

Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Anissäure und der Gallussäure in Aethylenglykol und Glycerin

Von

Anton Kailan und Aurelie Brabbée

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Juni 1928)

A. Esterbildung mit Chlorwasserstoff als Katalysator bei 25°.

Versuchsordnung¹.

Das verwendete Glykol wurde durch Destillation aus dem „chemisch reinen“ der Firma Merck gewonnen und 14 Tage über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

Als Dichte wurde danach $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 1.11008$ gefunden. Der Mittelwert der mit Benzoesäure ausgeführten Versuchsreihe (Nr. 1) stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem nach der Formel von Kailan und Melkus berechneten überein².

Das Glycerin wurde durch zweimalige Destillation im Vakuum (K. P. = 175° bei 12 mm Druck) aus dem käuflichen „chemisch reinen“ hergestellt. Die Dichte $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}}$ betrug 1.2578. Der Versuch Nr. 18 über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure mit dem bei der Anissäure verwendeten Glycerin zeigt, daß dieses trotz richtiger Dichte noch nicht völlig wasserfrei gewesen sein dürfte.

Die Bereitung der glycerinischen und der glykolischen Salzsäure geschah in der bei den früheren Untersuchungen über Esterbildung in Glycerin und Glykol beschriebenen Weise³.

Die von Kahlbaum bezogene Anissäure zeigte den Schmelzpunkt 184°; 0.5127 g verbrauchten 41.46 cm³ einer 0.08106 n Barytlauge (ber. 41.59 cm³). Als Indikator diente Rosolsäure. Der Farbumschlag war hier weniger scharf als bei den Versuchen mit großem Salzsäureüberschuß.

Die Löslichkeit der Anissäure in Glykol ($n = 0.0927$ bei 25°) ist groß genug, um die Versuche in Weithals-Kolben von 50 cm³ Rauminhalt ausführen zu können. Im Liter wasserfreien Glycerins hingegen lösen sich bei 25° nur 0.0181 Mole; in wasserhaltigem Glycerin ist die Löslichkeit noch geringer. Es mußte daher in 100-cm³-Weithalskolben gearbeitet und jede

¹ Der experimentelle Teil bei A und B wurde von Aurelie Brabbée ausgeführt.

² Wien. Akad. Ber. II b, 136, 16 (1927).

³ Rec. trav. chim. 41, 592 (1922), 43, 512 (1924); Wien. Akad. Ber. 133, 485 (1924); 136, 9, 405, 501 (1927); 137 (1928).

Messung mit 15 g des Reaktionsgemisches (Nr. 19—35) vorgenommen werden, gegen 5 g bei allen anderen Versuchen, außer bei Nr. 72—80, wo je 6 g und bei Nr. 54—71, wo je 7 g titriert wurden.

Die verwendete Gallussäure wurde aus Wasser zweimal umkristallisiert, bei 120° getrocknet und zeigte im Vakuum einen Schmelzpunkt von 134° (Literatur: 122°—140°), 0.4004 g verbrauchten 23.98 cm³ einer 0.09788 *n*-Ammoniaklösung (ber.: 24.06 cm³). Auch hier diente Rosolsäure als Indikator. Gallussäure löst sich in beiden Medien sehr gut, es konnte daher mit $\frac{1}{10}$ *n*-Lösungen gearbeitet werden.

Die Barytlaugen waren bei Nr. 1 0.9877 *n*., bei Nr. 2, 3, 8, 12, 13, 18, 19, 29, 31—34 0.08106 *n*., bei Nr. 4—7, 9—11, 14—17, 23, 24, 30, 35 0.07740 *n*., bei Nr. 20—22, 25—28 0.08371 *n*. und bei Nr. 72—80 0.09593 *n*. Die Ammoniaklösung war bei Nr. 36—53 0.6135 *n*., bei Nr. 54—71 0.9072 *n*.

In einem gedämpften Weithalskolben mit eingeschlifftem Stopfen wurde zuerst die organische Säure, dann Glykol, bzw. Glycerin eingewogen und im Wassertrockenschrank bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die glykolische, bzw. glyzerinische Salzsäure hinzugewogen, worauf vor dem Einhängen der Kolben in den auf 25° eingestellten Thermostaten zur vollständigen Durchmischung bei Glykol 5 Minuten, bei Glycerin 20 Minuten heftig geschüttelt wurde. Die vom Zusatz der Salzsäure bis zum Einhängen in den Thermostaten verflossene Zeit wurde nur halb gerechnet.

In den folgenden Tabellen sind unter *t* die Zeiten in Stunden angegeben, die sich so bis zum Ausgießen der entnommenen Probe in Wasser ergaben: *a*, *c*, *w*₀ sind die Anfangskonzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers in Molen je Liter, *A* bzw. *C* ist der berechnete Laugenverbrauch in cm³ für die organische Säure, bzw. die Salzsäure, die in dem entnommenen Reaktionsgemisch (5—15 g) zu Versuchsbeginn enthalten waren. *A* *X* ist der Verbrauch für erstere zur Zeit *t*.

Die Konstanten *k* sind nach der Formel für monomolekulare Reaktionen und Briggsche Logarithmen berechnet; *k*_m ist der Mittelwert der *k*, *w*_m der Mittelwert des während der Reaktion vorhandenen Wassers, wobei jeder dieser Mittelwerte unter Berücksichtigung des Gewichtes $p = t^2 (a-x)^2$ jeder Einzelbestimmung berechnet wurde.

Die nach den später mitzuteilenden Formeln berechneten Konstanten finden sich unter *k*_n. Die Fehler der letzteren in Prozenten der gefundenen Konstanten sind unter *f*% angegeben und schließlich unter *v* das Verhältnis dieser Fehler zu den zulässigen prozentischen der Geschwindigkeitskonstanten. Nimmt man die Zeitbestimmungen als praktisch fehlerfrei an und die eben noch möglichen Titrationsfehler mit 0.2 cm³ und berücksichtigt man, daß letztere bei einem Umsatz von 63.2 % den geringsten Einfluß auf die *k*-Werte haben, so wird der zulässige prozentische Fehler $\frac{54 \cdot 37^4}{A}$.

Bei den Versuchen mit Anissäure in ursprünglich wasserfreiem Glykol und Glycerin mußte die Chlorhydrinbildung berücksichtigt werden. Für die mono-

⁴ Vgl. Wien. Akad.-Ber. II b, 115. 372, 373 (1906).

molekulare Geschwindigkeitskonstante der letzteren für 25° und natürliche Logarithmen wurde wieder $5 \cdot 10^{-5}$ angenommen. Die so berechneten Werte sind mit dem Index „k“ bezeichnet.

I. Anissäure.

a) In Glykol.

1. Versuche in wasserfreiem Glykol.

Nr. 1 (Benzoessäure).

$$c = 0.1762 \quad a = 0.0957 \quad c' = 7.98 \quad A = 4.33$$

$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.118$		$w_m = 0.031$	
t	$A - x$	$k \cdot 10^5$	
0.33	4.28	—	
19.85	2.86	907	
44.01	1.77	883	
51.68	1.58	847	
67.76	1.18	833	
$k_m 10^5 = 904$	$f\% = + 3.54$	$10^4 \cdot \frac{k_m}{c} = 513$	
$k_b 10^5 = 862$	$c = 0.285$		

Nr. 2.

$$c = 0.7157 \quad a = 0.0472 \quad c' = 39.28 \quad A = 2.59$$

$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.124$		$w_m = 0.014$		
t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.17	2.59	—	—	—
16.58	1.29	1.32	183	177
17.50	1.25	1.28	181	175
18.38	1.15	1.19	187	179
23.66	0.94	0.99	186	176
24.75	0.89	0.94	187	178
$10^4 k_{mk} = 177$	$f\% = - 3.62$	$10^4 \cdot \frac{k_m}{c} = 247$		
$10^4 k_b = 183.4$	$c = 0.172$			

Nr. 3.

$$c = 0.6747 \quad a = 0.0504 \quad c' = 37.03 \quad A = 2.77$$

$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.124$		$w_m = 0.014$		
t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.17	2.79	—	—	—
15.33	1.47	1.50	180	174
16.00	1.44	1.47	178	172
17.58	1.34	1.37	180	174
22.33	1.11	1.15	178	171
23.75	1.04	1.08	180	172
$10^4 k_{mk} = 173$	$f\% = + 2.25$	$k_m/c \cdot 10^4 = 256.$		
$10^4 k_b = 169.1$	$c = 0.115$			

⁵ Wien. Akad. Ber. II b, 136, 407 (1927).

Nr. 4.

$c = 0.3332$	$a = 0.0531$	$C = 19.22$	$A = 3.06$	
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.120$			$w_m = 0.016$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$k \cdot 10^5$	$k_k \cdot 10^5$
0.17	3.04	—	—	—
19.75	2.25	2.27	676	657
45.0	1.50	1.54	688	663
66.75	0.98	1.04	741	702
76.0	0.87	0.94	719	675
$10^5 k_{mk} = 677$		$f\% = 0$	$10^4 k_{mk}/c = 203$	
$10^5 k_b = 677.0$		$v = 0$		

Nr. 5.

$c = 0.3229$	$a = 0.0512$	$C = 18.63$	$A = 2.95$	
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.120$			$w_m = 0.015$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$k \cdot 10^5$	$k_k \cdot 10^5$
0.17	3.02	—	—	—
43.17	1.55	1.59	647	622
49.66	1.37	1.42	671	640
66.45	1.04	1.10	681	644
74.93	0.91	0.98	682	639
$10^5 k_{mk} = 636$		$f\% = -2.44$	$10^4 k_{mk}/c = 193$	
$10^5 k_b = 651.5$		$v = 0.132$		

Nr. 6.

$c = 0.1827$	$a = 0.0582$	$C = 10.56$	$A = 3.36$	
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.118$			$w_m = 0.015$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$k \cdot 10^5$	$k_k \cdot 10^5$
0.17	3.39	—	—	—
25.0	2.81	2.82	311	304
41.0	2.43	2.45	343	334
92.25	1.61	1.66	346	332
139.3	1.07	1.14	357	337
$10^5 k_{mk} = 333$		$f\% = +2.79$	$10^4 k_{mk}/c = 182$	
$10^5 k_b = 323.7$		$v = 0.173$		

Nr. 7.

$c = 0.1776$	$a = 0.0539$	$C = 10.27$	$A = 3.12$	
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.118$			$w_m = 0.015$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$k \cdot 10^5$	$k_k \cdot 10^5$
0.25	3.18	—	—	—
24.25	2.61	2.62	320	313
41.50	2.27	2.29	333	324
92.75	1.49	1.54	346	331
113.8	1.27	1.33	343	325
139.8	1.13	1.20	316	297
$10^5 k_{mk} = 317$		$f\% = +1.32$	$10^4 k_{mk}/c = 178$	
$10^5 k_b = 312.8$		$v = 0.076$		

2. Versuche in wasserhaltigem Glykol.

$$w_m = 0.667 - 0.725$$

Nr. 8.

$c = 0.3381$	$a = 0.0387$	$C = 18.64$	$A = 2.13$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.119$	$w_0 = 0.700$	$w_m = 0.712$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.25	2.11	—	
68.0	1.09	428	
92.0	0.86	428	
95.5	0.81	439	
115.5	0.69	425	
116.2	0.69	422	
$10^5 k_m = 428$	$f\% = -0.30$	$10^4 k_m/c = 127$	
$10^5 k_b = 419.3$	$r = 0.012$		

Nr. 9.

$c = 0.3338$	$a = 0.0378$	$C = 19.28$	$A = 2.18$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.119$	$w_0 = 0.655$	$w_m = 0.667$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.25	2.14	—	
45.25	1.37	446	
88.92	0.90	432	
137.2	0.58	419	
163.2	0.41	445	
$10^5 k_m = 433$	$f\% = -0.72$	$10^4 k_m/c = 130$	
$10^5 k_b = 436.1$	$r = 0.029$		

Nr. 10.

$c = 0.1726$	$a = 0.0432$	$C = 9.98$	$A = 2.50$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.117$	$w_0 = 0.655$	$w_m = 0.667$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.25	2.53	—	
69.0	1.95	156	
146.0	1.47	158	
235.0	1.05	160	
260.5	0.92	167	
285.7	0.82	169	
$10^5 k_m = 163$	$f\% = -2.09$	$10^5 k_m/c = 945$	
$10^5 k_b = 166.4$	$r = 0.096$		

Nr. 11.

$c = 0.1690$	$a = 0.0430$	$C = 9.77$	$A = 2.49$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.117$	$w_0 = 0.713$	$w_m = 0.725$	

(Zu Nr. 11.)

t	$A-X$	$10^5 k$
0·25	2·53	—
68·33	1·93	146
243·3	1·09	148
259·9	0·96	159
291·0	0·86	159
$10^5 k_m = 154$	$f\% = -0·06$	$10^5 k_m/c = 912$
$10^5 k_b = 154·_1$	$v = 0·003$	

$$w_m = 1·263 - 1·357$$

Nr. 12.

$c = 0·6772$	$a = 0·0303$	$C = 37·23$	$A = 1·67$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·122$	$w_0 = 1·253$	$w_m = 1·263$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·25	1·67	—	
24·5	1·12	708	
46·92	0·82	659	
50·17	0·75	693	
68·17	0·58	674	
72·83	0·57	641	
$10^5 k_m = 670$	$f\% = +0·090$	$10^5 k_m/c = 989$	
$10^5 k_b = 669·_4$	$v = 0·003$		

Nr. 13.

$c = 0·6412$	$a = 0·0315$	$C = 35·26$	$A = 1·73$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·122$	$w_0 = 1·346$	$w_m = 1·354$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·17	1·69	—	
26·17	1·27	513	
49·0	0·98	504	
68·33	0·73	549	
70·0	0·72	544	
74·33	0·68	546	
$10^5 k_m = 534$	$f\% = 12·9$	$10^5 k_m/c = 832$	
$10^5 k_b = 602·_8$	$v = 0·410$		

Nr. 14.

$c = 0·3485$	$a = 0·0373$	$C = 20·15$	$A = 2·16$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·118$	$w_0 = 1·326$	$w_m = 1·338$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·17	2·13	—	
67·0	1·37	295	
118·0	0·94	306	
172·0	0·65	303	
215·3	0·49	299	
$10^5 k_m = 302$	$f\% = +4·54$	$10^5 k_m/c = 866$	
$10^5 k_b = 288·_8$	$v = 0·180$		

Nr. 15.

$c = 0.3616$	$a = 0.0360$	$C = 20.90$	$A = 2.08$
$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.118$	$w_0 = 1.288$	$w_m = 1.300$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.33	2.10	—	
96.83	1.08	295	
166.3	0.74	170	
191.8	0.58	290	
216.6	0.49	290	
$10^5 k_m = 285$	$f\% = -8.84$	$10^5 k_m/c = 788$	
$10^5 k_b = 310.2$	$r = 0.338$		

Nr. 16.

$c = 0.1677$	$a = 0.0414$	$C = 9.71$	$A = 2.40$
$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.116$	$w_0 = 1.339$	$w_m = 1.351$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.25	2.42	—	
208.3	1.50	98.0	
353.8	1.08	98.0	
401.8	0.95	100.0	
454.2	0.75	111.0	
$10^5 k_m = 102$	$f\% = +0.20$	$10^5 k_m/c = 606$	
$10^5 k_b = 101.8$	$r = 0.009$		

Nr. 17.

$c = 0.1570$	$a = 0.0398$	$C = 9.09$	$A = 2.30$
$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.116$	$w_0 = 1.296$	$w_m = 1.308$	
t	$A-X$	$10^5 k_m/c$	
0.33	2.30	—	
360.3	0.99	102.0	
388.5	0.92	102.0	
408.0	0.90	99.9	
460.8	0.81	98.4	
$10^5 k_m = 101$	$f\% = +6.53$	$10^5 k_m/c = 641$	
$10^5 k_b = 94.4$	$r = 0.276$		

b) In Glycerin.

1. Versuche in nahezu wasserfreiem Glycerin.

Nr. 18.

Benzoessäure in Glycerin.

$c = 0.1758$	$a = 0.0977$	$C = 8.61$	$A = 4.78$
$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.260$		$w_m = 0.028$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.5	4.75	—	

(Zu Nr. 18.)

t	$A-X$	$10^5 k$
24·5	3·30	657
47·75	2·34	650
70·33	1·72	631
80·5	1·49	629
$10^5 k_m = 630$	$f\% = -8·45$	$10^4 k_m/c = 363$
$10^5 k_b = 693$	$v = 0·743$	

Aus obigem Versuche berechnet sich für das gef. k_m $w_m = 0·046$, so daß $w_0 = 0·018$ gewesen sein dürfte. Mit diesem Werte wurde bei Nr. 19--35 gerechnet.

Nr. 19.

t	$A-X$	$A-X_k$	$k 10^5$	$k_k 10^5$
0·5	1·95	—	—	—
46·1	0·75	0·87	871	731
49·1	0·72	0·85	854	707
53·1	0·63	0·77	899	735
69·7	0·41	0·59	952	725
70·7	0·40	0·58	954	726
$10^5 k_{mk} = 724$	$f\% = +2·39$	$10^4 k_{mk}/c = 209$		
$10^5 k_b = 706·7$	$v = 0·083$			

Nr. 20.

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·5	1·87	—	—	—
27·5	1·26	1·32	657	583
48·0	0·84	0·94	743	642
71·0	0·52	0·67	796	641
73·75	0·56	0·72	722	574
$10^5 k_{mk} = 610$	$f\% = -2·52$	$10^4 k_{mk}/c = 201$		
$10^5 k_b = 625·4$	$v = 0·089$			

Nr. 21.

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·5	2·68	—	—	—
43·25	2·00	2·05	313	288
114·5	1·05	1·18	362	318
144·0	0·81	0·97	366	312
162·0	0·66	0·84	381	316
$10^5 k_{mk} = 312$	$f\% = -0·16$	$10^4 k_{mk}/c = 198$		
$10^5 k_b = 312·5$	$v = 0·008$			

Nr. 22.

$c = 0.1629$	$a = 0.0171$	$C = 23.16$	$A = 2.43$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.260$		$w_m = 0.024$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$ $10^5 k_k$
0.5	2.48	—	—
47.0	1.63	1.69	369 336
120.0	0.91	1.05	356 304
144.0	0.65	0.82	398 328
215.0	0.18	0.43	526 350
$10^5 k_{mk} = 325$	$f\% = -0.03$	$10^4 k_{mk}/c = 199$	
$10^5 k_b = 325$	$r = 0.001$		

Nr. 23.

$c = 0.0985$	$a = 0.0118$	$C = 15.18$	$A = 1.81$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.258$		$w_m = 0.022$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$ $10^5 k_k$
0.5	1.82	—	—
114.5	1.05	1.14	207 176
161.3	0.81	0.93	217 179
211.3	0.66	0.82	207 163
255.5	0.58	0.77	194 145
327.3	0.17	0.42	314 194
$10^5 k_{mk} = 167$	$f\% = -3.65$	$10^4 k_{mk}/c = 169$	
$10^5 k_b = 173.1$	$r = 0.122$		

Nr. 24.

$c = 0.0975$	$a = 0.0167$	$C = 15.02$	$A = 2.57$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.258$		$w_m = 0.023$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$ $10^5 k_k$
0.5	2.61	—	—
74.0	1.89	1.95	180 162
194.0	1.09	1.24	192 163
240.3	0.91	1.09	188 155
291.0	0.63	0.85	210 165
$10^5 k_{mk} = 161$	$f\% = -5.78$	$10^4 k_{mk}/c = 165$	
$10^5 k_b = 170.3$	$r = 0.273$		

2. Versuche in wasserreicheren Glycerin.

$$w_0 = 0.601-0.764$$

Nr. 25.

$c = 0.3043$	$a = 0.0126$	$C = 43.27$	$A = 1.79$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.260$	$w_0 = 0.674$	$w_m = 0.678$	

(Zu Nr. 25.)

t	$A-X$	$10^5 k$
0·59	1·80	—
72·0	1·28	202
168·0	0·81	205
215·0	0·59	224
223·0	0·56	226
$10^5 k_m = 216$	$f\% = -7\cdot22$	$10^5 k_m/c = 708$
$10^5 k_b = 231\cdot_6$	$v = 0\cdot238$	

Nr. 26.

$c = 0\cdot3136$	$a = 0\cdot0132$	$C = 44\cdot60$	$A = 1\cdot88$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1\cdot260$	$w_0 = 0\cdot760$	$w_m = 0\cdot764$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·5	1·88	—	
70·0	1·31	224	
123·0	0·95	241	
142·0	0·90	225	
192·0	0·65	240	
$10^5 k = 233$	$f\% = +7\cdot98$	$10^5 k_m/c = 744$	
$10^5 k_b = 214\cdot_4$	$v = 0\cdot276$		

Nr. 27.

$c = 0\cdot1647$	$a = 0\cdot0144$	$C = 23\cdot46$	$A = 2\cdot04$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1\cdot258$	$w_0 = 0\cdot729$	$w_m = 0\cdot732$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·5	2·05	—	
73·0	1·68	115	
139·0	1·40	118	
162·0	1·23	108	
209·0	1·20	110	
233·5	1·12	112	
$10^5 k_m = 112$	$f\% = +2\cdot05$	$10^5 k_m/c = 679$	
$10^5 k_b = 109\cdot_7$	$v = 0\cdot077$		

Nr. 28.

$c = 0\cdot1603$	$a = 0\cdot0177$	$C = 22\cdot82$	$A = 2\cdot51$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1\cdot258$	$w_0 = 0\cdot656$	$w_m = 0\cdot659$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·5	2·50	—	
74·5	2·10	104	
167·0	1·63	112	
191·5	1·50	117	
241·0	1·35	112	
$10^5 k_m = 113$	$f\% = -2\cdot48$	$10^5 k_m/c = 703$	
$10^5 k_b = 115\cdot_8$	$v = 0\cdot114$		

Nr. 29.

$c = 0.0831$	$a = 0.0157$	$C = 12.25$	$A = 2.32$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.256$	$w_0 = 0.689$	$w_m = 0.691$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.5	2.36	—	
166.0	1.92	495	
191.5	1.90	454	
335.5	1.63	457	
506.5	1.34	471	
$10^6 k_m = 467$	$f\% = -1.26$	$10^5 k_m/c = 562$	
$10^6 k_b = 472.9$	$v = 0.054$		

Nr. 30.

$c = 0.1108$	$a = 0.0161$	$C = 17.10$	$A = 2.49$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.256$	$w_0 = 0.597$	$w_m = 0.601$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.5	2.51	—	
98.0	2.07	819	
259.6	1.52	826	
356.0	1.31	783	
500.5	1.01	783	
603.0	0.79	727	
$10^6 k_m = 840$	$f\% = +8.46$	$10^5 k_m/c = 758$	
$10^6 k_b = 768.9$	$v = 0.388$		

$$w_m = 1.249 - 1.325$$

Nr. 31.

$c = 0.3184$	$a = 0.0131$	$C = 46.87$	$A = 1.93$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.257$	$w_0 = 1.283$	$w_m = 1.287$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.5	2.00	—	
119.5	1.28	149	
190.5	1.01	148	
264.8	0.75	155	
358.0	0.55	153	
$10^5 k_m = 151$	$f\% = -3.77$	$10^5 k_m/c = 475$	
$10^5 k_b = 156.7$	$v = 0.134$		

Nr. 32.

$c = 0.3245$	$a = 0.0127$	$C = 47.78$	$A = 1.86$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.257$	$w_0 = 1.280$	$w_m = 1.284$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.5	1.84	—	
64.66	1.42	181	

(Zu Nr. 32.)

t	$A-X$	$10^5 k$
160·7	0·99	171
235·2	0·73	173
280·5	0·64	165
281·5	0·64	165
$10^5 k_m = 169$	$f\% = +2·84$	$10^5 k_m/c = 520$
$10^5 k_b = 164·3$	$v = 0·097$	

Nr. 33.

$c = 0·1581$	$a = 0·0137$	$C = 23·31$	$A = 2·02$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·255$	$w_0 = 1·246$	$w_m = 1·249$	
t	$A-X$	$10^8 k$	
0·5	2·08	—	
118·0	1·70	586	
287·8	1·31	654	
456·0	1·09	588	
597·2	0·84	638	
$10^6 k_m = 620$	$f\% = -1·97$	$10^5 k_m/c = 392$	
$10^5 k_b = 632·3$	$v = 0·073$		

Nr. 34.

$c = 0·1613$	$a = 0·0145$	$C = 23·78$	$A = 2·14$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·255$	$w_0 = 1·306$	$w_m = 1·309$	
t	$A-X$	$10^8 k$	
0·5	2·14	—	
118·5	1·81	613	
289·5	1·41	626	
456·0	1·10	634	
456·5	1·11	624	
599·0	0·91	620	
$10^6 k_m = 625$	$f\% = -0·61$	$10^5 k_m/c = 388$	
$10^6 k_b = 628·8$	$v = 0·024$		

Nr. 35.

$c = 0·0843$	$a = 0·0120$	$C = 13·02$	$A = 1·85$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·254$	$w_0 = 1·322$	$w_m = 1·325$	
t	$A-X$	$10^6 k$	
0·5	1·89	—	
335·8	1·43	333	
649·5	1·14	324	
750·7	1·01	350	
1105·0	0·79	334	
$10^6 k_m = 336$	$f\% = +0·09$	$10^5 k_m/c = 398$	
$10^6 k_b = 335·7$	$v = 0·003$		

II. Gallussäure.

a) In Glykol.

1. Versuche in wasserfreiem Glykol.

Nr. 36.

$$c = 0.6764 \quad a = 0.0973 \quad C = 49.05 \quad A = 7.06$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.124 \quad w_m = 0.027$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.1	7.08	—
8.00	5.48	138
22.58	3.23	150
23.75	2.93	161
25.17	2.82	158
28.66	2.49	158
$10^4 k_m = 154$	$f\% = -1.17$	$10^4 k_m/c = 228$
$10^4 k_b = 155.8$	$v = 0.152$	

Nr. 37.

$$c = 0.7041 \quad a = 0.0954 \quad C = 51.05 \quad A = 6.92$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.124 \quad w_m = 0.030$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.1	7.00	—
22.5	3.00	161
25.25	2.78	157
29.92	2.30	160
30.25	2.20	164
$10^4 k_m = 161$	$f\% = -1.55$	$10^4 k_m/c = 228$
$10^4 k_b = 163.5$	$v = 0.198$	

Nr. 38.

$$c = 0.3445 \quad a = 0.0946 \quad C = 25.07 \quad A = 6.88$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.120 \quad w_m = 0.027$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.25	6.79	—
23.25	4.78	681
48.75	3.40	628
67.25	2.52	649
91.08	1.74	656
$10^5 k_m = 649$	$f\% = +2.67$	$10^4 k_m/c = 188$
$10^5 k_b = 631.7$	$v = 0.337$	

Nr. 39.

$$c = 0.3294 \quad a = 0.1005 \quad C = 23.96 \quad A = 7.31$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.120 \quad w_m = 0.026$$

(Zu Nr. 39.)

t	$A-X$	$10^5 k$
0·25	7·24	—
31·0	4·86	572
48·8	3·80	591
54·33	3·53	583
71·66	2·81	579
$10^5 k_m = 582$	$f\% = -2·89$	$10^4 k_m/c = 177$
$10^5 k_b = 598·8$	$v = 0·388$	

Nr. 40.

$c = 0·1813$	$a = 0·1095$	$C = 13·22$	$A = 7·98$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·118$		$w_m = 0·029$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·1	7·99	—	
50·0	5·71	291	
92·0	4·36	285	
117·6	3·76	279	
117·5	3·62	292	
167·5	2·70	281	
$10^5 k_m = 285$	$f\% = -1·82$	$10^4 k_m/c = 157$	
$10^5 k_b = 290·2$	$v = 0·268$		

Nr. 41.

$c = 0·1972$	$a = 0·1061$	$C = 14·37$	$A = 7·74$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·118$		$w_m = 0·030$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·5	7·65	—	
50·08	5·38	315	
92·75	3·87	325	
117·8	3·17	329	
118·3	3·12	333	
168·3	2·21	323	
$10^5 k_m = 326$	$f\% = +1·75$	$10^4 k_m/c = 165$	
$10^5 k_b = 320·3$	$v = 0·226$		

2. Versuche in wasserhaltigem Glykol.

$$w_m = 0·648 - 0·708$$

Nr. 42.

$c = 0·6661$	$a = 0·0999$	$C = 48·34$	$A = 7·25$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·123$	$w_0 = 0·636$	$w_m = 0·666$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·1	7·29	—	
30·25	4·15	801	
45·75	3·03	828	
51·0	2·68	847	

(Zu Nr. 42.)

t	$A-X$	$10^5 k$
51·0	2·70	829
69·0	1·93	833
$10^5 k_m = 827$	$f\% = +1·64$	$10^4 k_m/c = 124$
$10^5 k_b = 813·4$	$v = 0·219$	

Nr. 43.

$c = 0·7473$	$a = 0·1005$	$C = 54·24$	$A = 7·29$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·123$	$w_0 = 0·678$	$w_m = 0·708$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·1	7·29	—	
30·5	3·88	895	
46·0	2·89	845	
51·0	2·52	904	
51·0	2·58	885	
$10^5 k_m = 880$	$f\% = -7·40$	$10^4 k_m/c = 118$	
$10^5 k_b = 945·1$	$v = 0·992$		

Nr. 44.

$c = 0·3080$	$a = 0·0876$	$C = 22·44$	$A = 6·38$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·119$	$w_0 = 0·621$	$w_m = 0·648$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·1	6·42	—	
116·8	2·87	297	
121·3	2·90	282	
126·8	2·78	285	
164·5	2·14	289	
164·8	2·10	293	
$10^5 k_m = 289$	$f\% = +0·38$	$10^5 k_m/c = 938$	
$10^5 k_b = 287·8$	$v = 0·045$		

Nr. 45.

$c = 0·3188$	$a = 0·0976$	$C = 23·23$	$A = 7·11$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·119$	$w_0 = 0·658$	$w_m = 0·688$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·1	7·12	—	
117·8	3·23	291	
122·8	3·10	294	
127·7	2·92	303	
166·3	2·38	286	
166·8	2·47	281	
$10^5 k_m = 290$	$f\% = -0·24$	$10^5 k_m/c = 911$	
$10^5 k_b = 290·7$	$v = 0·032$		

Nr. 46.

$c = 0.1927$	$a = 0.0908$	$C = 13.98$	$A = 6.63$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.117$	$w_0 = 0.658$	$w_m = 0.682$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.1	6.84	—	
127.5	4.21	155	
150.8	3.81	160	
217.8	3.03	156	
240.3	2.77	158	
290.8	2.29	159	
$10^5 k_m = 158$	$f\% = -1.20$	$10^5 k_m/c = 822$	
$10^5 k_b = 159.9$	$e = 0.147$		

Nr. 47.

$c = 0.1688$	$a = 0.0855$	$C = 12.31$	$A = 6.45$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.117$	$w_0 = 0.658$	$w_m = 0.681$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.1	6.41	—	
127.8	4.28	139	
151.3	4.05	134	
242.3	2.95	140	
290.5	2.59	136	
291.0	2.62	135	
$10^5 k_m = 137$	$f\% = -0.15$	$10^5 k_m/c = 809$	
$10^5 k_b = 137.2$	$e = 0.017$		

$$w_m = 1.239 - 1.391$$

Nr. 48.

$c = 0.6636$	$a = 0.0832$	$C = 48.19$	$A = 6.00$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.122$	$w_0 = 1.214$	$w_m = 1.239$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.1	5.98	—	
23.75	4.57	510	
77.66	2.56	480	
78.0	2.40	514	
92.5	2.15	485	
93.0	2.12	490	
$10^5 k_m = 493$	$f\% = -4.36$	$10^5 k_m/c = 742$	
$10^5 k_b = 514.5$	$e = 0.481$		

Nr. 49.

$c = 0.6336$	$a = 0.0843$	$C = 46.02$	$A = 6.12$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.122$	$w_0 = 1.285$	$w_m = 1.310$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.25	6.03	—	
23.5	4.73	476	

(Zn Nr. 49.)

t	$A-X$	$10^5 k$
80·75	2·54	473
81·0	2·54	472
95·5	2·05	497
96·25	1·98	509
$10^5 k_m = 486$	$f\% = +5·66$	$10^5 k_m/c = 766$
$10^5 k_b = 458·5$	$c = 0·689$	

Nr. 50.

$c = 0·3236$	$a = 0·0858$	$C = 23·59$	$A = 6·26$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·118$	$w_0 = 1·309$	$w_m = 1·332$	
t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	
0·1	6·28	—	
104·5	3·88	199	
128·0	3·51	196	
192·5	2·73	187	
215·3	2·49	186	
215·5	2·52	183	
$10^5 k_m = 189$	$f\% = +0·10$	$10^5 k_m/c = 584$	
$10^5 k_b = 188·8$	$c = 0·012$		

Nr. 51.

$c = 0·3063$	$a = 0·0938$	$C = 22·34$	$A = 6·84$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·118$	$w_0 = 1·282$	$w_m = 1·308$	
t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	
0·1	6·83	—	
123·3	3·96	193	
146·8	3·54	196	
212·3	2·75	187	
212·5	2·84	180	
235·5	2·48	187	
$10^5 k_m = 179$	$f\% = -0·06$	$10^5 k_m/c = 584$	
$10^5 k_b = 179·3$	$c = 0·007$		

Nr. 52.

$c = 0·1611$	$a = 0·1001$	$C = 11·76$	$A = 7·31$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·116$	$w_0 = 1·366$	$w_m = 1·391$	
t	$A-X$	$k \cdot 10^6$	
0·1	7·33	—	
147·7	5·55	810	
312·2	4·12	799	
407·5	3·48	791	
507·0	2·96	775	
$10^6 k_m = 788$	$f\% = +0·81$	$10^5 k_m/c = 490$	
$10^6 k_b = 781·6$	$c = 0·109$		

Nr. 53.

$c = 0.1665$	$a = 0.0950$	$C = 12.16$	$A = 6.93$
$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.116$	$w_0 = 1.350$	$w_m = 1.373$	
t	$A-X$	$k \cdot 10^6$	
0.1	6.99	—	
147.3	5.26	833	
312.0	3.86	814	
313.2	3.89	801	
407.0	3.20	825	
506.0	2.77	787	
$10^6 k_m = 803$	$f\% = -1.70$	$10^5 k_m/c = 485$	
$10^6 k_b = 821.7$	$v = 0.216$		

b) In Glyzerin.

1. Versuche in wasserfreiem Glyzerin.

Nr 54.

$c = 0.6342$	$a = 0.0881$	$C = 38.71$	$A = 5.38$
$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.264$		$w_m = 0.025$	
t	$A-X$	$10^4 k$	
0.75	5.26	—	
6.5	4.59	106	
24.17	2.97	107	
29.25	2.55	111	
32.5	2.34	111	
57.25	1.20	114	
$k_m 10^4 = 111$	$f\% = +5.4$	$10^4 k_m/c = 174$	
$k_b 10^4 = 105$	$v = 0.535$		

Nr. 55.

$c = 0.6348$	$a = 0.0735$	$C = 38.75$	$A = 4.49$
$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.264$		$w_m = 0.019$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.5	4.53	—	
8.83	3.67	99	
24.33	2.53	102	
27.00	2.38	102	
31.75	2.19	98	
47.85	1.40	106	
$10^4 k_m = 102$	$f\% = -3.9$	$10^4 k_m/c = 160$	
$10^4 k_b = 106$	$v = 0.32$		

Nr. 56.

$c = 0.3062$	$a = 0.0935$	$C = 18.72$	$A = 5.72$
$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.262$		$w_m = 0.029$	

(Zu Nr. 56.)

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	5·71	—
50·58	3·26	483
71·25	2·59	483
97·8	1·90	489
127·3	1·28	511
$k_m 10^5 = 491$	$f\% = +1·4$	$10^4 k_m/c = 160$
$k_b 10^5 = 484$	$v = 0·15$	

Nr. 57.

$c = 0·3473$	$a = 0·0834$	$C = 21·23$	$A = 5·10$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·262$		$w_m = 0·026$	
t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	
0·5	5·07	—	
49·75	2·75	864	
70·0	2·12	870	
97·0	1·46	874	
126·8	0·88	892	
$k_m 10^5 = 557$	$f\% = +0·18$	$10^4 k_m/c = 160$	
$k_b 10^5 = 556$	$v = 0·02$		

Nr. 58.

$c = 0·1684$	$a = 0·0987$	$C = 10·31$	$A = 6·04$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·260$		$w_m = 0·032$	
t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	
0·5	6·06	—	
51·75	4·48	251	
164·3	2·33	252	
212·5	1·76	252	
239·0	1·41	264	
$k_m 10^5 = 255$	$f\% = +2·0$	$10^4 k_m/c = 151$	
$k_b 10^5 = 250$	$v = 0·22$		

Nr. 59.

$c = 0·1839$	$a = 0·1110$	$C = 11·26$	$A = 6·80$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1·260$		$w_m = 0·034$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0·5	6·82	—	
51·5	4·98	263	
72·25	4·38	264	
166·5	2·48	269	
213·5	1·80	270	
240·8	1·47	276	
$k_m 10^5 = 270$	$f\% = -1·9$	$10^4 k_m/c = 147$	
$k_b 10^5 = 275$	$v = 0·23$		

2. Versuche in wasserhaltigem Glycerin.

$$w_m = 0.0574 - 0.751$$

Nr. 60.

$$c = 0.6521 \quad a = 0.0710 \quad C = 39.87 \quad A = 4.34$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.262 \quad w_0 = 0.552 \quad w_m = 0.574$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	4.33	—
18.0	3.42	575
68.5	1.77	569
90.0	1.34	567
119.8	0.84	595
$10^5 k_m = 575$	$f\% = -3.1$	$10^5 k_m/c = 882$
$10^5 k_b = 593$	$v = 0.25$	

Nr. 61.

$$c = 0.6037 \quad a = 0.793 \quad C = 36.91 \quad A = 4.85$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.262 \quad w_0 = 0.652 \quad w_m = 0.679$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
0.75	4.88	—
18.07	3.93	505
69.0	2.22	492
114.5	1.37	480
120.8	1.21	499
141.8	1.07	463
$k_m 10^5 = 484$	$f\% = +2.5$	$10^5 k_m/c = 802$
$k_b 10^5 = 472$	$v = 0.22$	

Nr. 62.

$$c = 0.3172 \quad a = 0.0922 \quad C = 19.42 \quad A = 5.63$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.260 \quad w_0 = 0.690 \quad w_m = 0.715$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	5.68	—
71.0	4.02	206
139.3	2.97	199
190.8	2.32	202
263.8	1.64	203
$10^5 k_m = 202$	$f\% = +2.5$	$10^5 k_m/c = 637$
$10^5 k_b = 197$	$v = 0.26$	

Nr. 63.

$$c = 0.3264 \quad a = 0.0924 \quad C = 19.99 \quad A = 5.66$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.260 \quad w_0 = 0.660 \quad w_m = 0.683$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	5.67	—
71.5	4.12	193

(Zu Nr. 63.)

t	$A-X$	$10^5 k$
94·5	3·70	195
172·0	2·47	209
238·0	1·78	211
$k_m 10^5 = 204$	$f\% = -2·5$	$10^5, k_m/c = 628$
$k_b 10^5 = 209$	$e = 0·26$	

Nr. 64.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	6·60	—
94·0	5·28	102
196·5	4·12	104
335·8	2·98	103
431·3	2·41	101
$10^5 k_m = 102$	$f\% = +1·0$	$10^5, k_m/c = 591$
$10^5 k_b = 101$	$e = 0·12$	

Nr. 65.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	6·65	—
94·25	5·33	100
197·0	4·19	101
339·3	3·04	100
431·5	2·49	99
456·0	2·39	97
$k_m 10^5 = 99$	$f\% = -1·0$	$10^5, k_m/c = 572$
$k_b 10^5 = 100$	$e = 0·12$	

Nr. 66.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	4·69	—
73·75	2·89	288
100·3	2·44	285
148·8	1·79	282
166·8	1·49	300
167·8	1·47	301
$k_m 10^5 = 299$	$f\% = +5·0$	$10^5, k_m/c = 530$
$k_b 10^5 = 284$	$e = 0·43$	

Nr. 67.

$c = 0.5745$	$a = 0.0722$	$C = 35.22$	$A = 4.43$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.259$	$w_0 = 1.090$	$w_m = 1.110$	
t	$A-X$	$k 10^5$	
0.5	4.41	—	
53.5	3.04	306	
74.25	2.65	301	
151.25	1.49	313	
169.3	1.24	327	
170.3	1.29	315	
$k_m 10^5 = 313$	$f\% = -10.5$	$10^5 k_m / c = 545$	
$k_b 10^5 = 346$	$v = 0.86$		

Nr. 68.

$c = 0.2992$	$a = 0.0983$	$C = 18.37$	$A = 6.04$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.257$	$w_0 = 1.243$	$w_m = 1.268$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.75	6.07	—	
95.25	4.50	134	
142.8	3.85	137	
269.5	2.63	134	
290.8	2.40	138	
312.8	2.20	140	
$k_m 10^5 = 137$	$f\% = 8.0$	$10^5 k_m / c = 458$	
$10^5 k_b = 148$	$v = 0.90$		

Nr. 69.

$c = 0.3111$	$a = 0.0987$	$C = 19.09$	$A = 6.06$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.257$	$w_0 = 1.304$	$w_m = 1.332$	
t	$A-X$	$10^5 k$	
0.5	6.14	—	
95.75	4.42	143	
143.3	3.75	145	
291.0	2.44	136	
314.5	2.30	134	
361.8	1.98	134	
$10^5 k_m = 137$	$f\% = 2.9$	$10^5 k_m / c = 440$	
$10^5 k_b = 141$	$v = 0.33$		

Nr. 70.

$c = 0.1797$	$a = 0.1064$	$C = 11.05$	$A = 6.54$
$d \frac{25^0}{4^0} = 1.255$	$w_0 = 1.392$	$w_m = 1.423$	
t	$A-X$	$10^6 k$	
0.5	6.57	—	
118.3	5.39	710	
432.0	3.22	712	
506.3	2.80	727	
674.3	2.18	707	
699.8	2.11	702	

(Zu Nr. 70.)

$$k_m \cdot 10^6 = 712 \quad f\% = \pm 0 \quad 10^6 \cdot k_m / c = 396$$

$$k_b \cdot 10^6 = 712$$

Nr. 71.

$$c = 0 \cdot 1758 \quad a = 0 \cdot 1096 \quad C = 10 \cdot 81 \quad A = 6 \cdot 74$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1 \cdot 255 \quad w_0 = 1 \cdot 378 \quad w_m = 1 \cdot 410$$

t	$A-X$	$k \cdot 10^6$
0·5	6·77	—
119·5	5·63	654
431·5	3·41	686
507·5	2·90	722
654·5	2·40	685
674·5	2·33	684

$$10^6 k_m = 692 \quad f\% = -0 \cdot 7 \quad 10^6 \cdot k_m / c = 394$$

$$10^6 k_b = 697 \quad v = 0 \cdot 09$$

III.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen nach fallenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

1. Anissäure.

a) In Glykol.

$$w_m = 0 \cdot 014 - 0 \cdot 015$$

c	0·7157	0·6747	0·3332	0·3229	0·1827	0·1776
k_m/c	0·0247	0·0256	0·0203	0·0193	0·0182	0·0178
w_m	0·014	0·014	0·016	0·015	0·015	0·015

$$w_m = 0 \cdot 667 - 0 \cdot 725$$

c	—	—	0·3381	0·3338	0·1726	0·1690
k_m/c	—	—	0·0127	0·0130	0·00945	0·00912
w_m	—	—	0·712	0·667	0·667	0·725

$$w_m = 1 \cdot 263 - 1 \cdot 357$$

c	0·6772	0·6412	0·3616	0·3485	0·1677	0·1570
k_m/c	0·00989	0·00832	0·00788	0·00866	0·00606	0·00641
w_m	1·263	1·354	1·300	1·338	1·351	1·308

b) In Glycerin.

$$w_m = 0 \cdot 022 - 0 \cdot 024$$

c	0·3473	0·3031	0·1629	0·1575	0·0985	0·0975
k_m/c	0·0209	0·0201	0·0199	0·0198	0·0169	0·0165
w_m	0·022	0·022	0·024	0·024	0·022	0·023

$$w_m = 0 \cdot 601 - 0 \cdot 764$$

c	0·3136	0·3043	0·1647	0·1603	0·1108	0·0831
k_m/c	0·00744	0·00708	0·00679	0·00703	0·00758	0·00562
w_m	0·764	0·678	0·732	0·659	0·601	0·691

$$w_m = 1.249 - 1.325$$

<i>c</i>	0.3245	0.3184	0.1613	0.1581	0.843	—
<i>k_m/c</i>	0.00520	0.00475	0.00388	0.00392	0.00398	—
<i>w_m</i>	1.284	1.287	1.309	1.249	1.325	—

2. Gallussäure.

a) In Glykol.

$$w_m = 0.026 - 0.030$$

<i>c</i>	0.7041	0.6764	0.3445	0.3294	0.1972	0.1813
<i>k_m/c</i>	0.0228	0.0228	0.0188	0.0177	0.0165	0.0157
<i>w_m</i>	0.030	0.027	0.027	0.026	0.030	0.029

$$w_m = 0.648 - 0.708$$

<i>c</i>	0.7473	0.6661	0.3188	0.3080	0.1927	0.1688
<i>k_m/c</i>	0.0118	0.0124	0.00911	0.00938	0.00822	0.00809
<i>w_m</i>	0.708	0.0666	0.688	0.648	0.682	0.681

$$w_m = 1.239 - 1.391$$

<i>c</i>	0.6636	0.6336	0.3236	0.3063	0.1665	0.1611
<i>k_m/c</i>	0.00742	0.00766	0.00584	0.00584	0.00485	0.00490
<i>w_m</i>	1.239	1.310	1.332	1.308	1.379	1.391

b) In Glycerin.

$$w_m = 0.019 - 0.034$$

<i>c</i>	0.6348	0.6342	0.3473	0.3062	0.1839	0.1684
<i>k_m/c</i>	0.0160	0.0174	0.0160	0.0160	0.0147	0.0151
<i>w_m</i>	0.019	0.025	0.026	0.029	0.034	0.032

$$w_m = 0.574 - 0.751$$

<i>c</i>	0.6521	0.6037	0.3264	0.3172	0.1734	0.1730
<i>k_m/c</i>	0.00882	0.00802	0.00628	0.00637	0.00591	0.00572
<i>w_m</i>	0.574	0.679	0.683	0.715	0.740	0.751

$$w_m = 1.110 - 1.453$$

<i>c</i>	0.5745	0.5648	0.3111	0.2992	0.1797	0.1758
<i>k_m/c</i>	0.00545	0.00530	0.00440	0.00458	0.00396	0.00394
<i>w_m</i>	1.110	1.244	1.332	1.268	1.423	1.410

Aus obiger Zusammenstellung erkennt man, daß die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten bei beiden Säuren in beiden Medien bei jedem Wassergehalte rascher als die Salzsäurekonzentrationen zunehmen.

IV.

Abhängigkeit der Geschwindigkeits-Konstanten von den Konzentrationen des Wassers und der Salzsäure.

Die monomolekularen Geschwindigkeits-Koeffizienten (*k*) bei 25° lassen sich für die Rechnung mit Stunden und Briggschen Logarithmen als Funktionen des mittleren Wassergehaltes (*w*) und der Salzsäure-Konzentration (*c*) durch Gleichungen folgender Form darstellen:

$$\frac{1}{k} = \alpha + \frac{\beta}{c} = \frac{\gamma}{c^2} + \left(\delta + \frac{\varepsilon}{c} + \frac{\zeta}{c^2} \right) w + \left(\eta + \frac{\theta}{c} + \frac{i}{c^2} \right) w^2.$$

Die Werte der Konstanten und der Gültigkeitsbereich der Formeln ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung:

Säure	Medium	α	β	γ	δ	ε	ζ
Anis	Glykol	— 21·50	51·57	1·445	157·2	— 89·62	21·83
	Glyzerin	25·50	31·93	1·850	588·2	— 129·8	23·52
Säure	Medium	η	ϑ	i	c	w	
Anis	Glykol	— 98·55	80·10	— 9·040	0·15—0·7	0·01—1·4	
	Glyzerin	— 791·0	322·1	24·81	0·1 — 0·35	0·02—1·4	
Säure	Medium	α	β	γ	δ	ε	ζ
Gallus	Glykol	— 24·40	56·98	1·374	— 92·1	111·9	— 2·795
	Glyzerin	8·195	49·76	1·866	— 368·0	357·7	23·17
Säure	Medium	η	ϑ	i	c	w	
Gallus	Glykol	39·73	— 13·95	4·041	0·16—0·7	0·02—1·4	
	Glyzerin	258·8	— 182·1	20·76	0·16—0·7	0·01—1·4	

Wie die f -% und v zeigen, stellen die Formeln die Versuche gut dar. In weitaus den meisten Fällen sind die Abweichungen sehr viel kleiner als der „zulässige Fehler“, den sie nirgends überschreiten.

V.

Vergleich der Veresterungsgeschwindigkeiten in Äthylalkohol, Glykol und Glyzerin.

Nachstehend sind für die Anissäure und die Gallussäure die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten für Briggische Logarithmen, Stunden und 25° für einige Salzsäure- und Wasserkonzentrationen in Äthylalkohol, Glykol und Glyzerin zusammengestellt. Die Konstanten im ersteren Medium ergaben sich aus den seinerzeitigen Messungen des einen von uns⁶.

Die Indices a , g und γ beziehen sich auf Alkohol, Glyzerin und Glykol; in der Prozentkolonne sind die Konstanten in Prozenten der für die gleiche Salzsäurekonzentration bei einem mittleren Wassergehalte von 0·030 Molen je Liter gefundenen angegeben. In den Rubriken v_a , v_g und v_γ sind die Konstanten der Anis-, bzw. der Gallussäure in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure für die gleiche Salzsäure- und mittlere Wasserkonzentration angeführt.

Aus der Zusammenstellung geht wieder hervor, um wieviel größer die verzögernde Wirkung des Wassers in Äthylalkohol ist als in Glykol oder Glyzerin: So wird z. B. bei sechst-normaler Chlorwasserstoffkonzentration die Anissäure in Alkohol bei $w = 0\cdot03$ fast anderthalb-, bei $w = 1\cdot35$ nur mehr drittel-, bzw. halbmal so rasch verestert wie in Glykol, bzw. Glyzerin. Bei der Gallussäure sind bei gleicher Chlorwasserstoffkonzentration die Konstanten in Äthylalkohol bei $w = 0\cdot03$ fast doppelt, bei $w = 1\cdot35$ nur mehr halb so groß wie in Glykol oder Glyzerin.

⁶ Wien. Akad. Ber. IIb, 116, 869 (1907).

Säure	Alkohol			Glykol			Glycerin			Verhältnis zur Benzoesäure				
	$10^3 w$	c	$10^3 k$	%	$10^3 l$	%	$10^3 k$	%	$\frac{k_{10}}{k_1}$	$\frac{k_2}{k_1}$	r_a	r_y	r_y	
Anissäure	30	$\frac{1}{6}$	4.34	100	2.84	100	3.26	100	1.53	0.870	0.408	0.358	0.501	
	65	$\frac{1}{6}$	3.71	85.5	2.73	96.1	3.05	93.6	1.36	0.898	0.421	0.378	0.545	
	733	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} \end{array} \right\}$	0.747	17.2	1.50	52.8	1.18	36.1	0.499	1.27	0.519	0.517	0.587	
			1.95	24.2	4.15	61.8	2.42	36.4	0.470	1.72	0.484	0.655	0.697	
			6.32	33.9	8.89	54.5	—	—	0.725	—	0.559	0.561	—	
	1.346	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} \end{array} \right\}$	0.343	7.92	1.01	35.6	0.619	19.0	0.339	1.64	0.543	0.494	0.402	
			0.890	11.1	2.71	40.3	1.66	24.9	0.329	1.63	0.512	0.638	0.538	
			2.78	14.9	6.41	39.3	—	—	0.433	—	0.516	0.601	—	
	Galtnsäure	30	$\frac{1}{6}$	4.99	100	2.62	100	2.48	100	1.90	1.06	0.470	0.381	0.381
		65	$\frac{1}{6}$	4.31	86.4	2.51	95.7	2.30	92.8	1.72	1.09	0.490	0.348	0.411
		733	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} \end{array} \right\}$	0.795	15.9	1.29	49.4	0.996	40.2	0.614	1.30	0.552	0.447	0.496
				2.05	24.9	2.96	49.1	2.67	50.5	0.691	1.11	0.508	0.468	0.669
5.86				38.2	7.69	51.0	5.27	47.6	0.762	1.46	0.518	0.485	0.659	
1.346		$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} \end{array} \right\}$	0.342	6.85	0.837	31.9	0.671	27.0	0.408	1.25	0.541	0.408	0.436	
			0.875	10.6	1.99	32.1	1.59	30.1	0.451	1.22	0.503	0.458	0.516	
			2.96	19.3	4.80	31.8	3.31	30.0	0.617	1.45	0.551	0.451	0.538	

Bei der Gallussäure ist der Wassereinfluß in Glycerin etwas, bei der Anissäure aber wesentlich stärker als in Glykol, so daß bei $w = 0.7$ die Geschwindigkeitskonstanten der Anissäure in letzterem größer als in ersterem sind, während bei $w = 0.03$ und 0.065 das umgekehrte Verhältnis besteht. Selbst durch die Annahme, daß auch hier das verwendete Glycerin ursprünglich wasserfrei war und nicht, wie sich reaktionskinetisch ergab, 0.018 Mole Wasser im Liter enthielt, wird daran nichts geändert, denn dadurch würden die Konstanten der Anissäure in Glycerin beim angegebenen Wassergehalt nur um $2-3\%$ niedriger werden ⁷.

Dagegen wird die Gallussäure übereinstimmend mit dem Befunde bei den meisten der bisher untersuchten Säuren in Glykol durchwegs rascher verestert als in Glycerin.

Ein Vergleich mit der Benzoesäure zeigt — ebenfalls übereinstimmend mit den Verhältnissen bei den meisten anderen Säuren —, daß bei dieser der Wassereinfluß größer ist als bei der Gallussäure und bei der Anissäure, wenn man von der Konstante der letzteren in Glycerin mit $\frac{1}{6}$ Molen Wasser und $\frac{1}{6}$ Mol Salzsäure absieht.

Vergleicht man die Anissäure mit der *p*-Oxybenzoesäure, so findet man, daß z. B. für $c = \frac{1}{6}$ die Methylierung in Alkohol und Glykol bei kleinem Wassergehalt eine kleine Erniedrigung, bei größerem eine kleine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten hervorruft, in Glycerin dagegen, außer bei dem auffallend niedrigen Werte für $w = 1.35$, durchwegs eine Erhöhung.

Bezeichnet man mit v , m , p das Verhältnis der Konstanten der Gallussäure, der *m*- und der *p*-Oxybenzoesäure zu jenen der Benzoesäure, so sollte nach dem Faktorenprodukt $v = m^2p$ sein. Tatsächlich ist, wie schon der eine von uns für Äthylalkohol gezeigt hat ⁸, v auch in Glykol und Glycerin stets kleiner als m^2p , ja selbst kleiner noch als mp . So findet man für sechstelnormale Chlorwasserstoffkonzentration:

$w_m \cdot 10^3$	Alkohol			Glykol			Glycerin		
	v	m^2p	mp	v	m^2p	mp	v	m^2p	mp
30	0.470	0.618	0.515	0.331	0.469	0.423	0.381	0.456	0.400
65	0.490	0.591	0.505	0.348	0.514	0.447	0.411	0.579	0.471
733	0.552	0.665	0.573	0.447	0.870	0.622	0.496	1.168	0.763
1346	0.541	0.800	0.651	0.408	0.963	0.664	0.436	0.802	0.594

Auch die Geschwindigkeitskonstanten der 1, 2, 4 und der 1, 3, 5 Dinitro-⁹ und der 1, 3, 5 und der 1, 3, 4 Dioxybenzoesäuren¹⁰ waren in Äthylalkohol, wie seinerzeit ausgeführt wor-

⁷ Man würde z. B. für $c = \frac{1}{6}$ für $w = 0.03$, bzw. 1.346 k, $10^3 = 3.17$ bzw. 0.609 erhalten.

⁸ Wien. Akad. Ber. II b, *116*, 887 (1907).

⁹ Wien. Akad. Ber. II b, *116*, 486 (1907).

¹⁰ Ebenda, *116*, 599 (1907); Absatz 1, Z. 3 v. o., und letzter Absatz, Z. 3 v. u., soll es statt Anthranilsäure Salizylsäure heißen.

den ist, durchwegs niedriger als die nach dem Faktorenprodukt berechneten.

Dies trifft auch für die von Kailan und Goitein¹¹ gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der 1, 2, 5 und der 1, 2, 6 Dioxybenzoesäuren in glyzerinischer Salzsäure zu: erstere Säure verestert 14mal langsamer als die Salizylsäure, während doch Eintritt der OH-Gruppe in *m*-Stellung bei der Benzoesäure in allen drei Medien die Geschwindigkeitskonstanten erhöht. Die 1, 2, 6 Dioxybenzoesäure aber hat etwa 30mal kleinere Geschwindigkeitskonstanten als die Salizylsäure, diese aber nur 14mal kleinere als die Benzoesäure.

Es waren somit in allen bisher untersuchten Fällen die Geschwindigkeitskonstanten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung kleiner als die aus dem Faktorenprodukt berechneten.

B. Esterbildung ohne Katalysator bei 183°.

I. Versuchsanordnung.

Die Anissäure wurde in Jenaer Einschmelzröhrchen von ca. 35 cm³ Inhalt eingewogen, die erforderliche Menge Glyzerin dazugewogen und das Röhrchen zugeschmolzen. Bei der Temperatur des Anilinbades löste sich die Säure in 3 Minuten. Von der Zeit, die vom Einhängen der Röhrchen in das Anilinbad bis zum Ausgießen in Wasser verflossen war, wurden stets 20 Minuten abgezogen, die nach früheren Versuchen¹² erforderlich waren, bis das Reaktionsgemisch die Temperatur des Anilinbades angenommen hatte. Zu den einzelnen Titrationen wurde das Röhrchen aus dem Anilinbad gezogen, aufgeschnitten, einige Gramm des Inhaltes in ein Wäagegläschen gegossen, das Röhrchen wieder zugeschmolzen und in das Anilinbad gesenkt. Dazu waren insgesamt etwa 8 Minuten erforderlich, die nebst der für den neuerlichen Temperatúrausgleich nötigen Zeit von den Versuchszeiten abgezogen wurden. Unter der Annahme, daß einer Temperaturerhöhung von 0·1° eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um 1% entspricht, wurden alle Versuche von der Siedetemperatur des Anilins bei dem jeweiligen Barometerstande auf eine mittlere Temperatur von 183° umgerechnet. Die monomolekulare Konstante (k_1) ist, um sie mit der sesquimolekularen ($k_{3/2}$) und bimolekularen (k_2) vergleichen zu können, für die Rechnung mit natürlichen Logarithmen angegeben.

II. Versuchsreihen.

a) In ursprünglich wasserfreiem Glyzerin $\left(d \frac{183^\circ}{4^\circ} = 1 \cdot 107 \right)$.

Nr. 72					
$a = 0 \cdot 1670$		$a_m = 0 \cdot 061$	$A = 11 \cdot 13$		
t	$A - X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2	
22·25	3·78	0·0485	0·157	0·523	
46·16	2·39	0·0333	0·123	0·474	
48·00	2·24	0·0334	0·123	0·474	
52·60	2·15	0·0316	0·119	0·476	
$k_{3/2m} = 0 \cdot 131$		$k_{2m} = 0 \cdot 492$			

¹¹ Ebenda, 136, 434, 435 (1927).

¹² Vgl. Rec. Trav. Chim. 43, 520 (1924).

Nr. 73

$a = 0.0816$		$w_m = 0.022$	$A = 5.43$	
t	$A-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
9.12	3.76	0.0403	0.155	0.599
23.5	2.43	0.0342	0.148	0.646
29.25	2.18	0.0312	0.139	0.625
46.33	1.62	0.0261	0.126	0.622
$k_{3/2} m = 0.141$			$k_2 m = 0.623$	

Nr. 74

$a = 0.0439$		$w_m = 0.012$	$A = 2.93$	
t	$A-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
22.92	1.50	0.0292	0.165	0.946
26.17	1.43	0.0274	0.157	0.908
31.33	1.32	0.0254	0.149	0.885
45.66	1.05	0.0225	0.140	0.890
$k_{3/2} m = 0.153$			$k_2 m = 0.907$	

b) In wasserhaltigem Glycerin.

$$w_m = 0.841 - 0.981 \left(d \frac{183^\circ}{4^\circ} = 1.104 \right)$$

Nr. 75

$a = 0.1577$		$w_m = 0.941$	$A = 10.53$	
t	$A-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
23.58	4.38	0.0372	0.117	0.377
32.17	3.63	0.0331	0.110	0.375
47.92	2.66	0.0287	0.104	0.392
$k_{3/2} m = 0.111$			$k_2 m = 0.381$	

Nr. 76

$a = 0.0847$		$w_m = 0.981$	$A = 5.66$	
t	$A-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
17.33	3.18	0.0333	0.132	0.530
24.1	2.76	0.0298	0.123	0.515
39.16	2.12	0.0251	0.111	0.503
42.0	2.04	0.0243	0.109	0.498
$k_{3/2} m = 0.119$			$k_2 m = 0.512$	

Nr. 77

$a = 0.0444$		$w_m = 0.841$	$A = 2.96$	
t	$A-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
23.5	1.75	0.0224	0.121	0.667
30.66	1.57	0.0213	0.116	0.651
32.33	1.53	0.0216	0.115	0.652
47.4	1.26	0.0180	0.107	0.643
$k_{3/2} m = 0.115$			$k_2 m = 0.653$	

$$w_m = 1.677 - 1.742 \left(d \frac{183^\circ}{4^\circ} = 1.101 \right)$$

Nr. 78

$a = 0.1497$		$w_m = 1.742$	$A = 10.02$	
--------------	--	---------------	-------------	--

(Zu Nr. 78.)

t	$A-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2	$(k_1 + k_2 w) \sqrt{z}$
18·75	4·81	0·0392	0·123	0·386	0·131
24·4	4·21	0·0356	0·115	0·379	0·124
38·4	3·19	0·0298	0·104	0·372	0·115
40·1	3·13	0·0290	0·100	0·367	0·112

$k_{3/2m} = 0·110$ $k_{2m} = 0·376$

Nr. 79.

t	$A-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2	$(k_1 + k_2 w) \sqrt{z}$
8·85	4·27	0·0369	0·135	0·493	0·143
23·92	2·89	0·0300	0·121	0·495	0·130
31·25	2·56	0·0268	0·112	0·474	0·121
48·42	1·87	0·0238	0·108	0·506	0·120

$k_{3/2m} = 0·119$ $k_{2m} = 0·492$

Nr. 80.

t	$A-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2	$(k_1 + k_2 w) \sqrt{z}$
27·92	1·68	0·0222	0·126	0·658	0·129
32·66	1·59	0·0207	0·113	0·634	0·122
48·16	1·31	0·0180	0·105	0·614	0·113

$k_{3/2m} = 0·113$ $k_{2m} = 0·635$

III. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Ordnet man die Mittelwerte der mono-, sesqui- und binolekularen Konstanten nach steigenden Anfangskonzentrationen der Anissäure, so erhält man

$w_m = 0·012 - 0·061$				
a	0·0439	0·0816	0·1670	
k_1	0·0261	0·0329	0·0367	
$k_{3/2}$	0·153	0·141	0·131	
k_2	0·907	0·623	0·492	
$w_m = 0·841 - 0·981$				
a	0·0444	0·0847	0·1577	
k_1	0·0258	0·0281	0·0330	
$k_{3/2}$	0·115	0·119	0·111	
k_2	0·653	0·512	0·381	
$w_m = 1·677 - 1·742$				
a	0·0466	0·0884	0·1497	
k_1	0·0203	0·0344	0·0334	
$k_{3/2}$	0·113	0·119	0·110	
k_2	0·635	0·492	0·376	

Man erkennt, daß mit steigender Anfangskonzentration der Anissäure die k_1 steigen, die k_2 sinken und nur die $k_{3/2}$ ihren Wert annähernd beibehalten. Ihr mäßig absteigender Gang in wasserarmem Glycerin erklärt sich daraus, daß hier der prozentische Umsatz im Mittel bei größerer Anfangskon-

zentration der Anissäure ein größerer war als bei kleinerer, in den einzelnen Versuchsreihen aber die $k_{3,2}$ mit steigendem Umsatz sinken.

Während bei der Selbstveresterung der Fettsäuren in Glycerin¹³ Wasserzusatz eine kleine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten bewirkt hatte, ruft er bei der Anissäure ebenso wie bei der Phenyllessigsäure, den Oxybenzoesäuren¹⁴ und den Naphtoesäuren¹⁵ eine kleine Verzögerung hervor. Zwischen $w = 0.9$ und 1.7 sind bei der Anissäure die Konstanten allerdings anscheinend unabhängig vom Wassergehalte.

Auffallend ist ferner, daß bei dieser Säure die sesquimolekularen Koeffizienten in den einzelnen Versuchsreihen durchwegs einen absteigenden Gang zeigen. Dies ließ vermuten, daß die Gegenreaktion hier nicht mehr zu vernachlässigen war. Es wurde daher bei Versuch Nr. 80 nach 234 Stunden, also nach einer Zeit, die etwa zehnmal so lang war als die zum halben Umsatz erforderliche, eine Bestimmung gemacht. Sie ergab tatsächlich noch: $A - X = 0.55 \text{ cm}^3$.

Num hat bereits A. K a i l a n¹⁶ für den analogen Fall der durch die eigenen Ionen katalysierten Laktonisierung von Oxy-säuren mit Gegenreaktion die Reaktionsgleichung abgeleitet. Macht man wie dort die Annahme, daß die H^+ mit den ungespaltenen Molekeln reagieren und bezeichnet man mit k_1 , bzw. k_2 die auf normale H^+ -Konzentration bezogenen Geschwindigkeitskonstanten für die Veresterung, bzw. Verseifung, mit w den als konstant angenommenen Wassergehalt und mit α den Dissoziationsgrad der Säure, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \alpha (1 - \alpha) (a - x)^2 - k_2 w \alpha (a - x) x.$$

Bezeichnet man mit z die Dissoziationskonstante der Säure, deren α klein gegen 1 sein soll, so wird $\alpha \sqrt{a - x} = \sqrt{z}$, und setzt man noch $\frac{k_1}{k_2 w} = v$, so erhält man durch Integration obiger Differentialgleichung zwischen den Grenzen 0 und t

$$(k_1 + k_2 w) \sqrt{z} = \frac{1}{t \sqrt{\frac{a}{1+v}}} \ln \frac{\left(\sqrt{\frac{a}{1+v}} + \sqrt{a-x} \right) \left(\sqrt{\frac{a}{1+v}} - \sqrt{a} \right)}{\left(\sqrt{\frac{a}{1+v}} - \sqrt{a-x} \right) \left(\sqrt{\frac{a}{1+v}} + \sqrt{a} \right)}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte für $(k_1 + k_2 w) \sqrt{z}$ zeigen jedoch bei der Versuchsreihe Nr. 80 gleichfalls einen absteigenden Gang, ebenso bei den Versuchsreihen Nr. 78 und 79, wenn man dort mit dem gleichen Werte für $\frac{k_1}{k_2 w} = 20.4$ wie bei Nr. 80 rechnet, was ja bei dem beinahe gleichen Wassergehalt wohl zulässig ist.

¹³ Rec. Trav. chim. 43, 512 (1924); Wien. Akad. Ber. II b, 133, 485 (1924).

¹⁴ Wien. Akad. Ber. II b, 136, 405 (1927).

¹⁵ Ebenda 137, 347 (1928).

¹⁶ Zeitschr. f. phys. Chemie 101, 63.

Daraus folgt aber, daß wenigstens der Verlauf der Gegenreaktion hier doch verwickelter sein muß als oben angenommen wurde, wenn auch, wie oben bemerkt, die Selbstveresterung sich annähernd nach der Gleichung für sesquimolekulare Reaktionen darstellen läßt.

C. Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Anissäure und der Gallussäure bei 25° in absolutem und wasserhaltigem Glykol und Glycerin mit Salzsäure als Katalysator gemessen und die monomolekularen Reaktionskoeffizienten, die bei beiden Säuren in beiden Medien auch bei geringem Wassergehalte rascher zunehmen als die Salzsäurekonzentrationen durch Intrapolationsformeln als Funktionen der Wasser- (w -) und der Salzsäure- (k -) Konzentrationen dargestellt.

Bei $c = \frac{1}{6}$ verestert die Anissäure in Äthylalkohol bei $w = 0.03$ nahezu anderthalbmal, bei $w = 1.35$ nur mehr drittel, bzw. halbmal so rasch als in Glykol bzw. Glycerin; für die Gallussäure sind diese Verhältniszahlen 1.9 und 0.4, bzw. 0.5.

Die Gallussäure wird wie die meisten bisher untersuchten Säuren in Glykol rascher verestert als in Glycerin, die Anissäure nur bei größerem Wassergehalt. Ebenso wie in Alkohol ist auch in Glykol und Glycerin der Einfluß der Methylierung einer paraständigen Hydroxylgruppe auf die Veresterungsgeschwindigkeit gering. Bei disubstituierten Benzoesäuren sind in allen bisher untersuchten Fällen die Geschwindigkeitskonstanten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung kleiner als die aus den Konstanten der monosubstituierten Benzoesäuren unter der Annahme berechneten, daß die verhältnismäßige Wirkung eines Substituenten davon unabhängig ist, ob er in die Benzoesäure oder in eine monosubstituierte Benzoesäure in die gleiche Stellung zur Karboxylgruppe eintritt.

Bei 183° verläuft die Selbstveresterung der Anissäure in Glycerin ebenso wie die der bisher gemessenen Säuren nach der Gleichung für „sesquimolekulare“ Reaktionen. Deren Koeffizienten sind in Glycerin, das ein Mol Wasser im Liter enthält, um etwa 20% kleiner als in ursprünglich wasserfreien, eine Erhöhung des Wassergehaltes auf zwei Mole im Liter ruft dagegen keine weitere Verkleinerung hervor.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Chlorwasserstoff als Katalysator bei 25° kann bei der Selbstveresterung der Anissäure bei 183° die Gegenreaktion nicht mehr vernachlässigt werden.

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