

# Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Monoaminobenzoesäuren und der 1- und 2-Pyridin-karbonsäuren in Glykol und Glycerin

Von

Anton Kailan und Yehia Mohammed Diab

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1928)

## I. Versuchsanordnung

Das verwendete Glykol war von der Firma Merck bezogen; es wurde über Phosphorpentoxyd entwässert. Seine Dichte war danach  $d_{30}^{25^{\circ}} = 1.11005$ , also ebenso groß wie die des von Kailan und Melkus<sup>2</sup> auf gleiche Weise getrockneten Glykols.

Die Dichten der Reaktionsgemische schwankten je nach der Wasser- und Salzsäurekonzentration zwischen 1.125—1.116.

Die Bereitung des wasserfreien und wasserhaltigen Glycerins und der glyzerinischen, bzw. glykolischen Salzsäure, ebenso die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den früher mitgeteilten Versuchen über Esterbildung in Glycerin<sup>3</sup> und Glykol<sup>4</sup> bei 25°.

Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet.

Bei allen Bestimmungen in wasserfreien Medien mußte die Chlorhydrinbildung berücksichtigt werden. In den meisten Versuchsreihen wurden daher argentometrische Chlorbestimmungen vorgenommen. Sie ergaben, wenn man nur den Überschuß des Chlorwasserstoffes über die Amino-, bzw. Pyridin-karbonsäuren berücksichtigt, für 25°, Stunden und natürliche Logarithmen als monomolekulare Konstanten sowohl der Glycerin- als auch der Glykol-Chlorhydrinbildung  $4.5 \cdot 10^{-5}$  bis  $6.0 \cdot 10^{-5}$ . Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem von Kailan und Melkus<sup>5</sup>, bzw. Kailan und Goitein<sup>6</sup> gefundenen Werte  $5 \cdot 10^{-5}$ , mit dem daher auch die Korrekturen errechnet wurden.

In den folgenden Tabellen finden sich unter  $t$  die Zeiten in Stunden angeführt, die vom Momente des Hinzufügens der Salzsäurelösung zur Lösung der organischen Säure bis zum Ausgießen der betreffenden Probe in Wasser verflossen waren,  $a$  und  $c$  bezeichnen die berechnete Anzahl Kubikzentimeter Baryt-

<sup>1</sup> Sämtliche Versuche wurden von Yehia Mohammed Diab ausgeführt.

<sup>2</sup> Wien. Akad. Ber. II b 136, 9, 1927.

<sup>3</sup> Rec. trav. chim. 41, 592 (1922); 43, 512 (1924); Wien. Akad. Ber. II b 133, 485 (1924); 136, 405, 501 (1927).

<sup>4</sup> l. c.

<sup>5</sup> Wien. Akad. Ber. II b, 136, 9, 1927.

<sup>6</sup> Ebenda 136, 405 (1927).

lauge, die zur Neutralisierung der zu Versuchsbeginn in 10 g Reaktionsgemisch enthaltenen organischen Säure, bzw. Salzsäure 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  $W_0$  geben die Anfangskonzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers in Molen pro Liter an, ferner  $C' = C - A$ , die sogenannte „freie“ und  $C_m$  und  $C'_m$  die sogenannte „mittlere“, beziehungsweise „mittlere freie“ HCl-Konzentration. Es sind:

$$C_m = C_0 - \frac{d}{2} \quad \text{und} \quad C'_m = C'_0 - \frac{d}{2}$$

wenn  $d = 5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C'$ ,  $t$  die durch Chlorhydrinbildung bis zur Zeit  $t$  im Liter verschwundenen Mole Chlorwasserstoff angibt. Ferner sind unter  $k$  die für Briggsche Logarithmen und Zeit in Stunden geltenden monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten angeführt und unter  $K_m/C$ ,  $K'_m/C'$  und  $W_m$  die unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelbestimmung, das proportional  $t^2 \cdot (a-x)^2$  angenommen wurde, berechneten Mittelwerte der  $K/C$ ,  $K'/C'$  und  $W$ ; die  $W_m$  bezeichnen die Konzentrationen des im Mittel vorhandenen Wassers und wurden aus den Werten für  $W_0 + \frac{x}{2}$  ermittelt. Die  $k_{\text{ber}}$  ergeben sich aus den später mitgeteilten Formeln.

Wie oben bemerkt, kommt für die Chlorhydrinbildung nur die freie und nicht die gesamte Salzsäure in Betracht. Dies ergibt sich auch aus einem Versuche, bei dem neben 0.1643 Molen Orthoaminobenzoesäure ( $a = 18.40 \text{ cm}^3$ ) nur 0.1680 Mole Salzsäure vorhanden waren und  $a-x$  nach 340, bzw. 2454 Stunden zu 18.32, bzw. 18.33 gefunden wurde, also praktisch konstant geblieben war. Dies war auch der Fall bei nahezu gleicher Konzentration der Pikolinsäure und der Salzsäure, denn  $a-x$  wurde hier nach 75, bzw. 245 Stunden zu 17.10, bzw. 17.18 gefunden.

Die verwendete Barytlauge war bei Nr. 1, 3, 4, 8–11, 23–28, 39, 42, 43, 56, 58 0.09441 n., bei Nr. 2, 49, 4b 0.05034 n., bei Nr. 5–7, 15, 17, 19, 32, 33, 35, 40, 41, 45–48 0.06816 n., bei Nr. 12–14, 16, 18, 20–22, 29–31, 34, 36–38 0.03567 n., bei Nr. 44, 64–69, 71 0.1050 n., bei Nr. 49, 50, 57, 60–63 0.09574 n., bei Nr. 51–53, 70, 72, 73 0.1278 n., bei Nr. 54, 55, 59 0.1046 n.

## II. Orthoaminobenzoesäure.

Von der von Kahlbaum bezogenen, in Glykol gelösten Säure verbrauchten 0.2051 g 20.37  $\text{cm}^3$  einer 0.07362 normalen Barytlauge (ber. 20.33  $\text{cm}^3$ ).

Der Schmelzpunkt betrug 144°.

### A. Versuche in Glykol.

#### 1. In ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 1.

$A = 0.1299$	$C = 0.3357$
$a = 12.27$	$c = 31.69$
Dichte = 1.122	

(Zu Tabelle 1.)

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$ korr.	$K/C_m \cdot 10^6$ korr.	$K/C'_m \cdot 10^6$ korr.	$C_m$
957·6	8·66	0·93	158	112	338	556	0·3307
1488	7·22	1·44	155	102	310	513	0·3280
2305	5·30	2·24	158	92	283	473	0·3238
Mittelwerte:			157	99	304	504	0·3267
$W_m = 0·019$							

Tabelle 2.

$t$	$a-x$	korr.	$k \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$	$C_m$
0·25	16·80				
307·6	14·99	0·64	160	101	0·3293
767·2	12·53	1·60	166	98	0·3265
906·8	11·72	1·90	172	100	0·3258
Mittelwerte:			169	995	0·3264
$W_m = 0·013$					
	$K/C_m \cdot 10^6$	510	$K \text{ korr.}/C_m \cdot 10^6$	305	
	$K/C'_m \cdot 10^6$	715	$K \text{ korr.}/C'_m \cdot 10^6$	430	

Tabelle 3.

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$ korr.	$K/C_m \cdot 10^6$ korr.	$K/C'_m \cdot 10^6$ korr.	$C_m$
340·1	6·34	0·66	368	242	486	593	0·4981
793·2	4·36	1·54	363	197	400	489	0·4934
1108	3·28	2·14	371	175	356	436	0·4901
1127	3·13	2·18	383	179	366	449	0·4900
1222	2·79	2·37	394	176	361	442	0·4890
1270	2·69	2·46	392	170	347	426	0·4886
Mittelwerte:			380	184	375	459	0·4908
$W_m = 0·027$							

Tabelle 4.

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$ korr.	$K/C_m \cdot 10^6$ korr.	$K/C'_m \cdot 10^6$ korr.	$C$
167·7	10·82	0·41	564	467	707	902	0·6608
934·8	3·63	2·29	608	381	586	750	0·6508
952·5	3·44	2·33	622	386	593	760	0·6507
1048	2·87	2·57	640	375	578	740	0·6494
1097	2·50	2·69	666	377	581	745	0·6487
Mittelwerte:			626	387	594	760	0·6508
$W_m = 0·052$							

## 2. In wasserreichem Glykol.

Tabelle 4a.

$$\begin{aligned} A &= 0.0664 & C &= 0.6290 \\ a &= 11.72 & c &= 111.1 \end{aligned}$$

Dichte 1.125

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$\bar{K} \cdot 10^6$ korr.	$C_m$
0.25	11.70				
307.5	7.1	1.53	708	432	0.6247
764.8	2.3	3.80	925	371	0.6183
907.1	0.8	4.51	1285	379	0.6163
Arithmet. Mittel:			973	394	0.6198
$W_m = 0.024$					
$K/C_m \cdot 10^6$		157	$K \text{ korr.}/C_m \cdot 10^6$		636
$K/C'_m \cdot 10^6$		176	$K \text{ korr.}/C'_m \cdot 10^6$		712

Tabelle 4b.

$$\begin{aligned} A &= 0.0690 & C &= 0.3152 \\ a &= 12.23 & c &= 55.86 \\ W_0 &= 0.917 & W_m &= 0.920 \end{aligned}$$

Dichte 1.121

$t$	$a-x$	$K \cdot 10^6$
0.5	12.25	
309.0	11.80	505
768.9	11.10	549
909.3	10.96	525
Mittelwert:		523
$K/C \cdot 10^6$		169
$K/C' \cdot 10^6$		217

## B. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

Tabelle 5.

$$\begin{aligned} A &= 0.0361 & C &= 0.1660 \\ a &= 4.21 & c &= 19.32 \end{aligned}$$

Dichte = 1.261

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$\bar{K} \cdot 10^6$ korr.	$K/C_m \cdot 10^6$ korr.	$K/C'_m \cdot 10^6$ korr.	$C_m$
553.6	3.51	0.42	143	540	329	422	0.1642
959.5	3.06	0.72	144	488	299	385	0.1629
1155	2.83	0.87	149	486	299	385	0.1622
1225	2.74	0.93	152	486	300	386	0.1621
1366	2.60	1.03	153	472	292	376	0.1616
Mittelwerte:			150	487	300	386	0.1623
$W_m = 0.006$							

Tabelle 6.

$$\begin{aligned} A &= 0.0630 & C &= 0.3433 \\ a &= 7.32 & c &= 39.90 \end{aligned}$$

Dichte = 1.263

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$\bar{K} \cdot 10^6$ korr.	$K/C_m \cdot 10^6$ korr.	$K/C'_m \cdot 10^6$ korr.	$C_m$
554.1	4.87	0.90	319	186	549	674	0.3394
556.8	4.78	0.91	332	196	579	711	0.3393
960.7	3.44	1.56	341	172	512	630	0.3366
1155	2.89	1.88	349	161	480	591	0.3353
1228	2.71	2.00	351	156	466	574	0.3347
Mittelwerte:			341	172	510	627	0.3367
$W_m = 0.014$							

Tabelle 7.

$$\begin{aligned} A &= 0.0659 & C &= 0.6642 \\ a &= 7.65 & c &= 77.10 \end{aligned}$$

Dichte = 1.265

(Zu Tabelle 7.)

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.	$K/C_m \cdot 10^5$ korr.	$K/C'_m \cdot 10^5$ korr.	$C_m$
196·8	5·27	0·68	82	554	84	93	0·6618
317·0	3·46	1·10	109	709	107	119	0·6602
388·3	2·89	1·35	109	660	100	111	0·6590
482·8	1·49	1·68	147	793	121	134	0·6575
553·4	1·07	1·92	154	737	112	125	0·6566
557·3	1·00	1·94	159	745	114	126	0·6564
Mittelwerte:			114	674	102	114	0·6594
$W_m = 0·025$							

### III. Metaaminobenzoesäure.

Von der von Kahlbaum bezogenen, in Glykol gelösten Säure verbrauchten 0·3639 g 36·10 cm<sup>3</sup> einer 0·07362 normalen Barytlauge (ber. 36·06 cm<sup>3</sup>).

Der Schmelzpunkt betrug 174°.

#### A. Versuche in Glykol.

##### 1. In ursprünglich wasserfreiem Glykol.

Tabelle 8.

$A = 0·1238$	$C = 0·1659$	$C_m = 0·1655$
$a = 11·72$	$c = 15·70$	$C'_m = 0·0417$
	$W = 0·031$	

Dichte = 1·119

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
142·9	8·93	0·03	825	816
282·0	6·65	0·06	873	859
378·7	5·48	0·07	873	857
498·1	4·59	0·10	817	799
Mittelwerte:			859	833 $k_{\text{korr. ber. } 710 \cdot 10^{-6}}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				503
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				200

Tabelle 9.

$A = 0·1024$	$C = 0·1669$	$C_m = 0·1664$
$a = 9·70$	$c = 15·81$	$C'_m = 0·0640$
	$W_m = 0·028$	

Dichte = 1·119

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
193·7	5·54	0·06	1256	1231
288·1	4·23	0·09	1251	1219
311·7	4·05	0·09	1219	1190
407·7	3·41	0·12	1114	1076
Mittelwerte:			1200	1161 $k_{\text{korr. ber. } 1328 \cdot 10^{-6}}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				698
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				181

Tabelle 10.

$$\begin{array}{lll}
 A = 0\cdot1366 & C = 0\cdot3379 & C_m = 0\cdot3476 \\
 a = 12\cdot90 & c = 31\cdot90 & C'_m = 0\cdot2010 \\
 & W_m = 0\cdot038 &
 \end{array}$$

Dichte = 1·122

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
14·58	11·90	—	764	764
29·33	8·72	0·03	580	575
48·25	6·90	0·05	564	556
71·33	5·24	0·07	549	541
100·7	3·00	0·10	629	615
Mittelwerte:			577	564 $k_{\text{korr. ber.}} 574 \cdot 7 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				167
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				280

Tabelle 11.

$$\begin{array}{lll}
 A = 0\cdot1393 & C = 0\cdot6707 & C_m = 0\cdot6704 \\
 a = 13\cdot12 & c = 63\cdot16 & C'_m = 0\cdot5311 \\
 & W_m = 0\cdot046 &
 \end{array}$$

Dichte = 1·125

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^4$	$K \cdot 10^4$ korr.
19·41	5·85	0·05	181	179
21·17	5·47	0·05	175	178
24·50	4·82	0·06	177	175
40·33	2·43	0·10	182	177
64·58	0·96	0·16	176	166
Mittelwerte:			178	176 $k_{\text{korr. ber.}} 180 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				262
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				331

## 2. In wasserreicherem Glykol.

Tabelle 12.

$$\begin{array}{ll}
 A = 0\cdot0173 & C = 0\cdot1692 \\
 a = 4\cdot34 & c = 42\cdot46 \\
 W_0 = 0\cdot69 & W_m = 0\cdot695
 \end{array}$$

Dichte = 1·118

$t$	$a-x$	$K \cdot 10^5$
70·75	3·10	207
114·2	2·56	201
138·8	2·27	203
309·8	1·15	186
378·9	0·80	193

Mittelwert: 196  $k_{\text{korr. ber.}} 190 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$ 

$$\begin{array}{ll}
 K_m/C_m \cdot 10^4 & 116 \\
 K_m/C'_m \cdot 10^4 & 129
 \end{array}$$

Tabelle 13.

$$\begin{array}{ll}
 A = 0\cdot0272 & C = 0\cdot3374 \\
 a = 6\cdot79 & c = 84\cdot37 \\
 W_0 = 0\cdot64 & W_m = 0\cdot649
 \end{array}$$

Dichte = 1·121

$t$	$a-x$	$K \cdot 10^5$
49·83	3·96	470
74·25	3·09	461
90·75	2·61	458
115·6	1·81	497

Mittelwert: 470  $k_{\text{korr. ber.}} 470 \cdot 10^{-5}$ 

$$\begin{array}{ll}
 K_m/C \cdot 10^4 & 139 \\
 K_m/C' \cdot 10^4 & 152
 \end{array}$$

Tabelle 14.

$A = 0.0557$	$C = 0.6628$
$a = 13.88$	$c = 165.3$
$W_0 = 0.637$	$W_m = 0.656$
Dichte = 1.124	

$t$	$a-x$	$K \cdot 10^4$
26.08	6.70	121
40.91	3.50	146
42.91	3.42	142
45.91	2.95	147
69.91	1.30	147
Mittelwert:		138 $k_{\text{korr.}} 137.9 \cdot 10^{-4}$
$K_m/C \cdot 10^4$		208
$K_m/C' \cdot 10^4$		227

## B. Versuche in Glycerin.

## 1. In ursprünglich absolutem Glycerin.

Tabelle 15.

$A = 0.0573$	$C = 0.1633$	$C_m = 0.1630$
$a = 6.67$	$c = 19.02$	$C'_m = 0.1057$
$W_m = 0.014$		
Dichte = 1.261		

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
41.83	5.36	0.03	227	221
93.33	4.02	0.06	236	229
137.0	3.23	0.08	230	222
169.3	2.68	0.10	234	225
Mittelwerte:			233	225 $k_{\text{korr. ber.}} 225.1 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				138
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				212

Tabelle 16.

$A = 0.0179$	$C = 0.2548$	$C_m = 0.2545$
$a = 3.99$	$c = 56.60$	$C'_m = 0.2366$
$W_m = 0.006$		
Dichte = 1.262		

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
46.33	2.07	0.08	615	580
71.75	1.54	0.12	576	531
97.25	1.11	0.17	571	508
100.75	1.02	0.17	588	522
Mittelwerte:			586	531 $k_{\text{korr. ber.}} 586.2 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				209
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				224

Tabelle 17.

$A = 0.0937$	$C = 0.339$	$C_m = 0.3387$		
$a = 10.89$	$c = 39.41$	$C'_m = 0.2450$		
$W_m = 0.026$				
Dichte = 1.262				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
21.08	8.01	0.03	633	625
43.33	5.83	0.06	626	616
65.91	4.07	0.09	649	634
74.17	3.40	0.11	682	663
Mittelwerte:			650	636
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				$k_{\text{korr. ber. } 591 \cdot 4 \cdot 10^{-5}}$
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				188
				259

Tabelle 18.

$A = 0.0185$	$C = 0.3560$	$C_m = 0.3554$		
$a = 4.11$	$c = 79.07$	$C'_m = 0.3369$		
$W_m = 0.006$				
Dichte = 1.262				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
25.41	2.30	0.10	992	919
44.91	1.44	0.17	1014	906
47.41	1.33	0.18	1033	921
72.00	0.65	0.27	1113	901
Mittelwerte:			1030	912
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				$k_{\text{korr. ber. } 911 \cdot 10^{-5}}$
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				257
				271

Tabelle 19.

$A = 0.1093$	$C = 0.6672$	$C_m = 0.6669$		
$a = 12.68$	$c = 77.38$	$C'_m = 0.5576$		
$W_m = 0.034$				
Dichte = 1.265				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^4$	$K \cdot 10^4$ korr.
4.00	10.82	0.01	173	172
21.00	5.37	0.07	177	175
22.00	5.05	0.07	180	177
24.83	4.49	0.08	182	179
42.33	2.15	0.14	182	176
Mittelwerte:			180	176
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				$k_{\text{korr. ber. } 175 \cdot 8 \cdot 10^{-4}}$
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				265
				317



## 2. In wasserreicherem Glycerin.

Tabelle 20.

$A = 0.0196$      $C = 0.1647$   
 $a = 4.37$        $c = 36.71$   
 $W_0 = 0.652$     $W_m = 0.654$   
 Dichte = 1.268

$t$	$a-x$	$K, 10^5$
46.50	3.54	197
71.91	3.22	184
97.33	2.88	187
217.7	1.67	192
238.8	1.50	195
500.8	0.48	192
Mittelwert:		191 $k_{\text{ber.}}$ 168.4, $10^{-5}$
$K_m/C, 10^4$		116
$K_m/C', 10^4$		132

Tabelle 21.

$A = 0.332$      $C = 0.3693$   
 $a = 7.38$        $c = 82.15$   
 $W_0 = 0.065$     $W_m = 0.661$   
 Dichte = 1.260

$t$	$a-x$	$K, 10^5$
46.33	4.91	382
71.83	3.73	413
101.3	2.94	395
116.0	2.61	389
Mittelwert:		395 $k_{\text{ber.}}$ 419.4, $10^{-5}$
$K_m/C, 10^4$		107
$K_m/C', 10^4$		118

Tabelle 22.

$A = 0.0715$      $C = 0.6437$   
 $a = 15.88$        $c = 143.0$   
 $W_0 = 0.66$        $W_m = 0.676$   
 Dichte = 1.262

$t$	$a-x$	$K, 10^5$
5.05	14.20	962
26.91	9.30	864
29.91	8.50	908
50.67	5.60	893
72.08	3.60	894
Mittelwert:		891 $k_{\text{ber.}}$ 891 $10^{-5}$
$K_m/C, 10^4$		139
$K_m/C', 10^4$		156

## IV. Paraaminobenzoesäure.

Von der von Kahlbaum bezogenen, in Glykol gelösten Säure verbrauchten 0.3480 g 34.55 cm<sup>3</sup> einer 0.07362 normalen Barytlauge (ber. 34.43 cm<sup>3</sup>).

Der Schmelzpunkt betrug 186°.

## A. Versuche in Glykol.

## 1. In ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 23.

$A = 0.1104$      $C = 0.1641$      $C_m = 0.1638$   
 $a = 10.45$        $c = 15.53$        $C'_m = 0.0534$   
 $W_m = 0.034$   
 Dichte = 1.119

(Zu Tabelle 23.)

$t$	$a-x$	Korr.	$K', 10^5$	$K, 10^5$ korr.
19·58	9·77	0·01	149	147
236·3	4·67	0·06	148	146
260·3	4·36	0·06	146	144
330·8	3·48	0·08	144	141
336·3	3·41	0·08	145	142
Mittelwerte:			146	143 $k_{\text{korr. ber.}} 143 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				873
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				268

Tabelle 24.

$A = 0 \cdot 1101$	$C = 0 \cdot 1730$	$C_m = 0 \cdot 1727$
$a = 10 \cdot 43$	$c = 16 \cdot 38$	$C'_m = 0 \cdot 0626$
	$W_m = 0 \cdot 032$	

Dichte = 1·119

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^5$	$K, 10^5$ korr.
29·58	9·16	0·01	190	189
118·0	6·53	0·03	173	171
170·4	5·29	0·05	173	171
311·1	3·00	0·09	174	170
341·8	2·63	0·10	175	170
Mittelwerte:			174	171 $k_{\text{korr. ber.}} 175 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				989
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				271

Tabelle 25.

$A = 0 \cdot 2325$	$C = 0 \cdot 2999$	$C_m = 0 \cdot 2996$
$a = 21 \cdot 95$	$c = 28 \cdot 31$	$C'_m = 0 \cdot 0671$
	$W_m = 0 \cdot 068$	

Dichte = 1·122

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^5$	$K, 10^5$ korr.
50·25	17·82	0·02	180	179
104·1	14·24	0·03	181	181
234·5	8·29	0·07	180	179
236·3	8·26	0·08	180	178
336·2	5·26	0·11	185	182
Mittelwerte:			181	180 $k_{\text{korr. ber.}} 176 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				599
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				267

Tabelle 26.

$A = 0 \cdot 0779$	$C = 0 \cdot 3043$	$C_m = 0 \cdot 3040$
$a = 7 \cdot 36$	$c = 28 \cdot 73$	$C'_m = 0 \cdot 2261$
	$W_m = 0 \cdot 024$	

Dichte = 1·122

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^5$	$K, 10^5$ korr.
22·25	4·75	0·02	851	843
49·83	2·89	0·05	815	800
51·17	2·61	0·05	880	864
66·58	2·13	0·07	809	787

(Zu Tabelle 26.)

	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
Mittelwerte:	836	822 $k_{\text{korr. ber.}} 822 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$		271
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$		364

Tabelle 27.

$A = 0 \cdot 1517$	$C = 0 \cdot 6725$	$C_m = 0 \cdot 6722$		
$a = 14 \cdot 25$	$c = 63 \cdot 17$	$C'_m = 0 \cdot 5205$		
	$W_m = 0 \cdot 051$			
Dichte = 1 125				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^4$	$K \cdot 10^4$ korr.
3·75	11·77	0·01	221	221
18·92	5·04	0·05	239	236
22·16	4·32	0·06	233	231
23·75	4·11	0·06	232	225
25·58	3·50	0 06	240	236
Mittelwerte:			236	231 $k_{\text{korr. ber.}} 227 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				344
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				445

Tabelle 28.

$A = 0 \cdot 1704$	$C = 0 \cdot 6748$	$C_m = 0 \cdot 6745$		
$a = 16 \cdot 03$	$c = 63 \cdot 39$	$C'_m = 0 \cdot 5041$		
	$W_m = 0 \cdot 057$			
Dichte = 1·125				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^4$	$K \cdot 10^4$ korr.
18·17	6·74	0·04	207	206
20·25	5·84	0·05	217	215
24·08	4·92	0·06	213	211
41·58	2·13	0·10	211	206
Mittelwerte:			212	210 $k_{\text{korr. ber.}} 215 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				310
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				416

2. In wasserreicherem Glykol.

Tabelle 29.

$A = 0 \cdot 0384$	$C = 0 \cdot 1662$	
$a = 9 \cdot 64$	$c = 41 \cdot 67$	
$W_0 = 0 \cdot 900$	$W_m = 0 \cdot 910$	
Dichte = 1·118		
$t$	$a-x$	$K \cdot 10^5$
68·08	7·78	137
114·4	6·60	144
145·3	5·97	143
303·8	3·73	136
382·0	2·71	144
Mittelwert:		141 $k_{\text{ber.}} 152 \cdot 7 \cdot 10^{-5}$
$K_m/C \cdot 10^5$		846
$K_m/C' \cdot 10^4$		110

Tabelle 30.

$A = 0 \cdot 0873$	$C = 0 \cdot 3354$	
$a = 21 \cdot 84$	$c = 83 \cdot 87$	
$W_0 = 0 \cdot 6527$	$W_m = 0 \cdot 677$	
Dichte = 1·121		
$t$	$a-x$	$K \cdot 10^5$
50·75	12·69	465
67·75	11·14	445
74·25	10·21	445
90·41	8·60	449
116·8	6·53	451
Mittelwerte:		447 $k_{\text{ber.}} 435 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$
$K_m/C \cdot 10^4$		133
$K_m/C' \cdot 10^4$		180

Tabelle 31.

$A = 0.0717$	$C = 0.6038$	
$a = 17.90$	$c = 150.6$	
$W_0 = 0.719$	$W_m = 0.746$	
Dichte = 1.124		
$t$	$a-x$	$K \cdot 10^4$
27.08	8.20	125
41.91	5.52	122
43.91	5.24	121
46.91	5.04	117
68.08	2.70	121
Mittelwert:		121 $k_{\text{ber.}} 121 \cdot 10^{-4}$
$K_m/C \cdot 10^4$		201
$K_m/C' \cdot 10^4$		228

## B. Versuche in Glycerin.

## 1. In ursprünglich absolutem Glycerin.

Tabelle 32.

$A = 0.0463$	$C = 0.1633$	$C_m = 0.1630$		
$a = 5.38$	$c = 18.99$	$C'_m = 0.1167$		
	$W_m = 0.012$			
Dichte = 1.261				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
17.91	4.59	0.01	385	380
43.67	3.74	0.03	362	364
88.50	2.50	0.06	368	357
112.0	2.02	0.08	380	365
Mittelwerte:			372	363 $k_{\text{korr. ber.}} 363.6 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				222
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				310

Tabelle 33.

$A = 0.0586$	$C = 0.3305$	$C_m = 0.3302$		
$a = 6.81$	$c = 38.42$	$C'_m = 0.2716$		
	$W_m = 0.016$			
Dichte = 1.262				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
19.08	4.43	0.03	978	963
26.42	3.73	0.04	990	972
43.75	2.54	0.06	979	956
45.58	2.42	0.07	986	959
Mittelwerte:			989	962 $k_{\text{korr. ber.}} 957 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^4$				290
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^4$				352

Tabelle 34.

$A = 0.1476$	$C = 0.6490$	$C_m = 0.6485$
$a = 32.72$	$c = 143.8$	$C'_m = 0.5009$
	$W_m = 0.053$	
Dichte = 1.265		

(Zu Tabelle 34.)

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^4$	$K, 10^4$ korr.
6·67	24·3	0·04	194	193
25·75	10·2	0·14	197	194
29·75	8·8	0·17	192	189
45·41	4·5	0·25	190	185
48·00	4·1	0·27	188	182
Mittelwerte:			193	189 $k_{\text{korr. ber.}} 186\cdot7 \cdot 10^{-4}$
Korr. $K_m/C_m, 10^4$				291
Korr. $K_m/C'_m, 10^4$				377

Tabelle 35.

$$A = 0\cdot0607 \quad C = 0\cdot6612 \quad C_m = 0\cdot6608$$

$$a = 7\cdot03 \quad c = 76\cdot68 \quad C'_m = 0\cdot6001$$

$$W_m = 0\cdot021$$

Dichte = 1·265

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^4$	$K, 10^4$ korr.
3·83	5·67	0·01	244	242
18·58	2·41	0·07	250	244
19·08	2·28	0·07	256	249
22·17	1·89	0·09	257	248
Mittelwerte:			253	247 $k_{\text{korr. ber.}} 243\cdot7 \cdot 10^{-4}$
Korr. $K_m/C_m, 10^4$				373
Korr. $K_m/C'_m, 10^4$				411

## 2. In wasserreicherem Glycerin.

Tabelle 36.

$$A = 0\cdot0546 \quad C = 0\cdot1705$$

$$a = 12\cdot16 \quad c = 38\cdot00$$

$$W_0 = 0\cdot694 \quad W_m = 0\cdot710$$

Dichte = 1·258

$t$	$a-x$	$K, 10^5$
24·75	11·32	125
95·25	9·04	135
263·7	5·55	129
337·0	4·65	124
477·7	3·08	125
Mittelwert:		127 $k_{\text{korr. ber.}} 120\cdot7 \cdot 10^{-5}$
$K_m/C, 10^5$		743
$K_m/C', 10^4$		109

Tabelle 37.

$$A = 0\cdot0708 \quad C = 0\cdot3244$$

$$a = 15\cdot74 \quad c = 72\cdot18$$

$$W_0 = 0\cdot642 \quad W_m = 0\cdot663$$

Dichte = 1·260

$t$	$a-x$	$K, 10^5$
22·00	13·05	371
69·15	8·42	393
95·00	6·80	384
100·6	6·39	389
115·8	5·51	394
Mittelwert:		364 $k_{\text{korr. ber.}} 384\cdot2 \cdot 10^{-5}$
$K_m/C, 10^5$		118
$K_m/C', 10^4$		151

Tabelle 38.

$$A = 0\cdot1107 \quad C = 0\cdot6560$$

$$a = 24\cdot58 \quad c = 145\cdot7$$

$$W_0 = 0\cdot804 \quad W_m = 0\cdot840$$

Dichte = 1·262

(Zu Tabelle 38.)

$t$	$a-x$	$K \cdot 10^4$	
24·41	13·2	111	
29·91	12·0	104	
45·91	8·0	106	
48·17	7·5	107	
70·33	4·4	106	
Mittelwert:		107	$k_{\text{ber.}} 104 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$
$K_m/C \cdot 10^4$		163	
$K_m/C' \cdot 10^4$		196	

**V. Pikolinsäure.**

(1-Pyridinkarbonsäure.)

Von der von Kahlbaum bezogenen, in Glykol gelösten Säure verbrauchten 0·3838 g 42·42 cm<sup>3</sup> einer 0·07362 normalen Barytlauge (ber. 42·36 cm<sup>3</sup>).

Der Schmelzpunkt betrug 135°.

**A. Versuche in Glykol.****1. In ursprünglich absolutem Glykol.**

Tabelle 39.

$A = 0\cdot0831$	$C = 0\cdot1678$	$C_m = 0\cdot1647$		
$a = 7\cdot87$	$c = 15\cdot89$	$C'_m = 0\cdot0816$		
	$W_m = 0\cdot022$			
Dichte = 1·119				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$ korr.
938·7	4·89	0·38	221	186
1318	4·00	0·53	223	182
2093	2·63	0·84	227	170
Mittelwerte			224	179
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				109
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				219

Tabelle 40.

$A = 0\cdot1042$	$C = 0\cdot3343$	$C_m = 0\cdot3294$		
$a = 13\cdot62$	$c = 43\cdot71$	$C'_m = 0\cdot2252$		
	$W_m = 0\cdot036$			
Dichte = 1·122				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$ korr.
556·4	6·04	0·84	635	533
672·7	5·12	1·01	631	515
941·7	3·25	1·42	661	494
1014	2·84	1·53	671	487
1935	2·76	1·56	670	481
Mittelwerte:			651	500
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				152
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				237

Tabelle 41.

$$\begin{aligned}
 A &= 0.0596 & C &= 0.3349 & C_m &= 0.3306 \\
 a &= 7.79 & c &= 43.79 & C'_m &= 0.2710 \\
 & & W_m &= 0.021 & &
 \end{aligned}$$

Dichte = 1.122

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^6$	$K, 10^6$ korr.
556.3	2.67	1.01	836	585
577.5	2.59	1.04	828	574
624.9	2.35	1.12	833	562
720.6	2.02	1.30	813	514
Mittelwerte:			828	556
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				168
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				204

Tabelle 42.

$$\begin{aligned}
 A &= 0.1195 & C &= 0.3361 & C_m &= 0.3315 \\
 a &= 11.28 & c &= 31.72 & C'_m &= 0.2120 \\
 & & W_m &= 0.038 & &
 \end{aligned}$$

Dichte = 1.122

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^6$	$K, 10^6$ korr.
720.5	4.32	0.74	578	483
748.2	4.15	0.76	580	483
838.5	3.80	0.86	563	458
Mittelwerte:			574	474
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				144
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				223

Tabelle 43.

$$\begin{aligned}
 A &= 0.1060 & C &= 0.6667 & C_m &= 0.6649 \\
 a &= 9.99 & c &= 62.77 & C'_m &= 0.5589 \\
 & & W_m &= 0.028 & &
 \end{aligned}$$

Dichte = 1.125

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^5$	$K, 10^5$ korr.
48.75	8.10	0.10	187	176
166.0	4.97	0.44	183	161
191.3	4.35	0.50	189	164
Mittelwerte:			186	164
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				246
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				293

Tabelle 44.

$$\begin{aligned}
 A &= 0.0667 & C &= 0.7028 & C_m &= 0.7007 \\
 a &= 5.65 & c &= 59.51 & C'_m &= 0.6340 \\
 & & W_m &= 0.017 & &
 \end{aligned}$$

Dichte = 1.125

(Zu Tabelle 44.)

$t$	$a \rightarrow x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
74·58	3·82	0·20	228	198
125·1	3·03	0·34	216	179
147·2	2·45	0·40	246	202
172·1	2·08	0·46	246	201
Mittelwerte:			234	195
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				279
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				308

## 2. In wasserreicherem Glykol.

Tabelle 45.

$A = 0\cdot0572$	$C = 0\cdot1765$
$a = 7\cdot51$	$c = 23\cdot17$
$W_0 = 0\cdot629$	$W_m = 0\cdot642$
Dichte = 1·118	

$t$	$a \rightarrow x$	$K \cdot 10^6$
1294	4·50	172
1517	4·15	171
1559	3·99	176
1702	3·69	182
1725	3·67	180
Mittelwert:		176
$K_m/C_m \cdot 10^6$		998
$K_m/C'_m \cdot 10^6$		148

Tabelle 46.

$A = 0\cdot0459$	$C = 0\cdot1972$
$a = 6\cdot03$	$c = 25\cdot89$
$W_0 = 0\cdot648$	$W_m = 0\cdot658$
Dichte = 1·121	

$t$	$a \rightarrow x$	$K \cdot 10^6$
1269	3·09	229
1493	2·72	232
1559	2·58	236
1702	2·36	239
1725	2·29	244
Mittelwert:		237
$K_m/C_m \cdot 10^6$		120
$K_m/C'_m \cdot 10^6$		156

Tabelle 47.

$A = 0\cdot0487$	$C = 0\cdot3324$
$a = 6\cdot38$	$c = 43\cdot51$
$W_0 = 0\cdot707$	$W_m = 0\cdot718$
Dichte = 1·121	

$t$	$a \rightarrow x$	$K \cdot 10^6$
530·1	3·93	397
719·8	3·31	396
863·7	3·05	371
Mittelwert:		386
$K_m/C \cdot 10^6$		116
$K_m/C' \cdot 10^6$		136

Tabelle 48.

$A = 0\cdot0742$	$C = 0\cdot3324$
$a = 9\cdot71$	$c = 43\cdot51$
$W_0 = 0\cdot695$	$W_m = 0\cdot712$
Dichte = 1·121	

$t$	$a \rightarrow x$	$K \cdot 10^6$
237·1	8·00	355
719·8	5·57	335
863·6	4·69	366
Mittelwert:		351
$K_m/C \cdot 10^6$		106
$K_m/C' \cdot 10^6$		136

Tabelle 49.

$A = 0\cdot0393$	$C = 0\cdot6867$
$a = 3\cdot66$	$c = 63\cdot87$
$W_0 = 0\cdot807$	$W_m = 0\cdot820$
Dichte = 1·123	

Tabelle 50.

$A = 0\cdot0674$	$C = 0\cdot7546$
$a = 6\cdot26$	$c = 70\cdot18$
$W_0 = 0\cdot701$	$W_m = 0\cdot722$
Dichte = 1·123	



(Zu Tabelle 49.)			(Zu Tabelle 50.)		
$t$	$a-x$	$K, 10^5$	$t$	$a-x$	$K, 10^5$
236·0	1·90	121	234·5	2·84	146
239·2	1·85	124	238·9	2·80	146
643·1	0·62	120	264·8	2·72	137
839·8	0·42	112	643·5	0·74	144
Mittelwert:		120	839·8	0·42	140
$K_m/C, 10^5$		174	Mittelwert:		143
$K_m/C', 10^5$		185	$K_m/C, 10^5$		189
			$K_m/C', 10^5$		208

## B. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

Tabelle 51.

$$A = 0\cdot0836 \quad C = 0\cdot1741 \quad C_m = 0\cdot1638$$

$$a = 5\cdot19 \quad c = 10\cdot81 \quad C'_m = 0\cdot0802$$

$$W_m = 0\cdot019$$

Dichte = 1·260

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^6$	$K, 10^6$
259·5	4·65	0·07	184	159
362·8	4·43	0·10	190	163
669·9	3·27	0·19	190	159
1005	3·30	0·28	196	161
2228	1·84	0·63	202	142
Mittelwerte:			197	150
Korr. $K_m/C_m, 10^6$				915
Korr. $K_m/C'_m, 10^5$				187

Tabelle 52.

$$A = 0\cdot0575 \quad C = 0\cdot1889 \quad C_m = 0\cdot1864$$

$$a = 3\cdot57 \quad c = 11\cdot73 \quad C'_m = 0\cdot1289$$

$$W_m = 0\cdot028$$

Dichte = 1·260

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^6$	$K, 10^6$ korr.
358·8	2·76	0·15	304	248
550·6	2·36	0·22	326	256
981·3	1·67	0·40	336	241
1200	1·37	0·47	347	240
Mittelwerte:			334	244
Korr. $K_m/C_m, 10^5$				131
Korr. $K_m/C'_m, 10^5$				188

Tabelle 53.

$$A = 0\cdot0677 \quad C = 0\cdot3425 \quad C_m = 0\cdot3399$$

$$a = 4\cdot20 \quad c = 21\cdot24 \quad C'_m = 0\cdot2722$$

$$W_m = 0\cdot017$$

Dichte = 1·262

(Zu Tabelle 53.)

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$ korr.
191·6	3·04	0·16	732	617
259·1	2·67	0·22	759	626
335·3	2·29	0·28	786	636
382·6	2·00	0·33	842	669
712·6	0·99	0·61	881	623
Mittelwerte:			806	636
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				187
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				233

Tabelle 54.

$A = 0 \cdot 1179$	$C = 0 \cdot 3782$	$C_m = 0 \cdot 3760$
$a = 8 \cdot 93$	$c = 28 \cdot 65$	$C'_m = 0 \cdot 2581$
	$W_m = 0 \cdot 031$	

Dichte = 1·262

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$ korr.
98·17	7·65	0·10	685	628
168·4	6·76	0·17	719	654
430·3	4·41	0·42	736	620
739·5	2·53	0·73	741	592
Mittelwerte:			732	611
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				163
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				237

Tabelle 55.

$A = 0 \cdot 0547$	$C = 0 \cdot 6550$	$C_m = 0 \cdot 6515$
$a = 4 \cdot 13$	$c = 49 \cdot 50$	$C'_m = 0 \cdot 5968$
	$W_m = 0 \cdot 018$	

Dichte = 1·265

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
92·0	2·70	0·21	201	165
209·9	1·38	0·48	227	165
267·3	0·93	0·61	242	160
285·5	0·70	0·65	270	170
310·7	0·56	0·70	279	166
Mittelwerte:			236	165
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				252
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				277

**VI. Nikotinsäure.**

(2-Pyridinkarbonsäure.)

Von der von der Firma Merck bezogenen, in Glykol gelösten Säure verbrauchten 0·2385 g 26·33 cm<sup>3</sup> einer 0·07362 normalen Barytlaug (ber. 26·33 cm<sup>3</sup>).

Der Schmelzpunkt betrug 232°.

## A. Versuche in Glykol.

## 1. In ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 56.

$A = 0.0628$	$C = 0.1641$	$C_m = 0.1633$
$a = 5.94$	$c = 15.53$	$C'_m = 0.1005$
	$W_m = 0.014$	

Dichte = 1.119

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$ korr.
147.9	4.70	0.07	687	644
219.6	4.19	0.11	690	639
332.3	3.49	0.16	695	637
522.5	2.37	0.25	764	680
Mittelwerte:			721	654 $k_{\text{ber.}} 658 \cdot 10^{-6}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				401
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				651

Tabelle 57.

$A = 0.0819$	$C = 0.3409$	$C_m = 0.3398$
$a = 7.63$	$c = 31.74$	$C'_m = 0.2579$
	$W_m = 0.024$	

Dichte = 1.122

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
90.5	4.78	0.11	225	213
185.0	3.05	0.22	215	199
187.8	2.92	0.23	222	205
224.5	2.38	0.27	225	205
Mittelwerte:			221	204 $k_{\text{ber.}} 206 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				601
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				792

Tabelle 58.

$A = 0.0681$	$C = 0.3410$	$C_m = 0.3398$
$a = 6.43$	$c = 32.20$	$C'_m = 0.2717$
	$W_m = 0.021$	

Dichte = 1.122

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
124.3	3.27	0.16	236	220
147.3	2.84	0.19	241	222
168.5	2.45	0.22	249	227
212.3	1.88	0.27	252	224
218.8	1.83	0.28	249	221
Mittelwerte:			245	222 $k_{\text{ber.}} 220.9 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				655
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				819

Tabelle 59.

$A = 0.0384$	$C = 0.6567$	$C_m = 0.6558$
$a = 3.26$	$c = 55.81$	$C'_m = 0.6174$
	$W_m = 0.012$	

Dichte = 1.125

(Zu Tabelle 59.)

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
25·83	2·17	0·07	686	631
50·33	1·56	0·13	640	567
73·50	0·98	0·19	710	605
98·17	0·67	0·26	700	555
Mittelwerte:			681	582 $k_{\text{ber.}} 625 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				888
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				943

Tabelle 60.

$A = 0\cdot0584$	$C = 0\cdot6696$	$C_m = 0\cdot6685$
$a = 5\cdot42$	$c = 62\cdot16$	$C'_m = 0\cdot6101$
	$W_m = 0\cdot018$	
Dichte = 1·125		

$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
24·08	3·66	0·07	708	674
42·67	2·70	0·12	709	665
70·91	1·61	0·20	746	674
90·75	1·17	0·26	734	638
141·6	0·43	0·40	777	576
Mittelwerte:			730	644 $k_{\text{ber.}} 613 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				964
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				1056

2. In wasserreichem Glykol.

Tabelle 61.

$A = 0\cdot0292$	$C = 0\cdot1719$
$a = 2\cdot73$	$c = 16\cdot06$
$W_0 = 0\cdot641$	$W_m = 0\cdot649$
Dichte = 1·118	

$t$	$a-x$	$K \cdot 10^6$
210·2	2·13	513
620·3	1·26	541
816·3	1·02	524
886·2	0·90	544

Mittelwert:	535 $k_{\text{ber.}} 550 \cdot 10^{-6}$
$K_m/C \cdot 10^5$	312
$K_m/C' \cdot 10^5$	375

Tabelle 62.

$A = 0\cdot0221$	$C = 0\cdot4877$
$a = 2\cdot06$	$c = 45\cdot44$
$W_0 = 0\cdot590$	$W_m = 0\cdot596$
Dichte = 1·121	

$t$	$a-x$	$K \cdot 10^5$
48·5	1·56	249
92·5	1·24	238
163·1	0·82	245
182·3	0·75	241

Mittelwert:	243 $k_{\text{ber.}} 256\cdot8 \cdot 10^{-5}$
$K_m/C \cdot 10^5$	498
$K_m/C' \cdot 10^5$	521

Tabelle 63.

$A = 0\cdot0582$	$C = 0\cdot6598$
$a = 5\cdot41$	$c = 61\cdot41$
$W_0 = 0\cdot638$	$W_m = 0\cdot657$
Dichte = 1·122	

(Zu Tabelle 63.)

$t$	$a-x$	$K \cdot 10^5$
45·08	3·45	433
92·07	1·98	471
144·2	1·26	439
163·4	0·97	457
Mittelwerte:		451 $k_{\text{ber.}}$ , $451 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$
$K_m/C \cdot 10^5$		683
$K_m/C' \cdot 10^5$		749

## B. Versuche in Glycerin.

## 1. In ursprünglich absolutem Glycerin.

Tabelle 64.

$A = 0\cdot0532$	$C = 0\cdot1708$	$C_m = 0\cdot1700$		
$a = 4\cdot03$	$c = 12\cdot91$	$C'_m = 0\cdot1168$		
	$W_m = 0\cdot012$			
Dichte = 1·26				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$ korr.
36·67	3·63	0·02	1238	1173
71·25	3·42	0·03	1001	947
172·1	2·65	0·08	1058	983
215·9	2·22	0·10	1198	1111
405·3	1·26	0·18	1246	1103
Mittelwerte:			1161	1062 $k_{\text{ber.}}$ , $1044 \cdot 10^{-6}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				624
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				909

Tabelle 65.

$A = 0\cdot0538$	$C = 0\cdot2018$	$C_m = 0\cdot2009$		
$a = 4\cdot06$	$c = 15\cdot25$	$C'_m = 0\cdot1471$		
	$W_m = 0\cdot014$			
Dichte = 1·260				
$t$	$a-x$	Korr.	$K \cdot 10^5$	$K \cdot 10^5$ korr.
41·17	3·55	0·02	142	136
89·2	3·02	0·05	144	136
162·9	2·30	0·09	152	141
359·3	1·20	0·20	147	129
Mittelwerte:			148	134 $k_{\text{ber.}}$ , $131\cdot6 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				667
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				911

Tabelle 66.

$A = 0\cdot0448$	$C = 0\cdot3159$	$C_m = 0\cdot3150$
$a = 3\cdot38$	$c = 23\cdot84$	$C'_m = 0\cdot2702$
	$W_m = 0\cdot013$	
Dichte = 1·262		

(Zu Tabelle 66.)

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^5$	$K, 10^5$ korr.
48·67	2·49	0·05	273	255
96·33	1·70	0·10	310	284
146·3	1·10	0·15	333	295
217·6	0·64	0·22	332	273
Mittelwerte:			316	280 $k_{\text{ber.}} 256 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				890
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				1037

Tabelle 67.

$A = 0\cdot0377$	$C = 0\cdot3985$	$C_m = 0\cdot3976$
$a = 2\cdot84$	$c = 30\cdot07$	$C'_m = 0\cdot3599$
	$W_m = 0\cdot011$	

Dichte = 1·262

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^5$	$K, 10^5$ korr.
35·17	2·17	0·05	332	304
70·62	1·33	0·10	444	401
124·4	0·85	0·17	421	358
171·9	0·51	0·23	434	340
Mittelwerte:			415	355 $k_{\text{ber.}} 364 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				891
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				985

Tabelle 68.

$A = 0\cdot0396$	$C = 0\cdot5490$	$C_m = 0\cdot5481$
$a = 2\cdot98$	$c = 41\cdot33$	$C'_m = 0\cdot5085$
	$W_m = 0\cdot011$	

Dichte = 1·265

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^5$	$K, 10^5$ ( $a-x$ ) ber. korr.	$(a-x)$ korr. gef.-( $a-x$ ) ber.
22·42	2·24	0·04	553	519	2·20 + 0·08
48·17	1·55	0·09	590	539	1·56 + 0·08
119·2	0·55	0·23	616	488	0·61 + 0·17
Mittelwerte:			609	517	$k_{\text{ber.}} 582 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				932	
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				1004	

Tabelle 69.

$A = 0\cdot0399$	$C = 0\cdot6710$	$C_m = 0\cdot6698$
$a = 3\cdot00$	$c = 50\cdot51$	$C'_m = 0\cdot6299$
	$W_m = 0\cdot013$	

Dichte = 1·265

$t$	$a-x$	Korr.	$K, 10^5$	$K, 10^5$ korr.
26·67	1·70	0·06	925	868
48·92	1·01	0·12	966	867
70·17	0·61	0·17	986	834
123·8	0·16	0·29	1028	666
Mittelwerte:			977	803 $k_{\text{ber.}} 811 \cdot 7 \cdot 10^{-5}$
Korr. $K_m/C_m \cdot 10^5$				1200
Korr. $K_m/C'_m \cdot 10^5$				1276

## 2. In wasserreicherem Glycerin.

Tabelle 70.

$A = 0.0767$		$C = 0.1713$
$a = 4.77$		$c = 10.65$
$W_0 = 0.665$		$W_m = 0.692$
Dichte = 1.258		
$t$	$a-x$	$K, 10^5$
95.17	4.42	348
188.6	4.07	365
576.3	2.95	362
600.0	2.93	353
Mittelwert:		358 $k_{\text{ber.}} 358 \cdot 0.10^{-6}$
$K_m/C, 10^5$		209
$K_m/C', 10^5$		381

Tabelle 71.

$A = 0.0396$		$C = 0.3487$		
$a = 2.99$		$c = 26.35$		
$W_0 = 0.606$		$W_m = 0.619$		
Dichte = 1.260				
$t$	$a-x$	$(a-x)_{\text{ber.}}$	Diff.	$K, 10^5$
45.08	2.35	2.51	-- 0.16	232
189.4	1.17	1.45	-- 0.28	216
240.7	0.75	1.19	-- 0.44	250
288.2	0.64	1.00	-- 0.36	232
Mittelwert:				231 $k_{\text{ber.}} 166 \cdot 1.10^{-5}$
$K_m/C, 10^5$				660
$K_m/C', 10^5$				645

Tabelle 72.

$A = 0.0708$	$C = 0.3753$	
$a = 4.39$	$c = 23.30$	
$W_0 = 0.665$	$W_m = 0.685$	
Dichte = 1.260		
$t$	$a-x$	$K, 10^5$
168.8	2.45	150
298.8	1.47	159
466.4	0.86	152
490.8	0.71	161
672.8	0.40	155
Mittelwert:		155 $k_{\text{ber.}} 155 \cdot 0.10^{-5}$
$K_m/C, 10^5$		414
$K_m/C', 10^5$		510

Tabelle 73.

$A = 0.0559$	$C = 0.6712$	
$a = 3.47$	$c = 41.61$	
$W_0 = 0.665$	$W_m = 0.684$	
Dichte = 1.262		
$t$	$a-x$	$K, 10^5$
72.20	1.48	512
92.50	1.20	499
188.6	0.43	481
264.3	0.14	528
Mittelwert:		501 $k_{\text{ber.}} 501 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$
$K_m/C, 10^5$		747
$K_m/C', 10^5$		815

## VII. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

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

## 1. Ortho-Aminobenzoesäure.

## A. In Glykol.

$$W_m = 0.013 \text{ --- } 0.052.$$

$C_m$ .....	0.3264	0.3267	0.4908	0.6198	0.6508
$A$ .....	0.0948	0.1299	0.0898	0.0664	0.1428
$C'_m$ .....	0.2316	0.1968	0.4010	0.5534	0.5080
$K/C_m \cdot 10^6$ korr. . .	305	304	375	636	594
$K/C'_m \cdot 10^6$ korr. . .	430	504	459	712	760
$W_m$ .....	0.013	0.019	0.027	0.024	0.052

## B. In Glycerin.

$$W_m = 0.006 \text{ --- } 0.025.$$

$C_m$ .....	0.1623	0.3367	0.6594
$A$ .....	0.0361	0.0630	0.0659
$C'_m$ .....	0.1262	0.2737	0.5935
$W_m$ .....	0.006	0.014	0.025
$K/C_m \cdot 10^5$ .....	30.0	51.0	102
$K/C'_m \cdot 10^5$ .....	38.6	62.7	114.7

## 2. Meta-Aminobenzoesäure.

## A. In Glykol.

$$W_m = 0.028 \text{ --- } 0.046.$$

$C_m$ .....	0.1655	0.1664	0.3376	0.6704
$A$ .....	0.1238	0.1024	0.1366	0.1393
$C'_m$ .....	0.0417	0.0640	0.2010	0.5311
$K_m/C_m \cdot 10^4$ .....	50	70	167	262
$K_m/C'_m \cdot 10^4$ .....	205	181	280	331
$W_m$ .....	0.031	0.028	0.038	0.046

$$W_m = 0.649 \text{ --- } 0.695.$$

$C$ .....	0.1692	0.3374	0.6621
$A$ .....	0.0173	0.0272	0.0557
$C'$ .....	0.1519	0.3102	0.6071
$K/C \cdot 10^4$ .....	116	139	208
$K_m/C' \cdot 10^4$ .....	129	152	227
$W_m$ .....	0.695	0.649	0.656

## B. In Glycerin.

$$W_m = 0.006 \text{ --- } 0.034^a.$$

$C_m$ .....	0.1630	0.2545	0.3387	0.3554	0.6669
$A$ .....	0.0573	0.0179	0.0937	0.0185	0.1093
$C'_m$ .....	0.1057	0.2366	0.2450	0.3369	0.5576
$K_m/C_m \cdot 10^4$ .....	138	209	188	257	265
$K_m/C'_m \cdot 10^4$ .....	212	224	259	271	317
$W_m$ .....	0.014	0.006	0.026	0.006	0.034

<sup>7</sup> Leo Lipkin fand für  $C_m = 0.7327$ ,  $A = 0.1346$ ,  $C'_m = 0.5981$ ,  $W_m = 0.034$ ,  $K/C'_m$  korr.  $107 \cdot 10^{-5}$ .

<sup>8</sup> Leo Lipkin fand für  $C = 0.2182$ ,  $0.3285$ ,  $0.6620$ ,  $C'_m = 0.1138$ ,  $0.2274$ ,  $0.5642$ ,  $W_m = 0.029$ ,  $0.033$ ,  $0.030$ ,  $K_m/C'_m \cdot 10^4$  238, 269, 298.



$$W_m = 0.654 - 0.676,$$

<i>C</i> .....	0.1647	0.3693	0.6437
<i>A</i> .....	0.0196	0.0332	0.0715
<i>C'</i> .....	0.1451	0.3361	0.5722
<i>K<sub>m</sub>/C</i> · 10 <sup>4</sup> .....	116	107	139
<i>K<sub>m</sub>/C'</i> · 10 <sup>4</sup> .....	132	118	156 <sup>9</sup>
<i>W<sub>m</sub></i> .....	0.654	0.661	0.676

## 3. Para-Aminobenzoesäure.

## A. In Glykol.

$$W_m = 0.024 - 0.068,$$

<i>C<sub>m</sub></i> .....	0.1638	0.1727	0.2996	0.3040	0.6722	0.6745
<i>A</i> .....	0.1104	0.1101	0.2325	0.0779	0.1517	0.1704
<i>C'<sub>m</sub></i> .....	0.0534	0.0626	0.0671	0.2261	0.5205	0.5041
<i>K/C<sub>m</sub></i> · 10 <sup>4</sup>	87	99	60	271	344	310
<i>K/C'<sub>m</sub></i> · 10 <sup>4</sup>	268	271	267	364	445	416
<i>W<sub>m</sub></i> .....	0.034	0.032	0.068	0.024	0.051	0.057

$$W_m = 0.677 - 0.910.$$

<i>C<sub>m</sub></i> .....	0.1662	0.3354	0.6038
<i>A</i> .....	0.0384	0.0873	0.0717
<i>C'<sub>m</sub></i> .....	0.1278	0.2481	0.5321
<i>K<sub>m</sub>/C</i> · 10 <sup>4</sup>	85	133	201
<i>K<sub>m</sub>/C'</i> · 10 <sup>4</sup>	110	180	228
<i>W<sub>m</sub></i> .....	0.910	0.677	0.746

## B. In Glycerin.

$$W_m = 0.012 - 0.053.$$

<i>C<sub>m</sub></i> .....	0.1630	0.3302	0.6485	0.6608
<i>A</i> .....	0.0463	0.0586	0.1476	0.0607
<i>C'<sub>m</sub></i> .....	0.1167	0.2716	0.5009	0.6001
<i>K/C<sub>m</sub></i> · 10 <sup>4</sup>	222	290	291	373
<i>K/C'<sub>m</sub></i> · 10 <sup>4</sup>	310 <sup>10</sup>	352	377	411
<i>W<sub>m</sub></i> .....	0.012	0.016	0.053	0.021

$$W_m = 0.663 - 0.840.$$

<i>C</i> .....	0.1705	0.3244	0.6560
<i>A</i> .....	0.0546	0.0708	0.1107
<i>C'</i> .....	0.1159	0.2536	0.5453
<i>K/C</i> · 10 <sup>4</sup>	74	118	163
<i>K/C'</i> · 10 <sup>4</sup>	109	151 <sup>11</sup>	196
<i>W<sub>m</sub></i> .....	0.710	0.663	0.840

## 4. Pikolinsäure.

## A. In Glykol.

$$W_m = 0.017 - 0.038.$$

<i>C</i> .....	0.1647	0.3294	0.3306	0.3315	0.6649	0.7007
<i>A</i> .....	0.0831	0.1042	0.0596	0.1195	0.1060	0.0667
<i>C'<sub>m</sub></i> .....	0.0816	0.2252	0.2710	0.2120	0.5589	0.6340
<i>K<sub>m</sub>/C<sub>m</sub></i> · 10 <sup>5</sup>	109	152	168	144	246	279

<sup>9</sup> Leo Lipkin fand für  $C = 0.6743$ ,  $C' = 0.5664$ ,  $W_m = 0.679$ ,  $K_m/C' = 145.10^{-4}$ .

<sup>10</sup> Leo Lipkin fand für  $C = 0.2143$ ,  $C' = 0.1074$ ,  $W_m = 0.032$ ,  $K_m/C' = 317.10^{-4}$ .

<sup>11</sup> Leo Lipkin fand für  $C = 0.3401$ ,  $C' = 0.2371$ ,  $W_m = 0.673$ ,  $K_m/C_m = 160.10^{-4}$ .

$K/C_m \cdot 10^5$	219	237	204	223	293	308
$W_m$ .....	0·022	0·036	0·021	0·038	0·028	0·017

$$W_m = 0·642 - 0·820.$$

$C_m$ .....	0·1765	0·1972	0·3324	0·3324	0·6867	0·7546
$A$ .....	0·0572	0·0459	0·0487	0·0742	0·0393	0·0674
$C''$ .....	0·1193	0·1513	0·2837	0·2582	0·6474	0·6872
$K/C' \cdot 10^5$	100	120	116	106	174	189
$K/C'' \cdot 10^5$	148	156	136	136	185	208
$W_m$ .....	0·642	0·658	0·718	0·712	0·820	0·722

## B. In Glyzerin.

$$W_m = 0·028 - 0·036.$$

$C_m$ .....	0·1638	0·1864	0·3339	0·3760	0·6515
$A$ .....	0·0836	0·0575	0·0677	0·1179	0·0547
$C''$ .....	0·0802	0·1289	0·2722	0·2581	0·5968
$K/C_m \cdot 10^5$ ..	92	131	187	163	252
$K/C'' \cdot 10^5$ ..	187	188	233	237	277
$W_m$ .....	0·012	0·014	0·017	0·031	0·018

## 5. Nikotinsäure.

## A. In Glykol.

$$W_m = 0·012 - 0·024.$$

$C_m$ .....	0·1633	0·3398	0·3398	0·6558	0·6685
$A$ .....	0·0628	0·0819	0·0681	0·0384	0·0584
$C''$ .....	0·1005	0·2579	0·2717	0·6174	0·6101
$K/C_m \cdot 10^5$ ..	401	601	655	888	964
$K/C'' \cdot 10^5$ ..	651	792	819	943	1056
$W_m$ .....	0·014	0·024	0·021	0·012	0·018

$$W_m = 0·596 - 0·657.$$

$C_m$ .....	0·1719	0·4877	0·6598
$A$ .....	0·0292	0·0221	0·0582
$C''$ .....	0·1427	0·4656	0·6016
$K/C' \cdot 10^5$ ..	312	492	683
$K/C'' \cdot 10^5$ ..	375	521	749
$W_m$ .....	0·649	0·596	0·657

## B. In Glyzerin.

$$W_m = 0·011 - 0·014.$$

$C_m$ .....	0·1700	0·2009	0·3150	0·3976	0·5481	0·6698
$A$ .....	0·0532	0·0538	0·0448	0·0377	0·0396	0·0399
$C''$ .....	0·1168	0·1471	0·2702	0·3599	0·5085	0·6299
$K/C_m \cdot 10^5$	624	667	890	891	932	1200
$K/C'' \cdot 10^5$	909	911	1037	986	1004	1276
$W_m$ .....	0·012	0·014	0·013	0·011	0·011	0·013

$$W_m = 0·619 - 0·692.$$

$C_m$ .....	0·1713	0·3487	0·3753	0·6712
$A$ .....	0·0767	0·0396	0·0708	0·0559
$C''$ .....	0·0946	0·3091	0·3045	0·6153
$K/C_m \cdot 10^5$	209	660	414	747
$K/C'' \cdot 10^5$	381	745	510	815
$W_m$ .....	0·692	0·619	0·685	0·684

In sämtlichen Fällen nehmen somit die Geschwindigkeitskonstanten nicht nur rascher als die gesamte, sondern auch als die „freie“ Chlorwasserstoffkonzentration zu und zwar sowohl in ursprünglich absolutem als auch in wasserhaltigem Glyzerin und Glykol.

Bei der Anthranilsäure besteht allerdings in ursprünglich absolutem Glykol zwischen  $C' = 0.2$  und  $0.4$  annähernde Proportionalität zwischen den Konstanten und den Konzentrationen der „freien“ Salzsäure, ebenso bei der Pikolinsäure sowohl in absolutem Glykol als auch in solchem, das etwa  $0.7$  Mole Wasser pro Liter enthält, zwischen  $C' = 0.08$  und  $0.3$  und ferner auch noch bei der Nikotinsäure in ursprünglich absolutem Glyzerin zwischen  $C' = 0.1$  und  $0.5$ .

In ursprünglich absolutem und wasserhaltigem Äthylalkohol nehmen, wie der eine von uns zeigen konnte<sup>12</sup>, die Geschwindigkeitskonstanten, außer bei der Pikolinsäure, wo das umgekehrte Verhältnis besteht, gleichfalls rascher sowohl als die gesamte als auch als die „freie“ Salzsäurekonzentration zu. Nur die Konstanten der Para-Aminobenzoesäure wachsen dort bei  $w_m = 0.04$ — $0.06$  zwischen  $C' = 0.2$ — $0.6$  den Konzentrationen der „freien“ Salzsäure proportional.

### VIII. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von den Konzentrationen des Wassers und der „freien“ Salzsäure.

Die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Veresterung der *m*-, bzw. *p*-Aminobenzoesäure und der Nikotinsäure in Glykol, bzw. Glyzerin bei  $25^\circ$  für Stunden und Briggsche Logarithmen wurden als Funktionen des mittleren Wassergehaltes ( $w$ ) des Mediums und des Überschusses der Konzentration des Chlorwasserstoffes über die der zu veresternden Säure, bzw. ihres Esters ( $C'$ ) durch Gleichungen der nachstehenden Form dargestellt:

$$\frac{1}{k} = \alpha + \frac{\beta}{C'} + \frac{\gamma}{C'^2} + \left( \delta + \frac{\varepsilon}{C'} + \frac{\zeta}{C'^2} \right) w.$$

Die Werte der Konstanten und der Geltigkeitsbereich der Formeln ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung.

Säure	Medium	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\varepsilon$	$\zeta$
<i>m</i> -Amino-Benzoe-	Glykol	— 2.03	26.51	1.300	— 114.3	98.74	— 2.442
	Glyzerin	— 27.33	44.26	0.5076	— 84.0	107.05	— 4.372
<i>p</i> -Amino-Benzoe-	Glykol	— 14.31	27.95	0.3717	— 28.58	41.68	2.820
	Glyzerin	— 7.45	27.69	0.5046	— 61.2	57.59	3.956
Nikotin-	Glykol	— 34.4	112.77	4.187	— 660.4	501.6	— 31.26
	Glyzerin	— 81.7	130.4	— 1.200	— 206.4	182.9	5.633

<sup>12</sup> Wien. Akad. Ber. 115, IIb, 799—846 (1906); 116, IIb, 605—638 (1907).

Giltigkeitsbereich			
Säure	Medium	$C'$	$w$
<i>m</i> -Amino-	Glykol	0·04 bis 0·61	0·02 bis 0·7
Benzoe-	Glyzerin	0·10 „ 0·57	0·01 „ 0·7
<i>p</i> -Amino-	Glykol	0·05 „ 0·54	0·02 „ 0·9
Benzoe-	Glyzerin	0·11 „ 0·60	0·01 „ 0·85
Nikotin-	Glykol	0·10 „ 0·62	0·01 „ 0·7
	Glyzerin	0·09 „ 0·63	0·01 „ 0·7

Die so berechneten Konstanten stimmen fast durchwegs gut mit den gefundenen überein. Wo sich größere Abweichungen ergaben, wurden Rückrechnungen vorgenommen; sie zeigen, daß nur bei der Versuchsreihe Nr. 71 die möglichen Fehler durchwegs überschritten werden. Diese Versuchsreihe dürfte daher durch einen groben, nicht mehr nachweisbaren Fehler — vielleicht bei der Bestimmung des Anfangswassergehaltes — entstellt sein.

### IX. Vergleich der Veresterungsgeschwindigkeiten in Äthylalkohol, Glykol und Glyzerin.

In der nachstehenden Zusammenstellung sind für die hier gemessenen Säuren die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten — für Briggsche Logarithmen, Stunden und 25° — für die Veresterung in Äthylalkohol, Äthylenglykol und Glyzerin bei einigen Konzentrationen des Wassers und der „freien“ Salzsäure berechnet. Dabei wurden in Äthylalkohol die Messungen von A. Kailan<sup>13</sup> benutzt, bei der Benzoesäure in Glykol die von A. Kailan und K. Melkus<sup>14</sup>, in Glyzerin die von A. Kailan und K. Heidrich<sup>15</sup>. Die in Äthylalkohol für die Nikotinsäure unter  $C' = 1/6$ , bzw.  $1/3$  angegebenen Werte sind aus der von A. Kailan mitgeteilten Formel für  $C = 0·1767$ , bzw.  $0·3433$  berechnet, da bei den damaligen Versuchen die Anfangskonzentration der Nikotinsäure etwa 0·01 normal gewesen ist.

Die Indizes  $a$ ,  $\gamma$  und  $g$  beziehen sich auf Äthylalkohol, Äthylenglykol und Glyzerin<sup>16</sup>. In der Prozentkolonne sind die Konstanten in Prozenten der für die gleiche Konzentration der „freien“ Salzsäure bei einem mittleren Wassergehalte von 0·030 Molen pro Liter gefundenen angegeben. Unter  $v_a$ ,  $v_\gamma$ ,  $v_g$  sind die Konstanten der betreffenden Säure in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure ( $b$ ) und der Anthranilsäure ( $oab$ ) bei gleicher Konzentration des Wassers und der „freien“ Salzsäure in Äthylalkohol, Äthylenglykol und Glyzerin angeführt.

<sup>13</sup> Für die Benzoesäure: Wien. Akad. Ber. 115, II b, 341–393; für die Aminobenzenoesäuren ebenda 799–846 (1906); für die Pyridinkarbonsäuren ebenda 116, 605 bis 638 (1907).

<sup>14</sup> Wien. Akad. Ber. 136, II b, 9–35 (1927).

<sup>15</sup> Rec. trav. chim. 41, 592 (1922)

<sup>16</sup> In der entsprechenden Zusammenstellung für die Nitrobenzenoesäuren von A. Kailan und L. Lipkin [Wien. Akad. Ber. 136, II b, 518 (1927)] sind für Glyzerin nur die  $k$  für  $c = 1/6$  angegeben; für  $c = 1/3$  bzw.  $2/3$  sind sie zwei- bzw. viermal so groß.

Säure	$w_m$	$C'$	Äthylalkohol		Glyköl		Glycerin		$\frac{k_a}{k_y}$	$\frac{k_y}{k_g}$	$v_d$		$v_y$		$v_g$	
			$k \cdot 10^3$	%	$k \cdot 10^3$	%	$k \cdot 10^3$	%			$b$	$oab$	$b$	$oab$	$b$	$oab$
o-	0.030	$\frac{1}{3}$	0.26	--	0.15	--	0.20	--	1.7	0.75	0.013	1	0.010	1	0.015	1
	0.030	$\frac{1}{6}$	6.18	100	4.64	100	3.72	100	1.33	1.25	0.582		0.585		0.572	
		$\frac{1}{3}$	13.7	100	10.64	100	8.62	100	1.29	1.23	0.659	53	0.671	71	0.662	43
m-	0.065	$\frac{1}{6}$	5.37	87.0	4.36	94.0	3.54	95.0	1.23	1.23	0.611		0.604		0.632	
		$\frac{1}{3}$	12.6	92.8	10.04	94.4	8.14	94.4	1.26	1.23	0.678		0.682		0.727	
	0.733	$\frac{1}{6}$	1.04 <sup>17</sup>	16.9	2.03	43.8	1.82	48.3	0.513	1.12	0.725 <sup>17</sup>		0.701		0.904	
p-	0.030	$\frac{1}{3}$	3.05	22.3	4.61	43.3	3.73	43.3	0.644	1.24	0.760		0.718		0.936	
		$\frac{1}{6}$	7.01	100	5.67	100	5.27	100	1.24	1.07	0.660		0.714		0.810	
	0.065	$\frac{1}{3}$	14.6	100	13.1	100	11.8	100	1.12	1.10	0.703	56	0.824	87	0.908	59
1-	0.065	$\frac{1}{6}$	6.02	84.4	5.33	94.0	4.89	92.7	1.13	1.09	0.684		0.738		0.873	
		$\frac{1}{3}$	13.1	89.7	12.4	94.8	11.1	94.3	1.06	1.11	0.702		0.841		0.995	
	0.733	$\frac{1}{6}$	1.13	15.1	2.48	43.7	2.04	38.7	0.455	1.21	0.782		0.854		1.016	
2-	0.030	$\frac{1}{3}$	3.12	21.4	6.17	47.2	5.32	45.0	0.506	1.16	0.775		0.973		1.333	
		$\frac{1}{6}$	1.72	--	0.74	--	0.78	--	2.33	0.94	0.082	6.6	0.047	5.0	0.060	3.9
	0.065	$\frac{1}{6}$	1.49	100	1.21	100	1.45	100	1.23	0.83	0.140		0.152		0.223	
Pyridinkarbonsäuren	0.030	$\frac{1}{3}$	3.40	100	2.79	100	3.22	100	1.22	0.87	0.164	13	0.176	19	0.247	16
		$\frac{1}{6}$	1.31	88.0	1.15	95.1	1.37	94.7	1.14	0.84	0.148		0.159		0.245	
	0.065	$\frac{1}{3}$	3.32	98.0	2.64	94.6	3.08	95.8	1.26	0.86	0.179		0.179		0.275	
0.733	$\frac{1}{6}$	0.306	20.6	0.591	49.0	0.685	47.3	0.519	0.86	0.213		0.204		0.341		
	$\frac{1}{3}$	0.696	20.5	1.325	47.5	1.704	52.9	0.525	0.78	0.173		0.209		0.427		

<sup>17</sup> Der in den Wien. Akad. Ber. J<sub>5</sub>, II, b, 841 (1906), angegebene Wert ist durch diesen zu ersetzen.

Aus obiger Zusammenstellung ersieht man, daß hier ebenso wie bei allen früher untersuchten Säuren die verzögernde Wirkung des Wassers in Glykol und in Glycerin ungefähr gleich groß und sehr viel kleiner als in Äthylalkohol ist. Sie ist auch in allen drei Medien etwas kleiner als bei der Benzoessäure, was gleichfalls mit früheren Beobachtungen übereinstimmt.

Für  $C' = \frac{1}{3}$  und  $w_m = 0.030$  war das Verhältnis der Koeffizienten der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoessäure zu denen der *o*-, *m*- und *p*-Aminobenzoessäure in Äthylalkohol 1 : 0.013 : 0.66 : 0.70, in Glykol 1 : 0.010 : 0.67 : 0.82, in Glycerin 1 : 0.015 : 0.66 : 0.91.

Während der Ersatz eines Wasserstoffatoms in Orthostellung zur Carboxylgruppe der Benzoessäure durch Hydroxyl sowohl in Glykol als auch in Glycerin nur etwa eine halb so starke Verkleinerung der Konstanten hervorruft als in Äthylalkohol, ist die Verringerung durch die Nitrogruppe in Glycerin etwa um ein Viertel, die durch die Aminogruppe im gleichen Medium um etwa ein Sechstel kleiner als in Äthylalkohol, in Glykol dagegen um etwa ein Viertel größer.

Die verzögernde Wirkung des Eintrittes der Aminogruppe in Metastellung ist in allen drei Medien praktisch die gleiche, in Parastellung ist sie durchwegs kleiner, u. zw. in Glycerin kleiner als in Glykol, in diesem kleiner als in Äthylalkohol. Aus den Veresterungsgeschwindigkeiten der beiden hier gemessenen Pyridinkarbonsäuren ergibt sich, daß die verzögernde Wirkung des Ersatzes einer CH-Gruppe durch Stickstoff in der Ortho-Stellung in Glycerin und namentlich in Glykol größer ist als in Äthylalkohol, dagegen in der Meta-Stellung kleiner, so daß unter gleichen Bedingungen die Veresterungskonstanten der Nikotinsäure in Glykol und Glycerin etwa viermal, in Äthylalkohol nur etwa zweimal so groß sind als die der Pikolinsäure.

Bei der Anthranilsäure und der 1- und der 2-Pyridinkarbonsäure fällt auf, daß sie mit Chlorwasserstoff als Katalysator in Glycerin rascher als in Glykol verestert werden, während bei den übrigen bisher gemessenen Säuren das umgekehrte Verhältnis besteht.

## X. Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Monoaminobenzoessäuren und der 1- und 2-Pyridinkarbonsäuren bei 25° mit Chlorwasserstoff als Katalysator sowohl in wasserfreiem als auch in wasserhaltigem Glykol und in wasserfreiem Glycerin gemessen, die der *m*- und der *p*-Aminobenzoessäure und der 2-Pyridinkarbonsäure (Nikotinsäure) auch in wasserhaltigem Glycerin. Die Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt ( $w$ ) des Mediums und dem Überschuß der Konzentration der Salz-

säure über die der organischen Säure, bzw. ihres Esters ( $C'$ ) wird für die drei zuletzt genannten Säuren durch Formeln dargestellt. Diese Geschwindigkeitskonstanten nehmen durchwegs sowohl in wasserfreiem als auch in wasserhaltigem Glykol und Glycerin nicht nur rascher als die Konzentration der gesamten Salzsäure, sondern auch als die des obigen Überschusses, d. h. der „freien“ Salzsäure, zu.

Für  $C' = \frac{1}{3}$  sind bei  $w = 0.03$  die Geschwindigkeitskonstanten der *m*- und der *p*-Aminobenzoesäure und der Nikotinsäure in Äthylalkohol um 20–30%, die der Anthranilsäure um 70%, die der Pikolinsäure um 130% größer als in Glykol, bei  $w = 0.7$  dagegen die der drei ersteren Säuren um 35–50% kleiner.

In Glykol sind die Konstanten bei der Anthranilsäure und den Pyridinkarbonsäuren kleiner als in Glycerin, bei den übrigen wie bei den früher untersuchten Säuren aber größer.

Die sterische Wirkung der Aminogruppe in Orthostellung ist in Glykol größer, in Glycerin kleiner als in Äthylalkohol.

Unter gleichen Bedingungen sind die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Nikotinsäure in Glykol und Glycerin etwa viermal, in Äthylalkohol nur etwa zweimal größer als die der Pikolinsäure.

---