

# Über die Veresterungsgeschwindigkeit der Nitrobenzoesäuren in Glycerin

Von

Anton Kailan und Leo Lipkin

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1927)

## I. Versuchsanordnung.<sup>1</sup>

Die Versuchsanordnung einschließlich der Bereitung des wasserfreien und wasserhaltigen Glycerins und der glyzerinischen Salzsäure war die bei den früher mitgeteilten Versuchen über Esterbildung in Glycerin<sup>2</sup> beschriebene. Die Probenentnahme geschah mittels eines zirka  $5\text{ cm}^3$  fassenden Pyknometers. Das Gewicht des darin enthaltenen Reaktionsgemisches wurde stets nur vor der ersten Titration jeder Versuchsreihe bestimmt und dann im ganzen Reaktionsverlauf als konstant angenommen.

Die Titrationsen wurden mit zirka  $\frac{n}{10}$  Barytlaug und Phenolphthalein als Indikator ausgeführt.

Die Versuchstemperatur war durchwegs  $25^\circ$ .

Die Dichten der Reaktionsgemische schwankten je nach der Wasser- und Salzsäurekonzentration zwischen  $1.255$  und  $1.265$ , die des verwendeten Glycerins betrug  $d_{4^\circ}^{25^\circ} = 1.2580$ .

In den folgenden Tabellen bedeuten:  $t$  die Zeit in Stunden vom Zusatze der glyzerinischen Salzsäure zur Lösung der Nitrobenzoesäure in Glycerin bis zum Ausgießen des Pyknometers in Wasser;  $a$ ,  $c$ ,  $w_0$  sind die Konzentrationen der zu veresternden Säuren, der Salzsäure und des Wassers in Molen pro Liter zur Zeit  $t = 0$ ;  $A$  und  $C$  ist der berechnete Verbrauch an Barytlaug für die im Pyknometer enthaltene organische Säure, beziehungsweise Salzsäure für  $t = 0$ ,  $A - X$  ist der Verbrauch für die erstere zur Zeit  $t$ .

Die Konstanten  $k$  sind nach der Formel für monokolekulare Reaktionen und Brigg'sche Logarithmen berechnet;  $k_m/c$  ist der Mittelwert der  $k/c$ , der unter Berücksichtigung des Gewichtes  $p = \beta^2(A - X)^2$  jeder Einzelbestimmung berechnet wurde. Die  $w_m$  sind die auf analoge Weise berechneten Mittelwerte des während der Reaktion im Mittel vorhandenen Wassers.

<sup>1</sup> Sämtliche Versuche wurden von Leo Lipkin ausgeführt.

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

Die durch Berücksichtigung der Chlorhydrinbildung korrigierten Konstanten sind mit »korr.« bezeichnet.

Zur Überprüfung der Arbeitsmethode wurde der nachstehend angeführte Versuch über die Veresterung der Benzoesäure mit Salzsäure in wasserfreiem Glyzerin ausgeführt. Dabei wurde  $k_m/c = 0.0361$  für  $w_m = 0.029$  gefunden, gegenüber dem von K. Heidrich<sup>1</sup> ermittelten  $k_m/c = 0.0371$  für  $w_m = 0.041$ .

## II. Benzoesäure.

Von der verwendeten Säure erforderten  $0.4520\text{ g}$   $39.86\text{ cm}^3$   $0.09292$  normale Barytlauge (ber.  $39.85$ ).

Der Schmelzpunkt betrug  $121^\circ$ .

Tabelle 1.

	$A = 3.82$	$C = 7.68$
	$a = 0.0995$	$c = 0.2001$
	$w_0 = 0$	
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.25	3.82	—
24.00	2.53	7.6
43.02	1.87	7.21
66.07	1.30	7.09
72.1	1.15	7.23

$$k_m \cdot 10^5 = 7.22$$

$$k_m/c = 0.0361$$

$$w_m = 0.029$$

## III. Orthonitrobenzoesäure.

Die von der Firma Kahlbaum bezogene Säure erwies sich als rein:  $0.3405\text{ g}$  erforderten  $21.93\text{ cm}^3$   $0.09292$  normaler Barytlauge (ber.  $21.95$ ).

Die Löslichkeit in Glyzerin bei  $25^\circ$  beträgt  $0.2485$  Mole pro Liter, entsprechend  $3.30$  Gewichtsprozenten.

Die Orthonitrobenzoesäure zeigt eine so geringe Veresterungsgeschwindigkeit, daß bei den Versuchen mit ursprünglich wasserfreiem Glyzerin die Chlorhydrinbildung in Rechnung gezogen werden muß.

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

Es wurde daher durch Cl-Bestimmungen nach Volhard die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung in Gegenwart von Orthonitrobenzoesäure gemessen.

### 1. Chlorhydrinbildung bei Gegenwart von Orthonitrobenzoesäure.

Tabelle 2.<sup>1</sup>

$$A = 3.47 \quad C = 11.78$$

$$a = 0.1249 \quad c = 0.4240$$

$$w_0 = 0$$

$t$	$A-X$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$
167.0	2.17	11.68	5.1
265.5	1.69	11.61	5.5
496.3	0.94	11.46	5.6
620.7	0.60	11.36	5.8

Arithm. Mittel der  $k' = 5.5 \cdot 10^{-5}$ ,  
der  $w = 0.043$

Tabelle 3.<sup>2</sup>

$$A = 3.51 \quad C = 8.11$$

$$a = 0.0908 \quad c = 0.2097$$

$$w_0 = 0$$

$t$	$A-X$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$
42.4	3.31	—	—
211.1	2.60	8.03	4.7
379.2	2.06	7.93	5.9
474.5	1.82	7.92	5.0
667.2	1.41	7.88	4.3

Arithm. Mittel der  $k' = 5 \cdot 10^{-5}$ ,  
der  $w = 0.026$

Man kann also die Konstanten der Chlorhydrinbildung bei Gegenwart von Orthonitrobenzoesäure, beziehungsweise deren Ester in fast wasserfreiem Glycerin bei 25° zu rund  $5 \cdot 10^{-5}$  annehmen, wie dies A. Kailan und E. Goitein<sup>3</sup> schon für die Chlorhydrinbildung in Gegenwart von Salzyisäure und Anthranilsäure, beziehungsweise deren Ester nachgewiesen haben; bei der letzteren Säure ist mit der Konzentration der sogenannten »freien« Salzsäure ( $c-a$ ) zu rechnen, d. h. dem Überschuß des Chlorwasserstoffes über die Anthranilsäure, beziehungsweise deren Ester.

Es wurden deshalb bei den Versuchen mit ursprünglich wasserfreiem Glycerin die korrigierten  $k$ -Werte aus den um den Betrag  $5 \cdot 10^{-5} \cdot C \cdot t$ , der »Korrektur«, vergrößerten  $A-X$  berechnet. Die einzelnen  $c_m$  bezeichnen die Konzentrationen der seit Versuchsbeginn bis zu den Zeiten  $t$  im Mittel vorhandenen Salzsäure,  $c_M$  ist der unter Berücksichtigung des Gewichtes  $p = t^2 (A-X)^2$  jeder Einzelbestimmung berechnete Mittelwert der  $c_m$ .

Dagegen ergaben die mit ursprünglich wasserhaltigem Glycerin ausgeführten Versuche — ebenfalls übereinstimmend mit dem Befunde von Kailan und Goitein — keine merkliche Chlorhydrinbildung,

<sup>1</sup> Vgl. Tabelle 5.

<sup>2</sup> Vgl. Tabelle 4.<sup>2</sup>

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

denn, wie aus den Tabellen Nr. 10, 11, 12 und 14 ersichtlich ist, war die Abnahme von  $C$  nach 743·3, 984·7, 1894 und 1922 Stunden nur 0·02, 0·01, 0·00 und 0·04  $cm^3$ .

## 2. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

Tabelle 4.

$t$	$A = 3\cdot51$		$C = 8\cdot11$			
	$A-X$	Korrektur	$k \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$ korr.	$10^5 k/c$ korr.	$c_m$
0·21	3·50	—	—	—	—	—
42·4	3·31	0·02	601	540	258	0·2095
143·6	2·87	0·06	609	546	261	0·2090
211·1	2·60	0·08	617	555	266	0·2087
379·2	2·06	0·15	610	530	255	0·2078
474·5	1·82	0·19	601	510	246	0·2072
546·9	1·62	0·22	614	514	248	0·2069
667·2	1·41	0·27	594	480	243	0·2062

$$k_m \cdot 10^6 = 609$$

$$k_m/c = 0\cdot00290$$

$$c_M = 0\cdot2072$$

$$k_m 10^6 \text{ korr.} = 513$$

$$k_m/c_M \text{ korr.} = 0\cdot00247$$

$$k/c_{\text{ber.}} = 0\cdot002426$$

$$w_m = 0\cdot022$$

Tabelle 5.

$t$	$A = 3\cdot47$		$C = 11\cdot78$			
	$A-X$	Korrektur	$k \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$ korr.	$10^5 k/c$ korr.	$c_m$
0·35	3·47	—	—	—	—	—
97·60	2·61	0·06	127	117	276	0·4230
167·0	2·17	0·10	122	110	261	0·4222
265·5	1·69	0·16	118	103	244	0·4211
386·6	1·22	0·23	117	98	233	0·4200
496·3	0·94	0·29	114	91	217	0·4189
552·0	0·76	0·32	119	92	220	0·4182
620·7	0·60	0·37	123	89	214	0·4174

$$k_m \cdot 10^5 = 119$$

$$k_m/c = 0\cdot00280$$

$$c_M = 0\cdot4199$$

$$k_m 10^5 \text{ korr.} = 98$$

$$k_m/c_M \text{ korr.} = 0\cdot00234$$

$$k/c_{\text{ber.}} = 0\cdot002371$$

$$w_m = 0\cdot039$$

Tabelle 6.

$A = 4.88$

$C = 21.22$

$a = 0.1095$

$c = 0.4760$

$t$	$A-X$	Korrektur	$k \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$ korr.	$10^5 k/c_m$ korr.	$c_m$
0.35	4.86	—	—	—	—	—
47.6	4.16	0.05	146	135	283	0.4754
120.7	3.32	0.13	139	125	263	0.4746
151.7	2.90	0.16	149	134	282	0.4742
170.5	2.85	0.18	137	121	256	0.4740
296.6	1.94	0.31	135	113	240	0.4726
485.9	1.11	0.52	132	98	208	0.4702
503.2	1.02	0.53	135	99	210	0.4701

$k_m \cdot 10^5 = 137$

$k_m \cdot 10^5_{\text{korr.}} = 112$

$k_m/c = 0.0288$

$k_m/c_{M \text{ korr.}} = 0.00234$

$c_M = 0.4720$

$k/c_{\text{ber.}} = 0.002393$

$n_m = 0.031$

Tabelle 7.

$A = 3.07$

$C = 23.65$

$a = 0.0822$

$c = 0.6332$

$t$	$A-X$	Korrektur	$k \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$ korr.	$10^5 k/c$ korr.	$c_m$
0.22	3.06	—	—	—	—	—
54.27	2.42	0.06	190	171	270	0.6324
92.32	2.08	0.11	183	159	252	0.6317
118.4	1.90	0.14	176	150	238	0.6313
166.6	1.58	0.20	173	142	225	0.6306
199.2	1.36	0.23	177	143	228	0.6302
267.0	1.03	0.32	178	134	213	0.6288

$k_m \cdot 10^5 = 178$

$k_m \cdot 10^5_{\text{korr.}} = 145$

$k_m/c = 0.00280$

$k_m/c_{M \text{ korr.}} = 0.00230$

$c_M = 0.6304$

$k/c_{\text{ber.}} = 0.002433$

$n_m = 0.020$

Tabelle 8.

$A = 2.79$

$C = 5.01$

$a = 0.0987$

$c = 0.1772$

$t$	$A-X$	Korrektur	$k \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$ korr.	$10^5 k/c$ korr.	$c_m$
0.30	2.78	—	—	—	—	—
45.5	2.64	0.01	528	492	278	0.1770
168.2	2.26	0.04	544	499	283	0.1765
336.2	1.85	0.08	531	476	271	0.1758
456.0	1.61	0.11	524	461	263	0.1753
504.8	1.54	0.13	511	442	252	0.1749
620.2	1.37	0.16	498	421	241	0.1744
666.5	1.33	0.17	483	404	232	0.1742

$k_m \cdot 10^6 = 507$

$k_m \cdot 10^6 \text{korr.} = 437$

$k_m/c = 0.00286$

$k_m/cM \text{korr.} = 0.00250$

$cM = 0.1748$

$k/c_{\text{ber.}} = 0.002426$

$w_m = 0.022$

Tabelle 9.

$A = 4.25$

$C = 8.71$

$a = 0.1090$

$c = 0.2234$

$t$	$A-X$	Korrektur	$k \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$ korr.	$k/c$ korr.	$c_m$
0.2	4.24	—	—	—	—	—
46.55	3.95	0.02	683	636	0.00285	0.2232
212.0	3.07	0.09	667	607	0.00273	0.2223
333.3	2.56	0.15	661	586	0.00265	0.2215
399.5	2.36	0.17	639	564	0.00255	0.2213
547.5	1.87	0.24	651	555	0.00252	0.2204
667.7	1.58	0.29	644	534	0.00243	0.2197
836.5	1.27	0.36	627	498	0.00228	0.2188

$k_m \cdot 10^6 = 646$

$k_m \cdot 10^6 \text{korr.} = 550$

$k_m/c = 0.00288$

$k_m/cM \text{korr.} = 0.00250$

$cM = 0.2204$

$k/c_{\text{ber.}} = 0.002402$

$w_m = 0.029$

Die Zahlen zeigen die Proportionalität zwischen Salzsäurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit. Ordnet man die Versuche mit nahezu gleichem Wassergehalte nach steigenden HCl-Konzentrationen, so erhält man folgende Zusammenstellung:

$c$ .....	0·1772	0·2097	0·2234	0·4240	0·4760	0·6332
$c_M$ .....	0·1748	0·2072	0·2204	0·4199	0·4720	0·6304
$w_m$ .....	0·022	0·022	0·029	0·039	0·031	0·020
$k_m/c$ .....	0·00250	0·00247	0·00250	0·00234	0·00234	0·00230

Die Werte von  $k/c$  schwanken unregelmäßig um den Mittelwert 0·00241 für  $w_m = 0·027$ . Selbst die Abweichungen der äußersten Werte (0·00230 und 0·00250) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler.

Das Absinken der korrigierten Geschwindigkeitskoeffizienten ist allerdings etwas größer als sich durch die verzögernde Wirkung des im Reaktionsverlaufe entstehenden Wassers erklären läßt. Es scheint daher die Reaktion nicht ganz zu Ende zu gehen. Dagegen spricht freilich wieder, daß man davon bei den Versuchen in wasserreicherem Glycerin nichts beobachtet.

### 3. Versuche in wasserreicherem Glycerin.

Tabelle 10.

$A = 3·17$	$C = 24·30$
$a = 0·0850$	$c = 0·6515$
$w_0 = 0·658$	

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0·25	3·17	—
125·2	2·44	908
241·4	1·98	846
336·2	1·59	891
408·9	1·40	868
600·5	0·98	849
743·3	0·75 <sup>1</sup>	842

$$k_m \cdot 10^6 = 862$$

$$k_m/c = 0·00132$$

$$k/c_{\text{ber.}} = 0·001288$$

$$w_m = 0·682$$

Tabelle 11.

$A = 3·05$	$C = 12·09$
$a = 0·0818$	$c = 0·3242$
$w_0 = 0·654$	

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0·5	3·05	—
166·4	2·59	427
309·7	2·22	445
502·7	1·81	451
670·1	1·60	418
815·3	1·38	423
984·7	1·18 <sup>2</sup>	419

$$k_m \cdot 10^6 = 427$$

$$k_m/c = 0·00132$$

$$k/c_{\text{ber.}} = 0·001296$$

$$w_m = 0·674$$

<sup>1</sup> Nach der Cl-Bestimmung 0·77, damit erhält man  $k \cdot 10^6 = 827$ .

<sup>2</sup> Nach der Cl-Bestimmung 1·19, damit erhält man  $k \cdot 10^6 = 415$ .

Tabelle 12.

$A = 3.04$	$C = 6.06$	
$a = 0.0780$	$c = 0.1562$	
$w_0 = 0.667$		
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.66	3.03	—
326.2	2.63	193
506.1	2.42	196
672.5	2.27	189
1008	1.97 <sup>1</sup>	187
1512	1.50 <sup>2</sup>	203
1894	1.32 <sup>3</sup>	191
$k_m \cdot 10^6 = 193$	$k/c_{ber.} = 0.001287$	
$k_m/c = 0.00124$	$w_m = 0.683$	

Tabelle 13.

$A = 3.16$	$C = 24.84$	
$a = 0.0844$	$c = 0.6634$	
$w_0 = 1.321$		
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.58	3.13	—
143.3	2.56	639
319.1	1.97	643
552.2	1.44	618
720.5	1.13	620
911.5	0.84	631
$k_m \cdot 10^6 = 627$	$k/c_{ber.} = 0.000883$	
$k_m/c = 0.000947$	$w_m = 1.345$	

Tabelle 14.

$A = 2.88$	$C = 12.58$	
$a = 0.0777$	$c = 0.3389$	
$w_0 = 1.330$		
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.33	2.88	—
144.6	2.62	284
650.1	1.91	274
894.4	1.64	274
1054	1.41 <sup>4</sup>	294
1395	1.11 <sup>4</sup>	297
1636	0.95 <sup>4</sup>	294
1922	0.80 <sup>4</sup>	289
$k_m \cdot 10^6 = 288$	$k/c_{ber.} = 0.000880$	
$k_m/c = 0.000850$	$w_m = 1.352$	

Tabelle 15.

$A = 3.95$	$C = 6.97$	
$a = 0.0762$	$c = 0.1345$	
$w_0 = 1.337$		
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.45	3.93	—
217.5	3.70	131
528.2	3.43	116
890.0	3.09	120
1343	2.77	115
1619	2.59	113
$k_m \cdot 10^6 = 115$	$k/c_{ber.} = 0.000882$	
$k_m/c = 0.000859$	$w_m = 1.348$	

Ordnet man die Versuche mit nahezu gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäure-Konzentrationen, so erhält man:

$$w_m = 0.674 \text{ bis } 0.683$$

$c$ .....	0.1562	0.3242	0.6515	Mittelwerte
$w_m$ .....	0.683	0.674	0.682	0.680
$k_m/c$ .....	0.00124	0.00132	0.00132	0.00129

<sup>1</sup> Nach der Cl-Bestimmung 2.00, damit erhält man  $k \cdot 10^6 = 181$ .

<sup>2</sup> » » » 1.51, » » »  $k \cdot 10^6 = 201$ .

<sup>3</sup> Auch auf Grund der Cl-Bestimmung ergibt sich der gleiche Wert.

<sup>4</sup> Nach der Cl-Bestimmung findet man für  $t = 1054, 1395, 1636, 1922$   $A-X = 1.42, 1.15, 0.95, 0.84$ , also innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte.



$$w_m = 1.345 \text{ bis } 1352$$

$c$ .....	0.1345	0.3389	0.6634	Mittelwerte
$w_m$ .....	1.348	1.352	1.345	1.348
$k_m \cdot c$ .....	0.000859	0.000850	0.000947	0.000882

Die Zahlen zeigen auch hier die Proportionalität zwischen der Salzsäurekonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit.

#### 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalte des Glycerins.

Die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Ortho-Nitrobenzoesäure lassen sich für Zeit in Stunden, Brigg'sche Logarithmen und 25° innerhalb der Grenzen  $c = 0.13$  bis  $0.7$  und  $w = 0.02$  bis  $1.4$  durch nachstehende Gleichung in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalte darstellen:

$$k = \frac{c}{399.8 + 571.0 w - 22.7 w^{3/2}}$$

#### IV. Metanitrobenzoesäure.

Von der verwendeten Säure verbrauchten  $0.2855 \text{ g}$  zur Neutralisierung  $18.39 \text{ cm}^3$  einer  $0.09292$  norm. Barytlauge (ber.  $18.40$ ).

Bei 25° lösen sich  $3.21 \text{ g}$  *m*-Nitrobenzoesäure in  $100 \text{ g}$  Glycerin, entsprechend  $0.242$  Molen pro Liter.

##### 1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Glycerin.

Tabelle 16.

$A = 3.25$	$C = 5.77$	
$a = 0.0842$	$c = 0.1496$	
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.2	3.24	—
4.93	3.12	360
22.86	2.68	366
29.07	2.57	351
46.28	2.25	337
120.5	1.30	330
144.6	1.06	336

$$k \cdot 10^5 = 338 \quad k_m \cdot c_{\text{ber.}} = 0.02252$$

$$k_m \cdot c = 0.0226 \quad w_m = 0.022$$

Tabelle 17.

$A = 3.14$	$C = 6.51$	
$a = 0.0819$	$c = 0.1698$	
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.3	3.14	—
7.08	2.94	404
24.05	2.50	412
70.95	1.63	401
79.8	1.49	406
99.21	1.28	393
148.7	0.98	—
841.5	— 0.01	—

$$k \cdot 10^5 = 382 \quad k_m \cdot c_{\text{ber.}} = 0.02252$$

$$k_m \cdot c = 0.0225 \quad w_m = 0.022$$

Tabelle 18.

$A = 3.32$	$C = 7.88$	
$a = 0.0859$	$c = 0.2039$	
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.52	3.30	—
25.78	2.49	484

Tabelle 19.

$A = 4.56$	$C = 12.75$	
$a = 0.1182$	$c = 0.3305$	
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.38	4.56	—
7.18	4.03	748

(Zu Tabellen 18 und 19.)

<i>t</i>	<i>A—X</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>	<i>t</i>	<i>A—X</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>
50·93	1·95	454	22·73	3·16	701
92·47	1·31	437	31·09	2·65	758
123·6	0·90	459	54·10	1·84	729
			69·21	1·47	710
			93·35	0·98	715
			627·4	—0·03	—

$k \cdot 10^5 = 453$      $k_{m|cber.} = 0 \cdot 02246$      $k \cdot 10^5 = 723$      $k_{m|cber.} = 0 \cdot 02215$   
 $k_{m|c} = 0 \cdot 0222$      $w_m = 0 \cdot 024$      $k_{m|c} = 0 \cdot 0219$      $w_m = 0 \cdot 034$

Tabelle 20.

*A* = 4·22    *C* = 19·95  
*a* = 0·1086    *c* = 0·5146

<i>t</i>	<i>A—X</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>
0·54	4·19	—
16·45	2·67	120
25·51	2·06	122
40·5	1·41	117
49·77	1·13	115
64·52	0·81	111
304·6	—0·03	—

$k \cdot 10^5 = 117$      $k_{m|cber.} = 0 \cdot 02215$   
 $k_{m|c} = 0 \cdot 0227$      $w_m = 0 \cdot 034$

Tabelle 21.

*A* = 5·21    *C* = 26·19  
*a* = 0·1194    *c* = 0·6002

<i>t</i>	<i>A—X</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>
0·35	5·19	—
14·31	3·29	140
21·76	2·55	143
24·93	2·37	137
38·72	1·62	131
47·21	1·10	143
64·63	0·78	128
238·3	0·00	—

$k \cdot 10^5 = 137$      $k_{m|cber.} = 0 \cdot 02203$   
 $k_{m|c} = 0 \cdot 0228$      $w_m = 0 \cdot 038$

Tabelle 22.

*A* = 2·79    *C* = 11·46  
*a* = 0·0723    *c* = 0·2969

<i>t</i>	<i>A—X</i>	<i>k</i> ·10 <sup>5</sup>
0·48	2·77	—
18·62	2·08	885
42·27	1·49	644
49·75	1·32	653
67·80	0·96	683
498·3	—0·02	—

$k_m \cdot 10^5 = 663$      $k_{m|cber.} = 0 \cdot 02261$   
 $k_{m|c} = 0 \cdot 0223$      $w_m = 0 \cdot 019$

Ordnet man die Versuche mit ungefähr gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so ergibt sich:

<i>c</i> .....	0·1496	0·1698	0·2039	0·2969	0·3305	0·5146	0·6002
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0·022	0·022	0·024	0·019	0·034	0·034	0·038
<i>k<sub>m c</sub></i> .....	0·0226	0·0225	0·0222	0·0223	0·0219	0·0227	0·0228

Obige Zahlen zeigen wieder, daß in ursprünglich wasserfreiem Glycerin Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Salzsäurekonzentration herrscht. Die  $k_m/c$  schwanken um den Mittelwert  $0.0224$  für  $w_m = 0.027$  und die Abweichungen der äußersten Werte ( $0.0222$  und  $0.0228$ ) übersteigen noch nicht die Grenze der möglichen Versuchsfehler.

Aus den nach verhältnismäßig sehr langen Zeiten ausgeführten Bestimmungen scheint hervorzugehen, daß die Reaktion nicht völlig zu Ende geht. Denn mit dem Werte  $k' = 5.10^{-5}$  für die Geschwindigkeitskonstante der Chlorhydrinbildung erhält man bei den Tabellen 17, 19, 20, 21 als Gleichgewichtswerte für die korrigierten  $A-X$   $0.26, 0.37, 0.27, 0.31 \text{ cm}^3$ , entsprechend einer 92 bis 94 $\frac{0}{10}$ igen Veresterung. Da die Messungen sich aber auf einen nicht sehr weit vorgeschrittenen Umsatz beziehen, kann die Gegenreaktion auch hier noch vernachlässigt werden.

2. Versuche in wasserreicherem Glycerin.

Tabelle 23.

$A = 2.63$        $C = 4.87$   
 $a = 0.08469$      $c = 0.1568$   
 $w_0 = 0.647$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.52	2.62	—
28.34	2.30	206
50.75	2.05	213
121.2	1.48	206
165.0	1.30	185
213.9	1.02	193
260.5	0.85	188

$k_m \cdot 10^5 = 193$      $k_m/c_{\text{ber.}} = 0.01159$   
 $k_m/c = 0.0123$      $w_m = 0.670$

Tabelle 24.

$A = 2.68$        $C = 10.31$   
 $a = 0.0867$      $c = 0.3334$   
 $w_0 = 0.654$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.45	2.67	—
8.31	2.47	426
25.91	2.16	361
53.5	1.71	365
79.61	1.28	403
150.8	0.74	371
814.0	— 0.02	—

$k_m \cdot 10^5 = 379$      $k_m/c_{\text{ber.}} = 0.01153$   
 $k_m/c = 0.0114$      $w_m = 0.677$

Tabelle 25.

$A = 5.32$        $C = 10.38$   
 $a = 0.0862$      $c = 0.1682$   
 $w_0 = 0.662$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.29	5.30	—
27.1	4.70	198
50.06	4.34	177
71.33	3.94	183
98.05	3.41	194
182.1	2.44	186
239.0	1.97	180

$k_m \cdot 10^5 = 185$      $k_m/c_{\text{ber.}} = 0.01149$   
 $k_m/c = 0.0110$      $w_m = 0.682$

Tabelle 26.

$A = 4.62$        $C = 36.43$   
 $a = 0.0884$      $c = 0.6971$   
 $w_0 = 0.668$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.47	4.60	—
24.16	2.98	788
41.20	2.16	801
48.25	1.85	824
72.37	1.22	799
89.31	1.03	730
89.72	0.94	771
793.2	— 0.04	—

$k_m \cdot 10^5 = 786$      $k_m/c_{\text{ber.}} = 0.01142$   
 $k_m/c = 0.0113$      $w_m = 0.689$

Tabelle 27.

$A = 2.57$        $C = 9.43$   
 $a = 0.0865$      $c = 0.3172$   
 $w_0 = 1.351$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.51	2.57	—
49.43	1.95	243
93.16	1.54	239
118.3	1.38	228
168.2	1.05	231
210.1	0.82	236
233.1	0.71	240

$k_m \cdot 10^5 = 235$      $k_m/c_{ber.} = 0.00744$   
 $k_m/c = 0.00741$      $w_m = 1.375$

Tabelle 28.

$A = 4.00$        $C = 9.21$   
 $a = 0.0767$      $c = 0.1766$   
 $w_0 = 1.336$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.37	3.98	—
48.91	3.42	139
93.01	2.97	139
185.2	2.19	141
263.5	1.78	133
334.3	1.41	135
402.7	1.19	131

$k_m \cdot 10^5 = 135$      $k_m/c_{ber.} = 0.00751$   
 $k_m/c = 0.00766$      $w_m = 1.357$

Tabelle 29.

$A = 2.08$        $C = 19.50$   
 $a = 0.0675$      $c = 0.6324$   
 $w_0 = 1.341$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.59	2.07	—
6.50	1.92	535
24.55	1.61	453
77.00	0.90	473
80.91	0.88	462
119.3	0.58	465
532.9	0.01	—

$k_m \cdot 10^5 = 465$        $k_m/c_{ber.} = 0.00746$   
 $k_m/c = 0.00736$      $w_m = 1.359$

Ordnet man die Versuche mit ungefähr gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so ergibt sich:

$w_m = 0.670$  bis  $0.689$ .

$c \dots \dots \dots 0.1568$	0.1682	0.3334	0.6971	Mittelwerte
$w_m \dots \dots \dots 0.670$	0.682	0.677	0.689	0.680
$k_m/c \dots \dots \dots 0.0123$	0.0110	0.0114	0.0113	0.0115

$w_0 = 1.336$  bis  $1.351$

$c \dots \dots \dots 0.1766$	0.3172	0.6324	Mittelwerte
$w_m \dots \dots \dots 1.357$	1.375	1.359	1.364
$k_m/c \dots \dots \dots 0.00766$	0.00741	0.00736	0.00748

Die Zahlen zeigen, daß in wasserreicherem Glycerin auch bei dieser Säure die Veresterungsgeschwindigkeit der Chlorwasserstoffkonzentration proportional ist.

Anzeichen dafür, daß die Reaktion nicht zu Ende geht, sind hier ebensowenig wie bei der Veresterung der *o*-Nitrobenzoesäure in wasserreicherem Glycerin vorhanden.

### 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt.

Zwischen den Grenzen  $c = 0.15$  bis  $0.7$  und  $w = 0.02$  bis  $1.4$  lassen sich die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der *m*-Nitrobenzoesäure für Brigg'sche Logarithmen, Zeit in Stunden und  $25^\circ$  durch nachstehende Gleichung als Funktionen vom Wassergehalte darstellen:

$$k = \frac{c}{43.08 + 59.73 w + 5.740 w^{3/2}}$$

## V. Paranitrobenzoesäure.

Die verwendete Säure war ein Kahlbaum'sches Präparat;  $0.1342$  g benötigten zur Neutralisierung  $8.20$  cm<sup>3</sup>  $0.09791$  norm. Barytlaug (ber.  $8.21$ ). In wasserfreiem Glycerin beträgt die Löslichkeit bei  $25^\circ$  nur  $0.03$  Mole pro Liter entsprechend  $0.4$  Gewichtsprozenten.

### 1. Versuche in wasserfreiem Glycerin.

Tabelle 30.

<i>t</i>	<i>A</i> — <i>X</i>	<i>A</i> — <i>X</i> <sub>kor.</sub> <sup>1</sup>	<i>k</i> · 10 <sup>5</sup>	<i>k</i> <sub>kor.</sub> · 10 <sup>5</sup>
0.41	2.38	2.38	—	—
9.75	2.13	2.14	513	492
33.05	1.67	1.69	471	452
50.41	1.34	1.38	498	473
75.7	1.06	1.12	467	435
104.2	0.75	0.83	483	441
$k_m \cdot 10^5 = 480$	$k_m/c_{\text{ber.}} = 0.02935$			$k_{m\text{kor.}} = 449 \cdot 10^{-5}$
$k_m/c = 0.0284$	$w_m = 0.007$			$\frac{k_{m\text{kor.}}}{c} = 265 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 31.

<i>t</i>	<i>A</i> — <i>X</i>	<i>k</i> · 10 <sup>5</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup> <sup>2</sup>
0.75	2.49	—	—
8.11	2.17	693	820
31.25	1.44	750	780

<sup>1</sup> Mit Berücksichtigung der Chlorhydrinbildung.

<sup>2</sup> Von  $t = 0.75$ ,  $A - X = 2.49$  ab gerechnet.

(Zu Tabelle 31.)

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^5$ <sup>1</sup>
55·05	0·97	737	747
71·33	0·77	710	717
125·2	0·34	688	695
381·1	— 0·03	—	—
$k_m \cdot 10^5 = 721$	$k_m/c = 0·0302$	$k_m/c_{ber.} = 0·02925$	
$w_m = 0·009$	$k_{1m} \cdot 10^5 = 737$	$\frac{k_{1m}}{c} = 0·0309$	

Tabelle 32.

$A = 2·78$        $C = 33·80$   
 $a = 0·0305$      $c = 0·3706$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0·51	2·77	—
17·11	1·82	107
24·25	1·47	114
40·86	1·06	102
43·52	0·97	106
72·70	0·46	108
73·21	0·43	111
$k_m \cdot 10^4 = 107$	$k_m/c_{ber.} = 0·02921$	
$k_m/c = 0·0289$	$w_m = 0·010$	

Tabelle 33.

$A = 2·14$        $C = 63·47$   
 $a = 0·0203$      $c = 0·6023$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0·49	2·11	—
13·4	1·22	182
16·3	1·05	190
21·6	0·90	174
21·7	0·86	182
23·3	0·82	179
278·5	— 0·04	—
$k_m \cdot 10^4 = 181$	$k_m/c_{ber.} = 0·02941$	
$k_m/c = 0·0300$	$w_m = 0·006$	

Tabelle 34.

$A = 2·09$        $C = 68·39$   
 $a = 0·0198$      $c = 0·6471$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0·39	2·09	—
5·31	1·62	208
10·12	1·38	178
25·40	0·68	192
26·71	0·67	185
283·4	— 0·01	—
$k_m \cdot 10^4 = 188$	$k_m/c_{ber.} = 0·02941$	
$k_m/c = 0·0290$	$w_m = 0·006$	

Tabelle 35.

$A = 2·25$        $C = 67·61$   
 $a = 0·0221$      $c = 0·6641$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0·18	2·24	—
3·21	1·91	222
4·50	1·87	179
10·71	1·38	198
23·83	0·78	196
$k_m \cdot 10^4 = 196$	$k_m/c_{ber.} = 0·02945$	
$k_m/c = 0·0296$	$w_m = 0·005$	

Ordnet man die Versuche mit annähernd gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

<sup>1</sup> Von  $t = 0·75$ ,  $A-X = 2·49$  ab gerechnet.

$$w_0 = 0$$

$c \dots 0.1693$	0.2384	0.3706	0.6023	0.6471	0.6641
$w_m \dots 0.007$	0.009	0.010	0.006	0.006	0.005
$k_m/c \dots 0.0284$	0.0302	0.0289	0.0300	0.0290	0.0296

Mittelwerte:  $w_m = 0.008$

$k_m/c = 0.0293$

Die Zahlen beweisen, daß in wasserarmem Glycerin auch bei dieser Säure die Veresterungsgeschwindigkeit der Chlorwasserstoffkonzentration proportional ist.

Die bei den Versuchen 31, 33 und 34 nach verhältnismäßig sehr langen Zeiten angestellten Bestimmungen zeigen, daß die Reaktion praktisch zu Ende geht. Denn mit Berücksichtigung der Chlorhydrinbildung erhält man für die betreffenden  $A-X$  0.01, 0.05, 0.09  $cm^3$  entsprechend einer 99.6 bis 95.7%igen Veresterung.

## 2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 36.

$A = 5.09$	$C = 30.34$	
$a = 0.0261$	$c = 0.1556$	
$w_0 = 0.660$		
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.40	5.08	—
25.91	4.44	229
48.83	3.99	216
65.01	3.61	230
98.21	3.11	218
139.5	2.47	225
164.3	2.27	213
216.0	1.82	207

$k_m \cdot 10^5 = 217$      $k_m/c_{ber.} = 0.01443$   
 $k_m/c = 0.0139$      $w_m = 0.666$

Tabelle 37.

$A = 4.41$	$C = 63.83$	
$a = 0.0227$	$c = 0.3280$	
$w_0 = 0.667$		
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.35	4.40	—
24.66	3.30	511
46.81	2.53	515
68.16	2.04	491
93.33	1.58	478
115.2	1.21	487
124.1	1.14	474

$k_m \cdot 10^5 = 489$      $k_m/c_{ber.} = 0.01435$   
 $k_m/c = 0.0149$      $w_m = 0.674$

Tabelle 38.

$A = 2.69$	$C = 68.39$	
$a = 0.0259$	$c = 0.6591$	
$w_0 = 0.662$		
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0.47	2.69	—
8.37	2.23	97

Tabelle 39.

$A = 2.81$	$C = 39.02$	
$a = 0.0271$	$c = 0.6650$	
$w_0 = 1.331$		
$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.34	2.80	—
24.80	1.96	631

(Zu Tabellen 38 und 39.)

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$	$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
25·37	1·45	106	38·91	1·61	622
31·08	1·39	92	49·21	1·34	653
46·37	1·02	91	55·06	1·21	664
52·71	0·86	94	70·51	0·99	643
387·0	-0·04	—	95·01	0·69	642

$k_m \cdot 10^4 = 95$      $k_m/c_{\text{ber.}} = 0\cdot01441$      $k_m \cdot 10^5 = 645$      $k_m/c_{\text{ber.}} = 0\cdot00959$   
 $k_m/c = 0\cdot0143$      $w_m = 0\cdot668$      $k_m/c = 0\cdot0097$      $w_m = 1\cdot339$

Tabelle 40.

$A = 2\cdot70$      $C = 34\cdot47$   
 $a = 0\cdot0260$      $c = 0\cdot3322$   
 $w_0 = 1\cdot332$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0·59	2·69	—
27·55	2·19	330
48·42	1·90	315
71·26	1·56	334
96·3	1·28	337
119·8	1·15	309
168·8	0·83	305
982·0	-0·02	—

$k_m \cdot 10^5 = 319$      $k_m/c_{\text{ber.}} = 0\cdot00959$   
 $k_m/c = 0\cdot0096$      $w_m = 1\cdot339$

Tabelle 41.

$A = 4\cdot84$      $C = 33\cdot10$   
 $a = 0\cdot0246$      $c = 0\cdot1678$   
 $w_0 = 1\cdot330$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0·49	4·83	—
47·33	4·06	161
75·55	3·69	156
98·01	3·31	168
140·2	2·86	163
195·2	2·46	151
239·1	2·03	158
287·0	1·74	155

$k_m \cdot 10^5 = 157$      $k_m/c_{\text{ber.}} = 0\cdot00960$   
 $k_m/c = 0\cdot0094$      $w_m = 1\cdot336$

Die nach verhältnismäßig sehr langen Zeiten ausgeführten Bestimmungen lassen erkennen, daß auch in wasserreicherem Glycerin die Reaktion praktisch zu Ende geht.

Ordnet man die Versuche mit angenähert gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so ergibt sich folgende Zusammenstellung:

$w_m = 0\cdot666$  bis  $0\cdot674$

$c$	$w_m$	$k_m/c$	Mittelwerte
0·1556	0·666	0·0139	0·669
0·3280	0·674	0·0149	0·668
0·6591	0·668	0·0143	0·665
0·0144	0·666	0·0143	0·669

$w_m = 1\cdot336$  bis  $1\cdot339$

$c$	$w_m$	$k_m/c$	Mittelwerte
0·1678	1·336	0·0094	1·338
0·3322	1·339	0·0096	1·336
0·6650	1·339	0·0097	1·339
0·0096	1·336	0·0096	1·338



Die Zahlen zeigen wieder, daß in wasserreicherem Glycerin auch bei dieser Säure die Veresterungsgeschwindigkeit der Salzsäurekonzentration proportional ist.

### 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt.

Die Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Paranitrobenzoesäure vom Wassergehalt läßt sich zwischen den Grenzen  $c = 0.15$  bis  $0.7$  und  $w = 0.008$  bis  $1.34$  für Zeit in Stunden, Brigg'sche Logarithmen und  $25^\circ$  durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$k = \frac{c}{33.68 + 55.13 w - 2.067 w^{3/2}}$$

## VI. Vergleich mit der Veresterungsgeschwindigkeit mit äthylalkoholischer Salzsäure.

Nachstehend sind für die drei Nitrobenzoesäuren die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten — für Brigg'sche Logarithmen, Stunden und  $25^\circ$  — für die Veresterung in Äthylalkohol<sup>1</sup> und in Glycerin für einige Chlorwasserstoff- und Wasserkonzentrationen berechnet.

Der Index  $a$  bezieht sich auf Alkohol, der Index  $g$  auf Glycerin. In der Prozentkolonne sind die Konstanten in Prozenten der für die gleiche Salzsäurekonzentration bei einem mittleren Wassergehalte von  $0.030$  Molen pro Liter gefundenen angegeben. In den Rubriken  $v_a$  und  $v_g$  sind unter  $b$ , beziehungsweise  $on$  die Konstanten der betreffenden Säuren in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure ( $b$ ), beziehungsweise Orthonitrobenzoesäure ( $on$ ) für die gleiche Salzsäure- und mittlere Wasserkonzentration angeführt.

Wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, sind bei den drei Nitrobenzoesäuren die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit in Äthylalkohol bei  $w = 0.030$  um 41 bis 66%, bei  $w = 0.065$  um 24 bis 42% größer als in Glycerin.

In wasserreicheren Medien verschiebt sich entsprechend der viel stärkeren verzögernden Wirkung des Wassers in Äthylalkohol namentlich bei kleineren Salzsäurekonzentrationen das Verhältnis immer mehr zugunsten des Glycerins: Bei  $w = 0.733$  und  $c = \frac{2}{3}$  werden in beiden Medien ungefähr die gleichen Konstanten gefunden, bei  $c = \frac{1}{3}$ , beziehungsweise  $\frac{1}{6}$  sind die Konstanten in Äthylalkohol nur mehr 65 bis 68%, beziehungsweise 46 bis 48% von denen in Glycerin und bei  $w = 1.346$  bloß 36 bis 44%, beziehungsweise 25 bis 31%, für  $c = \frac{2}{3}$  dagegen immerhin noch 63 bis 75%.

<sup>1</sup> Ann. d. Ch., 351, 186 (1906).

Säure	$w_m$	$c$	Alkohol		Glyzerin		$\frac{k_a}{k_g}$	$v_a$		$v_g$		
			$k \cdot 10^3$	$o/0$	$k \cdot 10^3$	$o/0$	$\frac{k_a}{k_g}$	$b$	$o_n$	$b$	$o_n$	
Ortho-nitrobenzoe-	0·030	$\frac{1}{6}$	—	—	0·396	100	—	—	—	0·0608	1	
	0·065	$\frac{1}{6}$	0·472	—	0·382	96·5	1·24	0·0536	1	0·0682	1	
	0·733	$\frac{1}{6}$	—	—	0·207	52·4	—	—	—	0·1039	1	
	1·346	$\frac{1}{6}$	—	—	0·147	37·2	—	—	—	0·0955	1	
Meta-nitrobenzoe-	0·030	$\frac{1}{6}$	6·15	100	3·71	100	1·66	0·579	—	0·570	9·32	
	0·065	$\frac{1}{6}$	5·03	81·7	3·54	95·4	1·42	0·571	10·7	0·632	9·27	
	0·733	$\frac{1}{6}$	0·854	13·9	1·84	49·6	0·678	0·620	—	—	0·923	8·89
		$\frac{1}{3}$	2·50	21·5								
	1·346	$\frac{1}{6}$	0·394	6·41	1·26	33·9	0·435	0·630	—	—	0·817	8·55
		$\frac{1}{3}$	1·095	9·44								
1·346	$\frac{2}{3}$	3·75	19·1	—	—	0·746	0·698	—	—	—	—	
	$\frac{2}{3}$	7·90	40·3									
Para-nitrobenzoe-	0·030	$\frac{1}{6}$	6·64	100	4·72	100	1·41	0·625	—	0·725	11·9	
	0·065	$\frac{1}{6}$	6·13	92·3	4·48	94·9	1·37	0·696	13·0	0·799	11·7	
	0·733	$\frac{1}{6}$	1·09	16·4	2·29	48·5	0·647	0·735	—	—	1·15	11·1
		$\frac{1}{3}$	2·96	22·1								
	1·346	$\frac{1}{6}$	0·405	6·10	1·59	33·8	0·361	0·660	—	—	1·04	10·8
		$\frac{1}{3}$	1·15	6·81								
1·346	$\frac{2}{3}$	3·99	14·8	—	—	0·626	0·742	—	—	—	—	
	$\frac{2}{3}$	8·91	33·1									

Ebenso wie in Äthylalkohol ist auch in Glyzerin der verzögernde Einfluß des Wassers auf die Veresterungsgeschwindigkeit bei der Benzoesäure größer als bei den Nitrobenzoesäuren, was mit dem Befunde bei anderen aromatischen und insbesondere aliphatischen Säuren übereinstimmt.

Für  $c = \frac{1}{6}$  und  $w = 0·065$  ist das Verhältnis der Konstanten der Benzoesäure zu denen der drei Nitrobenzoesäuren in Äthylalkohol 1:0·054:0·57:0·70, in Glyzerin 1:0·068:0·63:0·80, das der Konstanten der Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoesäure in Äthylalkohol 1:10·7:13·0, in Glyzerin 1:9·27:11·7. Der Unterschied der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeiten der drei Nitrobenzoesäuren zu der der Benzoesäure und der Meta- und Para- zur Orthonitrobenzoesäure ist also in Glyzerin etwas kleiner als in Äthylalkohol. Die Verschiebung zugunsten der Orthosäure ist indessen weit kleiner als sie bei den Oxybenzoesäuren sowohl in Glyzerin als auch in Glykol beobachtet worden ist.

### Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Nitrobenzoesäuren bei 25° sowohl in absolutem als auch in wasserhaltigem Glyzerin mit Chlorwasserstoff als Katalysator gemessen und die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der Konzentration

des letzteren proportional gefunden. Ihre Abhängigkeit vom Wassergehalt wird durch Formeln dargestellt. Bei der Orthonitrobenzoesäure muß die Chlorhydrinbildung berücksichtigt werden.

Unter den Versuchsbedingungen findet praktisch vollständige oder fast vollständige Veresterung statt, so daß die Wiederverseifung vernachlässigt werden kann. Für 0·07 norm. Wasserkonzentration sind die Koeffizienten in Glycerin etwa um ein Viertel kleiner als in Äthylalkohol, für 0·7 norm. Wasser- und 0·167 norm. Salzsäurekonzentration dagegen mehr als doppelt so groß, entsprechend der viel geringeren verzögernden Wirkung des Wassers in Glycerin. Die letztere ist bei den Nitrobenzoesäuren etwas kleiner als bei der Benzoesäure, was mit früheren Befunden übereinstimmt.

Der Unterschied zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten der drei Nitrobenzoesäuren zu denen der Benzoesäure und der *m*- und *p*- zur *o*-Nitrobenzoesäure ist in Glycerin etwas kleiner als in Äthylalkohol, doch ist die Abweichung im letzteren Falle sehr viel kleiner, als sie sich bei den Oxysäuren sowohl in Glycerin als auch in Äthylalkohol ergeben hatte.

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

---