	—
94.3	1.05	1.07	1.01	+0.06	2.3	15
215.4	0.88	0.93	0.88	+0.05	3.9	24
382.1	0.68	0.77	0.72	+0.05	4.3	27
575.0	0.44	0.57	0.58	-0.01	5.1	33
Mittelwerte...					4.5	29

$$k \text{ ber.} = 0.000504;$$

$$f^0_0 = -12.0; \quad v = 0.25.$$

Tabelle IV.

$$w_0 = 0.600 \text{ bis } 0.644.$$

Nr. 1.

$$c = 0.1640; \quad A = 0.0124; \quad C = 21.96; \quad a = 1.65;$$

$$w_0 = 0.636; \quad w_m = 0.638; \quad c_m = 0.1638.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0.45	1.73	1.73	1.65	+0.09	—	—
112.6	1.48	1.49	1.53	-0.04	0.00042	0.0026
309.6	1.22	1.26	1.32	-0.06	0.00039	0.0024
711.7	0.96	1.05	0.98	+0.07	0.00028	0.0017
Mittelwerte...					0.00031	0.0019

$$k \text{ ber.} = 0.000320;$$

$$f^0_0 = -3.3; \quad v = 0.10.$$

Nr. 2.

$$c = 0.1645; \quad A = 0.0124; \quad C = 22.03; \quad a = 1.66;$$

$$w_o = 0.638; \quad w_m = 0.640; \quad c_m = 0.1643.$$

t	($a-x$) gef.	($a-x$) korr.	($a-x$) ber.	Diff.	k	k/c_m
0.55	1.59	1.59	1.66	-0.07	—	—
159.7	1.37	1.39	1.48	-0.09	0.00048	0.0029
499.0	1.02	1.08	1.15	-0.07	0.00037	0.0023

$$\text{Mittelwerte} \dots 0.00039 \quad 0.0024$$

$$k \text{ ber.} = 0.000320;$$

$$f^0/0 = +17.9; \quad v = 0.55.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1888; \quad A = 0.0111; \quad C = 25.27; \quad a = 1.48;$$

$$w_o = 0.600; \quad w_m = 0.602; \quad c_m = 0.1884.$$

t	($a-x$) gef.	($a-x$) korr.	k	k/c_m
0.6	1.57	1.57	—	—
150.3	1.31	1.33	0.00031	0.00166
241.0	1.17	1.21	0.00037	0.00194
455.8	0.87	0.94	0.00043	0.00230
648.2	0.72	0.82	0.00040	0.00211

$$\text{Mittelwerte} \dots 0.00040 \quad 0.00211$$

$$k \text{ ber.} = 0.000412;$$

$$f^0/0 = +3.0; \quad v = 0.082.$$

Nr. 4.

$$c = 0.6420; A = 0.0081; C = 42.71; a = 0.54;$$

$$w_o = 0.644; w_m = 0.647; c_m = 0.6413.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c_m
0.9	0.53	0.53	0.54	-0.01	—	—
42.8	0.29	0.34	0.36	-0.02	0.0047	0.0074
42.9	0.29	0.34	0.36	-0.02	0.0047	0.0074
73.7	0.19	0.27	0.26	+0.01	0.0041	0.0064
73.8	0.20	0.28	0.26	+0.02	0.0039	0.0061
92.1	0.14	0.24	0.22	+0.02	0.0039	0.0060
92.2	0.19	0.29	0.22	+0.07	0.0030	0.0046

Mittelwerte . . . 0.0039 0.0061

$$k \text{ ber.} = 0.00430;$$

$$f^0/0 = 10.1; v = 0.10.$$

Nr. 5.

$$c = 0.3316; A = 0.0096; C = 22.06; a = 0.64;$$

$$w_o = 0.615; w_m = 0.619; c_m = 0.3312.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.5	0.70	0.70	—	—
118.5	0.48	0.50	0.00091	0.0027 ₃
173.8	0.40	0.44	0.00094	0.0028 ₃
174.0	0.43	0.47	0.00077	0.0023 ₃
287.8	0.31	0.37	0.00083	0.0025 ₀
407.5	0.22	0.30	0.00081	0.0024 ₄
527.0	0.13	0.24	0.00081	0.0024 ₃

Mittelwerte . . . 0.00083 0.0025₀

$$k \text{ ber.} = 0.000830;$$

$$f^0/0 = 0; v = 0.$$

Nr. 6*.

$$c = 0.6765; A = 0.0078; C = 39.38; a = 0.45_5;$$

$$w_o = 0.639; w_m = 0.642; c_m = 0.6758.$$

<i>t</i>	(<i>a-x</i>) gef.	(<i>a-x</i>) korr.	(<i>a-x</i>) ber.	Diff.	<i>k</i>	<i>x/c_m</i>
0.8	0.44	0.44	0.45	-0.01	—	—
49.6	0.15	0.21	0.23	-0.02	0.0076	0.0112
49.7	0.24	0.30	0.23	+0.07	0.0036	0.0054
50.0	0.23	0.29	0.23	+0.06	0.0039	0.0058
68.9	0.07	0.15	0.18	-0.03	0.0070	0.0103
94.4	0.06	0.17	0.13	+0.04	0.0045	0.0067
94.7	0.09	0.20	0.13	+0.07	0.0038	0.0056
Mittelwerte . . .					0.0050	0.0073

$$k \text{ ber.} = 0.00580;$$

$$f\%_0 = -16.0; v = 0.13.$$

Die Zahlen zeigen deutlich, daß auch hier wieder die Geschwindigkeitskonstanten sowohl weit rascher als die gesamte als auch als die »freie« Salzsäurekonzentration zunehmen:

$$w_m = 0.325 \text{ bis } 0.343.$$

<i>c_m</i>	0.1577	0.1642	0.1642	0.1880	0.3154	0.3307	0.6333
$\frac{k}{c_m} \cdot 10^4$	29	35	40	31.5	50	52	88
<i>c_m-A</i>	0.1481	0.1518	0.1518	0.1769	0.3058	0.3211	0.6255
$\frac{k}{c_m-A} \cdot 10^4$	30	37	41	33	52	55	90

$$w_m = 0.602 \text{ bis } 0.647.$$

<i>c_m</i>	0.1638	0.1643	0.1884	0.3312	0.6413	0.6758
$\frac{k}{c_m} \cdot 10^4$	19	24	21	25	61	73
<i>c_m-A</i>	0.1514	0.1519	0.1773	0.3216	0.6332	0.6630
$\frac{k}{c_m-A} \cdot 10^4$	20	26	23	26	62	75

3. Die Verseifung des Nikotinsäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Der Ester wurde nach der Angabe von Camps¹ dargestellt. Bei vermindertem Druck (49 mm, 134 bis 136°) destilliert, wurde er als vollkommen klares Liquidum gewonnen, während bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ein leicht gelblich gefärbtes Destillat erhalten wurde. Nachstehend führe ich nun einige Verseifungsversuche mit wasserarmen und wasserreicheren weingeistigen Lösungen an.

Tabelle V.

Nr. 1.

$$c = 0.6403; E = 0.0258; C = 37.28; e = 1.50;$$

$$w_0 = 0.028.$$

<i>t</i>	C		C ber. ²
	nach der Acid- Bestimmung	nach der Cl-	
186.0	36.90	—	36.82
281.3	36.65	—	36.58
450.4	36.18	—	36.18
644.0	35.80	35.75	35.70

¹ Arch. d. Pharm., XL, 355 (1902).

² C ber. = $\frac{C}{10k_1t}$, wenn k_1 die Konstante der Chloräthyl-Bildungsgeschwindigkeit (für Brigg'sche Logarithmen) ist; doch gibt diese Art der Berechnung gegenüber der gewöhnlich angewandten, einfacheren (C ber. = $C - k_2 Ct$, wenn $k_2 = 2.303k_1$) erst bei sehr langer Versuchsdauer etwas verschiedene, höhere Werte: bei Nr. 2 beträgt der Unterschied nach 454.7^h 0.01 cm³, nach 600.6^h 0.003 cm³, nach 820^h 0.04 cm³.

Nr. 2.

$$c = 0.6637; E = 0.1120; C = 31.96; e = 5.39;$$

$$w_0 = 0.044.$$

<i>t</i>	\overbrace{C}^{C}		C ber.
	nach der Acid- Bestimmung	nach der Cl-	
0.7	31.97	—	31.96
0.8	—	31.92	
22.1	31.95	—	31.92
167.9	31.79	—	31.60
310.6	31.56	—	31.31
454.7	31.23	—	31.00
454.8	—	31.04	
600.6	30.83	—	30.71
820.0	30.38	—	30.25
820.2	—	30.16	

Nr. 3.

$$c = 0.1668; E = 0.1135; C = 8.02; e = 5.47;$$

$$w_0 = 0.044.$$

<i>t</i>	\overbrace{C}^{C}		$\overbrace{C \text{ ber.}}^{\text{C ber.}}$	
	nach der Acid- Bestimmung	nach der Cl-	Von <i>t</i> = 0	Von <i>t</i> = 1.3; C = 8.17
1.3	8.17	—	8.02	8.17
5.0	8.17	—	8.02	8.17
191.4	8.13	—	7.96	8.12
454.4	8.13	—	7.89	8.04
454.5	—	7.95		
600.7	8.13	—	7.84	8.00
773.4	8.07	—	7.79	7.94
957.6	8.02	—	7.73	7.89
957.8	—	7.88		

Tabelle VI.

$$c = 0.6634; E = 0.1130; C = 31.95; e = 5.44;$$

$$w_0 = 0.607; c_m = 0.6553.$$

t	C		C ber.	x	k^1
	nach der Acid- Bestimmung	nach der Cl-			
1.2	32.00	—	31.96	—	—
1.3	—	31.94			
96.6	32.00	—	31.86	0.14	0.0002
191.1	32.05	—	31.78	0.27	0.0003
191.2	—	31.68			
360.3	32.02	—	31.63	0.39	0.0004
360.4	—	31.61			
504.8	32.01	—	31.48	0.54	0.0005
624.7	31.84	—	31.38	0.46	0.0004
820.5	31.50	—	31.20	0.30	0.0003
820.6	—	31.12			

Arithmetisches Mittel... 0.00035

In wasserreicherem Alkohol ($w = 0.607$) findet demnach sicher Verseifung statt. Da nach der gleich mitzuteilenden Formel für das w und c der Tabelle VI die Veresterungskonstante sich zu 0.00498 berechnet, so wären im Gleichgewicht zirka 6 bis 7 Prozent freie Säure vorhanden, die Verseifung kommt also erst bei weit vorgeschrittenem Umsatz in Betracht. Auch in wasserarmem Alkohol scheint Verseifung einzutreten — wenigstens bei $w = 0.044$ —, doch kommt sie innerhalb der Zeiten und Nikotinsäurekonzentrationen, auf die sich die Veresterungsversuche beziehen, jedenfalls nicht in Betracht.

¹ k (für Brigg'sche Logarithmen) berechnet nach den bei den Monoxybenzoesäuren (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXVI, Abt. IIb, p. 72 [1907]) gegebenen Ausführungen.

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

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

$$\frac{1}{k} = -77.5 + \frac{128.9}{c} - \frac{0.5333}{c^2} + \left(1451 - \frac{1221}{c} + \frac{247.8}{c^2}\right)w + \left(-4460 + \frac{3566}{c} - \frac{439.5}{c^2}\right)w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0.02$ und 0.65 und für HCl-Gehalte zwischen 0.16 und 0.66 . Für »absoluten« Alkohol (etwa w bis 0.04) auch noch bis $c = 0.10$.

Die nach obiger Gleichung berechneten k (für Brigg'sche Logarithmen), die Werte für $f\%$ und v sowie für $(a-x)^1$ in jenen Fällen, wo sich eine Rückrechnung als angezeigt erwies, sind bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben.

Man ersieht daraus, daß die Formel die Versuche gut darstellt.

Isonikotinsäure.

(3-Pyridincarbonsäure.)

Die Löslichkeit des Chlorhydrats dieser Säure in alkoholischer Salzsäure ist nicht kleiner, sondern größer als die der Säure in Alkohol, während bei den früher untersuchten Säuren das umgekehrte Verhältnis zu konstatieren war.

Bei 40 bis 45° lösen sich im Liter 99.93 prozentigen Alkohols etwa 0.020 bis 0.025 Mole Säure, bei 25° sehr erheblich weniger. Dagegen trat bei gleichfalls 99.93 prozentigem Alkohol, 0.1605 Molen HCl und 0.0216 Molen Isonikotinsäure bei 25° noch keine Ausscheidung von Chlorhydrat ein. Die Isonikotinsäure ist also in Alkohol erheblich schlechter, in alkoholischer Salzsäure (also das Chlorhydrat) dagegen erheblich besser löslich als die Nikotinsäure.

¹ Wegen der durchwegs sehr geringen Nikotinsäurekonzentrationen wurde auch bei den Versuchen in »absolutem« Alkohol mit der sogenannten mittleren Wasserkonzentration gerechnet.

Bei den nachstehend angegebenen Versuchsreihen wurde durchwegs Rosolsäure als Indikator verwendet. 0·0928 g der Isonikotinsäure, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 311 bis 312^{°1} zeigte, verbrauchten mit diesem Indikator 8·90 cm³ einer 0·08535 normalen Barytlauge (ber. 8·83 cm³).

Tabelle VII.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot1604; A = 0\cdot0216; C = 9\cdot34; a = 1\cdot26;$$

$$\text{Alkohol: } d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78542.$$

$$w_o = 0\cdot028; w_m = 0\cdot035; c_m = 0\cdot1595.$$

<i>t</i>	(<i>a-x</i>) gef.	(<i>a-x</i>) korr.	<i>k</i>	<i>k/c_m</i>
0·3	1·26	1·26	—	—
23·8	1·13	1·14	0·00179	0·0112
65·7	0·83	0·86	0·00251	0·0157
117·7	0·62	0·68	0·00227	0·0142
183·6	0·43	0·52	0·00209	0·0131
280·5	0·32	0·45	0·00159	0·0100
Mittelwerte . . .			0·00193	0·0123

Nr. 2.

$$c = 0\cdot1604; A = 0\cdot0216; C = 9\cdot34; a = 1\cdot26;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0\cdot036; c_m = 0\cdot1592.$$

<i>t</i>	(<i>a-x</i>) gef.	(<i>a-x</i>) korr.	<i>k</i>	<i>k/c_m</i>
0·6	1·25	1·25	—	—
39·9	0·92	0·94	0·0031 ₇	0·0198
65·8	0·82	0·85	0·0025 ₉	0·0161
135·6	0·52	0·58	0·0024 ₈	0·0155
232·3	0·28	0·39	0·0021 ₉	0·0137
335·1	0·15	0·31	0·0018 ₆	0·0114
401·8	0·05	0·24	0·0017 ₉	0·0113
Mittelwerte . . .			0·0021 ₁	0·0132

¹ Camps gibt 315° an (Arch. f. Pharm., XL [1902], 359), Skraup 317° (Monatshefte für Chemie, 17, 369 [1896]), Weidel und Herzig 307·5° (Monatshefte für Chemie, 1, 41 [1880]); außerdem sind noch tiefere Schmelzpunkte in der Literatur angegeben.

Nr. 3.

$$c = 0.3227; \quad A = 0.0185; \quad C = 18.79; \quad a = 1.08;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.034; \quad c_m = 0.3219.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.2	1.08	1.08	—	—
21.4	0.80	0.83	0.0053	0.0165
44.8	0.53	0.58	0.0060	0.0186
52.0	0.49	0.54	0.0059	0.0179
71.8	0.37	0.46	0.0052	0.0160
141.0	0.05	0.22	0.0049	0.0152

Mittelwerte... 0.0054 0.0164

Nr. 4.

$$c = 0.3294; \quad A = 0.0189; \quad C = 19.19; \quad a = 1.10;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.036; \quad c_m = 0.3288.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^4			
			k	k/c	k^2	k/c_m^2
0.5	1.03	1.03	—	—	—	—
22.9	0.69	0.72	81	245	68	206
45.15	0.47	0.53	70	214	64	194
45.25	0.45	0.51	74	224	67	205
72.2	0.26	0.35	69	210	65	197
123.7	0.08	0.23	55	167	53	160
123.8	0.02	0.17	66	200	65	197

Mittelwerte... 68 208 63 192

Nr. 5.

$$c = 0.6458; \quad A = 0.0185; \quad C = 37.60; \quad a = 1.08;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.035; \quad c_m = 0.6452.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.5	1.12	1.12	—	—
5.6	0.81	0.82	0.0212	0.0329
21.15	0.33	0.38	0.0214	0.0332
21.30	0.37	0.42	0.0192	0.0298
28.7	0.24	0.31	0.0189	0.0292
28.8	0.19	0.26	0.0214	0.0332
48.10	0.02	0.14	0.0184	0.0286
Mittelwerte...			0.0200	0.0310

Nr. 6.

$$c = 0.6458; \quad A = 0.0185; \quad C = 37.60; \quad a = 1.08;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.035; \quad c_m = 0.6452.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c_m
0.6	1.10	1.10	—	—
5.4	0.82	0.83	0.0210	0.0326
21.1	0.38	0.43	0.0189	0.0293
21.3	0.45	0.50	0.0157	0.0243
24.2	0.32	0.38	0.0187	0.0290
29.7	0.29	0.36	0.0161	0.0249
48.0	0.09	0.21	0.0148	0.0230
48.2	0.02	0.14	0.0184	0.0285
Mittelwerte...			0.0173	0.0268

Nr. 7.

$$c = 0.3216; \quad A = 0.0216; \quad C = 37.67; \quad a = 2.53;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.036; \quad c_m = 0.3209.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	k	k/c
0.5	2.50	2.50	—	—
21.5	1.63	1.68	0.0083	0.0258
48.4	1.00	1.12	0.0073	0.0228
99.3	0.29	0.53	0.0068	0.0213
			Mittelwerte...	0.0072
				0.0225

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

$c_m \dots \dots$	0.1592	0.1595	0.3209	0.3219	0.3288	0.6452	0.6452
$10^4 \frac{k}{c_m}$	132	123	225	164	208 (192)	310	268
$c_m - A \dots$	0.1376	0.1379	0.2993	0.3034	0.3099	0.6267	0.6267
$10^4 \frac{k}{c_m - A}$	153	140	240	178	219 (203)	315	276
$10^3 w_m \dots$	36	35	36	34	36	35	35

Man ersieht daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl rascher wächst als die gesamte als auch als die »freie« Salzsäurekonzentration.

Vergleich der Pyridincarbonsäuren untereinander und mit früher untersuchten Säuren.

Vergleicht man die Pyridincarbonsäuren mit den Amido-benzoesäuren, so fällt nebst den bereits eingangs erwähnten Verschiedenheiten auch noch auf, daß der Ersatz der CH-Gruppe durch N in 1(*o*)-Stellung einen weit weniger, in 2(*m*)- und 3(*p*)-Stellung einen weit stärker verzögernden Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit ausübt als die Substitution von H durch NH₂.

Während für $c' = 0.3333$ und $w = 0.052$ das Verhältnis der Konstanten der Benzoesäure zu denen der *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoesäure $1 : 0.012 : 0.673 : 0.698^1$ ist, findet man für das Verhältnis der Benzoesäure zur 1-, 2- und 3-Pyridincarbon-säure $1 : 0.056 : 0.167 : 0.343$ bei $c = 0.3333$ und $w = 0.040$.

Die Unterschiede der Veresterungsgeschwindigkeiten der *o*-Säure zu denen der *m*- und *p*-Säure sind demnach bei den drei Pyridinmonocarbonsäuren — $1 : 2.97 : 6.08^1$ — weit geringer als bei den drei Amidobenzoesäuren, wo das Verhältnis der Konstanten von *o*-, *m*- und *p*-Säure = $1 : 57.5 : 59.7^2$ gefunden wurde. Dagegen verestert die Isonicotinsäure unge-fähr doppelt so schnell wie die Nicotinsäure, die *p*-Amidobenzoe-säure aber nur unmerklich schneller als die *m*-Amidobenzoesäure.

Das Verhältnis der Konstanten der Nikotinsäure bei ver-schiedenen HCl- und H₂O-Konzentrationen weicht auch zum Teil recht beträchtlich von dem der Benzoesäure und somit auch der übrigen bisher untersuchten monosubstituierten Benzoesäuren ab.

Dabei muß allerdings bemerkt werden, daß die für die Nikotinsäure erhaltenen Zahlen wegen der äußerst geringen Löslichkeit dieser Säure (beziehungsweise ihres Chlorhydrats) in alkoholischem Chlorwasserstoff verhältnismäßig unsicher, die Werte für $w = 0.72$ außerdem, wenngleich nicht erheblich, extrapoliert sind.

Wir finden:

1. Für gleiche HCl-Konzentration verzögert ein bestimmter Wasserzusatz die Veresterungsgeschwindigkeit der Nikotin-säure meist in geringerem Grade als die der Benzoesäure.

Die Werte der k für $w = 0.052$ gleich 1.000 gesetzt, erhält man:

	Nicotinsäure	Benzoesäure	M^3
Für $c = 0.1667$:			
bei $w = 0.3333 \dots$	0.465	0.352	—
bei $w = 0.720 \dots$	0.244	0.164	0.185

¹ Für $c = 0.3333$; $w = 0.040$.

² Für $c' = 0.3333$; $w = 0.052$.

³ M ist das Mittel aus den Faktoren der Benzoesäure, der *m*- und *p*-Nitro-, *m*- und *p*-Amido-, *m*- und *p*-Oxy- und 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure.

	Nikotinsäure	Benzoessäure	M
Für $c = 0.3333$:			
bei $w = 0.3333 \dots$	0.552	0.463	—
bei $w = 0.720 \dots$	0.207	0.210	0.220
Für $c = 0.6667$:			
bei $w = 0.3333 \dots$	0.759	0.598	—
bei $w = 0.720 \dots$	0.647	0.317	0.375.

2. Bei gleicher Wasserkonzentration vergrößert Erhöhung der HCl-Konzentration von $\frac{1}{6}$ - auf $\frac{1}{3}$ -normal, die Konstanten der Nikotinsäure ungefähr gleich stark, Erhöhung der Chlorwasserstoffmenge von $\frac{1}{3}$ - auf $\frac{2}{3}$ -normal dagegen erheblich stärker als die der Benzoessäure.

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

	Nikotinsäure	Benzoessäure	M
Für $w = 0.3333$:			
bei $c = 0.3333 \dots$	3.19	2.68	—
bei $c = 0.6667 \dots$	11.06	6.49	—
Für $w = 0.720$:			
bei $c = 0.3333 \dots$	2.29	2.74	2.74
bei $c = 0.6667 \dots$	18.02	7.75	8.81

3. Auch das Verhältnis der Konstanten für $\frac{1}{6}$ -, $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ -normaler HCl ist bei $w = 0.3333$ und $w = 0.720$ bei der Nikotinsäure nicht unerheblich verschieden, bei der Benzoesäure dagegen noch angenähert gleich.

Verhältnis der Konstanten der Nikotinsäure:

für $w = 0.3333$ 1 : 3.19 : 11.06

für $w = 0.720$ 1 : 2.29 : 18.02

Verhältnis der Konstanten der Benzoessäure:

für $w = 0.3333$ 1 : 2.68 : 6.49

für $w = 0.720$ 1 : 2.74 : 7.75

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Picolinsäure bei 25° in wasserarmem Alkohol zwischen $\frac{1}{6}$ - und $\frac{1}{3}$ normaler HCl-Konzentration langsamer als letztere, zwischen $\frac{1}{3}$ - und $\frac{2}{3}$ normaler HCl aber letzterer ungefähr proportional wachsen.

Es wird gezeigt, daß die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Nikotinsäure und der Isonikotinsäure bei 25° und in wasserarmen, weingeistigen Lösungen sowohl rascher als die gesamte als auch als die freie HCl-Konzentration zunehmen.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Nikotinsäure bei 25° auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und die Abhängigkeit der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des verwendeten Alkohols und der Konzentration des Chlorwasserstoffes durch eine Formel dargestellt.

Es wird die Löslichkeit der Picolinsäure und der Nikotinsäure in »absolutem« Alkohol bei 25° gemessen.

Es wird gezeigt, daß die Verseifung des Nikotinsäure-äthylesters weder in wasserarmem noch in wasserreicherem alkoholischen Chlorwasserstoff neben der Veresterung, außer bei sehr weit vorgeschrittenem Umsatze, in Betracht kommt.

Es wird das Verhalten der Pyridincarbonsäuren mit dem der Benzoessäure und der Amidobenzoessäuren verglichen, wobei sich gewisse Abweichungen ergeben.

Die Isonikotinsäure verestert am schnellsten, die Picolinsäure am langsamsten.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor R. Wegscheider für die Veranlassung zu dieser Arbeit und sein Interesse an ihrem Fortschritt bestens zu danken.
