

# Über Esterbildung in Äthylenglykol

Von

Anton Kailan und Kurt Melkus

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1927)

Anschließend an vor einiger Zeit ausgeführte Untersuchungen über die Veresterungsgeschwindigkeiten verschiedener Säuren im Glycerin,<sup>1</sup> wird im folgenden über einige diesbezüglich in Äthylenglykol angestellte Versuche<sup>2</sup> berichtet.

Gemessen wurden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Benzoesäure, der Monoxybenzoesäuren und der normalen Butter-säure mit Salzsäure als Katalysator bei 25° in ursprünglich absolutem Glykol sowie in solchem, das zu Versuchsbeginn bis zu 1·4 Mole Wasser im Liter enthalten hatte.

Das für die Versuche verwendete Äthylenglykol war aus dem von der Firma Kahlbaum bezogenen Präparate durch fraktionierte Destillation im Vakuum erhalten worden. Da die Dichte  $D_4^{25} = 1·1098$  der bei 12 mm Druck und 101° über-gegangenen Mittelfraktion mit der von Walden<sup>3</sup> gefundenen gut übereinstimmte, wurde diese Fraktion zunächst als wasserfrei angesehen und für einige Versuche (Nr. 6 bis 9) verwendet. Indessen erschienen die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten im Verhältnisse zu denen in wasserreicherem Glykol etwas zu niedrig, weshalb auf einen geringen, durch die Destillation nicht entfernbaren Wassergehalt geschlossen wurde. Behandelt man das destillierte Produkt mit Calciumspänen oder mit Kalk, um so zu wasserfreiem Glykol zu gelangen, so tritt teilweise Zersetzung unter Aldehydhildung ein, denn die nach mehrstündigem Kochen mit den genannten Reagentien erhaltenen Gemische zeigten Aldehydgeruch und reduzierten ammoniakalische Silberlösung. Es wurde nun versucht, die Entwässerung des destillierten Glykols durch mehrtägiges Stehenlassen im Exsikkator über Phosphorpentoxyd zu bewirken. Dabei bestätigte sich in der Tat die erwähnte Vermutung, daß das zuerst verwendete Glykol noch geringe Mengen Wasser enthalten hatte, denn mit Glykol, welches 14 Tage über Phosphorpentoxyd gestanden war, wurden wesentlich höhere Geschwindigkeitskonstanten erhalten, wie aus einem Vergleich der Versuche der Tabellen 1 bis 5 mit jenen der Tabellen 6 bis 9

<sup>1</sup> 1. Rec. trav. chim., 41, 592 (1922); 43, 512 (1924); Wien. Akad. Ber., IIb, 133, 485 (1924); Monatshefte für Chemie, 45, 485 (1924).

<sup>2</sup> Sie wurden durchwegs von Kurt Melkus ausgeführt.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. physik. Chem., 65, 143 (1909).

hervorgeht. Als ursprünglicher Wassergehalt des nicht getrockneten Glykols wurden mit der später mitgeteilten Intrapulationsformel für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Benzoessäure vom Wasser- und Salzsäuregehalt  $0.109$  Mole pro Liter berechnet, entsprechend  $0.18$  Gewichtsprozenten. Da mit Glykol, das noch weitere 14 Tage über Phosphorperoxyd gestanden war, keine höheren Geschwindigkeitskonstanten erhalten wurden, konnte das Präparat nunmehr als wasserfrei angesehen werden. Seine Dichte war  $D_4^{25} = 1.11005$ .

Die für die Versuche verwendete glykolische Salzsäurelösung wurde durch Einleiten eines langsamen, über Schwefelsäure getrockneten Chlorwasserstoffstromes in eisgekühltes Glykol bereitet.<sup>1</sup> Es wurde so nach zirka einviertelstündigem Einleiten eine etwa 1- bis 1.5-normale Lösung erhalten, welche für die einzelnen Versuchsreihen jeweils im gewünschten Maße verdünnt wurde.

Die Versuche selbst wurden in einem großen, auf  $25^\circ$  eingestellten Thermostaten mit Schaufelrührwerk ausgeführt. Auf  $25^\circ$  vorgewärmte glykolische Lösungen von Salzsäure einerseits und der betreffenden organischen Säure andererseits wurden in gedämpfte, mit eingeschliffenen Stopfen verschließbare Meßkölbchen eingewogen, gut durchgemischt und in den Thermostaten gestellt. Bei den Versuchen in wasserreicherem Glykol war noch die berechnete Menge Wasser dazugewogen worden. Nach bestimmten Zeiten wurden sodann Proben herausgewogen,<sup>2</sup> in Wasser gegossen und mit zirka  $0.1$  norm. Barytlauge in der Kälte titriert.

Als Indikator diente bei den Titrationsen der Benzoessäure und der Buttersäure Phenolphthalein; bei jenen der Oxybenzoensäuren hingegen war letzteres nicht anwendbar, da die Glykolester dieser Säuren sich gegenüber Phenolphthalein wie schwache Säuren verhalten, wie dies bereits der eine von uns bezüglich der Äthylester derselben Säuren beobachtet hatte.<sup>3</sup> Dagegen erwies sich auch hier Rosolsäure als geeignet; es wurden deshalb die Titrationsen der Monoxybenzoensäuren durchwegs mit diesem Indikator ausgeführt.

In den folgenden Tabellen finden sich unter  $t$  die Zeiten in Stunden angeführt, die vom Momente des Zufügens der Salzsäurelösung zur Lösung der organischen Säure bis zum Ausgießen der betreffenden Probe in Wasser verfloßen waren wobei die vom Salzsäurezusatz bis zur Einstellung in den Thermostaten vergangene Zeit (2 bis 3 Minuten) bei einer Zimmertemperatur von  $15^\circ$  halb, bei höherer Temperatur mit entsprechend größerem Bruchteil in Rechnung gestellt wurde.

<sup>1</sup> Auffallenderweise trat hierbei stets schwache Gelbfärbung des Glykols ein, obwohl die benutzte Apparatur durchwegs Schlißverbindungen hatte und somit eine Verunreinigung durch Kautschuk ausgeschlossen war.

<sup>2</sup> Ein Herauspipettieren war infolge der Zähflüssigkeit des Reaktionsgemisches nicht möglich. Die Wägungen wurden auf einer im gleichen Raume aufgestellten, auf etwa  $5\text{ mg}$  empfindlichen Handwaage ausgeführt, sie erforderten nur 1 bis 2 Minuten.

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

$A$  und  $C$  bezeichnen die berechnete Anzahl Kubikzentimeter Barytlaug, die zur Neutralisierung der zu Versuchsbeginn in 5 g Reaktionsgemisch enthaltenen organischen Säure ( $A$ ), beziehungsweise Salzsäure ( $C$ ) erforderlich waren,  $A-X$  die für die in der gleichen Gewichtsmenge nach  $t$ -Stunden noch vorhandene organische Säure verbrauchten Kubikzentimeter derselben Lauge,  $a$ ,  $c$  und  $w_0$  die Anfangskonzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers in Molen pro Liter bei 25°. <sup>1</sup> Ferner sind unter  $k$  die für Briggsche Logarithmen und Zeit in Stunden geltenden monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten angeführt und unter  $\frac{k_m}{c}$  und  $w_m$  die unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelbestimmung — das proportional  $t^2(A-X)^2$  angenommen wurde — berechneten Mittelwerte der  $\frac{k}{c}$  und  $w$ ; die  $w_m$  bezeichnen die Konzentrationen des im Mittel vorhandenen Wassers und wurden aus den Werten für  $w_0 + \frac{x}{2}$  gefunden. Die  $k_{\text{ber.}}$  sind nach den jeweils für die betreffende Säure geltenden, weiter unten mitgeteilten Formeln berechnet.

Bei den Endbestimmungen der mit Benzoesäure,  $m$ - und  $p$ -Oxybenzoesäure und bei sämtlichen Bestimmungen der mit Salizylsäure in absolutem Glykol ausgeführten Versuchsreihen mußte die Chlorhydrinbildung berücksichtigt werden, weshalb hier neben den Titrationen mit Barytlaug noch argentometrische Chlorbestimmungen vorgenommen und auf Grund der letzteren die  $A-X$ , wo es sich als nötig erwies, entsprechend korrigiert wurden. Die so korrigierten  $A-X$  sind in den folgenden Tabellen mit einem Sternchen versehen.

Bei den Versuchsreihen der Tabellen 6 bis 9 wurde eine 0·09358 norm. Barytlaug verwendet, bei denen der Tabellen 1 bis 5, 11 bis 16, 20 bis 46 eine 0·09940 norm., bei denen der Tabellen 17 bis 19, 47 eine 0·1116 norm., bei denen der Tabellen 48 bis 59 eine 0·1085 norm.

## 1. Benzoesäure.

Von der von Kahlbaum bezogenen, aus Wasser umkrystallisierten, in Glykol gelösten Säure verbrauchten 0·2745 g 22·65  $cm^3$  einer 0·09940 norm. Barytlaug (ber. 22·63); der Schmelzpunkt war 121°

### A. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 1.

$A = 4\cdot02$ ;  $C = 13\cdot58$ ;  
 $a = 0\cdot0887$ ;  $c = 0\cdot2996$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0·37	4·00	—
6·03	3·29	144
21·75	1·93	146
27·03	1·64	144

Tabelle 2.

$A = 4\cdot80$ ;  $C = 8\cdot56$ ;  
 $a = 0\cdot1059$ ;  $c = 0\cdot1889$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0·23	4·76	—
19·04	3·27	875
23·72	2·91	916
47·14	1·81	898

<sup>1</sup> Dabei wurde für die Dichte der abgerundete Wert 1·110 benützt.

(Zu Tabelle 1.)

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
47·98	0·84	142
72·70	0·41	136

$k_m = 143 \cdot 10^{-4}$ ;  $\frac{k_m}{c} = 477 \cdot 10^{-4}$ ;  
 $w_m = 0 \cdot 028$ ;  $k_{\text{ber.}} = 143_1 \cdot 10^{-4}$ .

(Zu Tabelle 2.)

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
73·60	1·10	869
95·15	0·74	854

$k_m = 880 \cdot 10^{-5}$ ;  $\frac{k_m}{c} = 466 \cdot 10^{-4}$ ;  
 $w_m = 0 \cdot 033$ ;  $k_{\text{ber.}} = 891 \cdot 10^{-5}$ .

Tabelle 3.

$A = 5 \cdot 70$ ;  $C = 14 \cdot 29$ ;  
 $a = 0 \cdot 1258$ ;  $c = 0 \cdot 3153$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0·26	5·65	—
7·02	4·47	150
23·49	2·50	152
31·09	1·98	148
47·22	1·23	141
215·83	— 0·01*	—

$k_m = 147 \cdot 10^{-4}$ ;  $\frac{k_m}{c} = 4 \cdot 66 \cdot 10^{-4}$ ;  
 $w_m = 0 \cdot 040$ ;  $k_{\text{ber.}} = 146_6 \cdot 10^{-4}$ .

Tabelle 4.

$A = 4 \cdot 22$ ;  $C = 30 \cdot 49$ ;  
 $a = 0 \cdot 0931$ ;  $c = 0 \cdot 6730$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0·28	4·12	—
14·92	1·35	332
17·07	1·22	316
22·32	0·88*	305
121·05	0·04*	—

$k_m = 318 \cdot 10^{-4}$ ;  $\frac{k_m}{c} = 472 \cdot 10^{-4}$ ;  
 $w_m = 0 \cdot 034$ ;  $k_{\text{ber.}} = 318_6 \cdot 10^{-4}$ .

Tabelle 5.

$A = 4 \cdot 46$ ;  $C = 26 \cdot 43$ ;  $a = 0 \cdot 0984$ ;  $c = 0 \cdot 5832$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0·32	4·41	—
2·53	3·79	279
6·36	2·92	289
7·96	2·67	280
23·38	0·99*	280
126·28	— 0·03*	—

$k_m = 282 \cdot 10^{-4}$ ;  $\frac{k_m}{c} = 484 \cdot 10^{-4}$ ;  $w_m = 0 \cdot 025$ ;  $k_{\text{ber.}} = 279_2 \cdot 10^{-4}$ .

## B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

Tabelle 6.

$A = 5 \cdot 24$ ;  $C = 7 \cdot 68$ ;  $a = 0 \cdot 1089$ ;  $c = 0 \cdot 1595$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$	$k' \cdot 10^5$ <sup>1</sup>
0·40	5·24	—	—
22·78	3·86	583	593

<sup>1</sup> Von  $t_1$  0·40,  $A-X_1 = 5 \cdot 24$  ab gerechnet.

(Zu Tabelle 6.)

$t$	$A-X$	$k, 10^5$	$k', 10^5$
51·93	2·56	599	604
70·25	1·96	608	611
94·98	1·44	591	593
121·22	1·02	586	588
552·53	0·03*	—	—

$$k_m = 595 \cdot 10^{-5}; \quad k'_m = 599 \cdot 10^{-5}; \quad \frac{k_m}{c} = 373 \cdot 10^{-4}; \quad \frac{k'_m}{c} = 376 \cdot 10^{-4};$$

$$w_m = 0 \cdot 143; \quad k_{\text{ber.}} = 576 \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle 7.

$$A = 5 \cdot 79; \quad C = 14 \cdot 83;$$

$$a = 0 \cdot 1203; \quad c = 0 \cdot 3081.$$

$t$	$A-X$	$k, 10^4$
0·38	5·73	—
15·44	3·84	116
39·39	2·04	115
63·04	1·05	118
98·32	0·46*	112
312·10	0·02*	—

$$k_m = 115 \cdot 10^{-4}; \quad \frac{k_m}{c} = 374 \cdot 10^{-4};$$

$$w_m = 0 \cdot 149; \quad k_{\text{ber.}} = 115 \cdot 7 \cdot 10^{-4}.$$

Tabelle 8.

$$A = 4 \cdot 06; \quad C = 15 \cdot 07;$$

$$a = 0 \cdot 0844; \quad c = 0 \cdot 3131.$$

$t$	$A-X$	$k, 10^4$	$k', 10^4$
0·45	4·07	—	—
15·05	2·67	121	125
23·00	2·13	122	125
44·92	1·19	119	120
63·65	0·72*	118	119
255·47	—0·01*	—	—

$$k_m = 120 \cdot 10^{-4}; \quad k'_m = 122 \cdot 10^{-4};$$

$$\frac{k_m}{c} = 383 \cdot 10^{-4}; \quad \frac{k'_m}{c} = 390 \cdot 10^{-4};$$

$$w_m = 0 \cdot 135; \quad k_{\text{ber.}} = 120 \cdot 4 \cdot 10^{-4}.$$

Tabelle 9.

$$A = 6 \cdot 55; \quad C = 28 \cdot 93;$$

$$a = 0 \cdot 1361; \quad c = 0 \cdot 6012.$$

$t$	$A-X$	$k, 10^4$
0·23	6·51	—
13·94	3·00	243
17·10	2·64	231
20·02	2·22	235
23·80	1·80	236
145·27	—0·02*	—

$$k_m = 236 \cdot 10^{-4}; \quad \frac{k_m}{c} = 393 \cdot 10^{-4};$$

$$w_m = 0 \cdot 152; \quad k_{\text{ber.}} = 241 \cdot 4 \cdot 10^{-4}.$$

Tabelle 10.

$$A = 5 \cdot 35; \quad C = 7 \cdot 44;$$

$$a = 0 \cdot 1181; \quad c = 0 \cdot 1642; \quad w_0 = 0 \cdot 609.$$

$t$	$A-X$	$k, 10^5$
0·45	5·31	—
19·93	4·62	320
25·40	4·44	319
68·80	3·25	315
165·12	1·64	311
242·37	1·03	295

$$k_m = 309 \cdot 10^{-5}; \quad \frac{k_m}{c} = 188 \cdot 10^{-4};$$

$$w_m = 0 \cdot 644; \quad k_{\text{ber.}} = 304 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$$

<sup>1</sup> Von  $t_1 = 0 \cdot 45$ ,  $A-X_1 = 4 \cdot 07$  ab gerechnet.

Tabelle 11.

$A = 5 \cdot 19$ ;  $C = 14 \cdot 29$ ;  
 $a = 0 \cdot 1145$ ;  $c = 0 \cdot 3153$ ;  $w_0 = 0 \cdot 641$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0·53	5·13	—
16·40	4·08	637
21·99	3·70	668
45·82	2·63	644
68·92	1·92	627
94·12	1·33	628
519·92	0·05	—

$$k_m = 636 \cdot 10^{-5}; \frac{k_m}{c} = 202 \cdot 10^{-4};$$

$$w_m = 0 \cdot 673; k_{\text{ber.}} = 618 \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle 12.

$A = 4 \cdot 15$ ;  $C = 19 \cdot 00$ ;  
 $a = 0 \cdot 0916$ ;  $c = 0 \cdot 4194$ ;  $w_0 = 0 \cdot 607$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0·50	4·15	—
42·77	1·62	955
44·54	1·59	935
49·25	1·45	927
67·53	0·98	928
72·80	0·93	892

$$k_m = 928 \cdot 10^{-5}; \frac{k_m}{c} = 221 \cdot 10^{-4};$$

$$w_m = 0 \cdot 638; k_{\text{ber.}} = 915 \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle 13.

$A = 3 \cdot 87$ ;  $C = 29 \cdot 29$ ;  
 $a = 0 \cdot 0854$ ;  $c = 0 \cdot 6463$ ;  $w_0 = 0 \cdot 644$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$	$k' \cdot 10^{4 \cdot 1}$
0·50	3·91	—	—
19·67	1·90	157	164
22·93	1·71	155	160
27·28	1·45	156	161
43·53	0·77	161	163
45·25	0·71	163	165
191·85	0·10	—	—

$$k_m = 158 \cdot 10^{-4}; k'_m = 162 \cdot 10^{-4};$$

$$\frac{k_m}{c} = 244 \cdot 10^{-4}; \frac{k'_m}{c} = 251 \cdot 10^{-4};$$

$$w_m = 0 \cdot 672; k_{\text{ber.}} = 158 \cdot 10^{-4}.$$

Tabelle 14.

$A = 5 \cdot 24$ ;  $C = 7 \cdot 69$ ;  
 $a = 0 \cdot 1156$ ;  $c = 0 \cdot 1697$ ;  $w_0 = 1 \cdot 328$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0·38	5·23	—
49·42	4·09	218
68·82	3·66	226
164·95	2·33	213
195·40	2·02	212
236·87	1·83	193

$$k_m = 209 \cdot 10^{-5}; \frac{k_m}{c} = 123 \cdot 10^{-4};$$

$$w_m = 1 \cdot 359; k_{\text{ber.}} = 207 \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle 15.

$A = 4 \cdot 55$ ;  $C = 15 \cdot 80$ ;  
 $a = 0 \cdot 1005$ ;  $c = 0 \cdot 3488$ ;  $w_0 = 1 \cdot 353$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0·48	4·53	—
24·63	3·52	453
43·45	2·83	475
91·37	1·78	446
98·83	1·71	430

Tabelle 16.

$A = 6 \cdot 31$ ;  $C = 30 \cdot 81$ ;  
 $a = 0 \cdot 1393$ ;  $c = 0 \cdot 6800$ ;  $w_0 = 1 \cdot 377$ .

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$	$k' \cdot 10^{4 \cdot 2}$
0·70	6·35	—	—
19·05	3·96	106	112
24·67	3·46	106	110
43·85	2·25	102	105
49·70	1·84	108	110

<sup>1</sup> Von  $t_1 = 0 \cdot 50$ ,  $A-X_1 = 3 \cdot 91$  ab gerechnet.

<sup>2</sup> »  $t_1 = 0 \cdot 70$ ,  $A-X_1 = 6 \cdot 35$  »

(Zu Tabelle 15.)

$t$	A—X	$k \cdot 10^5$
140·03	1·13	432
$k_m = 443 \cdot 10^{-5}$ ; $\frac{k_m}{c} = 127 \cdot 10^{-1}$ ;		
$w_m = 1 \cdot 383$ ; $k_{\text{ber.}} = 438 \cdot 10^{-5}$ .		

(Zu Tabelle 16.)

$t$	A—X	$k \cdot 10^4$	$k' \cdot 10^4$
67·68	1·33	100	101
289·15	0·05	—	—
$k_m = 104 \cdot 10^{-4}$ ; $k'_m = 107 \cdot 10^{-4}$ ;			
$\frac{k_m}{c} = 153 \cdot 10^{-4}$ ; $\frac{k'_m}{c} = 158 \cdot 10^{-4}$ ;			
$w_m = 1 \cdot 419$ ; $k_{\text{ber.}} = 105 \cdot 10^{-4}$ .			

Werden die  $\frac{k_m}{c}$  — die von der ersten Entnahme gerechneten  $\frac{k'_m}{c}$  sind eingeklammert — der Versuche mit annähernd gleichem mittleren Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen geordnet, so ergibt sich:

$$w_0 = 0.$$

Versuch . . . .	2	1	3	5	4	Mittelwerte:
$c$ . . . .	0·1889	0·2996	0·3153	0·5832	0·6730	
$w_m$ . . . .	0·033	0·028	0·040	0·025	0·034	0·032
$\frac{k_m}{c}$ . . . .	0·0466	0·0477	0·0466	0·0484	0·0472	0·0473

$$w_0 = 0 \cdot 109.$$

Versuch . . . .	6	7	8	9
$c$ . . . .	0·1595	0·3081	0·3131	0·6012
$w_m$ . . . .	0·143	0·149	0·135	0·152
$\frac{k_m}{c}$ . . . .	0·0373 (0·0376)	0·0374	0·0383 (0·0390)	0·0393

$$w_0 = 0 \cdot 607 - 0 \cdot 644.$$

Versuch . . . .	10	11	12	13
$c$ . . . .	0·1642	0·3153	0·4194	0·6463
$w_m$ . . . .	0·644	0·673	0·638	0·672
$\frac{k_m}{c}$ . . . .	0·0188	0·0202	0·0221	0·0244 (0·0251)

$$w_0 = 1 \cdot 328 - 1 \cdot 377.$$

Versuch . . . .	14	15	16
$c$ . . . .	0·1697	0·3488	0·6800
$w_m$ . . . .	1·359	1·383	1·419
$\frac{k_m}{c}$ . . . .	0·0123	0·0127	0·0153 (0·0158)

Die Zahlen zeigen, daß in sehr wasserarmem Glykol ( $w_0 = 0$ ) Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Salzsäure-

konzentration herrscht; die  $\frac{k_m}{c}$  schwanken hier unregelmäßig um den angeführten Mittelwert 0·0473 für  $w_m = 0\cdot032$ , und selbst die Abweichungen der äußersten Werte (0·0466 und 0·0484) überschreiten noch nicht die Grenze der möglichen Versuchsfehler.

In ursprünglich 99·82prozentigem Glykol ( $w_0 = 0\cdot109$ ) zeigen die  $\frac{k_m}{c}$  zwar ein stetiges, aber noch innerhalb der Fehlergrenzen liegendes Ansteigen mit wachsenden  $c$ .

In wassereicherem Glykol ( $w_0 = 0\cdot6$  und darüber) wachsen dagegen die Geschwindigkeitskonstanten zweifellos rascher als die Salzsäurekonzentrationen, wenigstens zwischen  $c = \frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$ , während die Differenzen zwischen den für  $c = \frac{1}{6}$  und  $c = \frac{1}{3}$  gefundenen  $\frac{k}{c}$  allerdings noch nicht die Versuchsfehlergrenzen überschreiten.

### C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration.

Die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Benzoesäure lassen sich für Brigg'sche Logarithmen, Zeit in Stunden und 25° durch nachstehende Gleichung als Funktionen vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 1\cdot53 + \frac{19\cdot27}{c} - \frac{0\cdot04778}{c^2} + \left( -47\cdot43 + \frac{56\cdot81}{c} + \frac{1\cdot779}{c^2} \right) w + \left( 1\cdot830 + \frac{5\cdot385}{c} - \frac{2\cdot629}{c^2} \right) w^2.$$

Die Gleichung gilt zwischen den Grenzen  $w = 0\cdot02—1\cdot42$  und  $c = 0\cdot16—0\cdot68$ . Sie gibt, wie die unter den einzelnen Tabellen angeführten  $k_{\text{ber.}}$  zeigen, die Versuche gut wieder.

## 2. Salizylsäure.

0·2517 g Säure verbrauchten, in Glykol gelöst, bei Gegenwart von Rosolsäure titriert 18·33  $\text{cm}^3$  einer 0·09940 norm. Barytlauge (ber. 18·34). Der Schmelzpunkt betrug 159°.

Um die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung bei Anwesenheit von Salizylsäure zu messen, wurden in der Versuchsreihe Nr. 20 nach bestimmten Zeiten neben den Titrationen mit

Barytlaugé noch gewichtsanalytische Chlorbestimmungen<sup>1</sup> ausgeführt, deren Ergebnisse in der Tabelle 17 enthalten sind. Es finden sich hier unter  $C-X'$  die Kubikzentimeter Barytlaugé, die zur Neutralisation der nach  $t$ -Stunden in 5 g Reaktionsgemisch enthaltenen Salzsäure erforderlich waren, ferner unter  $k'$  die nach der Gleichung  $\frac{dx}{dt} = k' \cdot c$  oder  $k' = \frac{x'}{c \cdot t}$  berechneten Konstanten der Chlorhydrinbildung.

Tabelle 17.

$$C = 27.73; \quad c = 0.6120.$$

$t$	$C-X'$	$k' \cdot 10^5$
0.15	27.72	—
47.23	27.67	4.6
98.52	27.61	4.4
194.17	27.44	5.4
265.35	27.36	5.0

Man kann somit die Konstante der Chlorhydrinbildung in Gegenwart von Salizylsäure, beziehungsweise deren Ester in ursprünglich absolutem Glykol für 25°, Stunden und natürliche Logarithmen zu rund  $5 \cdot 10^{-5}$  annehmen. Die so korrigierten  $A-X$  sind als » $A-X_{\text{kor.}}$ « angeführt. Die angegebenen  $k$ -Werte sind mit den letzteren 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 jeder Einzelbestimmung berechnete Mittelwert der  $c_m$ .

In den mit ursprünglich wasserhaltigem Glykol ausgeführten Versuchsreihen konnte keine merkliche Chlorhydrinbildung beobachtet werden.

### A. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 18.

$$A = 4.50; \quad C = 6.96; \quad a = 0.1115; \quad c = 0.1725.$$

$t$	$A-X$	$A-X_{\text{kor.}}$	$k \cdot 10^6$	$c_m$	$\frac{k}{c_m} \cdot 10^5$
0.20	4.51	—	—	—	—
126.90	3.74	3.78	597	0.1724	346
458.10	2.32	2.48	565	0.1705	331
917.22	1.10	1.42	546	0.1685	324
1157.47	0.58	0.99	568	0.1675	339

$$w_m = 0.038; \quad c_M = 0.1691; \quad k_m = 561 \cdot 10^{-6}; \quad \frac{k_m}{c_M} = 0.00332;$$

$$k_{\text{ber.}} = 556 \frac{1}{2} \cdot 10^{-6}.$$

<sup>1</sup> Die Chlorbestimmung nach Volhard war hier infolge der eintretenden Violett-färbung beim Zusatze von Eisensalzen zur Salizylsäurelösung nicht durchführbar.

Tabelle 19.

$$A = 3.38; C = 14.19; a = 0.0838; c = 0.3517.$$

$t$	$A-X$	$A-X_{corr.}$	$k \cdot 10^5$	$c_M$	$\frac{k}{c_M}$
0.27	3.37	—	—	—	—
74.88	2.77	2.82	105	0.3510	0.00299
217.48	1.68	1.83	122	0.3498	0.00350
338.25	1.11	1.35	118	0.3487	0.00338
479.52	0.62	0.96	114	0.3475	0.00328
674.33	0.06	0.54	118	0.3457	0.00342

$$w_m = 0.029; c_M = 0.3479; k_m = 117.10^{-5}; \frac{k_m}{c_M} = 0.00337;$$

$$k_{ber.} = 117.7.10^{-5}.$$

Tabelle 20.

$$A = 5.06; C = 27.73; a = 0.1254; c = 0.6870.$$

$t$	$A-X$	$A-X_{corr.}$	$k \cdot 10^5$	$c_M$	$\frac{k}{c_M}$
0.15	5.01	—	—	—	—
47.23	3.85	3.92	235	0.6862	0.00342
98.52	2.79	2.93	241	0.6853	0.00351
194.17	1.56	1.83	227	0.6837	0.00333
265.35	0.86	1.23	231	0.6824	0.00339
1535.15	-2.21	-0.08	—	—	—

$$w_m = 0.039; c_M = 0.6844; k_m = 233.10^{-5}; \frac{k_m}{c_M} = 0.00340;$$

$$k_{ber.} = 233.8.10^{-5}.$$

## B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$w_0 = 0.711 \text{ bis } 0.721.$$

Tabelle 21.

$$A = 5.57; C = 7.68;$$

$$a = 0.1229; c = 0.1694;$$

$$w_0 = 0.721.$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.30	5.52	—
507.15	4.18	246
1075.7	2.92	260
1827.5	1.90	256
1908.1	1.73	266

$$w_m = 0.756; k_m = 259.10^{-6};$$

$$\frac{k_m}{c} = 153.10^{-5};$$

$$k_{ber.} = 258.8.10^{-6},$$

Tabelle 22.

$$A = 6.16; C = 15.20;$$

$$a = 0.1359; c = 0.3355;$$

$$w_0 = 0.714.$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.28	6.14	—
268.8	4.40	544
440.1	3.39	589
767.1	2.25	570
1095.3	1.40	588

$$w_m = 0.753; k_m = 574.10^{-6};$$

$$\frac{k_m}{c} = 171.10^{-5};$$

$$k_{ber.} = 570.2.10^{-6}.$$

Tabelle 23.

$A = 3.65; C = 30.80;$   
 $a = 0.0805; c = 0.6798;$   
 $w_0 = 0.711.$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.31	3.68	—
135.0	2.41	134
220.2	1.82	137
315.3	1.27	145
455.9	0.85	139
2449.0	0.10	—

$w_m = 0.735; k_m = 139.10^{-5};$   
 $\frac{k_m}{c} = 204.10^{-5};$   
 $k_{ber.} = 138.3 \cdot 10^{-5}.$

Tabelle 25.

$A = 4.09; C = 15.26; a = 0.0903;$   
 $c = 0.3368; w_0 = 1.335.$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.28	4.10	—
313.5	3.06	401
572.1	2.37	414
1071.0	1.51	403
1314.1	1.28	384

$w_m = 1.360; k_m = 396.10^{-6};$   
 $\frac{k_m}{c} = 0.00118; k_{ber.} = 393.3 \cdot 10^{-6}.$

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

$w_0 = 0.$

$cM$ .....	0.1691	0.3479	0.6844	* Mittel:
$w_m$ .....	0.038	0.029	0.039	0.035
$\frac{k_m}{cM}$ .....	0.00332	0.00337	0.00340	0.00336

$w_0 = 0.711$  bis  $0.721.$

$cn$ .....	0.1694	0.3355	0.6798
$w_m$ .....	0.756	0.753	0.735
$\frac{k_m}{c}$ .....	0.00153	0.00171	0.00204

<sup>1</sup> Von  $t_1 = 0.24, A-X_1 = 6.57$  ab gerechnet.

$w_0 = 1.323$  bis  $1.342.$

Tabelle 24.

$A = 6.55; C = 7.73;$   
 $a = 0.1446; c = 0.1706;$   
 $w_0 = 1.342.$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$	$k' \cdot 10^{6.1}$
0.24	6.57	—	—
279.0	5.81	186	192
1041.5	4.28	177	179
2434.3	2.35	183	183
2610.2	2.14	186	187

$w_m = 1.383; k_m = 183.10^{-6};$   
 $k'_m = 184.10^{-6}; \frac{k_m}{c} = 0.00107;$   
 $\frac{k'_m}{c} = 0.00108; k_{ber.} = 180.5 \cdot 10^{-6}.$

Tabelle 26.

$A = 3.73; C = 31.30; a = 0.0823;$   
 $w_0 = 1.323; c = 0.6906.$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0.26	3.73	—
245.3	2.14	983
341.6	1.76	955
437.6	1.36	1001
520.6	1.18	960

$w_m = 1.347; k_m = 974.10^{-6};$   
 $\frac{k_m}{c} = 0.00141; k_{ber.} = 974.10^{-6}.$

$$w_0 = 1.323 \text{ bis } 1.342.$$

$cm$ .....	0.1706	0.3388	0.6906
$w_m$ .....	1.383	1.366	1.349
$\frac{k_m}{c}$ .....	0.00107	0.00118	0.00141

Auch hier ist die Veresterungsgeschwindigkeit in wasserarmem Glykol der Salzsäurekonzentration proportional, in wasserreicherem dagegen steigen die Konstanten wieder rascher als letztere an.

### C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration.

Analog wie bei der Benzoesäure gelangt man zu der Gleichung:

$$\frac{1}{k} = \frac{284.8}{c} + \left( -337.1 + \frac{428.3}{c} + \frac{22.90}{c^2} \right) w + \left( 58.77 + \frac{44.92}{c} - \frac{12.78}{c^2} \right) w^2.$$

Die Gleichung gilt für  $w = 0.02$  bis  $1.4$  und  $c = 0.16$  bis  $0.70$ ; sie gibt, wie die angeführten  $k_{ber.}$  zeigen, die Versuche gut wieder.

## 3. Meta-Oxybenzoesäure.

0.1875 g Säure verbrauchten, in Glykol gelöst, mit Rosolsäure als Indikator  $13.69 \text{ cm}^3$  einer  $0.09940$  norm. Barytlauge (ber.  $13.66$ ). Der Schmelzpunkt war  $199$  bis  $200^\circ$ .

### A. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 27.

$$A = 7.98; C = 7.73; \\ a = 0.1761; c = 0.1706.$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.20	7.95	—
19.67	5.25	924
44.80	3.22	880
50.92	2.88	869
71.80	1.90	868
454.27	—0.02*	—

$$w_m = 0.055; k_m = 880.10^{-5};$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.0516; k_{ber.} = 864.10^{-5}.$$

Tabelle 28.

$$A = 5.26; C = 17.52; \\ a = 0.1161; c = 0.3866.$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0.18	5.21	—
18.33	2.12	215
23.40	1.67	213
27.50	1.44	205
48.63	0.53*	205

$$w_m = 0.040; k_m = 210.10^{-4};$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.0544; k_{ber.} = 206.4 \cdot 10^{-4}.$$

Tabelle 29.

$A = 5.69; C = 38.41;$   
 $a = 0.1256; c = 0.8476.$

$t$	$A-X$	$k.10^4$
0.20	5.64	—
4.63	3.57	437
8.02	2.48	450
25.82	0.40*	447
97.17	0.08*	—

$w_m = 0.034; k_m = 445.10^{-4};$   
 $\frac{k_m}{c} = 0.0525; k_{ber.} = 457.10^{-4}.$

Tabelle 30.

$A = 5.75; C = 15.89;$   
 $a = 0.1296; c = 0.3506.$

$t$	$A-X$	$k.10^4$
0.17	5.75	—
8.00	4.01	196
25.28	1.98	183
28.05	1.73	186
57.48	0.55*	177

$w_m = 0.041; k_m = 185.10^{-4};$   
 $\frac{k_m}{c} = 0.0528; k_{ber.} = 186.10^{-4}.$

Tabelle 31.

$A = 4.52; C = 30.31; a = 0.0997; c = 0.6688.$

$t$	$A-X$	$k.10^4$
0.15	4.47	—
14.20	1.40	358
17.37	1.12	349
21.18	0.82	350
120.15	0.02*	—

$w_m = 0.037; k_m = 352.10^{-4}; \frac{k_m}{c} = 0.0527; k_{ber.} = 359.10^{-4}.$

**B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.**

$w_0 = 0.684$  bis  $0.692.$

Tabelle 32.

$A = 4.88; C = 7.60;$   
 $a = 0.1077; c = 0.1677.$

$t$	$A-X$	$k.10^5$	$k'.10^{5.1}$
0.18	4.90	—	—
23.40	3.89	421	437
55.98	2.77	439	444
104.00	1.81	414	417
128.40	1.47	406	408

$w_0 = 0.692; w_m = 0.723;$   
 $k_m = 417.10^{-5}; k'_m = 422.10^{-5};$   
 $\frac{k_m}{c} = 0.0249; \frac{k'_m}{c} = 0.0251;$   
 $k_{ber.} = 411.10^{-5}.$

Tabelle 33.

$A = 5.12; C = 15.31;$   
 $a = 0.1130; c = 0.3380.$

$t$	$A-X$	$k.10^5$
0.20	5.10	—
15.20	3.72	913
23.58	3.07	942
49.97	1.69	963
66.06	1.22	943
405.28	0.08*	—

$w_0 = 0.684; w_m = 0.717;$   
 $k_m = 945.10^{-5};$   
 $\frac{k_m}{c} = 0.0280; k_{ber.} = 931.10^{-5}.$

<sup>1</sup> Von  $t_1 = 0.18, A-X_1 = 4.90$  ab gerechnet,

$$w_0 = 1.301 \text{ bis } 1.313.$$

Tabelle 34.

$A = 4.65; C = 31.31;$   
 $a = 0.1027; c = 0.6908.$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0.13	4.60	—
5.80	3.46	221
22.49	1.60	206
24.70	1.38	214
32.45	0.90	220

$w_0 = 0.688; w_m = 0.722;$   
 $k_m = 216.10^{-4};$

$\frac{k_m}{c} = 0.0312; k_{\text{ber.}} = 211.6 \cdot 10^{-4}.$

Tabelle 35.

$A = 4.15; C = 7.66;$   
 $a = 0.0917; c = 0.1692,$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.18	4.15	—
23.86	3.56	279
101.27	2.04	305
153.87	1.48	290
176.82	1.28	289

$w_0 = 1.305; w_m = 1.332;$   
 $k_m = 293.10^{-5};$

$\frac{k_m}{c} = 0.0173; k_{\text{ber.}} = 304.3 \cdot 10^{-5}.$

Tabelle 36.

$A = 5.04; C = 15.01;$   
 $a = 0.1112; c = 0.3312.$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.17	5.05	—
14.17	4.10	632
70.28	1.83	626
93.83	1.41	590
176.05	0.86	609
597.33	0.10*	—

$w_0 = 1.313; w_m = 1.351;$   
 $k_m = 610.10^{-5};$

$\frac{k_m}{c} = 0.0184; k_{\text{ber.}} = 601.10^{-5}.$

Tabelle 37.

$A = 3.78; C = 30.61;$   
 $a = 0.0835; c = 0.6755,$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^4$
0.12	3.75	—
8.92	2.77	151
28.65	1.35	156
32.77	1.23	149
49.73	0.71	146

$w_0 = 1.301; w_m = 1.328;$   
 $k_m = 151.10^{-5};$

$\frac{k_m}{c} = 0.0223; k_{\text{ber.}} = 150.10^{-4}.$

Ordnet man die Versuche nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so ergibt sich:

$$w_0 = 0.$$

$c$ .....	0.1706	0.3506	0.3866	0.6688	0.8476	Mittelwerte:
$w_m$ .....	0.055	0.041	0.040	0.037	0.034	0.041
$\frac{k_m}{c}$ .....	0.0516	0.0528	0.0544	0.0527	0.0525	0.0528

$$w_0 = 0.716 \text{ bis } 0.723.$$

$c$ .....	0.1677	0.3380	0.6908
$w_m$ .....	0.723	0.717	0.722
$\frac{k_m}{c}$ .....	0.0249	0.0280	0.0312

$$w_0 = 1.328 \text{ bis } 1.352.$$

$c$ .....	0.1692	0.3312	0.6755
$w_m$ .....	1.332	1.351	1.328
$\frac{k_m}{c}$ .....	0.0173	0.0184	0.0223

Es herrscht also auch hier wieder in wasserarmem Glykol Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Salzsäurekonzentration, wogegen in wasserreicherem Glykol die Konstanten rascher als letztere anwachsen.

### C. Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration.

Analog wie bei den früher untersuchten Säuren erhält man für die *m*-Oxybenzoesäure:

$$\frac{1}{k} = \frac{17.82}{c} + \left( 12.32 + \frac{5.660}{c} + \frac{4.710}{c^2} \right) w + \left( -28.64 + \frac{25.56}{c} - \frac{4.420}{c^2} \right) w^2.$$

Die Formel gilt für  $w = 0.03$  bis  $1.4$  und  $c = 0.16$  bis  $0.70$ ; sie gibt, wie die einzelnen  $k_{ber.}$  zeigen, die Versuche gut wieder.

## 4. Para-Oxybenzoesäure.

Von der von Kahlbaum bezogenen, in Glykol gelösten Säure verbrauchten mit Rosolsäure als Indikator  $0.2149 \text{ g } 15.70 \text{ cm}^3$  einer  $0.09940$  norm. Barytlaug (ber.  $15.66$ ).

Der Schmelzpunkt betrug  $210^\circ$ .

### A. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 38.

$A = 4.96; C = 8.16;$   
 $a = 0.1095; c = 0.1802.$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.15	4.96	—
31.00	3.84	359
78.82	2.70	335
125.2	1.96	322
177.2	1.40*	310
1207	0.05*	—

$w_m = 0.032; k_m = 324 \cdot 10^{-5};$   
 $\frac{k_m}{c} = 0.0180; k_{ber.} = 325_s \cdot 10^{-5}.$

Tabelle 39.

$A = 4.41; C = 17.33;$   
 $a = 0.0973; c = 0.4825.$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.12	4.38	—
22.32	3.06	711
39.53	2.19	769
68.72	1.52	673
110.8	0.84	650
482.2	-0.01	—

$w_m = 0.030; k_m = 696 \cdot 10^{-5};$   
 $\frac{k_m}{c} = 0.0182; k_{ber.} = 702_d \cdot 10^{-5}.$

Tabelle 40.

$$A = 5.06; C = 31.80; a = 0.1117; c = 0.7016.$$

$t$	$A-X$	$k.10^4$
0.10	4.99	—
21.85	2.63	130
29.77	1.90	143
44.88	1.37*	126
54.15	1.12*	121

$$w_m = 0.037; k_m = 130.10^{-4}; \frac{k_m}{c} = 0.0185; k_{ber.} = 129_s.10^{-4}.$$

## B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$w_0 = 0.679 \text{ bis } 0.690.$$

Tabelle 41.

$$A = 4.29; C = 7.57; \\ a = 0.0946; c = 0.1670.$$

$t$	$A-X$	$k.10^5$
0.28	4.26	—
99.62	3.16	133
187.5	2.40	135
238.6	2.08	132
385.9	1.35	130
477.4	1.04	129

$$w_0 = 0.681; w_m = 0.708; \\ k_m = 131.10^{-5};$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.00787; k_{ber.} = 131_2.10^{-5},$$

Tabelle 42.

$$A = 4.16; C = 15.17; \\ a = 0.0918; c = 0.3348.$$

$t$	$A-X$	$k.10^5$
0.39	4.17	—
91.02	2.25	293
142.7	1.58	295
187.8	1.31	267
207.2	1.03	293
262.4	0.76	281

$$w_0 = 0.690; w_m = 0.723; \\ k_m = 285.10^{-5};$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.00851; k_{ber.} = 284_4.10^{-5}.$$

$$w_0 = 1.269 \text{ bis } 1.276.$$

Tabelle 44.

$$A = 4.83; C = 30.42; \\ a = 0.1066; c = 0.6730.$$

$t$	$A-X$	$k.10^5$
0.18	4.79	—
28.60	3.09	678
43.20	2.38	711
75.91	1.53	658
101.25	1.02	667
480.2	0.11*	—

$$w_0 = 0.679; w_m = 0.711; \\ k_m = 678.10^{-5};$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.0101; k_{ber.} = 680.10^{-5}.$$

$$A = 5.73; C = 7.70; \\ a = 0.1264; c = 0.1701.$$

$t$	$A-X$	$k.10^6$
0.28	5.65	—
286.4	3.01	976
427.4	2.24	954
510.2	1.77	1000
714.1	1.20	951

$$w_0 = 1.276; w_m = 1.317; \\ k_m = 970.10^{-6};$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.00571; k_{ber.} = 973.10^{-6}.$$

Tabelle 45.

$$A = 4.43; C = 14.93;$$

$$a = 0.0977; c = 0.3294.$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.28	4.36	—
70.08	3.20	202.
140.9	2.20	216
213.7	1.60	207
314.5	0.96	211

$$w_0 = 1.274; w_m = 1.303;$$

$$k_m = 210 \cdot 10^{-5};$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.00637; k_{ber.} = 209.6 \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle 46.

$$A = 4.65; C = 30.36;$$

$$a = 0.1026; c = 0.6700.$$

$t$	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.15	4.59	—
33.52	3.17	496
56.22	2.36	524
103.0	1.41	503
146.1	0.88	495
656.3	0.07	—

$$w_0 = 1.269; w_m = 1.300;$$

$$k_m = 505 \cdot 10^{-5};$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.00754; k_{ber.} = 504.7 \cdot 10^{-5}.$$

Werden die  $\frac{k_m}{c}$  der Versuche mit annähernd gleichem  $w_m$  nach steigenden  $c$  geordnet, so erhält man:

$$w_0 = 0.$$

$c$	0.1802	0.3825	0.7016	Mittelwerte
$w_m$	0.032	0.030	0.037	0.033
$\frac{k_m}{c}$	0.0180	0.0182	0.0185	0.0182

$$w_0 = 0.679 \text{ bis } 0.690.$$

$c$	0.1670	0.3348	0.6730
$w_m$	0.708	0.723	0.711
$\frac{k_m}{c}$	0.00787	0.00851	0.0101

$$w_0 = 1.269 \text{ bis } 1.276.$$

$c$	0.1701	0.3294	0.6700
$w_m$	1.317	1.303	1.300
$\frac{k_m}{c}$	0.00571	0.00637	0.00754

Wie die Zusammenstellung zeigt, ist auch hier die Veresterungsgeschwindigkeit in wasserarmem Glykol der Salzsäurekonzentration proportional, wogegen sie in wasserreicherem rascher als letztere ansteigt.

### C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration.

Die Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten von Wasser- und Salzsäuregehalt wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{1}{k} = \frac{51 \cdot 50}{c} + \left( -95 \cdot 64 + \frac{135 \cdot 7}{c} + \frac{0 \cdot 410}{c^2} \right) w$$

$$+ \left( 37 \cdot 95 - \frac{34 \cdot 57}{c} + \frac{1 \cdot 150}{c^2} \right) w^2$$

Die Gleichung gilt für Wassergehalte zwischen  $w = 0 \cdot 03$  und  $w = 1 \cdot 4$  sowie für Chlorwasserstoff-Konzentrationen von  $0 \cdot 16$  bis  $0 \cdot 67$ . Sie stellt die Versuche gut dar, wie aus den angeführten  $k_{\text{ber.}}$  hervorgeht.

### 5. norm. Buttersäure.

$0 \cdot 3681 \text{ g}$  Säure verbrauchten  $38 \cdot 54 \text{ cm}^3$  einer  $0 \cdot 1085$  norm. Barytlaug (ber.  $38 \cdot 52$ ). Der Siedepunkt bei  $743 \text{ mm}$  war  $163^\circ$ .

#### A. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 47.

$A = 5 \cdot 57; C = 2 \cdot 32;$   
 $a = 0 \cdot 1383; c = 0 \cdot 0576$

$t$	$A-X$	$k$
0·17	5 <sub>s</sub> 16	—
0·80	3·65	0·230
1·30	2·77	0·233
2·65	1·37	0·230
24·27	0·03	—

$w_m = 0 \cdot 039; k_m = 0 \cdot 231;$   
 $\frac{k_m}{c} = 4 \cdot 01; k_{\text{ber.}} = 0 \cdot 231_2.$

Tabelle 48.

$A = 4 \cdot 69; C = 3 \cdot 45;$   
 $a = 0 \cdot 1131; c = 0 \cdot 0832.$

$t$	$A-X$	$k$
0·73	2·62	0·346
1·28	1·71	0·342
1·50	1·46	0·338
2·00	1·02	0·331
17·33	0·05	—

$w_m = 0 \cdot 036; k_m = 0 \cdot 339;$   
 $\frac{k_m}{c} = 4 \cdot 08; k_{\text{ber.}} = 0 \cdot 336_0.$

Tabelle 49.

$A = 11 \cdot 90; C = 1 \cdot 93;$   
 $a = 0 \cdot 2866; c = 0 \cdot 0465.$

$t$	$A-X$	$k$
0·77	8·60	0·183
1·45	6·53	0·180
2·25	4·97	0·168
3·12	3·60	0·166
20·48	0·06	—

$w_m = 0 \cdot 079; k_m = 0 \cdot 172;$   
 $\frac{k_m}{c} = 3 \cdot 70; k_{\text{ber.}} = 0 \cdot 177_2.$

Tabelle 50.

$A = 4 \cdot 15; C = 6 \cdot 84;$   
 $a = 0 \cdot 0999; c = 0 \cdot 1647.$

$t$	$A-X$	$k$
0·40	2·16	0·709
0·65	1·54	0·662
0·87	1·15	0·641
25·12	0·01	—

$w_m = 0 \cdot 031; k_m = 0 \cdot 666;$   
 $\frac{k_m}{c} = 4 \cdot 04; k_{\text{ber.}} = 0 \cdot 671_4.$

Tabelle 51.

$$A = 4.96; C = 1.74; a = 0.1192; c = 0.0418.$$

$t$	$A-X$	$k$	$k' \cdot 1$
1.07	3.28	0.168	—
1.66	2.56	0.173	0.182
2.40	1.94	0.170	0.171
3.41	1.37	0.164	0.162
21.22	0.03	—	—

$$w_m = 0.034; w'_m = 0.057; k_m = 0.169; k'_m = 0.171;$$

$$\frac{k_m}{c} = 4.03; \frac{k'_m}{c} = 4.09; k_{\text{ber.}} = 0.168_5.$$

## B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$w_0 = 0.668 \text{ bis } 0.680.$$

Tabelle 52.

$$A = 5.21; C = 1.74;$$

$$a = 0.1257; c = 0.0420.$$

$t$	$A-X$	$k$
0.15	5.10	—
1.72	3.56	0.0962
3.71	2.24	0.0988
4.83	1.78	0.0966
6.14	1.37	0.0945

$$w_0 = 0.674; w_m = 0.712;$$

$$k_m = 0.0966;$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.30; k_{\text{ber.}} = 0.0940.$$

Tabelle 53.

$$A = 4.74; C = 3.64;$$

$$a = 0.1141; c = 0.0876.$$

$t$	$A-X$	$k$
1.09	2.82	0.207
1.76	2.09	0.202
2.33	1.67	0.194
2.89	1.26	0.199
25.45	0.06	—

$$w_0 = 0.673; w_m = 0.707;$$

$$k_m = 0.200;$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.28; k_{\text{ber.}} = 0.200_8.$$

Tabelle 54.

$$A = 4.12; C = 6.88;$$

$$a = 0.0992; c = 0.1656.$$

$t$	$A-X$	$k$
0.46	2.74	0.385
0.82	1.95	0.396
1.16	1.50	0.378
1.40	1.17	0.391
23.25	—	—

$$w_0 = 0.680; w_m = 0.709;$$

$$k_m = 0.387;$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.34; k_{\text{ber.}} = 0.389_1.$$

Tabelle 55.

$$A = 4.27; C = 13.53;$$

$$a = 0.1028; c = 0.3258.$$

$t$	$A-X$	$k$
0.37	2.10	0.833
0.60	1.48	0.767
0.89	0.82	0.805
21.22	0.03	—

$$w_0 = 0.668; w_m = 0.701;$$

$$k_m = 0.798;$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.45; k_{\text{ber.}} = 0.796_5.$$

<sup>1</sup> Von  $t_1 = 1.07$ ,  $A-X_1 = 3.28$  ab gerechnet.

$w_0 = 1.320 \text{ bis } 1.336.$ 

Tabelle 56.

 $A = 4.42; C = 1.70;$   
 $a = 0.1066; c = 0.0410.$ 

$t$	$A-X$	$k$
1.53	3.50	0.0662
3.56	2.48	0.0705
6.29	1.64	0.0684
7.66	1.40	0.0652

 $w_0 = 1.327; w_m = 1.357;$   
 $k_m = 0.677;$ 
 $\frac{k_m}{c} = 1.65; k_{ber.} = 0.0675.$ 

Tabelle 57.

 $A = 4.80; C = 3.39;$   
 $a = 0.1157; c = 0.0817.$ 

$t$	$A-X$	$k$
1.17	3.27	0.142
2.37	2.31	0.134
3.22	1.82	0.131
4.72	1.08	0.137
28.33	0.07	

 $w_0 = 1.336; w_m = 1.370;$   
 $k_m = 0.134;$ 
 $\frac{k_m}{c} = 1.65; k_{ber.} = 0.133_4.$ 

Tabelle 58.

 $A = 4.15; C = 6.76;$   
 $a = 0.0999; c = 0.1628.$ 

$t$	$A-X$	$k$
0.45	3.10	0.281
0.96	2.28	0.271
1.65	1.47	0.273
2.22	1.06	0.267
22.35	0.04	—

 $w_0 = 1.320; w_m = 1.349;$   
 $k_m = 0.271;$ 
 $\frac{k_m}{c} = 1.67; k_{ber.} = 0.272_4.$ 

Tabelle 59.

 $A = 4.56; C = 13.65;$   
 $a = 0.1098; c = 0.3286.$ 

$t$	$A-X$	$k$
0.44	2.46	0.609
0.80	1.58	0.575
1.07	1.17	0.552
24.12	0.01	—

 $w_0 = 1.331; w_m = 1.366;$   
 $k_m = 0.576;$ 
 $\frac{k_m}{c} = 1.75; k_{ber.} = 0.574_4.$ 

Ordnen der Versuche mit gleichem Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen ergibt:

 $w_0 = 0.$ 

$c$ .....	0.0418	0.0576	0.0832	0.1647	Mittelwerte
$w_m$ .....	0.034	0.039	0.036	0.031	0.036
$\frac{k_m}{c}$ .....	4.03	4.01	4.08	4.04	4.04

 $w_0 = 0.668 \text{ bis } 0.680$ 

$c$ .....	0.0420	0.0876	0.1656	0.3258
$w_m$ .....	0.712	0.707	0.709	0.701
$\frac{k_m}{c}$ .....	2.30	2.28	2.34	2.45

$$w_0 = 1.320 \text{ bis } 1.336.$$

$c$ .....	0.0410	0.0817	0.1628	0.3286
$w_m$ .....	1.357	1.370	1.349	1.366
$\frac{k_m}{c}$ .....	1.65	1.65	1.67	1.75

Es herrscht also in wasserarmem Glykol Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Chlorwasserstoffkonzentration, desgleichen in wasserreicherem Glykol zwischen  $c = 0.04$  und  $c = 0.08$ ; während für höhere  $c$  die  $\frac{k}{c}$  in letzterem schwach steigende Tendenz zeigen. Eine Messung der Veresterungsgeschwindigkeit für  $c = \frac{2}{3}$  wurde wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit und der dadurch bedingten Unsicherheit der Zeitangaben unterlassen.

### C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration.

Ähnlich wie bei den früheren Säuren gelangt man zu der Gleichung:

$$\frac{1}{k} = \frac{0.2370}{c} + \left( -0.0901 + \frac{0.2650}{c} + \frac{0.0030}{c^2} \right) w + \left( -0.0421 + \frac{0.0231}{c} - \frac{0.0028}{c^2} \right) w^2$$

Sie gibt die Versuche, wie die  $k_{\text{ber.}}$  zeigen, gut wieder und gilt für die Wassergehalte  $w = 0.03$  bis  $1.4$  und für die Salzsäurekonzentrationen  $c = 0.04$  bis  $0.33$ .

## 6. Vergleich mit der Veresterung in Äthylalkohol und Glyzerin.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind für die hier untersuchten Säuren die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten — für Brigg'sche Logarithmen, Stunden und  $25^\circ$  — für die Veresterung in Alkohol, Glykol und Glyzerin bei einigen Chlorwasserstoff- und Wasserkonzentrationen berechnet. Dabei wurden für Alkohol bei der Buttersäure die Versuche von H. Goldschmidt und O. Udby<sup>1</sup>, bei den übrigen Säuren die des einen

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Phys. Chemie, 60, 728 (1907).

Säure	$w_m$	Alkohol		Glykol		Glycerin		$\frac{k_a}{k_1}$	$\frac{k_1}{k_g}$	
		$k \cdot 10^3$	$0/0$	$k \cdot 10^3$	$0/0$	$k \cdot 10^3$	$0/0$			
norm. Buttersäure	0·030	$\frac{1}{6}$	1050·	680	100	267	100	1·54	2·55	
	0·065	$\frac{1}{6}$	879	655	96·3	258	96·8	1·34	2·54	
		$\frac{1}{6}$	205	385	56·6	154		0·533	2·50	
		$\frac{1}{3}$	—	801	58·7	308		—	2·60	
	0·733	$\frac{2}{3}$	—	1729	63·1	616	—	—	2·81	
		$\frac{1}{6}$	(120) <sup>1</sup>	285	41·9	111		0·421	2·58	
		$\frac{1}{3}$	—	588	43·1	222		2·65	2·99	
	1·346	$\frac{2}{3}$	—	1326	48·4	444	—	—	—	
	Benzoessäure	0·030	$\frac{1}{6}$	10·62	7·93	100	6·51	100	1·34	1·22
		0·065	$\frac{1}{6}$	8·80	7·22	91·1	5·60	86·0	1·22	1·29
$\frac{1}{6}$			1·44	2·90	36·6	2·00	0·498		1·45	
$\frac{1}{3}$			4·03	6·34	40·0	3·99	0·636		1·59	
0·733		$\frac{2}{3}$	11·31	29·9	15·84	50·1	7·98	—	0·714	1·98
		$\frac{1}{6}$	0·632	5·95	2·05	25·9	1·54	—	0·308	1·34
		$\frac{1}{3}$	1·74	8·36	4·24	26·8	3·08	23·6	0·410	1·38
1·346		$\frac{2}{3}$	5·38	14·3	10·65	33·6	6·15	—	0·506	1·74

<sup>1</sup> Wie bereits Rec. trav. chim. 43, 518, Anm. 8, erwähnt, sind diese Werte sehr unsicher, da sie durch eine starke Extrapolation berechnet wurden.

Säure	$\eta_{sp}$	$c$	Alkohol		Glykol		$\frac{k_a}{k_1}$	$\psi_a$		$\psi_b$		
			$k \cdot 10^3$	$\eta_0$	$k \cdot 10^3$	$\eta_0$		$b$	$ob$	$b$	$ob$	
Orthoxybenzoesäure	0.030	$\frac{1}{6}$	0.389	100	0.556	100	0.700	0.0367	1.00	0.0701	1.00	
	0.054	$\frac{1}{6}$	0.343	88.2	0.534	96.1	0.642	—	—	—	—	
	0.065	$\frac{1}{6}$	0.326	83.7	0.524	94.4	0.621	0.0370	1.00	0.0726	1.00	
	0.733	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	—	—	0.258	46.4	—	—	—	—	0.0889	1.00
		$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	—	—	0.574	51.1	—	—	—	—	0.0906	1.00
	1.346	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	—	—	1.349	59.1	—	—	—	—	0.0925	1.00
$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$		—	—	0.179	32.2	—	—	—	—	0.0872	1.00	
Metaoxybenzoesäure	0.030	$\frac{1}{6}$	12.75	100	8.82	100	1.44	1.20	32.8	1.11	15.9	
		$\frac{1}{6}$	10.26	80.4	8.28	93.8	1.24	1.17	31.5	1.15	15.8	
	0.065	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	1.68	13.2	4.06	46.0	0.415	1.16	—	1.40	15.8	
		$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	4.57	20.2	9.09	50.5	0.503	1.13	—	1.43	15.8	
	1.346	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	13.63	34.3	20.15	55.8	0.676	1.21	—	1.27	14.9	
		$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	0.78	6.12	2.98	33.8	0.261	1.23	—	1.45	16.7	
0.030	$\frac{1}{6}$	1.99	8.79	6.06	33.7	0.328	1.14	—	1.43	15.4		
	$\frac{2}{3}$	6.51	16.4	14.58	40.4	0.446	1.21	—	1.37	15.8		
Paraoxybenzoesäure	0.030	$\frac{1}{6}$	4.55	100	3.02	100	1.51	0.429	11.7	0.381	5.44	
		$\frac{1}{6}$	3.80	83.5	2.81	92.9	1.35	0.432	11.7	0.389	5.35	
	0.065	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	0.713	15.7	1.29	42.6	0.555	0.494	—	0.444	4.99	
		$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	1.86	22.0	2.81	46.0	0.663	0.463	—	0.444	4.90	
	1.346	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	5.43	36.1	6.60	53.2	0.822	0.480	—	0.417	4.89	
		$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	0.334	7.35	0.94	31.1	0.364	0.529	—	0.458	5.25	
0.030	$\frac{1}{6}$	0.862	10.2	2.09	34.2	0.412	0.495	—	0.493	5.23		
	$\frac{2}{3}$	2.67	17.7	4.88	39.3	0.546	0.495	—	0.458	5.29		

von uns<sup>1</sup> benutzt. Für Glycerin wurden die Werte herangezogen, die der eine von uns mit K. Heidrich<sup>2</sup> bei der Benzoesäure und mit R. Obogi<sup>3</sup> bei der Buttersäure erhalten hat.

Die Indices  $a$ ,  $g$  und  $\gamma$  beziehen sich auf Alkohol, Glycerin und Glykol, 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  $v_\gamma$  sind unter  $b$ , beziehungsweise  $ob$  die Konstanten der betreffenden Säuren in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure ( $b$ ), beziehungsweise Orthobenzoesäure ( $ob$ ) für die gleiche Salzsäure- und mittlere Wasserkonzentration angeführt.

Wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, ist bei den hier untersuchten Säuren mit Ausnahme der Salizylsäure die Konstante der Geschwindigkeit der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung bei einem mittleren Wassergehalte von 0·03, beziehungsweise 0·065 Molen pro Liter in Äthylalkohol um 34 bis 54%, beziehungsweise 22 bis 35% größer als in Glykol, und zwar ist der Unterschied am größten bei der Buttersäure, am kleinsten bei der Benzoesäure.

In wasserreicheren Medien kehrt sich dieses Verhältnis um, so daß bei  $w_m = 0·73$ , beziehungsweise 1·35 die Konstante der Veresterungsgeschwindigkeit in Äthylalkohol je nach der Säure und der Konzentration des Katalysators nur mehr 43 bis 78%, beziehungsweise 26 bis 51% von der in Glykol beträgt.

Es ist somit die verzögernde Wirkung des Wassers in Glykol viel kleiner als in Äthylalkohol, ja bei der Benzoesäure durchaus und bei größeren Chlorwasserkonzentrationen wohl auch für die Buttersäure sogar noch etwas kleiner als in Glycerin, was man an dem Ansteigen der  $\frac{k_v}{k_g}$ -Werte mit steigendem Wassergehalt erkennt.

Bei Anwesenheit von überschüssigem Äthylalkohol und Glykol, beziehungsweise Glycerin in ungefähr äquivalenten Mengen mit einer starken Säure als Katalysator wird somit bei Wasserkonzentrationen bis zu etwa 0·1 Mol pro Liter die Bildung der Äthylester der organischen Säure, bei größeren Wasserkonzentrationen dagegen die der Glykol-, beziehungsweise Glycerinester überwiegen.

Ebenso wie in Äthylalkohol ist auch in Glykol der Wasser- einfluß am kleinsten bei der Buttersäure und am größten bei der Benzoesäure. Die diesbezüglichen Abweichungen übersteigen, wie

<sup>1</sup> Für die Benzoesäure: Wien. Akad. Ber. II b, 115, 341 (1906) und B. 44, 2881 (1911); für die Oxybenzoesäuren: Wien. Akad. Ber., II b, 116, 55 (1907).

<sup>2</sup> Rec. trav. chim., 41, 592 (1922).

<sup>3</sup> Rec. trav. chim., 43, 512 (1924).

dies der eine von uns für Äthylalkohol stets hervorgehoben hat, auch für Glykol meist die Versuchsfehler, so zwischen den drei Oxybenzoesäuren nur teilweise, zwischen diesen und der Buttersäure stets.

Auffallend ist, daß die Salizylsäure schon in wasserarmem Alkohol langsamer verestert als in Glykol von gleicher Wasserkonzentration, denn es betragen in ersterem bei  $w_m = 0.03$ , beziehungsweise  $0.065$  die Konstanten nur 70, beziehungsweise  $62\%$  von den in letzterem Medium gefundenen. Dementsprechend ist das Verhältnis zwischen den Konstanten der Ortho-, Meta- und Paraoxybenzoesäure bei  $w_m = 0.065$  und  $c = \frac{1}{6}$  in Glykol  $1:15.8:5.4$ , in Äthylalkohol dagegen  $1:31.5:11.7$ . Ersteres Verhältnis bleibt auch in wasserreicherem Glykol ungefähr gleich; für wasserreicheren Alkohol liegen keine Messungen mit Salizylsäure vor, weshalb dieses Verhältnis hier nicht bestimmt werden konnte, da aber der Wassereinfluß in Alkohol bei der Paraoxybenzoesäure etwas kleiner als bei der Metasäure ist, muß sich das Verhältnis etwas zugunsten der ersteren Säure verschieben.

Das Verhältnis der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure zu denen der drei Oxybenzoesäuren ist für  $c = \frac{1}{6}$ ,  $w_m = 0.065$  in Äthylalkohol  $1:0.037:1.17:0.43$ , in Glykol  $1:0.073:1.15:0.39$ , ist also außer, wie erwähnt, für Salizylsäure für die anderen Säuren in beiden Medien ungefähr gleich und verschiebt sich in wasserreicheren Medien zugunsten der Oxybenzoesäuren, da, wie schon bemerkt, der verzögernde Einfluß des Wassers in beiden Medien bei der Benzoesäure am stärksten ist.

Wie aus den  $\frac{k_v}{k_g}$ -Werten hervorgeht, sind die Geschwindigkeitskonstanten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung sowohl bei der Buttersäure als auch bei der Benzoesäure in wasserarmem und wasserreicherem Glykol durchwegs größer als in Glycerin von gleicher Wasserkonzentration, und zwar vergrößert sich dieser Unterschied bei der Buttersäure bis zu einem Wassergehalt von  $1.35$ , bei der Benzoesäure bis zu einem solchen von  $0.73$  Molen pro Liter. Der Quotient zwischen den Geschwindigkeitskonstanten in den beiden Medien ist bei der Buttersäure etwa doppelt so groß wie bei der Benzoesäure. Für  $c = \frac{1}{6}$  und  $w = 0.03$  ist die Konstante der ersteren Säure in Äthylalkohol  $99$ , in Glykol  $86$ , in Glycerin dagegen nur  $41$  mal so groß wie die der letzteren Säure.

Setzt man die jeweiligen Werte für die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten in Glykol für  $c = \frac{1}{6}$  gleich  $1.00$ , so erhält man:

$w$	$c$	Butter- Säure	Benzoe- Säure	Oxybenzoesäure			Mittelwerte	
				Ortho-	Meta-	Para-	mit	ohne Buttersäure
0.733	$\frac{1}{3}$	2.08	2.19	2.23	2.24	2.19	2.19	2.21
	$\frac{2}{3}$	4.49	5.47	5.23	4.97	5.13	5.06	5.20

<i>w</i>	<i>c</i>	Butter-	Benzoe-	Ortho-	Meta-	Para-	Mittelwerte	
		Säure	Säure	Oxybenzoesäure	Oxybenzoesäure		mit	ohne Buttersäure
1·346	$\left\{ \frac{1}{3} \right.$	2·06	2·07	2·19	2·03	2·22	2·11	2·13
	$\left. \frac{2}{3} \right\}$	4·65	5·18	5·15	4·89	5·19	5·01	5·10

In Äthylalkohol waren dagegen die entsprechenden Wertepaare bei der Benzoesäure, der Meta- und der Paraoxybenzoesäure 2·79, 7·84 und 2·76, 8·52, beziehungsweise 2·72, 8·11 und 2·55<sup>1</sup>, 8·35, beziehungsweise 2·62, 7·62 und 2·58, 7·97. Die Abweichung von der Proportionalität mit der Chlorwasserstoffkonzentration ist somit in Glykol von 0·73, beziehungsweise 1·35 Molen Wasser pro Liter im selben Sinne wie in Äthylalkohol vorhanden und gleichfalls bei diesen beiden Wasserkonzentrationen ungefähr gleich groß, jedoch weitaus schwächer als in Äthylalkohol. In dieser Beziehung steht somit das Glykol dem Glycerin, in dem bei diesen Wasserkonzentrationen noch Proportionalität mit der Salzsäurekonzentration herrscht, viel näher als dem Äthylalkohol.

Wie man aus den nach verhältnismäßig sehr langen Zeiten gemessenen *A*—*X*-Werten erkennt, geht die Reaktion in allen Fällen praktisch zu Ende, so daß die Wiederverseifung des entstandenen Esters nirgends berücksichtigt werden mußte.

### Zusammenfassung.

Die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten (*k*) der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der normalen Buttersäure, der Benzoesäure und der Monooxybenzoesäuren in wasserarmem und wasserreicherem Äthylenglykol bei 25° sind in ersterem der Katalysatorkonzentration (*c*) proportional, in letzterem steigen sie etwas rascher als diese.

Bei einem Wassergehalt (*w*) von 0·03 Molen pro Liter sind die *k*-Werte der Salizylsäure in Glykol um etwa 60% größer als in Äthylalkohol, die der anderen Säuren um etwa 30% kleiner, ein Beweis für die Abhängigkeit der »sterischen Hinderung« vom Reaktionspartner und vom Medium.

Der verzögernde Einfluß des Wassers ist ebenso wie in Äthylalkohol bei der Benzoesäure am größten und bei der Buttersäure am kleinsten. Er ist in Glykol etwas kleiner als in Glycerin und viel kleiner als in Alkohol, so daß bei  $c = \frac{1}{6}$  und  $w = 0·7$ , beziehungsweise 1·3 die *k*-Werte in Glykol zwei-, beziehungsweise dreimal größer als in Äthylalkohol sind.

<sup>1</sup> Wien. Akad. Ber., 116, IIb, 91 (1907), Z. 15 v. u. lies 2·55 statt 3·18 und dementsprechend 2·70 statt 2·77, ferner Z. 7 v. u. 2·57 statt 2·88 und Z. 6 v. u. 2·62 statt 2·78.

Das Verhältnis der  $k$ -Werte der Benzoesäure zu denen der  $o$ -,  $m$ - und  $p$ -Oxybenzoesäure für  $c = 1/6$  und  $w = 0.065$  ist in Glykol  $1:0.073:1.15:0.39$ , in Äthylalkohol  $1:0.037:1.17:0.43$ .

Bei der Salizylsäure kommt in ursprünglich absolutem Glykol die Chlorhydrinbildung in Betracht, deren Geschwindigkeit unter diesen Bedingungen daher gemessen wird.

Je nach der Wasser- und Salzsäurekonzentration sind die  $k$ -Werte in Glykol bei der Buttersäure  $2^{1/2}$  bis 3 mal, bei der Benzoesäure  $1^{1/4}$  bis 2 mal größer als in Glyzerin.

Unter den Versuchsbedingungen geht die Veresterung in Glykol stets praktisch zu Ende, so daß die Wiederverseifung in keinem Falle berücksichtigt werden muß.

Es werden Intrapolationsformeln aufgestellt, welche die  $k$ -Werte als Funktionen der Wasser- und der Salzsäurekonzentrationen darstellen.

---