

# Über die Chlorhydrinbildung in Glycerin und Glykol und die Veresterung der Monooxy- und der 2, 5 und 2,6-Dioxybenzoesäuren sowie der Phenylelessigsäure in Glycerin

Von

Anton Kailan und Ernst Goitein

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1927)

## I. Versuchsanordnung bei der Veresterung mit Chlorwasserstoff als Katalysator und bei der Chlorhydrinbildung.

Die Bereitung<sup>1</sup> des wasserfreien und des wasserhaltigen Glycerins sowie der glyzerinischen Salzsäure geschah in der gleichen Weise wie bei den früher mitgeteilten Versuchen über Esterbildung in Glycerin.<sup>2</sup> Es kann daher auf das dort Gesagte verwiesen werden.

Titriert wurde mit nach Ostwald's Vorschrift bereiteten etwa 0·1 norm. Barytlaugen, deren Normalitäten unter N neben der Nummer jeder Versuchsreihe angegeben sind. Als Indikator ist Phenolphthalein bekanntlich zur Titration der Meta- und Paraoxybenzoesäure unbrauchbar. Es wurde deshalb ebenso wie bei der Messung der Veresterungsgeschwindigkeit dieser Säuren von A. Kailan<sup>3</sup> Rosolsäure (alkoholische 0·5%ige Lösung) verwendet. Die Titration der Metaoxybenzoesäure und ganz besonders der Paraoxybenzoesäure erfordert zur Erzielung eines möglichst deutlichen Farbumschlages<sup>4</sup> einen ziemlich großen Zusatz von Rosolsäure. Aus diesem Grunde wurden etwa 10 *cm*<sup>3</sup> Wasser stets mit der gleichen Menge Indikator versetzt und bis zu einem bestimmten Farbenton titriert, hierauf die glyzerinische Lösung der eingewogenen Säure zugesetzt und bis zu demselben Farbenton titriert. Die Salizylsäure läßt sich bekanntlich auch mit Phenolphthalein gut titrieren. Trotzdem wurde auch bei den Versuchen über die Veresterung der Salizylsäure Rosolsäure verwendet, denn der Glycerinester der Salizylsäure reagiert ebenso wie der Äthylester<sup>5</sup> gegen

<sup>1</sup> Sämtliche Versuche wurden von Ernst Goitein ausgeführt.

<sup>2</sup> Vgl. Rec. trav. chim., 41, 592 (1922); 43, 512 (1924); Wien. Akad. Ber. II b, 133, 485 (1924); Monatshefte für Chemie, 45, 485 (1924).

<sup>3</sup> Wien. Akad. Ber., 116, II b, 55 (1907).

<sup>4</sup> Bei der Metaoxybenzoesäure kann ein sehr scharfer Farbumschlag erzielt werden, nicht aber bei der Paraoxybenzoesäure.

<sup>5</sup> Wien. Akad. Ber., 116, II b, 55 (1907).

Phenolphthalein sauer. Eine mit Phenolphthalein versetzte ätherische Lösung des ersteren Esters gab erst nach Zusatz von 30 Tropfen 0·08466 norm. Barytlaug einen nicht deutlichen Farbenumschlag in Rosa, während bei der mit Rosolsäure versetzten Probe nach Zusatz von 2 Tropfen deutliche Rosafärbung auftrat.

Die Konzentration des Indikators wurde so gewählt, daß, bevor die rote Farbe der alkalischen Lösung auftrat, die gelbe der sauren noch nicht ganz verblaßt war. Bei der Phenyllessigsäure wurde Phenolphthalein als Indikator verwendet.

Während der Versuchsdauer befanden sich die Lösungen in gedämpften, mit eingeschlossenen Stopfen versehenen Kölbchen in einem auf 25·0° eingestellten Ostwald'schen Thermostaten mit Schaufelrührwerk. Die erste Titration wurde bei jeder Versuchsreihe kurze Zeit nach dem Einhängen in den Thermostaten gemacht und diente bloß zur Kontrolle des aus den Einzeltitrationen der Salzsäure und organischen Säure berechneten Verbrauches. Es ergab sich zumeist gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert. Unter der Annahme, daß sich die Dichte des Reaktionsgemisches im Verlaufe der Reaktion nicht merklich ändert, wurde immer nur bei dem Kontrollversuch die mit einem kleinen Pyknometer<sup>1</sup> — neben der Nummer jeder Versuchsreihe ist unter *P* das Gewicht des im Pyknometer enthaltenen Reaktionsgemisches angegeben — dem Reaktionskolben entnommene Probe gewogen und so die Konzentrationen der organischen Säure und der Salzsäure berechnet. Bei den weiteren Bestimmungen wurde der Pyknometerinhalt ohne vorherige Wägung in ein mit Wasser beschicktes Gefäß entleert und titriert. Für die Berechnung der Volumkonzentrationen wurden als Dichten der Chlorwasserstoff und organische Säure enthaltenden glyzerinischen Lösungen bei ursprünglich 0, 0·7, beziehungsweise 1·3 Molen Wasser pro Liter  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1\cdot260, 1\cdot257$ , beziehungsweise 1·255 angenommen.<sup>2</sup>

In den folgenden Tabellen bedeuten *t* die Zeiten in Stunden, die seit dem Zusatze der glyzerinischen Salzsäure zu der glyzerinischen Lösung der organischen Säure bis zum Ausgießen des Pyknometerinhaltes in Wasser verfließen sind. Unter *a*, *c* und *w*<sub>0</sub> sind die Konzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers im Reaktionsgemisch in Molen pro Liter zur Zeit *t* = 0 bezeichnet. *A* und *C* ist der berechnete Verbrauch an Barytlaug für die im Pyknometer enthaltene organische Säure, beziehungsweise Salzsäure zur Zeit *t* = 0. Unter *A*—*X* findet sich die zur Zeit *t* für die im Pyknometer enthaltene organische Säure verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Barytlaug. Die *k*-Werte sind die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit Brigg'schen Logarithmen berechneten Koeffizienten. Unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelbestimmung [ $p = t^2 (A - X)^2$ ] wurden bei jeder Versuchsreihe die Mittelwerte *k*<sub>m</sub> der *k* und des im Mittel während der Reaktion entstandenen Wassers berechnet. Der Wert des letzteren, zu *w*<sub>0</sub> addiert, ist unter *w*<sub>m</sub> zugegeben. Die *k* ber. schließlich sind die nach den später mitzuteilenden Formeln ermittelten Konstanten.

Zur Überprüfung der Arbeitsmethode wurde die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure mit glyzerinischer Salzsäure

<sup>1</sup> Bei der Phenyllessigsäure wurden die dem Reaktionskolben entnommenen Proben in ein Wägglas auf einer Hornwaage, die in demselben Arbeitsraum aufgestellt war, eingewogen, weil sich dies bei der großen Reaktionsgeschwindigkeit als vorteilhafter erwies. In den Tabellen sind die *C*, *A* und *A*—*X* auf 5 g bezogen.

<sup>2</sup> Vgl. Wien. Akad. Ber., 135, II b, 65 (1926).

gemessen. Es wurde  $\frac{k_m}{c} = 0.0365$  für  $w_m = 0.034$  erhalten, was mit dem von K. Heidrich<sup>1</sup> gefundenen Werte  $\frac{k_m}{c} = 0.0371$  für  $w_m = 0.041$  hinreichend übereinstimmt.

## II. Vergleichsversuch mit Benzoesäure.

Nr. 1.  $P = 6.601$ ,  $N = 0.09368$

$c = 0.3344$

$C = 18.74$

$a = 0.0983$

$A = 5.51$

$w_0 = 0$

$t$	$A-X$	$k$
0.68	5.44	—
25.10	2.76	0.0120
41.50	1.63	0.0128
43.21	1.63	0.0122
48.55	1.46	0.0119
66.77	0.88	0.0119

$k_m = 0.0122$

$\frac{k_m}{c} = 0.0365$

$w_m = 0.034$

## III. Die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung.

### A. In Glycerin.

#### 1. Bei Anwesenheit einer organischen Säure, beziehungsweise deren Ester.

##### a) In Gegenwart von Salizylsäure, beziehungsweise Salizylsäureglyzerinester.

Die Salizylsäure zeigt selbst in absolut glyzerinischen Lösungen eine so geringe Veresterungsgeschwindigkeit, daß daneben die Chlorhydrinbildung nicht vernachlässigt werden darf.

Da die Volhard'sche Methode wegen der Farbreaktion der Salizylsäure mit Ferrisalzen hier zur Chlorbestimmung nicht geeignet ist, wurden zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Chlorhydrinbildung ( $k'$ ) in den Tabellen Nr. 21 und 19 einige Gewichtsanalysen gemacht. Die  $k'$  wurden nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit natürlichen Logarithmen berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben.

Dabei ist unter  $C-X'$  der Verbrauch an Barytlauge für die zur Zeit  $t$  noch vorhandene Salzsäure angeführt.

<sup>1</sup> Rec. trav. chim., 41, 592 (1922).

Nr. 2.				Nr. 3.			
$c = 0.3388$	$C = 16.61$			$c = 0.6582$	$C = 31.82$		
$a = 0.0978$	$A = 4.79$			$a = 0.0968$	$A = 4.68$		
$w_0 = 0$				$w_0 = 0$			
$t$	$A-X$	$C-X$	$k' \cdot 10^5$	$t$	$A-X$	$C-X$	$k' \cdot 10^5$
0.43	4.79	16.61	—	139.6	2.28	31.57	5.66
240.0	2.51	16.41	5.05	186.6	1.69	31.54	4.74
384.7	1.72	16.33	4.42	211.0	1.56	31.49	4.94
455.4	1.39	16.17	5.90	259.0	1.20	31.39	5.25
$k'_m = 5.26 \cdot 10^{-5}$				$k'_m = 5.10 \cdot 10^{-5}$			
$c_m = 0.3302,$	$w_m = 0.032$			$c_m = 0.6547,$	$w_m = 0.032$		

Man kann also die Konstante der Chlorhydrinbildung in Glycerin, das 0.03 Mole Wasser und 0.1 Mol Salizylsäure oder dessen Glycerinester im Liter enthält, zu rund  $5 \cdot 10^{-5}$  annehmen. Demnach beträgt die infolge dieser Reaktion an den  $A-X$  anzubringende Korrektur  $5 \cdot 10^{-5} C t \text{ cm}^3$ . Die korrigierten  $A-X$  sind in den Tabellen unter korr.  $A-X$  angeführt. Die korr.  $c_m$  bedeuten die Konzentration der im Mittel seit Versuchsbeginn bis zur Zeit  $t$  vorhandenen Salzsäure. Die auf ähnliche Weise wie die  $k_m$  und  $w_m$  berechneten Mittelwerte der korr.  $c_m$  sind unter  $c_M$ , die der korrigierten  $k$  unter  $k_m$  korr. angeführt.

Geringer Wasserzusatz hebt, wie die Versuchsreihen Nr. 26 und 29 zeigen, die Chlorhydrinbildung praktisch ganz auf.

Der Wert  $k' = 5 \cdot 10^{-5}$  darf nicht ohne weiteres zur Korrektur der  $A-X$  bei jeder anderen langsam veresternden Säure verwendet werden, da, wie die weiter unten wiedergegebenen Versuche zeigen, die Konstante der Chlorhydrinbildung bei Abwesenheit organischer Säuren einen kleineren Wert hat. Indessen ist aus den Versuchen<sup>1</sup> über die Veresterungsgeschwindigkeit der Nitrobenzoesäuren in Glycerin zu ersehen, daß  $k'$  bei Gegenwart dieser Säure denselben Wert  $5 \cdot 10^{-5}$  hat. Der nachstehend mitgeteilte Versuch über die Chlorhydrinbildung bei Gegenwart von Anthranilsäure bestätigt diesen Wert von  $k'$ . Auch die 2, 5- und 2, 6-Dioxybenzoesäuren scheinen die Chlorhydrinbildung in ähnlicher Weise zu beschleunigen. Es wurden daher in der vorliegenden Untersuchung die korrigierten  $A-X$ -Werte durchwegs mit  $k' \cdot 10^{-5}$  berechnet. Bei den Versuchsreihen über die Veresterung organischer Säuren sind die  $A-X$  mit Sternchen versehen, wo der auf die Salzsäure entfallende Laugenverbrauch aus der gravimetrischen Chlorbestimmung berechnet wurde.

<sup>1</sup> Wien. Akad. Ber., 136, II b (1927) im Drucke.

## b) Chlorhydrinbildung in Gegenwart von Anthranilsäure.

Nr. 4.  $N = 0.09775$ 

$c = 0.4032$		$C = 16.37$
$c^1 = 0.3019$		$C^1 = 12.25$
$a = 0.1013$		$w_0 = 0$
$t$	$C-X^1$	$k'10^5$
0	12.25	—
170.0	12.15	4.8
721.5	11.87	4.4
$k'_m = 4.5 \cdot 10^{-5}$		$w_m = 0.004$
	$c'_M = 0.2975$	

## 2. Bei Abwesenheit einer organischen Säure, beziehungsweise deren Ester

## a) In ursprünglich absolutem Glycerin.

Nr. 5.

$P = 5.036$ , $N = 0.08243$		
$c = 0.1764$	$w_0 = 0$	
$t$	$C-X'$	$k'10^5$
0	8.55	—
674.9	8.40	2.63
1680	8.27	1.99
3312	7.94	2.24
4034	7.69	2.69
$k'_m = 2.41 \cdot 10^{-5}$	$k'_m \text{ ber.} = 2.82 \cdot 10^{-5}$	
$w_m = 0.007$	$c_M = 0.1692$	

Nr. 6.

$P = 5.073$ , $N = 0.08243$		
$c = 0.3157$	$w_0 = 0$	
$t$	$C-X'$	$k'10^5$
0	15.42	—
667.2	15.15	2.66
1654	14.79	2.52
3358	13.92	3.05
4079	13.85	2.63
$k'_m = 2.77 \cdot 10^{-5}$	$k'_m \text{ ber.} = 2.48 \cdot 10^{-5}$	
$w_m = 0.015$	$c = 0.3010$	

Nr. 7.

$P = 3.840$ , $N = 0.09368$		
$c = 0.6452$	$w_0 = 0$	
$t$	$C-X'$	$k'10^5$
0	21.00	—
2177	19.82	2.66
3240	19.63	2.08
4204	19.57	1.68
4961	18.58	2.47
$k'_m = 2.14 \cdot 10^{-5}$	$k'_m \text{ ber.} = 2.10 \cdot 10^{-5}$	
$w_m = 0.027$	$c_M = 0.6183$	

Nr. 8.

$P = 3.741$ , $N = 0.09368$		
$c = 0.3295$	$w_0 = 0$	
$t$	$C-X'$	$k'10^5$
0	10.45	—
985	10.10	3.46
1968	9.85	3.01
3409	9.56	2.61
4125	9.33	2.75
$k'_m = 2.76 \cdot 10^{-5}$	$k'_m \text{ ber.} = 2.48 \cdot 10^{-5}$	
$w_m = 0.015$	$c_M = 0.3146$	

<sup>1</sup>  $c'$ ,  $C'$  und  $C'-X'$  beziehen sich auf die »freie Salzsäure«, d. h. auf den Überschuß der Salzsäure über die Anthranilsäure, beziehungsweise deren Ester. Vgl. Wien. Akad. Ber., II b, 115, 799 (1906).  $C'-X'$  wurde gravimetrisch bestimmt und auf 5 g bezogen.

Nr. 9.

$$P = 5.062, N = 0.09775$$

$c = 0.5029$		$w_0 = 0$
$l$	$C-X^1$	$k' \cdot 10^5$
0	20.67	—
242.5	20.56	2.20
479.3	20.38	2.95
$k'_m = 2.80 \cdot 10^{-5}$		$k'_m \text{ ber.} = 3.02 \cdot 10^{-5}$
$w_m = 0.003$		$c_M = 0.4998$

b) In ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

Nr. 10.

Nr. 11.

$P = 3.741, N = 0.09368$			$P = 3.224, N = 0.09368$		
$c = 0.5351$	$w_0 = 0.662$		$c = 0.6536$	$w_0 = 1.374$	
$l$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$	$l$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$
0	17.01	—	0	17.93	—
2136	17.05	—	2036	17.89	0.11
3150	16.98	—	4153	17.83	0.13
4155	16.85	0.23	5834	17.78	0.14
5844	16.75	0.26	7235	17.75	0.14
7230	16.70	0.25			
$k'_m = 2.5 \cdot 10^{-6}$	$w_m = 0.666$		$k'_m = 1.4 \cdot 10^{-6}$	$w_m = 1.377$	
$c_M = 0.5309$			$c_M = 0.6508$		

Ordnet man die Mittelwerte der  $k'$  der Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin nach steigenden Werten von  $c_M$ , so erhält man:

für  $w_m = 0.003$  bis  $0.027$ 

$c_M$ .....	0.1692	0.3010	0.3146	0.4998	0.6183
$k'_m \cdot 10^5$ .....	2.41	2.77	2.76	2.80	2.14
$w_m \cdot 10^3$ .....	7	15	15	3	27

Mittelwerte:

	mit	ohne Nr. 7
$k'_m \cdot 10^5$ .....	2.58	2.68
$w_m \cdot 10^3$ .....	13	10

Für  $w_m = 0.666$  und  $c_M = 0.5309$  ist  $k'_m \cdot 10^5 = 0.25$ ; für  $w_m = 1.377$  und  $c_M = 0.6508$  ist  $k'_m \cdot 10^5 = 0.14$ .

Wie man sieht, verläuft die Chlorhydrinbildung in wasserarmem Glycerin wenigstens annähernd monomolekular, wahrscheinlich auch in wasserreicherem Glycerin. Da aber hier nur je eine

<sup>1</sup> In dieser Versuchsreihe wurde das zweite und dritte C--X' gravimetrisch bestimmt und auf die obige Barytlauge umgerechnet.

Versuchsreihe mit sehr geringem Umsatze vorliegt, ist dies nicht mit Sicherheit festzustellen. Der verzögernde Einfluß des Wassers auf die Chlorhydrinbildung ist auffallend groß, da schon  $\frac{2}{3}$  Mole Wasser die Konstanten auf den zehnten Teil erniedrigen. Salizylsäure, Anthranilsäure und *o*-Nitrobenzoesäure scheinen, wie schon erwähnt, in gleicher Weise beschleunigend auf die Chlorhydrinbildung zu wirken.<sup>1</sup>

Unter der Voraussetzung, daß der Reaktionsverlauf monomolekular bleibt, folgt zwischen  $c = 0.16$  und  $0.65$  und  $w = 0.004$  und  $1.4$  für Stunden,  $25^\circ$  und natürliche Logarithmen

$$k' = \frac{1}{31250 + 607800 w - 81240 w^2}$$

**B. In Glykol<sup>2</sup> bei Abwesenheit einer organischen Säure, beziehungsweise deren Ester.**

$$N = 0.08468$$

Nr. 12			Nr. 13		
$c = 0.1906$			$c = 0.4711$		
$t$	$C-X^3$	$k' \cdot 10^5$	$t$	$C-X^1$	$k' \cdot 10^5$
0	10.15	—	0	25.08	—
1584	9.93	1.38	1586	24.63	1.14
3528	9.72	1.23	3528	24.18	1.03
			4258	23.964	1.07
$k'_m = 1.25 \cdot 10^{-5}$		$w_m = 0.004$	$k'_m = 1.05 \cdot 10^{-5}$		$w_m = 0.009$
$c_M = 0.1869$			$c_M = 0.4619$		

Nr. 14.

$$c = 0.6526, w_0 = 0$$

0	34.74	—
1584	33.90	1.54
3528	33.30	1.20
4258	32.884	1.29
$k'_m = 1.26 \cdot 10^{-4}$		$w_m = 0.015$
$c_M = 0.6373$		

<sup>1</sup> Schon C. F. Boehringer & Söhne ließen sich den Zusatz von 1–20% bis höchstens 30% einer »organischen Carbonsäure« als Katalysator für die Bildung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmiger oder wäßriger Salzsäure patentieren. D. R. P. Kl. 120, Nr. 197308/9 vom 20. Nov. 1906 [16. April 1908]; Chem. Zentralblatt, I, 1655 (1908).

<sup>2</sup> Das Glykol war das von K. Melkus bei seinen Versuchen über »Esterbildung in Glykol« verwendete. Wien. Akad. Ber., II b, 136, 9 (1927); Monatshefte für Chemie, 48, 9.

<sup>3</sup> Auf 5 g bezogen. Ebenso in den folgenden Tabellen.

<sup>4</sup> Dieser Wert wurde gravimetrisch bestimmt.

Nr. 15			Nr. 16		
$c = 0.7365$	$w_0 = 0.602$		$c = 0.6648$	$w_0 = 1.270$	
$t$	$C-X'$	$k'10^5$	$t$	$C-X'$	$k'10^5$
0	39.21	—	0	35.39	—
1584	38.82	0.63	1584	35.18	0.37
3528	38.23	0.72	3528	35.99	0.32
$k'_m = 7.05 \cdot 10^{-6}$	$w_m = 0.610$		$k'_m = 3.3 \cdot 10^{-6}$	$w_m = 1.273$	
$c_M = 0.7282$			$c_M = 0.6613$		

Ordnet man die Mittelwerte der  $k'$  der Versuche in ursprünglich absolutem Glykol nach steigenden Werten von  $c_M$ , so erhält man:

Für  $w = 0.004$  bis  $0.013$ .

$c_M$ .....	0.1869	0.4568	0.6410
$k'_m \cdot 10^5$ .....	1.25	1.05	1.26
$w_m \cdot 10^3$ .....	4	9	15

Mittelwerte:

$$k'_m \cdot 10^5 = 1.19$$

$$w_m \cdot 10^3 = 9.0$$

Für  $w = 0.610$  und  $c = 0.7282$  ist  $k'10^5 = 0.705$ .

Für  $w = 1.273$  und  $c = 0.6613$  ist  $k'10^5 = 0.33$ .

Die Chlorhydrinbildung verläuft in sehr wasserarmem Glykol proportional der Salzsäurekonzentration, somit monomolekular.

Unter der Voraussetzung, daß dies auch noch für wasserreicheres Glykol zutrifft, erhält man zwischen den Grenzen  $c = 0.18$  bis  $0.74$  und  $w = 0.004$  bis  $1.4$  für Stunden, natürliche Logarithmen und  $25^\circ$

$$k' = \frac{1}{83.800 + 23.820 w + 116.800 w^2}$$

Dagegen wird, wie A. Kailan und K. Melkus<sup>1</sup> kürzlich zeigen konnten, auch die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung in Glykol durch die Anwesenheit organischer Säuren, beziehungsweise deren Ester stark vergrößert, so daß sich in Anwesenheit von Salizylsäure, beziehungsweise deren Glykolester die monomolekulare Konstante der Chlorhydrinbildung für  $25^\circ$ , Stunden und natürliche Logarithmen ebenso wie in ursprünglich absolutem Glycerin auch in ursprünglich absolutem Glykol zu  $5 \cdot 10^{-5}$  ergibt.

### C. Vergleich der Geschwindigkeit der Chloräthylbildung mit der der Chlorhydrinbildung in Glycerin und Glykol.

In der nachstehenden Zusammenstellung werden die für  $25^\circ$ , Stunden und natürliche Logarithmen geltenden monomolekularen

<sup>1</sup> Wien. Akad. Ber., II b, 136, 9 (1927).



Konstanten, die A. Kailan<sup>1</sup> für die Veresterungsgeschwindigkeit von  $\frac{2}{3}$  normalem Chlorwasserstoff in absolutem und wasserreicherem Äthylalkohol mit und ohne organische Säuren, beziehungsweise deren Äthylester gefunden hat, mit den hier für die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung in Glycerin und Glykol, aber durchwegs ohne organische Säuren, beziehungsweise deren Ester ermittelten Konstanten verglichen.

Medium .....	<i>w</i> .....	0·013	0·030	0·733	1·346	
Äthylalkohol .....	{	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup> .....	6·77	6·74	2·44	0·98
		Verhältnis .....	1	: 0·997	: 0·360	: 0·144
Glykol .....	{	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup> .....	1·19	1·18	0·596	0·305
		Verhältnis .....	1	: 0·994	: 0·501	: 0·257
Glycerin.....	{	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup> .....	2·55	2·03	0·231	0·142
		Verhältnis .....	1	: 0·794	: 0·090	: 0·056

Der Wassereinfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit der Salzsäure ist, wie zu erwarten war, in Glykol wesentlich kleiner als in Äthylalkohol. In Glycerin ist er dagegen, was sehr auffällt, nicht nur nicht kleiner als im letzteren, sondern etwa dreimal größer. Wegen des geringen Umsatzes sind allerdings gerade diese Werte sehr unsicher, doch übersteigt die Abweichung wohl die Versuchsfehler.

#### IV. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Salicylsäure.

Die verwendete Säure erwies sich als rein. Ihr Schmelzpunkt war 159°; 0·2342 g Salicylsäure erforderten zur Neutralisation 20·01 cm<sup>3</sup> 0·08468 normaler Barytlauge (ber. 19·97 cm<sup>3</sup>).

##### A. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

Nr. 17,  $P = 5·411$ ,  $N = 0·08468$

$c = 0·1733$ ,  $a = 0·1033$ ,  $C = 8·79$ ,  $A = 5·24$

	A—X	<i>k</i> ' 10 <sup>6</sup>	korr. A—X	korr. <i>c<sub>m</sub></i>	korr. <i>k</i> ' 10 <sup>5</sup>	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^6$
0·28	5·21	—	—	—	—	—
194·6	4·10	547	4·19	0·1723	499	290
340·3	3·39	556	3·54	0·1717	500	291
576·0	2·56	540	2·81	0·1707	470	275
768·0	1·90	574	2·24	0·1699	481	283
1105·0	1·10	613	1·59	0·1684	469	278

$$k_{nr} = 567 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 327 \cdot 10^{-5} \quad k_{mkorr.} = 480 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{cM} \text{ korr.} = 282 \cdot 10^{-5}$$

$$cM = 0·1703 \quad w_m = 0·029 \quad \frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 290 \cdot 10^{-5}$$

<sup>1</sup> Wien. Akad. Ber., II b, 116, 454 (1907).

Nr. 18.  $P = 5.036$ ,  $N = 0.08468$ .

$c = 0.3467$		$a = 0.1049$		$C = 16.37$		$A = 4.95$	
$l$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. $c_m$	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$	
0.31	4.93	—	—	—	—	—	—
119.9	3.64	111	3.74	0.3458	102	294	
219.0	2.85	110	3.03	0.3450	97	282	
338.2	1.93	121	2.21	0.3438	104	301	
411.0	1.53	124	1.87	0.3432	103	300	
454.5	1.29	129	1.66	0.3428	104	305	
532.4	0.99	131	1.43	0.3422	101	296	
2399	— 2.02	—	0.02	—	—	—	—
$k_m = 121 \cdot 10^{-5}$		$\frac{k_m}{c} = 350 \cdot 10^{-5}$		$c_M = 0.3436$			
$k_m = 102 \cdot 10^{-5}$		$\frac{k_m}{c_M} \text{ korr.} = 297 \cdot 10^{-5}$		$w_m = 0.032$			
		$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 288 \cdot 10^{-5}$					

Nr. 19.  $P = 5.158$ ,  $N = 0.08468$ 

$c = 0.6582$		$a = 0.0968$		$C = 31.82$		$A = 4.68$	
$l$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. $c_m$	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$	
0.28	4.67	—	—	—	—	—	—
90.97	3.08	200	3.22	0.6567	178	272	
139.6	2.28	224	2.50	0.6558	195	297	
186.6	1.69	237	1.99	0.6552	199	304	
211.0	1.56	226	1.90	0.6547	186	283	
259.0	1.20	228	1.61	0.6536	179	274	
1201	— 1.95	—	— 0.04	—	—	—	—
$k_m = 224 \cdot 10^{-5}$		$\frac{k_m}{c} = 340 \cdot 10^{-5}$		$c_M = 0.6552$			
$k_m \text{ korr.} = 188 \cdot 10^{-5}$		$\frac{k_m}{c_M} \text{ korr.} = 287 \cdot 10^{-5}$		$w_m = 0.029$			
		$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 290 \cdot 10^{-5}$					

Nr. 20.  $P = 3.236$ ,  $N = 0.08243$ .

$c = 0.1762$		$a = 0.0982$		$C = 5.49$		$A = 3.06$	
$l$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. $c_m$	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^{-5}$	
0.26	3.06	—	—	—	—	—	—
143.0	2.54	56.6	2.58	0.1756	51.8	295	

(Zu Nr. 20.)

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. $c_m$	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
239·2	2·22	58·2	2·29	0·1750	52·6	301
334·9	2·00	55·2	2·09	0·1747	49·5	283
478·5	1·66	55·5	1·79	0·1740	48·7	280
655·3	1·29	57·3	1·47	0·1734	48·6	280
868·5	0·90	61·1	1·14	0·1724	49·4	286

$$k_m = 576 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 327 \cdot 10^{-5} \quad c_M = 0 \cdot 1734$$

$$k_m \text{ korr.} = 496 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} \text{ korr.} = 286 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 0 \cdot 024$$

$$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 293 \cdot 10^{-5}$$

Nr. 21.  $P = 5 \cdot 092$ ,  $N = 0 \cdot 08243$ .

$$c = 0 \cdot 3388 \quad a = 0 \cdot 0978 \quad C = 16 \cdot 61 \quad A = 4 \cdot 79$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. $c_m$	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
0·43	4·79	—	—	—	—	—
73·37	3·92	119	3·98	0·3382	110	324
180·0	2·92	119	3·07	0·3372	107	318
240·0	2·51	117	2·71	0·3368	103	306
360·5	1·64	129	1·94	0·3358	109	324
384·7	1·72	116	2·04	0·3356	96	287
455·4	1·39	118	1·77	0·3349	95	283

$$k_m = 119 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 352 \cdot 10^{-5} \quad c_M = 0 \cdot 3362$$

$$k_m \text{ korr.} = 102 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c_M} \text{ korr.} = 304 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 0 \cdot 028$$

$$\frac{k_m}{c} \text{ korr. ber.} = 291 \cdot 10^{-5}$$

Nr. 22.  $P = 5 \cdot 076$ ,  $N = 0 \cdot 08243$ .

$$c = 0 \cdot 1975 \quad a = 0 \cdot 1010 \quad C = 9 \cdot 65 \quad A = 4 \cdot 94$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. $c_m$	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
0·43	4·89	—	—	—	—	—
123·3	4·03	71·7	4·09	0·1969	66·5	338
242·3	3·37	68·6	3·49	0·1962	62·3	317
407·2	2·70	64·4	2·90	0·1954	56·8	291

(Zu Nr. 22.)

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. $c_m$	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
574.5	2.12	64.0	2.40	0.1946	54.6	280
818.0	1.37	68.1	1.77	0.1933	54.5	282
$k_m = 661.10^{-6}$			$\frac{k_m}{c} = 335.10^{-5}$	$c_M = 0.1948$		
$k_m$ korr. = 567.10 <sup>-6</sup>			$\frac{k_m}{c_M}$ korr. = 291.10 <sup>-5</sup>	$w_m = 0.025$		
			$\frac{k_m}{c}$ korr. ber. = 292.10 <sup>-5</sup> .			

Nr. 23.  $P = 4.045$ ,  $N = 0.09368$ .

$c = 0.6487$   $a = 0.0881$   $C = 22.24$   $A = 3.02$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. $c_m$	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
0.53	2.97	—	—	—	—	—
89.71	1.95	212	2.05	0.6472	187	290
119.2	1.69	212	1.82	0.6466	185	285
137.5	1.51	219	1.66	0.6463	189	292
167.7	1.30	218	1.49	0.6458	183	283
193.3	1.19	209	1.41	0.6453	171	265
210.2	1.02	224	1.25	0.6450	182	283
$k_m = 216.10^{-5}$			$\frac{k_m}{c} = 333.10^{-5}$	$c_m = 0.6460$		
$k_m$ korr. = 182.10 <sup>-5</sup>			$\frac{k_m}{c_M}$ korr. = 282.10 <sup>-5</sup>	$w_m = 0.024$		
			$\frac{k_m}{c}$ korr. ber. = 293.10 <sup>-5</sup>			

Nr. 24.  $P = 6.090$ ,  $N = 0.09368$ .

$c = 0.3109$   $a = 0.0914$   $C = 16.05$   $A = 4.72$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	korr. $A-X$	korr. $c_m$	korr. $k \cdot 10^5$	korr. $\frac{k_m}{c} \cdot 10^5$	korr. <sup>1</sup> $k_1 \cdot 10^5$	korr. <sup>1</sup> $\frac{k_1 m}{c} \cdot 10^5$
0.2	4.75	—	—	—	—	—	—	—
90.6	3.81	103	3.88	0.3102	94.0	303	97.2	314
145.6	3.36	101	3.48	0.3097	90.9	293	92.9	300
168.2	3.16	104	3.30	0.3096	92.4	298	94.2	304
186.1	2.98	107	3.13	0.3094	95.9	310	97.5	315
259.3	2.46	109	2.67	0.3088	95.4	309	96.6	313
330.0	2.12	105	2.39	0.3084	89.6	290	90.5	293
354.0	2.03	104	2.31	0.3082	87.7	284	88.5	287
$k_m = 105.10^{-5}$			$\frac{k_m}{c} = 338.10^{-5}$	$c_M = 0.3089$				
$k_m$ korr. = 91.8.10 <sup>-5</sup>			$\frac{k_m}{c_M}$ korr. = 297.10 <sup>-5</sup>	$w_m = 0.020$				
$k_m$ korr. = 93.2.10 <sup>-5</sup>			$\frac{k_m}{c}$ korr. ber. = 295.10 <sup>-5</sup>	$\frac{k_1 m}{c_M}$ korr. = 302.10 <sup>-5</sup> .				

<sup>1</sup> Von  $t_1 = 0.2$ ,  $A-X_1 = 4.75$  ab gerechnet.

## B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

$$w_m = 0.682 \text{ bis } 0.700.$$

Nr. 25.

$$P = 5.389 \quad N = 0.08468$$

$$c = 0.1810 \quad a = 0.0978$$

$$w_0 = 0.658$$

$$C = 9.16 \quad A = 4.95$$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 <sup>6</sup>
0.35	4.95	—
411.3	3.99	228
767.2	3.31	228
983.9	2.80	252
1154	2.64	237
1490	2.09	251
1946	1.62	249

Nr. 26.

$$P = 4.937 \quad N = 0.08468$$

$$c = 0.3134 \quad a = 0.0983$$

$$w_0 = 0.675$$

$$C = 14.53 \quad A = 4.56$$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 <sup>6</sup>
0.34	4.55	—
216.9	3.69	424
409.6	3.03	434
597.6	2.62	403
910.2	1.80	444
1247	1.31 <sup>1</sup>	434

$$k_m = 243 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 134 \cdot 10^{-5}$$

$$k_m = 428 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 136 \cdot 10^{-5}$$

$$w_m = 0.682 \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 134.3 \cdot 10^{-5}$$

$$w_m = 0.700 \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 132.6 \cdot 10^{-5}$$

Nr. 27.  $P = 5.154$ ,  $N = 0.08468$ .

$$c = 0.6620, \quad a = 0.0983, \quad C = 31.98, \quad A = 4.76, \quad w_0 = 0.657.$$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 <sup>6</sup>
0.31	4.75	—
170.9	3.22	993
262.0	2.72	928
359.5	2.15	960
479.8	1.71	929
500.8	1.62	935
668.1	1.17	912

$$k_m = 938 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 142 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 134.0 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 0.686.$$

$$w_m = 1.359 \text{ bis } 1.380.$$

Nr. 28.

$$P = 5.353 \quad N = 0.08468$$

$$c = 0.1664 \quad a = 0.0935$$

$$w_0 = 1.339$$

$$C = 8.38 \quad A = 4.71$$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 <sup>6</sup>
0.25	4.71	—
478.4	4.00	148

Nr. 29.

$$P = 4.994 \quad N = 0.08468$$

$$c = 0.3194 \quad a = 0.0958$$

$$w_0 = 1.356$$

$$C = 15.01 \quad A = 4.50$$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 <sup>6</sup>
0.30	4.49	—
486.9	3.29	279

<sup>1</sup> Nach der gravimetrischen Chlorbestimmung 1.32.

(Zu Nr. 28 und 29.)

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 <sup>6</sup>	<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 <sup>6</sup>
665·6	3·70	158	646·6	2·88	300
995·0	3·34	150	886·7	2·43	302
1148	3·12	156	986·0	2·33	290
1916	2·34	159	1153	2·011	304
2701	1·76	158	1586	1·48	304

$$k_m = 156 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 939 \cdot 10^{-6} \quad k_m = 298 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 933 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 946 \cdot 10^{-6} \quad w_m = 1 \cdot 360 \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 938 \cdot 10^{-6} \quad w_m = 1 \cdot 380$$

Nr. 30, *P* = 5·158, *N* = 0·08468.

*c* = 0·6372, *a* = 0·0835, *C* = 30:91, *A* = 4·05, *w*<sub>0</sub> = 1·335.

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> · 10 <sup>6</sup>
0·42	4·01	—
266·4	2·74	638
357·9	2·35	660
482·2	1·99	640
572·2	1·70	659
739·1	1·39	628
960·9	1·03	619

$$k_m = 640 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 100 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 947 \cdot 10^{-6} \quad w_m = 1 \cdot 359.$$

Ordnet man die Mittelwerte der  $\frac{k}{c_m}$  korr. der Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin, beziehungsweise der  $\frac{k}{c}$  der Versuche in Glycerin, das ursprünglich  $\frac{2}{3}$ , beziehungsweise  $\frac{4}{3}$  Mole Wasser pro Liter enthalten hatte, nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so enthält man:

für *w*<sub>m</sub> = 0·020 bis 0·032.

<i>c</i> <sub>M</sub> .....	0·1700	0·1734	0·1948	0·3089	0·3362	0·3436	0·6460	0·6552
10 <sup>5</sup> $\frac{k}{c_m}$ korr. .	282	286	291	297	304	297	282	287
10 <sup>3</sup> <i>w</i> <sub>m</sub> .....	28	24	25	20	28	32	24	29

Mittelwerte:

$$10^5 \frac{k}{c_M} \text{ korr.} = 291, \quad 10^3 w_m = 27;$$

1 Nach der gravimetrischen Chlorbestimmung 2·00.

für  $w_m = 0.682$  bis  $0.700$ :

$c$ .....	0.1810	0.3134	0.6620	Mittelwerte
$10^5 \frac{k_m}{c}$ ....	134	136	142	137
$w_m$ .....	0.682	0.700	0.986	0.689

für  $w_m = 1.359$  bis  $1.380$ :

$c$ .....	0.1664	0.3194	0.6372	Mittelwerte
$10^6 \frac{k_m}{c}$ ....	93.9	93.3	100	95.7
$w_m$ ..	1.360	1.380	1.359	1.367

Wie man sieht, ist die Veresterungsgeschwindigkeit stets der Salzsäurekonzentration proportional, da die Konstanten unregelmäßig um die angeführten Mittelwerte schwanken. Die Abweichungen bei den äußersten Werten übersteigen nirgends die möglichen Versuchsfehler. Die Proportionalität zwischen Salzsäurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit auch in wasserhaltigem Glycerin steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die bei der Veresterung anderer Säuren durch glyzerinische Salzsäure gemacht worden sind.

### C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt des Glycerins.

Aus den Mittelwerten obiger Zusammenstellung läßt sich folgende Formel für die Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration des Glycerins für  $25^\circ$ , Stunden und Brigg'sche Logarithmen ableiten.

$$k = \frac{c}{324.3 + 744.0 w - 186.9 w^{3/2}}$$

Diese Formel gilt zwischen den Grenzen  $c = 0.17$  bis  $0.66$  und  $w = 0.02$  und  $1.4$ . Wie man aus den berechneten Konstanten sieht, gibt sie die Versuche gut wieder.

### V. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Metaoxybenzoesäure.

Die verwendete Säure war das Kahlbaum'sche Präparat. Ihr Schmelzpunkt war  $199$  bis  $200^\circ$ ;  $0.1853$  g Metaoxybenzoesäure verbrauchten  $16.30$   $cm^3$  (berechnet  $16.28$   $cm^3$ )  $0.08243$  normaler Barytflauge.

## A. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

$$w_m = 0.024 \text{ bis } 0.033.$$

Nr. 31.

$$\begin{aligned} P &= 3.340 & N &= 0.09782 \\ c &= 0.6507 & a &= 0.0974 \\ C &= 17.63 & A &= 2.64 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$k$
0.45	—	—
2.40	2.19	0.0338
5.59	1.84	0.0281
8.07	1.54	0.0290
25.53	0.47	0.0294

$$k_m = 0.0292 \quad \frac{k_m}{c} = 0.0449$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0449_8 \quad w_m = 0.025$$

Nr. 32.

$$\begin{aligned} P &= 5.079 & N &= 0.08243 \\ c &= 0.3484 & a &= 0.929 \\ C &= 17.04 & A &= 4.54 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$k$
0.62	4.44	—
17.28	2.43	0.0157
19.52	2.16	0.0165
20.60	2.11	0.0162
22.25	1.96	0.0164
24.07	1.82	0.0165
24.92	1.79	0.0162
41.80	1.06	0.0151

$$k_m = 0.0161 \quad \frac{k_m}{c} = 0.0462$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0448_0 \quad w_m = 0.027$$

Nr. 33.

$$\begin{aligned} P &= 4.108 & N &= 0.08243 \\ c &= 0.6062 & a &= 0.0913 \\ C &= 23.97 & A &= 3.61 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$k$	$k_1^1$
0.55	3.60	—	—
5.45	2.56	0.0274	0.0302
8.05	2.14	0.0282	0.0301
25.08	0.70	0.0284	0.0290
27.42	0.58	0.0290	0.0295

$$k_m = 0.0282 \quad \frac{k_m}{c} = 0.0465 \quad k_{1m} = 0.0296 \quad \frac{k_{1m}}{c} = 0.0489 \quad k_m = 0.0163$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.0446 \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0446_9 \quad w_m = 0.028 \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.04448$$

$$w_m = 0.30$$

Nr. 35.

$$\begin{aligned} P &= 5.032 & N &= 0.09782 \\ c &= 0.1643 & a &= 0.0943 \\ C &= 6.71 & A &= 3.85 \end{aligned}$$

Nr. 36.

$$\begin{aligned} P &= 5.417 & N &= 0.08243 \\ c &= 0.2015 & a &= 0.989 \\ C &= 10.51 & A &= 5.16 \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Von  $t_1 = 0.55$ ,  $A-X_1 = 3.60$  ab gerechnet.



$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.35	3.79	—	0.28	5.16	—
8.57	3.29	797	16.57	3.65	907
24.82	2.51	748	39.57	2.29	891
31.93	2.19	768	48.90	1.98	851
48.32	1.74	714	64.32	1.41	876
55.74	1.49	740	67.09	1.36	863
			71.37	1.29	844

  

$k_m = 742 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_m}{c} = 0.0452$	$k_m = 868 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_m}{c} = 0.0431$
$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.04519$	$w_m = 0.023$	$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.04429$	$w_m = 0.032$

## Nr. 37.

$$P = 5.030 \quad N = 0.09782$$

$$c = 0.6640 \quad a = 0.0982$$

$$C = 27.10 \quad A = 4.01$$

$t$	$A-X$	$k$
0.33	3.92	—
5.17	2.90	0.0272
20.00	1.00	0.0302
21.97	0.90	0.0295
24.78	0.73	0.0299
28.43	0.58	0.0295
95.15	— 0.03*1	—

$$k_m = 0.0295 \quad \frac{k_m}{c} = 0.0444$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.04419 \quad w_m = 0.033$$

## Nr. 38.

$$P = 5.066 \quad N = 0.09782$$

$$c = 0.2012 \quad a = 0.0976$$

$$C = 8.27 \quad A = 4.01$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.50	3.94	—
16.6	2.77	967
23.34	2.43	932
40.1	1.73	911
40.7	1.42	926
64.5	1.03	915
67.1	0.98	912

$$k_m = 923 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0.0459$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.04448 \quad w_m = 0.030$$

## Nr. 39.

$$P = 5.087 \quad N = 0.09940$$

$$c = 0.1721 \quad a = 0.1103$$

$$C = 6.99 \quad A = 4.48$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.25	4.48	—
25.73	2.81	787
41.25	2.16	768
47.64	1.92	772
70.90	1.36	730

## Nr. 40.

$$P = 5.404 \quad N = 0.09782$$

$$c = 0.1697 \quad a = 0.0967$$

$$C = 7.44 \quad A = 4.24$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$ 2
0.45	4.27	—	—
16.05	3.28	695	734
23.37	2.92	693	720
40.50	2.19	709	724
46.68	2.02	690	703

<sup>1</sup> Unter Berücksichtigung der Chlorhydrinbildung korrigiert. Solche Werte sind auch in den folgenden Tabellen mit \* bezeichnet.

<sup>2</sup> Von  $t_1 = 0.45$ ,  $A-X_1 = 4.27$  ab gerechnet.

(Zu Nr. 39 und 40.)

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>	<i>t</i>	A—X	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup>
450·2	0·02*	—	67·02	1·31	761	771
			502·2	— 0·03*	—	—
$k_m = 761 \cdot 10^{-5}$	$\frac{k_m}{c} = 0\cdot0442$		$k_m = 713 \cdot 10^{-5}$		$k_{1m} = 730 \cdot 10^{-5}$	
$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot04438$	$w_m = 0\cdot031$		$\frac{k_m}{c} = 0\cdot0420$		$\frac{k_{1m}}{c} = 0\cdot0430$	
			$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot04508$		$w_m = 0\cdot024$	

**B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.** $w_m = 0\cdot715$  bis  $0\cdot720$ .

Nr. 41.

$P = 5\cdot321$        $N = 0\cdot1115$        $c = 0\cdot1631$        $a = 0\cdot0962$   
 $C = 6\cdot19$        $A = 3\cdot65$        $w_0 = 0\cdot690$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> ·10 <sup>5</sup> <sup>1</sup>
0·35	3·66	—	—
43·6	2·73	289	294
93·3	1·93	296	299
164·8	1·18	298	299
189·5	1·01	294	296
242·1	0·66	307	308

$k_m = 297 \cdot 10^{-5}$        $k_{1m} = 300 \cdot 10^{-5}$        $\frac{k_m}{c} = 0\cdot0182$        $\frac{k_{1m}}{c} = 0\cdot0184$   
 $\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot01857$        $w_m = 0\cdot720$

Nr. 42.

$P = 4\cdot880$        $N = 0\cdot1115$   
 $c = 0\cdot3235$        $a = 0\cdot0982$   
 $C = 11\cdot26$        $A = 3\cdot42$   
 $w_0 = 0\cdot690$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>
0·38	3·41	—
26·50	2·34	622
49·00	1·74	599
69·18	1·26	627
91·10	0·97	601

Nr. 43.

$P = 5\cdot328$        $N = 0\cdot1115$   
 $c = 0\cdot6378$        $a = 0\cdot0916$   
 $C = 24\cdot24$        $A = 3\cdot48$   
 $w_0 = 0\cdot687$

<i>t</i>	A—X	<i>k</i>
0·53	3·38	—
9·00	2·69	0·0124
24·47	1·69	0·0128
30·52	1·54	0·0116
47·61	0·97	0·0117

<sup>1</sup> Von  $t = 0\cdot35$ ,  $A - X_1 = 3\cdot66$  ab gerechnet.

(Zu Nr. 42 und 43.)

<i>t</i>	A-X	<i>k</i> · 10 <sup>5</sup>	<i>t</i>	A-X	<i>k</i>
137·9	0·52	593	53·28	0·80	0·0120
			251·1	0·05	—
$k_m = 608 \cdot 10^{-5}$		$\frac{k_m}{c} = 0\cdot0188$	$k_m = 0\cdot0120$		$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot01865$
$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot01857$		$w_m = 0\cdot720$	$k_m/c = 0\cdot0188$		$w_m = 0\cdot715$

$w_m = 1\cdot340$  bis  $1\cdot354$ .

Nr. 44.

Nr. 45.

$P = 5\cdot266$	$N = 0\cdot1115$	$P = 4\cdot909$	$N = 0\cdot1115$
$c = 0\cdot1837$	$a = 0\cdot0997$	$c = 0\cdot2831$	$a = 0\cdot0975$
$C = 6\cdot91$	$A = 3\cdot75$	$C = 9\cdot93$	$A = 3\cdot42$

$w_0 = 1\cdot325$

$w_0 = 1\cdot309$

<i>t</i>	A-X	<i>k</i> · 10 <sup>5</sup>	<i>t</i>	A-X	<i>k</i> · 10 <sup>5</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup> <sup>1</sup>
0·40	3·77	—	0·42	3·48	—	—
45·83	2·93	234	42·75	2·44	343	—
96·88	2·26	227	69·62	1·87	377	—
165·8	1·60	223	137·3	1·07	368	—
211·4	1·28	221	162·3	0·87	366	—
240·6	1·11	220	189·4	0·71	360	—

$$k_m = 223 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0\cdot0121$$

$$k_m = 365 \cdot 10^{-5} \quad k_{1m} = 374 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot0124_8 \quad w_m = 1\cdot354$$

$$\frac{k_m}{c} = 0\cdot0129 \quad \frac{k_{1m}}{c} = 0\cdot0132$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot0125_4 \quad w_m = 1\cdot340$$

Nr. 46.

$P = 5\cdot226$	$N = 0\cdot1115$	$c = 0\cdot6143$	$a = 0\cdot0988$
$C = 22\cdot94$	$A = 3\cdot69$	$w_0 = 1\cdot315$	

<i>t</i>	A-X	<i>k</i> · 10 <sup>5</sup>
0·26	3·64	—
19·33	2·62	769
25·13	2·35	780
41·63	1·76	772
49·15	1·57	755
64·28	1·21	753
72·14	1·05	757

$$k_m = 0\cdot00762 \quad \frac{k_m}{c} = 0\cdot0124 \quad \frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0\cdot0125_2 \quad w_m = 1\cdot34_3$$

<sup>1</sup> Von  $t = 0\cdot42$ ,  $A-X_1 = 3\cdot48$  ab gerechnet.

Ordnet man die Mittelwerte der  $k/c$  der Versuchsreihen in ursprünglich absolutem Glycerin und in solchem, das etwa  $\frac{2}{3}$ , beziehungsweise  $\frac{4}{3}$  Mole Wasser im Liter enthalten hatte, nach steigenden Werten von  $c$ , so erhält man folgende Übersicht:

Für  $w_m = 0.024$  bis  $0.036$ :

$c$ .....	0.1643	0.1697	0.1721	0.2012	0.2015	0.3484
$k_m/c$ .....	0.0452	0.0420 <sup>1</sup>	0.0442	0.0459	0.0431	0.0462
$w_m$ .....	0.023	0.024	0.031	0.030	0.032	0.027
$c$ .....	0.3661	0.6062	0.6507	0.6640		
$k_m/c$ .....	0.0446	0.0465 <sup>2</sup>	0.0449	0.0444		
$w_m$ .....	0.030	0.028	0.025	0.033		

Mittelwerte  $k_m/c = 0.0447$ ,  $w_m = 0.028$ .

Für  $w_m = 0.715$  bis  $0.720$ :

$c$ .....	0.1631	0.3235	0.6378	Mittelwerte
$k_m/c$ .....	0.0182 (0.0184) <sup>3</sup>	0.0188	0.0188	0.0186
$w_m$ .....	0.720	0.720	0.715	0.718

Für  $w_m = 1.340$  bis  $1.354$ :

$c$ .....	0.1837	0.2831	0.6143	Mittelwerte
$k_m/c$ .....	0.0121	0.0129 (0.0132) <sup>3</sup>	0.0124	0.0125
$w_m$ .....	1.354	1.340	1.343	1.346

Aus obiger Zusammenstellung ist zu ersehen, daß auch bei der Metaoxybenzoesäure für alle drei Wassergehalte zwischen Salzsäurekonzentration und Veresterungsgeschwindigkeit Proportionalität herrscht. Die Konstanten schwanken unregelmäßig um die angeführten Mittelwerte, ohne daß die Abweichungen die möglichen Versuchsfehler übersteigen.

### C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt des Glycerins.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Metaoxybenzoesäure lassen sich unter Verwendung der Mittelwerte obiger Zusammenstellung als Funktionen des Wassergehalts und der Katalysatorsäurekonzentration des Glycerins für 25°, Stunden und Brigg'sche Logarithmen wie folgt darstellen:

$$k = \frac{c}{20.99 + 50.53 w - 5.772 w^{3/2}}$$

Diese Formel gilt jedenfalls für  $c = 0.16$  bis  $0.7$  und für  $w = 0.02$  bis  $1.4$ . Wie man aus den berechneten Konstanten sieht, gibt sie die Versuchsergebnisse gut wieder.

1 Von der ersten Entnahme ab gerechnet 0.0430.

2 » » » » » » 0.0489.

3 » » » » » » . . .

## VI. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Paraoxybenzoesäure.

Die verwendete Säure war das Kahibaum'sche Präparat, sie schmolz bei 210°; 0·1351 g verbrauchten 11·89 cm<sup>3</sup> 0·08243 norm. Barytflauge (ber. 11·86 cm<sup>3</sup>).

### A. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

$$w_m = 0\cdot028 \text{ bis } 0\cdot036.$$

Nr. 47.

$$\begin{aligned} P &= 5\cdot402 & N &= 0\cdot08468 \\ c &= 0\cdot01667 & a &= 0\cdot0990 \\ C &= 8\cdot44 & A &= 5\cdot01 \end{aligned}$$

<i>t</i>	<i>A</i> — <i>X</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>
0·25	5·00	—
30·58	4·26	228
111·5	2·67	244
167·3	2·16	218
220·8	1·67	216
288·2	1·20	215

$$\begin{aligned} k_m &= 222\cdot10^{-5} & \frac{k_m}{c} &= 0\cdot0133 \\ \frac{k_m \text{ ber.}}{c} &= 0\cdot0137_0 & w_m &= 0\cdot031 \end{aligned}$$

Nr. 48.

$$\begin{aligned} P &= 5\cdot354 & N &= 0\cdot08468 \\ c &= 0\cdot1890 & a &= 0\cdot1074 \\ C &= 9\cdot50 & A &= 5\cdot39 \end{aligned}$$

<i>t</i>	<i>A</i> — <i>X</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>
0·35	5·40	—
43·43	4·19	252
160·7	2·20	242
209·8	1·64	246
281·8	1·01	258
335·2	0·72	261
1483·0	0·04*	—

$$\begin{aligned} k_m &= 255\cdot10^{-5} & \frac{k_m}{c} &= 0\cdot0132 \\ \frac{k_m \text{ ber.}}{c} &= 0\cdot0135_7 & w_m &= 0\cdot036 \end{aligned}$$

Nr. 49.

$$\begin{aligned} P &= 5\cdot015 & N &= 0\cdot08468 \\ c &= 0\cdot3389 & a &= 0\cdot1008 \\ C &= 15\cdot93 & A &= 4\cdot74 \end{aligned}$$

<i>t</i>	<i>A</i> — <i>X</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>
0·40	4·75	—
25·41	3·56	490
47·84	2·77	488
68·17	2·25	475
122·0	1·27	469
655·2	— 0·03*	—

$$\begin{aligned} k_m &= 477\cdot10^{-5} & \frac{k_m}{c} &= 0\cdot0141 \\ \frac{k_m \text{ ber.}}{c} &= 0\cdot0137_8 & w_m &= 0\cdot028 \end{aligned}$$

Nr. 50.

$$\begin{aligned} P &= 5\cdot156 & N &= 0\cdot08468 \\ c &= 0\cdot6352 & a &= 0\cdot1060 \\ C &= 30\cdot69 & A &= 5\cdot12 \end{aligned}$$

<i>t</i>	<i>A</i> — <i>X</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>
0·50	5·06	—
8·37	4·37	822
24·30	3·15	868
32·82	2·61	892
48·25	1·90	892
57·13	1·65	861
72·18	1·21	868
341·2	— 0·05*	—

$$\begin{aligned} k_m &= 874\cdot10^{-5} & \frac{k_m}{c} &= 0\cdot0138 \\ \frac{k_m \text{ ber.}}{c} &= 0\cdot0137_0 & w_m &= 0\cdot031 \end{aligned}$$

Nr. 51.

$$\begin{aligned}
 P &= 4.994 & N &= 0.08468 \\
 c &= 0.3267 & a &= 0.1019 \\
 C &= 15.29 & A &= 4.77
 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
1.58	4.68	—
23.08	3.70	478
47.92	2.86	464
77.62	2.11	456
96.12	1.77	448
141.2	1.10	451

$$k_m = 456 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0.0140$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0137_5 \quad w_m = 0.029$$

Nr. 52.

$$\begin{aligned}
 P &= 5.161 & N &= 0.08468 \\
 c &= 0.6536 & a &= 0.1069 \\
 C &= 31.61 & A &= 5.17
 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.55	5.14	—
23.43	3.19	895
31.75	2.65	914
51.35	1.73	926
95.63	0.69	915

$$k_m = 914 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 0.0140$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.0137_0 \quad w_m = 0.031$$

### B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

$$w_m = 0.693 \text{ bis } 0.713.$$

Nr. 53.

$$\begin{aligned}
 P &= 5.076 & N &= 0.1115 \\
 c &= 0.1644 & a &= 0.0986 \\
 C &= 5.95 & A &= 3.57
 \end{aligned}$$

$$w_0 = 0.664$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.48	3.49	—
233.9	2.06	102
310.2	1.74	101
407.0	1.46	95.4
454.7	1.27	98.7
503.7	1.11	101

$$k_m = 993 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 604 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 618 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 0.693$$

Nr. 54.

$$\begin{aligned}
 P &= 4.941 & N &= 0.1115 \\
 c &= 0.2948 & a &= 0.0965 \\
 C &= 10.39 & A &= 3.40
 \end{aligned}$$

$$w_0 = 0.683$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.58	3.35	—
96.00	2.26	185
146.4	1.84	182
265.9	1.13	180
290.4	1.01	182
342.5	0.86	174

$$k_m = 180 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 611 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 608 \cdot 6 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 0.713$$

Nr. 55.

$$\begin{aligned}
 P &= 5.004 & N &= 0.1115 \\
 c &= 0.5819 & a &= 0.0930 \\
 C &= 20.77 & A &= 3.32
 \end{aligned}$$

$$w_0 = 0.664$$

$t$	$A-X$	$k$
0·52	3·30	—
49·08	2·21	0·00360
114·5	1·33	0·00347
141·3	0·95	0·00385
190·9	0·65	0·00271
1211	0·04	—

$$k_m = 365 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 627 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 616 \cdot 8 \cdot 10^{-6} \quad w_m = 0 \cdot 696$$

$$w_m = 1 \cdot 352 \text{ bis } 1 \cdot 378.$$

Nr. 56.

$$P = 6 \cdot 578 \quad N = 0 \cdot 08468$$

$$c = 0 \cdot 1607 \quad a = 0 \cdot 1097$$

$$C = 9 \cdot 95 \quad A = 6 \cdot 79$$

$$w_0 = 1 \cdot 348$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0·38	6·75	—
146·1	5·50	626
240·1	4·84	613
430·9	3·62	634
598·6	2·83	635
744·7	2·41	604
768·0	2·20	637

$$k_m = 625 \cdot 10^{-6} \quad \frac{k_m}{c} = 389 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 400 \cdot 0 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 1 \cdot 378$$

Nr. 57.

$$P = 5 \cdot 104 \quad N = 0 \cdot 08468$$

$$c = 0 \cdot 3066 \quad a = 0 \cdot 0868$$

$$C = 14 \cdot 72 \quad A = 4 \cdot 17$$

$$w_0 = 1 \cdot 348$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0·38	4·17	—
90·27	3·18	130
210·8	2·24	128
306·8	1·72	125
428·4	1·24	123
474·9	1·08	124

$$k_m = 125 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 408 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 400 \cdot 7 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 1 \cdot 374$$

Nr. 58.

$$P = 5 \cdot 136 \quad N = 0 \cdot 08468$$

$$c = 0 \cdot 6064 \quad a = 0 \cdot 0779$$

$$C = 29 \cdot 29 \quad A = 3 \cdot 76$$

$$w_0 = 1 \cdot 326$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0·24	3·76	—
117·2	1·86	261
166·1	1·39	260
189·4	1·31	242

(Zu Nr. 58.)

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
237·4	1·02	239
285·7	0·78	239
1482	0·06	—

$$k_m = 248 \cdot 10^{-5} \quad \frac{k_m}{c} = 409 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 405 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \quad w_m = 1 \cdot 352$$

Ordnet man die Mittelwerte der  $\frac{k}{c}$  der Versuchsreihen in ursprünglich absolutem, beziehungsweise in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin nach steigenden Werten von  $c$ , so erhält man:

Für  $w_m = 0 \cdot 028$  bis  $0 \cdot 033$ .

$c$ .....	0·1667	0·1890	0·3267	0·3389	0·6352	0·6536	Mittelwerte
$km/c$ .....	0·0133	0·0132	0·0140	0·0141	0·0138	0·0140	0·0137
$w_m$ .....	0·031	0·036	0·029	0·028	0·031	0·031	0·031

Für  $w_m = 0 \cdot 693$  bis  $0 \cdot 713$ .

$c$ .....	0·1644	0·2948	0·5819	Mittelwerte
$km/c$ .....	0·00604	0·00611	0·00627	0·00614
$w_m$ .....	0·693	0·713	0·696	0·701

Für  $w_m = 1 \cdot 351$  bis  $1 \cdot 378$ .

$c$ .....	0·1607	0·3066	0·6064	Mittelwerte
$km/c$ .....	0·00389	0·00408	0·00409	0·00402
$w_m$ .....	1·378	1·374	1·352	1·368

Hieraus ist zu ersehen, daß auch die Veresterungsgeschwindigkeit der Paraoxybenzoesäure in absolutem und in wasserhaltigem Glycerin der Salzsäurekonzentration proportional ist. Die Konstanten weichen von den angeführten Mittelwerten nur wenig ab.

### C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt des Glycerins.

Für die Paraoxybenzoesäure gibt die folgende Formel die Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration des Glycerins für 25°, Stunden und Brigg'sche Logarithmen zwischen den Grenzen  $c = 0 \cdot 16$  bis  $0 \cdot 7$  und  $w = 0 \cdot 02$  bis  $1 \cdot 4$  wieder.

$$k = \frac{c}{68 \cdot 67 + 140 \cdot 8 w - 7 \cdot 830 w^{1/2}}$$



## VII. Die Veresterungsgeschwindigkeit der Phenylessigsäure.

Die verwendete Säure war das Kahlbaum'sche Präparat. Sie erwies sich als rein. Die Titration ergab für 0·2612 g Säure einen Verbrauch von 17·25 cm<sup>3</sup> 0·1113 normaler Barytflauge (berechnet: 17·25 cm<sup>3</sup>).

Die Zeit vom Momente, da die Hälfte der glyzerinischen Salzsäure in die Lösung der Phenylessigsäure in Glycerin eingeflossen war, bis zum Einhängen des Reaktionskolbens in den Thermostaten wurde bei einer Zimmertemperatur von 15° halb, bei höherer Temperatur mit einem entsprechend höheren Bruchteil in Rechnung gezogen.

## A. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

$$N = 0\cdot1113.$$

Nr. 59.			Nr. 60.		
$c = 0\cdot0535$	$a = 0\cdot0988$		$c = 0\cdot0805$	$a = 0\cdot1009$	
$C = 1\cdot91$	$A = 3\cdot52$		$C = 2\cdot87$	$A = 3\cdot60$	
$t$	$A-X$	$k$	$t$	$A-X$	$k$
0·49	3·07	0·121	0·59	2·87	0·167
1·49	2·30	0·124	1·23	2·10	0·190
2·87	1·59	0·120	1·93	1·56	0·188
3·87	1·19	0·122	3·19	1·03	0·170
4·42	1·13	0·112	20·28	0·04	—
25·08	0·03	—			
$k_m = 0\cdot119$	$k_m'c = 2\cdot22$		$k_m = 0\cdot180$	$k_m'c = 2\cdot24$	
$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2\cdot289$	$w_m = 0\cdot028$		$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2\cdot289$	$w_m = 0\cdot028$	

Nr. 61.			Nr. 62.		
$c = 0\cdot1788$	$a = 0\cdot0885$		$c = 0\cdot3314$	$a = 0\cdot0956$	
$C = 6\cdot38$	$A = 3\cdot15$		$C = 11\cdot81$	$A = 3\cdot41$	
$t$	$A-X$	$k$	$t$	$A-X$	$k$
0·75	1·51	0·426	0·49	1·43	0·770
1·13 <sup>v</sup>	1·06	0·419	0·85	0·76	0·767
1·48	0·86	0·381	1·15	0·47	0·748
1·93	0·49	0·419	3·40	-0·03	—
2·93	0·24	0·382			
$k_m = 0\cdot407$	$k_m'c = 2\cdot28$		$k_m = 0\cdot763$	$k_m'c = 2\cdot30$	
$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2\cdot276$	$w_m = 0\cdot031$		$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2\cdot263$	$w_m = 0\cdot034$	

Nr. 63.

$$c = 0.0894 \quad a = 0.1077$$

$$C = 3.19 \quad A = 3.84$$

$t$	$A-X$	$k$
0.49	3.02	0.213
0.87	2.53	0.208
1.72	1.73	0.201
2.28	1.37	0.196
22.18	0.07	—

$$k_m = 0.202 \quad k_m'c = 2.26$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2.284 \quad w_m = 0.029$$

Nr. 64.

$$c = 0.1503 \quad a = 0.0965$$

$$C = 5.36 \quad A = 3.44$$

$t$	$A-X$	$k$
0.45	2.37	0.360
0.91	1.57	0.374
1.31	1.14	0.366
1.72	0.91	0.336
2.25	0.62	0.331
18.23	0.03	—

$$k_m = 0.352 \quad k_m'c = 2.34$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 2.276 \quad w_m = 0.031$$

### B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

$$N = 0.1085.$$

Nr. 65.

$$c = 0.1514 \quad a = 0.0916$$

$$C = 5.55 \quad A = 3.36$$

$$w_0 = 0.665$$

$t$	$A-X$	$k$
0.45	2.79	0.179
0.96	2.30	0.171
1.86	1.61	0.172
2.51	1.32	0.162
2.99	1.05	0.169
4.12	0.68	0.168
28.25	0.17	—

$$k_m = 0.168 \quad k_m'c = 1.11$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 1.117 \quad w_m = 0.692$$

Nr. 66.

$$c = 0.0778 \quad a = 0.110$$

$$C = 2.85 \quad A = 4.03$$

$$w_0 = 0.666$$

$t$	$A-X$	$k$	$k_1 + k_2 w^1$
0.60	3.59	0.0837	0.0857
1.46	2.97	0.0908	0.0938
2.60	2.35	0.0901	0.0937
5.07	1.53	0.0829	0.0870
6.17	1.15	0.0883	0.0933
52.18	0.11	—	—

$$k_m = 0.0870 \quad k_m'c = 1.12$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 1.114 \quad w_m = 0.696$$

$$k_1 m + k_2 m \cdot w = 0.0911; \frac{k_1 m + k_2 m \cdot w}{c} = 1.17;$$

$$k_1 m = 0.0886;$$

$$k_2 m \cdot w = 0.0025; \frac{k_1 m}{c} = 1.14; \frac{k_2 m \cdot w}{c} = 0.03$$

<sup>1</sup> Unter Berücksichtigung der Gegenreaktion berechnet.

Nr. 67.

$$c = 0.3573 \quad a = 0.0826$$

$$C = 13.10 \quad A = 3.03$$

$$w_0 = 0.667$$

$km$	$t$	$A-X$	$k$
0.65		1.63	0.414
1.02		1.16	0.409
1.75		0.59	0.406
25.23		0.05	—

$$k_m = 0.410 \quad k_m/c = 1.15$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 1.116 \quad w_m = 0.693$$

Nr. 68.

$$c = 0.0472 \quad a = 0.109$$

$$C = 1.73 \quad A = 3.99$$

$$w_0 = 0.666$$

$I$	$t$	$A-X$	$k$	$k_1$ <sup>1</sup>
0.25		3.88	—	—
1.98		3.15	0.0519	0.0523
4.13		2.46	0.0509	0.0510
5.81		2.02	0.0509	0.0510
6.88		1.78	0.0510	0.0510
9.02		1.40	0.0504	0.0505
48.2		0.11	—	—

$$k_m = 0.0509 \quad k_m/c = 1.08$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 1.115 \quad w_m = 0.695$$

$$k_{1m} = 0.0510, \quad \frac{k_{1m}}{c} = 1.08,$$

$$w_m^1 = 0.696$$

$$w_m = 1.356 \text{ bis } 1.367.$$

Nr. 69.

$$c = 0.1658 \quad a = 0.0874$$

$$C = 6.09 \quad A = 3.21$$

$$w_0 = 1.334$$

$t$	$A-X$	$k$
0.84	2.46	0.138
1.74	1.86	0.136
2.07	1.70	0.133
3.29	1.15	0.136
4.17	0.91	0.131

$$k_m = 0.134 \quad k_m/c = 0.809$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.806 \quad w_m = 1.358$$

Nr. 70.

$$c = 0.3072 \quad a = 0.120$$

$$C = 11.28 \quad A = 4.39$$

$$w_0 = 1.330$$

$t$	$A-X$	$k$
0.57	3.16	0.250
0.95	2.54	0.250
1.50	1.77	0.263
1.75	1.61	0.248
2.23	1.18	0.256
2.76	0.95	0.241
16.28	0.09	—

$$k_m = 0.252 \quad k_m/c = 0.819$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.804 \quad w_m = 1.367$$

<sup>1</sup> Von  $t_1 = 0.25$ ,  $A-X_1 = 3.88$  ab gerechnet.

Nr. 71.

$$c = 0.1283 \quad a = 0.0910$$

$$C = 4.71 \quad A = 3.34$$

$$w_0 = 1.333$$

$t$	A—X	$k$
0.50	2.90	0.123
1.28	2.38	0.115
2.30	1.91	0.106
2.76	1.65	0.111
4.90	0.99	0.108

$$k_m = 0.110 \quad k_m/c = 0.855$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.807 \quad w_m = 1.356$$

Nr. 72.

$$c = 0.0580 \quad a = 0.0934$$

$$C = 2.13 \quad A = 3.43$$

$$w_0 = 1.333$$

$t$	A—X	$k$
2.78	2.55	0.0463
4.40	2.18	0.0447
7.32	1.60	0.0452
8.35	1.41	0.0462
9.01	1.32	0.0460
78.03	0.06	—

$$k_m = 0.0457 \quad k_m/c = 0.787$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.807 \quad w_m = 1.357$$

Nr. 73.

$$c = 0.0817 \quad a = 0.0980$$

$$C = 3.00 \quad A = 3.60$$

$$w_0 = 1.329$$

$t$	A—X	$k$
0.54	3.30	0.0700
3.42	2.18	0.0637
5.29	1.68	0.0626
6.12	1.51	0.0617
7.25	1.25	0.0634

$$k_m = 0.0628 \quad k_m/c = 0.769$$

$$\frac{k_m \text{ ber.}}{c} = 0.807 \quad w_m = 1.356$$

Ordnet man die Mittelwerte der  $k/c$  der Versuchsreihen in ursprünglich abolutem, beziehungsweise in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin nach steigenden Werten von  $c$ , so erhält man:

Für  $w_m = 0.028$  bis  $0.034$ .

$c$ .....	0.0535	0.0805	0.0894	0.1503	0.1788	0.3314	Mittelwerte
$k_m/c$ .....	2.22	2.24	2.26	2.34	2.28	2.30	2.28
$w_m$ .....	0.028	0.028	0.029	0.031	0.031	0.034	0.030

Für  $w_m = 0.692$  bis  $0.696$ .

$c$ .....	0.0472	0.0778	0.1514	0.3573	Mittelwerte
$km/c$ .....	1.08	1.12	1.11	1.15	1.11 <sub>5</sub>
$w_m$ .....	0.695	0.696	0.692	0.693	0.694

Für  $w_m = 1.356$  bis  $1.367$ .

$c$ .....	0.0580	0.0817	0.1283	0.1658	0.3072
$km/c$ .....	0.787	0.769	0.855	0.802	0.819
$w_m$ .....	1.357	1.356	1.356	1.358	1.367

Mittelwerte  $km/c = 0.806$ ,  $w_m = 1.359$ .

Wie man sieht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit durchwegs der Salzsäurekonzentration proportional. Die Konstanten schwanken unregelmäßig um die angeführten Mittelwerte, ohne daß die Abweichungen die möglichen Versuchsfehler überschreiten.

### C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt des Glycerins.

Aus den oben angeführten Mittelwerten läßt sich die folgende Formel für die Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration des Glycerins für 25°, Stunden und Brigg'sche Logarithmen ableiten.

$$k = \frac{c}{0.4123 + 0.9200 w - 0.2663 w^{1/2}}$$

Die Formel gilt für die Werte  $c = 0.05$  bis  $0.3$  und  $w = 0.02$  bis  $1.4$ . Wie die berechneten Konstanten zeigen, gibt sie die Versuche gut wieder.

### VIII. Die Veresterungsgeschwindigkeit der 2,5-Dioxybenzoesäure in ursprünglich absolutem Glycerin.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Säure betrug 198°; 0.2009 g des so gereinigten Präparates verbrauchten mit Rosolsäure als Indikator 13.45 cm<sup>3</sup> 0.09775 normaler Barytlaug (ber. 13.35 cm<sup>3</sup>).

Aus den bei Nr. 74 und 75 ausgeführten gravimetrischen Chlorbestimmungen ergibt sich als Konstante der Chlorhydrinbildung (für natürliche Logarithmen)  $3.9 \cdot 10^{-5}$  und  $5.0 \cdot 10^{-5}$ . Die korrigierten  $A-X$  sind durchwegs mit dem letzteren Werte berechnet.

Nr. 74,  $N = 0.09775$ ,  $P = 4.918$ .

$c = 0.2902$

$C = 11.59$

$a = 0.1029$

$A = 4.11$

$t$	$A-X$	$k10^5$	korr. $A-X$	korr.		
				$k10^5$	$k/cm10^5$	$k_1^1$
0.28	4.15	—	—	—	—	—
54.85	4.11	—	—	—	—	—
245.3	3.88	10.2	4.02 <sup>2</sup>	3.9	3.6	5.6
413.3	3.70	11.0	3.94	4.4	15.4	5.4 <sub>5</sub>

Mittelwerte:  $k_m$  korr.  $10^5 = 4.3$ 

$$\frac{k}{c_m} \text{ korr. } 10^5 = 14.9$$

$$w_m = 0.005 \quad k_1 \cdot 10^5 \text{ korr.} = 5.5 \frac{k_1}{c_M} \text{ korr.} = 19.1.$$

Nr. 75,  $N = 0.09775$ ,  $P = 4.919$ .

$c = 0.6514$

$C = 26.01$

$a = 0.0999$

$A = 3.99$

$t$	$A-X$	$k10^5$	korr. $A-X$	korr. $k10^5$	korr. $k/cm10^5$
0.46	3.95	—	—	—	—
48.43	3.96	—	—	—	—
280.2	3.31	29.0	3.67 <sup>3</sup>	13.0	20.0
420.1	2.77	37.8	3.32	19.0	29.5

Mittelwerte:  $k_m$  korr.  $10^5 = 16.6$ 

$$w_m = 0.013 \quad k_m/c_M \text{ korr. } 10^5 = 25.7$$

Die 2,5-Dioxybooesäure verestert in sehr wasserarmem Glycerin ungefähr 14 mal langsamer als die Salizylsäure;  $k/c$  beträgt im Mittel 0.00022 für  $w = 0.009$ .

<sup>1</sup> Von  $t = 0.28$ ,  $A-X = 4.15$  ab gerechnet.

<sup>2</sup> Nach der gravimetrischen Cl-Bestimmung 3.99, woraus  $k$  korr. =  $5.2 \cdot 10^{-5}$  folgt.

<sup>3</sup> Der gleiche Wert ergab sich nach der gravimetrischen Cl-Bestimmung.

### IX. Die Veresterungsgeschwindigkeit der 2, 6-Dioxybenzoesäure in ursprünglich absolutem Glycerin.

Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkristallisierten Säure betrug 154 bis 155°; 0·2570 g Säure verbrauchten mit Rosolsäure als Indikator 16·99 cm 0·09775 normaler Barytlaug (ber. 17·07 cm<sup>3</sup>). Aus den gravimetrischen Chlorbestimmungen findet man als Konstante der Chlorhydrinbildung (für natürliche Logarithmen) 5·10<sup>-5</sup> (Versuch Nr. 76) und 6·10<sup>-5</sup> (Versuch Nr. 77). Es wurde wieder mit 5·10<sup>-5</sup> gerechnet.

Nr. 76,  $N = 0\cdot09775$ ,  $P = 5\cdot240$ .

$$\begin{aligned} c &= 0\cdot3150 & C &= 13\cdot40 \\ a &= 0\cdot1035 & A &= 4\cdot40 \\ w_m &= 0\cdot004 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$k10^5$	korr. $A-X$	korr. $k10^5$	korr. $k/cm10^5$
0·35	4·35	—	—	—	—
198·00	4·25	7·6	—	—	—
390·0	4·05	9·2	4·31 <sup>1</sup>	2·3	7·4

Nr. 77,  $N = 0\cdot09775$ ,  $P = 5\cdot240$ .

$$\begin{aligned} c &= 0\cdot5930 & C &= 25\cdot23 \\ a &= 0\cdot1002 & A &= 4\cdot26 \\ w_m &= 0\cdot008 \end{aligned}$$

$t$	$A-X$	$k10^5$	korr. $A-X$	korr. $k10^5$	korr. $k/cm10^5$
0·39	4·29	—	—	—	—
392·0	3·54	20·5	4·03 <sup>2</sup>	6·1	10·5

Von der überhaupt feststellbaren Abnahme des Säuretiterers sind 70 bis 75%<sub>0</sub> durch die Chlorhydrinbildung verursacht. Mit Rücksicht auf die Unsicherheit des Wertes der Geschwindigkeitskonstante der letzteren sind daher die möglichen Fehler bei dem hier für die Konstante der Veresterungsgeschwindigkeit der 2, 6-Dioxybenzoesäure für  $w_m = 0\cdot006$  gefundenen  $k/c = 9\cdot10^{-5}$  sehr groß. So viel wenigstens ist gewiß, daß die beobachtete Abnahme des

<sup>1</sup> Durch gravimetrische Cl-Bestimmung wurde der gleiche Wert erhalten.

<sup>2</sup> Durch gravimetrische Cl-Bestimmung wurde 4·13 gefunden, woraus sich  $k$  korr. = 3·4·10<sup>-5</sup> ergibt.

Säuretitors die durch Chlorhydrinbildung allein bewirkte übersteigt, daß somit unter den Versuchsbedingungen eine Veresterung der 2,6-Dioxybenzoesäure stattfindet. Wenn sich nun die Veresterungsgeschwindigkeitskonstante der letzteren Säure als wesentlich — mehr als zweimal — kleiner ergibt als die der 2,5-Dioxybenzoesäure, so war dies zu erwarten, da ja bei der 2,6-Dioxybenzoesäure beide Orthostellungen zur Karboxylgruppe besetzt sind.

## X. Vergleich mit der Veresterung in Äthylalkohol und Glykol.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind für die Monoxybenzoesäuren und die Phenyllessigsäure für sechstelnormale Chlorwasserstoff- und verschiedene Wasserkonzentrationen die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten — für Brigg'sche Logarithmen, Stunden und  $25^\circ$  — für die Veresterung in Glycerin mit ihren Verhältniszahlen zu den Konstanten für die Veresterung in Äthylalkohol und Glykol zusammengestellt. Die Indices  $a$ ,  $g$  und  $\gamma$  beziehen sich auf Äthylalkohol, Glycerin und Glykol. In der Prozentkolonne sind die Konstanten in Prozenten der bei einem mittleren Wassergehalte von 0.030 Molen pro Liter gefundenen angegeben. In den Rubriken  $v_a$ ,  $v_g$  und  $v_\gamma$  sind unter  $b$ , beziehungsweise  $ob$  die Konstanten der betreffenden Säuren in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure ( $b$ ), beziehungsweise Orthooxybenzoesäure ( $ob$ ) für die gleiche mittlere Wasserkonzentration angeführt.

Dabei wurden für Äthylalkohol aus den von H. Goldschmidt und O. Udby<sup>1</sup> mitgeteilten Versuchen, aus denen sich für  $w_m = 0.030$  für  $c = 0.1$ , beziehungsweise 0.2,  $k = 0.764$ , beziehungsweise 1.45, für  $w_m = 0.43$  für  $c = 0.1$ , beziehungsweise 0.2  $k = 0.220$ , beziehungsweise 0.486 und für  $w_m = 0.83$  für  $c = 0.1$ , beziehungsweise 0.2  $k = 0.117$ , beziehungsweise 0.270 ergibt, für  $c = \frac{1}{6}$  und  $w = 0.030$ , 0.065 und 0.733 die  $k$ -Werte 1.22, 1.02 und 0.264 intrapoliert.

Für die Oxybenzoesäuren wurden in Äthylalkohol die Werte von A. Kailan,<sup>2</sup> in Glykol die von A. Kailan und K. Melkus<sup>3</sup> benützt, für die Benzoesäure die von A. Kailan und K. Heidrich.<sup>4</sup>

Wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, ist nur bei der Salizylsäure die Konstante der Geschwindigkeit der durch sechstelnormalen Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung schon bei

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 60, 728 (1907).

<sup>2</sup> Wiener Akad. Ber. IIb, 116, 55 (1907) und für die Benzoesäure ebenda 115, 341 (1906) und 44, 2881 (1911).

<sup>3</sup> Wiener Akad. Ber. IIb, 136, 9 (1927).

<sup>4</sup> Rec. trav. chim. 41, 592 (1922).



Säure	$n_{D20}$	$kg 10^3$	$\rho'_{20}$	$\frac{k_a}{kg}$	$\frac{k_T}{kg}$	$\frac{\psi_u}{b}$	$\frac{\psi_u}{ob}$	$\frac{\psi_T}{b}$	$\frac{\psi_T}{oh}$	$\frac{\psi}{b}$	$\frac{\psi}{ob}$
Säure Orthooxy- benzoesäure	0.030	0.482	100	0.807	1.15	0.0367	1.00	0.0701	1.00	0.0741	1.00
	0.065	0.451	93.5	0.723	1.16	0.0370	1.00	0.0726	1.00	0.0805	1.00
	0.733	0.221	45.9	—	1.17	—	1.00	0.0889	1.00	0.1107	1.00
	1.346	0.161	33.4	—	1.11	—	1.00	0.0872	1.00	0.1044	1.00
Säure Metaoxybenzoe- säure	0.030	7.41	100	1.72	1.19	1.20	32.8	1.11	15.9	1.14	15.4
	0.065	6.90	93.0	1.49	1.20	1.17	31.5	1.15	15.8	1.23	15.3
	0.733	3.06	41.3	0.549	1.38	1.16	—	1.40	15.8	1.53	13.8
	1.346	2.08	28.1	0.374	1.43	1.23	—	1.45	16.7	1.35	12.9
Säure Paraoxybenzoe- säure	0.030	2.29	100	1.99	1.32	0.429	11.7	0.381	5.44	0.351	4.74
	0.065	2.15	93.8	1.77	1.31	0.432	11.7	0.389	5.35	0.383	4.76
	0.733	0.997	43.6	0.712	1.29	0.494	—	0.444	4.99	0.499	4.51
	1.346	0.678	29.6	0.493	1.39	0.529	—	0.458	5.25	0.440	4.21
Säure Phenyllessig- säure	0.030	380	100	3.21	—	115	—	—	—	58.4	—
	0.065	356	93.8	2.86	—	116	—	—	—	63.6	—
	0.733	181	47.6	1.46	—	183	—	—	—	90.5	—
	1.346	132	35.6	—	—	—	—	—	—	85.8	—

einem mittleren Wassergehalte von 0·03, beziehungsweise 0·065 Molen pro Liter in Glycerin größer als in Äthylalkohol, bei allen anderen hier untersuchten Säuren ist sie dagegen in letzterem Medium bei obigen Wasserkonzentrationen größer — und zwar um 72 bis 221<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, beziehungsweise 49 bis 186<sup>0</sup>/<sub>0</sub> — als in Glycerin. In wasserreicheren Medien ist sie umgekehrt in Glycerin größer als in Äthylalkohol, so daß sie in letzterem bei 0·73, beziehungsweise 1·35 Molen Wasser pro Liter nur 55 bis 71<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, beziehungsweise 37 bis 49<sup>0</sup>/<sub>0</sub> von der in Glycerin gemessenen beträgt. Nur die Konstante der Phenyllessigsäure ist auch noch bei  $w = 0·73$  in Äthylalkohol um 46<sup>0</sup>/<sub>0</sub> höher als in Glycerin, ähnlich wie dies seinerzeit für die Buttersäure gefunden worden ist und wie bei dieser ist auch in wasserarmen Medien der Quotient zwischen den Geschwindigkeitskonstanten in Äthylalkohol und denen in Glycerin größer als bei den aromatischen Säuren.

Wie die normale Buttersäure und die Benzoesäure verestern auch die Oxybenzoesäuren in Glykol rascher als in Glycerin, und zwar mit sechstelnormalem Chlorwasserstoff die erstere um 150 bis 158<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, die aromatischen Säuren dagegen nur um 11 bis 45<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Die verzögernde Wirkung des Wassers ist in Glycerin etwas größer als im Glykol, außer bei der Salizylsäure, wo sie praktisch gleich ist, und in beiden Medien, wie schon früher gezeigt werden konnte, weit kleiner als in Äthylalkohol. Bei sämtlichen bisher untersuchten Säuren ist sie kleiner, als bei der Benzoesäure und größer als bei der Buttersäure und deren Homologen.

Für  $c = \frac{1}{6}$  und  $w = 0·065$  war das Verhältnis der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure zu denen der drei Oxybenzoesäuren in Äthylalkohol 1:0·037:1·17:0·43, in Glykol 1:0·073:1·15:0·39, in Glycerin ergibt es sich zu 1:0·081:1·23:0·38.

Die Verhältniszahlen sind also für die beiden letzteren Medien und außer für die Salizylsäure für alle drei Medien ungefähr gleich und verschieben sich mit steigendem Wassergehalte zugunsten der Oxybenzoesäuren wegen der schon erwähnten stärkeren verzögernden Wirkung des Wassers bei der Benzoesäure.

Bei den gleichen Salzsäure- und Wasserkonzentrationen ist das Verhältnis zwischen den Konstanten der Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoesäure in Äthylalkohol 1:31·5:11·7, in Glykol 1:15·8:5·4, in Glycerin 1:15·3:4·8.

Im Verhältnis zu den beiden anderen Oxybenzoesäuren verestert also die Salizylsäure sowohl in Glycerin als auch in Glykol ungefähr doppelt so rasch wie in Äthylalkohol.

Wo Bestimmungen nach verhältnismäßig langer Versuchsdauer gemacht wurden, ergibt sich, daß die Veresterung eine praktisch vollständige oder, wie bei der Phenyllessigsäure in wasserreichem Glycerin, eine fast vollständige ist, so daß die Wiederverseifung des entstandenen Esters vernachlässigt werden kann.

## XI. Veresterung ohne Katalysator.

Die Versuche wurden bei der Temperatur von bei Atmosphärendruck siedendem Anilin (im Mittel 183°) ausgeführt, das sich in einem kupfernen Erlenmeyerkolben von 4 l Inhalt mit einem 1 m langen, angesetzten Kupferrohr von 5 cm Durchmesser befand. Das Kupferrohr wurde durch eine kupferne Kühlschlange mit Wasser gekühlt. Die Versuchslösungen wurden in oben verjüngte Eprouvetten, die mit Dornansätzen zum Beschweren mit Blei versehen waren, eingeschmolzen und mit Kupferdrähten in das Anilin gehängt.

Die Versuchszeiten wurden vom Augenblick des Einhängens des Röhrchens in das Anilin bis zum Abkühlen unter dem Wasserleitungsstrahl um 20 Minuten verkleinert in Rechnung gestellt, da der Röhrcheninhalt ungefähr so lange braucht bis er die Temperatur von 183° angenommen hat.

In den nachstehenden Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie in den früheren;  $a - \frac{x}{2}$  gibt die während der Reaktionszeit von  $t$  Stunden im Mittel vorhanden gewesene Säurekonzentration in Molen pro Liter an;  $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$  (natürliche Logarithmen),  $k_{3/2} = \frac{2}{t} \left( \frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} \right)$ ,  $k_2 = \frac{1}{at} \frac{x}{a-x}$ , d. h. die mono-, sesqui- und bimolekularen Reaktionskonstanten. — Zur Berechnung der Volumina wurde die Dichte des Glycerins  $d \frac{183}{4} = 1.107^1$  benützt und die geringe Änderung der Dichte beim Auflösen von Säuren oder geringen Wassermengen vernachlässigt. Die  $A$  und  $A-X$  sind auf 5 g bezogen;  $w_m$  ist  $w_0 + \frac{x}{2}$ . Die verwendete Barytlauge war durchwegs 0.09775 normal.

## A. Salicylsäure.

Nr. 78,  $w_0 = 0$ .

$t$	$a \cdot 10^4 \left( a - \frac{x}{2} \right) 10^4$	$w_m 10^4$	$A$	$A-X$	$k_1 \cdot 10^5$	$k_{3/2}$	$k_2$	
94.75	842	609	232	3.89	1.74	849	0.0360	0.155
87.66	1712	1188	524	7.91	3.07	1080	0.0334	0.106

<sup>1</sup> Rec. trav. chim. 41, 598. (1922).

Nr. 79,  $w_0 = 1.89$ .

$t$	$a \cdot 10^4 \left( a - \frac{x}{2} \right) 10^4$		$w_m$	$A$	$A-X$	$k_1 10^5$	$k_{3/2}$	$k_2$
52.0	1893	1493	1.93	8.75	5.5	1056	0.0279	0.0744
111.5	1893	1276	1.95	8.75	3.05	945	0.0286	0.0885

**B. Metaoxybenzoesäure.**Nr. 80,  $w_0 = 0$ .

$t$	$a \cdot 10^4 \left( a - \frac{x}{2} \right) 10^4$		$w_m 10^4$	$A$	$A-X$	$k_1 10^5$	$k_{3/2}$	$k_2$
141.3	850	701	149	3.93	2.55	306	0.0117	0.0450
113.0	1764	1398	366	8.15	4.77	474	0.0129	0.0356

Nr. 81,  $w_0 = 1.91$ .

$t$	$a \cdot 10^4 \left( a - \frac{x}{2} \right) 10^4$		$w_m$	$A$	$A-X$	$k_1 10^5$	$k_{3/2}$	$k_2$
60.1	2153	1923	1.93	9.95	7.82	401	0.00918	0.0211
120.5	2153	1758	1.95	9.95	6.30	379	0.00918	0.0223

**C. Paraoxybenzoesäure.**Nr. 82,  $w_0 = 0$ .

$t$	$a \cdot 10^4 \left( a - \frac{x}{2} \right) 10^4$		$w_m 10^4$	$A$	$A-X$	$k_1 10^5$	$k_{3/2}$	$k_2$
167.6	928	730	198	4.29	2.46	332	0.0126	0.0478
112.0	1686	1350	336	7.79	4.69	453	0.0126	0.0350

Nr. 83,  $w_0 = 1.94$ .

$t$	$a \cdot 10^4 \left( a - \frac{x}{2} \right) 10^4$		$w_m$	$A$	$A-X$	$k_1 10^5$	$k_{3/2}$	$k_2$
65.4	21.74	1912	1.97	10.05	7.63	421	0.0097	0.0223

**D. Phenyllessigsäure.**Nr. 84,  $w_0 = 0$ .

$t$	$a \cdot 10^4 \left( a - \frac{x}{2} \right) 10^4$		$w_m 10^4$	$A$	$A-X$	$k_1 10^4$	$k_{3/2}$	$k_2$
20.75	757	590	187	3.50	1.96	279	0.118	0.500
23.17	1203	864	339	5.56	2.43	357	0.128	0.462
8.58	1668	1386	282	7.71	5.10	482	0.131	0.357

Nr. 85,  $w_0 = 1.86$ .

$t$	$a \cdot 10^4 \left( a - \frac{x}{2} \right) 10^4$	$w_m$	$A$	$A-X$	$k_1 10^4$	$k_{3/2}$	$k_2$	
20.58	1660	1207	1.91	7.67	3.48	384	0.116	0.352
42.0	1660	1054	1.92	7.67	2.07	312	0.108	0.388

Man sieht aus den obigen Tabellen, daß bei allen vier untersuchten Säuren bei gleicher Anfangskonzentration des Wassers mit steigender Säurekonzentration die monomolekularen Konstanten steigen, die bimolekularen sinken und die sesquimolekularen ihren Wert annähernd behalten. Die Reaktion verläuft also wie bei der Benzoesäure<sup>1</sup> und den Fettsäuren<sup>2</sup> »sesquimolekular«.

Bezüglich des Wassereinflusses liegen die Verhältnisse etwas anders als bei den Fettsäuren. Dort ergab sich bei Gegenwart von rund 2 Molen Wasser pro Liter eine kleine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, während bei den hier untersuchten Säuren eine kleine Verringerung eintritt.

Bildet man die arithmetischen Mittel aus den annähernd gleichen mittleren Wasserkonzentrationen und den dazugehörigen sesquimolekularen Konstanten, so erhält man folgende Übersicht. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für die Buttersäure und die Benzoesäure angegeben.

$W_m$	Benzoe- säure	Oxybenzoesäure			Phenyllessig- säure	Butter- säure
		Ortho- $k_{3/2}$	Mela- $k_{3/2}$	Para- $k_{3/2}$		
0.03—0.05	0.13	0.0347	0.0123	0.0126	0.126	0.447
1.91—1.97	—	0.0283	0.0092	0.0097	0.112	0.527

Das Verhältnis der  $k_{3/2}$  der Benzoesäure zu den  $k_{3/2}$  der drei Oxybenzoesäuren ist 1 : 0.267 : 0.095 : 0.097, das der drei letzteren 1 : 0.354 : 0.363. Daß es wesentlich verschieden ist von dem bei der Esterbildung mit Chlorwasserstoff als Katalysator, ist nach den seinerzeitigen Ausführungen über die Selbstveresterung zweibasischer Säuren<sup>3</sup> nicht zu verwundern, da bei der letzteren, nicht aber bei der ersteren auch die von den Carboxylsäuren herrührenden Wasserstoffionen in Betracht kommen.

Jedenfalls kann aber die Reihenfolge der Dissoziationskonstanten dieser Säuren in Glyzerin bei 183° nicht die gleiche wie in Wasser von 25° sein, sonst müßte die Geschwindigkeitskon-

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> Monatshefte f. Chemie, 45, 485 (1924). Wien, Akad. Ber. IIb, 133, 485 (1924).

<sup>3</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., 89, 663 (1915).

stante der indirekten Veresterung der Metaoxybenzoesäure größer als die der Benzoesäure und der Paraoxybenzoesäure sein, falls es sich hier, was ja bei der seinerzeitigen<sup>1</sup> Ableitung der Gleichung für »sesquimolekulare« Reaktionen angenommen wurde, im wesentlichen um eine Wasserstoffionenkatalyse handelt.

### Zusammenfassung.

Bei 25° wird bei einem Wassergehalte ( $w$ ) von 0·01 Molen pro Liter die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante für die Chlorhydrinbildung in Glycerin mehr als doppelt so groß als die für die Glykolchlorhydrinbildung in Äthylenglykol gefunden, bei  $w = 1·35$  dagegen das umgekehrte Verhältnis.

Durch Anwesenheit einer organischen Säure, beziehungsweise deren Ester werden die Geschwindigkeitskonstanten in beiden Medien erhöht, und zwar durch 0·1 Mol pro Liter bei  $w = 0·03$  auf ungefähr den gleichen Wert.

Die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Geschwindigkeitskonstanten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der drei Monoxybenzoesäuren und der Phenyllessigsäure sind in absolutem und wasserhaltigem Glycerin der Katalysatorkonzentration proportional. Die Abhängigkeit dieser bei 25° ermittelten Konstanten vom Wassergehalte wird durch Interpolationsformeln dargestellt.

Ebenso wie in Glykol ist auch in Glycerin die Veresterungsgeschwindigkeit der Salizylsäure höher als man nach dem in Äthylalkohol ermittelten Verhältnis zu den Veresterungsgeschwindigkeiten der beiden anderen Oxybenzoesäuren erwarten würde.

Das Verhältnis der Konstanten der Benzoesäure zu denen der *o*-, *m*- und *p*-Oxybenzoesäure ist für  $c = \frac{1}{6}$  und  $w = 0·065$  1 : 0·081 : 1·23 : 0·38, also ähnlich wie in Glykol und — außer für die Salizylsäure — auch in Äthylalkohol.

Wie die normale Buttersäure und die Benzoesäure verestern auch die Oxybenzoesäuren in Glycerin langsamer als in Glykol.

Unter den Versuchsbedingungen geht die Reaktion praktisch zu Ende, so daß die Wiederverseifung vernachlässigt werden kann.

Die 2,6-Dioxybenzoesäure verestert mit Chlorwasserstoff als Katalysator mehr als doppelt so langsam wie die 2,5-Dioxybenzoesäure, letztere etwa 14 Mal langsamer als die Salizylsäure.

Bei den Monoxybenzoesäuren und der Phenyllessigsäure verläuft bei 183° die Esterbildung ohne Katalysator ebenso wie bei den übrigen bisher in Glycerin und den meisten der in Äthylalkohol untersuchten Säuren nach der Gleichung für »sesquimolekulare« Reaktionen. In Glycerin, das 2 Mole Wasser pro Liter enthält, werden um etwa 20% niedrigere »Konstanten« erhalten als in wasserfreiem, während bei den Fettsäuren ein solcher Wasserzusatz eine kleine Beschleunigung bewirkt.

<sup>1</sup> Wien. Akad. Ber., IIb, 117, 513 (1908).

Bei  $w = 0.03—0.05$  ist das Verhältnis der »sesquimolekularen« Konstanten der Benzoesäure, zu denen der drei Oxybenzoesäuren  $1 : 0.267 : 0.095 : 0.097$ , woraus unter der Voraussetzung, daß es sich hier um eine Wasserstoffionenkatalyse handelt, geschlossen werden muß, daß die Reihenfolge der Dissoziationskonstanten dieser Säuren in Glycerin bei  $183^{\circ}$  nicht die gleiche wie in Wasser von  $25^{\circ}$  sein kann.

Vorliegende Untersuchung ist mit Unterstützung durch die »van't Hoff-Stiftung« ausgeführt worden. Wir sprechen dafür auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

---