

Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Nitrobenzoesäuren in Äthylenglykol und der Naphtoesäuren in Glycerin

Von

Anton Kailan und Emil Krakauer

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1928)

I. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung einschließlich der Bereitung des wasserfreien und wasserhaltigen Glycerins, bzw. Äthylenglykols und der glyzerinischen, bzw. äthylenglykolischen Salzsäure war die gleiche wie in früheren Arbeiten von A. K a i l a n und seinen Mitarbeitern¹.

Titriert wurde mit zirka 0·1 n. Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator.

Die Versuchstemperatur war 25°.

Die Dichte des verwendeten Glycerins betrug $d_{40}^{25^{\circ}} = 1\cdot2580$, die des Glykols $d_{40}^{25^{\circ}} = 1\cdot11005$.

Als Dichten ($d_{40}^{25^{\circ}}$) der glyzerinischen, bzw. der glykolischen Reaktionsgemische wurden folgende Werte benutzt:

Lösung in Glycerin			Lösung in Glykol			
w	$\frac{1}{6}$ HCl	$\frac{1}{3}$ HCl	$\frac{2}{3}$ HCl	$\frac{1}{6}$ HCl	$\frac{1}{3}$ HCl	$\frac{2}{3}$ HCl
O	1·260	1·262	1·264	1·118	1·120	1·124
$\frac{2}{3}$	1·258	1·260	1·262	1·117	1·119	1·123
$\frac{5}{6}$	1·255	1·257	1·259	1·116	1·118	1·122

In den folgenden Tabellen bedeuten t die Zeit in Stunden vom Zusatz der glyzerinischen, bzw. glykolischen Salzsäure zur Lösung der organischen Säure in Glycerin, bzw. Glykol bis zum Ausgießen der betreffenden Probe in Wasser; a , c , w_0 sind die Anfangskonzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers in Molen pro Liter; A und C ist der für Versuchsbeginn berechnete Verbrauch an Barytlauge für die organische Säure, bzw. Salzsäure, die in P Gramm des im Pyknometer enthaltenen Reaktionsgemisches, vorhanden waren. $A-X$ ist der Verbrauch für die erstere zur Zeit t .

Vielfach wurde das Pyknometer durch ein Wägegglas ersetzt. Die Titrationen wurden dann auf ein angenommenes Pyknometergewicht, das der Größe nach ungefähr der Einwage entsprach, umgerechnet.

Der Titer der Barytlauge wurde mit T bezeichnet.

Die Konstanten k sind nach der Formel für monomolekulare Reaktionen

¹ Vgl. Rec. trav. chim. 41, 592 (1922); 43, 512 (1924); Wien. Akad. Ber. II b, 133, 485 (1924); 136, 9; 405; 501 (1927).

Die hier mitgeteilten Versuche werden durchwegs von Emil Krakauer ausgeführt und berechnet.

und Briggsche Logarithmen berechnet: k_m ist der Mittelwert der k , berechnet unter Berücksichtigung des Gewichtes $p = t^2 (a-x)^2$ jeder Einzelbestimmung.

Die w_m sind die auf gleiche Weise berechneten Mittelwerte des während der Reaktion im Mittel vorhandenen Wassers, k_b bedeuten die nach den später mitzuteilenden Formeln errechneten Konstanten.

Um die Arbeitsmethode zu prüfen, wurde im Versuch 1 Benzoesäure in glyzerinischer Salzsäure verestert.

Ob Äthylenglykol vollkommen wasserfrei ist, läßt sich aus der Dichte nicht genau genug feststellen, deshalb geschah dies reaktionskinetisch mit Benzoesäure (Tb. 2, 3, 4 und 5) und Vergleich mit den nach der von A. Kailan und K. Melkus² mitgeteilten Formel berechneten Werten. Letztere sind unter k_b angeführt. Dabei wurde bei Versuch 2 das Glykol verwendet, mit dem hauptsächlich die Ortho-, bei Versuch 3, bzw. 4, mit dem hauptsächlich die Meta-, bzw. die Paranitrobenzoesäure verestert wurde.

Da das bei den meisten Versuchen der Paranitrobenzoesäure verwendete Glykol, wie auch Tb. 4 zeigt, nicht vollständig wasserfrei war, wurden auch noch in dem für den Versuch 5 verwendeten Glykol Messungen gemacht.

Auch die Nitrobenzoesäuren selbst wurden fortlaufend zu Kontrollversuchen herangezogen.

Ferner wurde jede der drei Nitrobenzoesäuren auch einmal in Glyzerin verestert (Tb. 6, 19, 38). Die so erhaltenen Zahlen stimmen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit mit den von A. Kailan und Lipkin gefundenen überein, wie die k^b zeigen, die sich aus den von A. Kailan und Lipkin³ mitgeteilten Intrapulationsformeln ergeben.

Von der von Kahlbaum bezogenen, aus Wasser umkristallisierten Benzoesäure verbrauchten 0.3971 g 37.63 cm³ einer 0.08650 n. Barytlaug (ber. 37.61), F. P. 121°.

Benzoessäure in Glyzerin.

Tabelle 1.

$$\log T = 0.8981 - 2 \quad \log P = 0.8608$$

$$A = 6.89 \quad a = 0.0946$$

$$C = 11.25 \quad c = 0.1545$$

$$w_0 = 0$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	6.86	—
27.8	4.81	562
51.5	3.45	583

Benzoessäure in Glykol⁴.

Tabelle 2.

$$\log T = 0.0701 - 1 \quad \log P = 0.6000$$

$$A = 2.94 \quad a = 0.0963$$

$$C = 4.74 \quad c = 0.1553$$

$$w_0 = 0$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1.0	2.89	—
20.2	2.01	817
27.8	1.78	784

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

³ Wien. Akad. Ber. II b, 136, 509, 513, 517 (1927).

⁴ Bei den Versuchen der Benzoesäure in Glykol wurde mit derselben Dichte gerechnet, wie in Akad. Ber. II b, 136, 11 (1927) nämlich $d \frac{25}{4} = 1.110$.

(Zu Tabelle 1.)

t	$A-X$	$10^5 k$
58·0	3·21	572
78·9	2·31	601
105·8	1·75	562

$$k_m = 0\cdot0577, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 373$$

$$10^3 w_m = 28, \quad 10^5 \frac{k_b}{c} = 394\cdot2$$

(Zu Tabelle 2.)

t	$A-X$	$10^5 k$
52·0	1·15	784
70·3	0·89	738

$$10^5 k_m = 774, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 498$$

$$10^3 w_m = 27, \quad 10^5 k_b = 745\cdot7$$

Tabelle 3.

$$\log T = 0\cdot9362 - 2 \quad \log P = 0\cdot7000$$

$$A = 6\cdot62 \quad a = 0\cdot1266$$

$$C' = 9\cdot01 \quad c = 0\cdot1723$$

$$w_0 = 0$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	6·58	—
21·8	4·25	883
41·5	3·01	825
49·0	2·43	888
64·3	2·00	809
89·5	1·19	833

$$10^5 k_m = 842, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 489$$

$$10^3 w_m = 40, \quad 10^5 k_b = 797\cdot5$$

Tabelle 4.

$$\log T = 0\cdot9221 - 2 \quad \log P = 0\cdot7000$$

$$A = 5\cdot24 \quad a = 0\cdot0970$$

$$C' = 8\cdot96 \quad c = 0\cdot1659$$

$$w_0 = 0\cdot074$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·30	5·24	—
20·5	3·81	675
49·8	2·36	696
67·3	1·89	658
76·8	1·65	653
95·2	1·32	629

$$10^5 k_m = 659, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 397$$

$$10^3 w_m = 102, \quad 10^5 k_b = 658\cdot1$$

Tabelle 5⁶.

$$\log T = 0\cdot8126 - 2 \quad \log P = 0\cdot7080$$

$$A = 6\cdot82 \quad a = 0\cdot0963 \quad w_0 = 0 \quad C' = 12\cdot31 \quad c = 0\cdot1739$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·10	6·81	—
23·95	4·17	893
51·00	2·46	869
70·4	1·67	868
77·0	1·58	825
95·9	1·00	852
123·9	0·52	902

$$10^5 k_m = 857, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 493, \quad 10^3 w_m = 36, \quad 10^5 k_b = 818\cdot3.$$

II. Die Veresterung der Nitrobenzoesäuren.

A. Ortho-nitrobenzoesäure.

Die von Kahlbaum bezogene Säure zeigte übereinstimmend mit den Angaben im Schrifttum⁷ den Schmelzpunkt 148° C; 0·5092 g verbrauchten 40·11 cm³ einer 0·07607 normalen Barytlauge (ber. 40·07).

Bei dieser so langsam veresternden Säure muß insbeson-

⁵ Dieser Wert wurde aus der Formel in den Rec. trav. chim. 41, 595 (1922) errechnet.

⁶ Der 5. Versuch wurde gemeinsam mit Frl. Schachner durchgeführt.

⁷ Rec. trav. chim. 17, 247 (1899).

dere in wasserfreiem Glykol die Chlorhydrinbildung berücksichtigt werden.

Nach den Versuchen 102 und 103 wurde die Chlorhydrinbildung bei Gegenwart von *o*-Nitrobenzoesäure in Glykol für 25° und natürliche Logarithmen mit $5 \cdot 10^{-5}$ in Rechnung gestellt. Die gebildete Chlorhydrinmenge X' wurde nach der Formel $X' = 5 \cdot 10^{-5} C t$ berechnet, zu der zur Zeit t verbrauchten Barytlauge addiert und mit diesen so korrigierten $A - X = A - X_k$ die korrigierten $k = k_k$ ermittelt. Die einzelnen c_m bezeichnen die seit Versuchsbeginn bis zur Zeit t im Mittel vorhandenen Salzsäurekonzentrationen, c_M ist der unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelbestimmung errechnete Mittelwert.

Bei der Berechnung der k_m und c_M wurde das Gewicht der einzelnen k_k und c_m mittels $A - X_k$ in der früher angegebenen Weise bestimmt.

1. In Glycerin.

Tabelle 6.

$\log T = 0.9570 - 2$		$\log P = 0.7000$				
$A = 4.81$		$a = 0.1097$	$w_0 = 0$	$C = 14.91$	$c = 0.3401$	
t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$	c_m	$\frac{10^5 k_k}{c_m}$
0.5	4.77	—	—	—	—	—
201.3	3.10	3.25	95	84.6	0.3384	250
312	2.35	2.58	100	86.7	0.3373	275
578	1.18	1.61	106	82.2	0.3351	246
721	0.76	1.30	116	78.9	0.3340	236

$$10^5 k_m = 100, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 294, \quad 10^3 w_m = 30,$$

$$10^5 k_{km} = 82.6, \quad \frac{10^5 k_{km}}{c_M} = 246, \quad c_M = 0.3356, \quad \frac{10^5 k_b}{c_M} = 240.0.$$

2. In Glykol.

a) Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 7.

$\log T = 0.0192 - 1$		$\log P = 0.6157$				
$A = 3.81$		$a = 0.1078$	$C = 6.04$	$c = 0.1711$		
t	$A - X$	$A - X_k$	$10^6 k$	$10^6 k_k$	c_m	$\frac{10^5 k_k}{c_m}$
1.5	3.80	—	—	—	—	—
358.0	2.85	2.96	352	306	0.1695	181
450	2.65	2.79	350	301	0.1690	178
832	1.93	2.18	355	291	0.1676	174
1320	1.19	1.59	383	288	0.1653	174
1550	0.90	1.37	404	287	0.1644	174

$$10^6 k_m = 377, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 220, \quad 10^3 w_m = 31,$$

$$10^5 k_{km} = 292, \quad c_M = 0.1662, \quad \frac{10^5 k_{km}}{c_M} = 176, \quad 10^6 k_b = 292.$$

Tabelle 8.

$\log T = 0.0701 - 1$		$A = 3.15$		$a = 0.1039$	$C = 460$	$\log P = 0.6000$	
						$c = 0.1518$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	$10^6 k_k$	c_m	$\frac{10^5 k_k}{c_m}$	
0.8	3.07	—	—	—	—	—	
552	2.09	2.22	323	275	0.1498	184	
771	1.79	1.97	318	264	0.1488	177	
1198	1.25	1.53	335	262	0.1472	178	
1703	0.78	1.17	356	253	0.1452	174	
2035	0.54	1.01	376	243	0.1444	168	
		$10^6 k_m = 351,$		$10^3 w_m = 33,$			
$10^6 k_{km} = 256,$		$c_M = 0.1463,$		$\frac{10^5 k_{km}}{c_M} = 175,$		$10^6 k_b = 256.$	

Tabelle 9.

$\log T = 0.8801 - 2$		$A = 4.96$		$a = 0.0841$	$C = 17.83$	$\log P = 0.7000$	
						$c = 0.3023$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	$10^6 k_k$	c_m	$\frac{10^5 k_k}{c_m}$	
1	4.96	—	—	—	—	—	
168	3.85	4.00	655	556	0.3011	185	
390	2.70	3.05	677	542	0.2994	181	
562	2.01	2.51	698	526	0.2981	177	
601	1.88	2.42	701	519	0.2977	174	
650	1.70	2.28	716	519	0.2974	175	
939	0.88	1.72	800	490	0.2951	166	
1065	0.59	1.53	868	480	0.2943	163	
		$10^6 k_m = 697,$		$10^3 w_m = 31,$			
$10^6 k_{km} = 510,$		$c_M = 0.2968,$		$\frac{10^5 k_{km}}{c_M} = 171.8$		$10^6 k_b = 518.8.$	

Tabelle 10.

$\log T = 0.0496 - 1$		$A = 3.47$		$a = 0.1055$	$C = 11.45$	$\log P = 0.6157$	
						$c = 0.3482$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	$10^6 k_k$	c_m	$\frac{10^5 k_k}{c_m}$	
1.2	3.40	—	—	—	—	—	
224.2	2.41	2.54	706	604	0.3464	174	
290	2.09	2.26	759	642	0.3458	186	
480.	1.54	1.81	735	589	0.3443	171	
630	1.12	1.48	795	587	0.3428	171	
681	0.95	1.34	826	607	0.3425	177	
		$10^6 k_m = 781,$		$10^3 w_m = 32,$			
$10^6 k_{km} = 602,$		$c_M = 0.3438,$		$\frac{10^5 k_{km}}{c_M} = 175,$		$10^6 k_b = 598.$	

Tabelle 11.

$\log T = 0.8908 - 2$		$A = 4.89$		$a = 0.0853$	$C = 34.69$	$\log P = 0.7000$	
						$c = 0.6050$	

(Zu Tabelle 11.)

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$	c_m	$\frac{10^5 k_k}{c_m}$
1	4·85	—	—	—	—	—
146·5	3·11	3·36	134	111	0·6030	185
168	2·89	3·18	136	111	0·6026	185
263	2·15	2·61	136	104	0·6012	172
338	1·69	2·28	137	98	0·6001	163
340	1·55	2·14	147	106	0·6001	176
432	1·07	1·81	153	100	0·5987	167
484	0·83	1·67	159	96	0·5977	161
555	0·45	1·41	187	97	0·5967	163
3122	-4·29	—	—	—	—	—

$$10^5 k_m = 101, \quad c_M = 0\cdot5994, \quad \frac{10^5 k_{km}}{c_M} = 169, \quad 10^5 k_b = 102.$$

b) Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$w_0 = 0\cdot870$$

Tabelle 12.

$$\log T = 0\cdot0050 - 1 \quad \log P = 0\cdot6000$$

$$A = 3\cdot09 \quad a = 0\cdot0877$$

$$C = 5\cdot95 \quad c = 0\cdot1688$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·2	3·10	—
1640	2·10	114
1762	1·88	122
2400	1·58	121 ^s
2602	1·45	126
2763	1·36	129
3219	1·21	127

$$10^6 k_m = 124, \quad \frac{10^6 k_m}{c} = 733,$$

$$w_m = 0\cdot892, \quad 10^6 k_b = 123\cdot1.$$

Tabelle 13.

$$\log T = 0\cdot0050 - 1 \quad \log P = 0\cdot6000$$

$$A = 3\cdot04 \quad a = 0\cdot0862$$

$$C = 11\cdot34 \quad c = 0\cdot3215$$

t	$A-X$	$10^6 k$
1·0	3·01	—
768	1·95	252
1203	1·49	257
1605	1·21	249
1945	0·94	262
2306	0·75	264

$$10^6 k_m = 258, \quad \frac{10^6 k_m}{c} = 800,$$

$$10^6 w_m = 897, \quad 10^6 k_b = 261\cdot2.$$

$$w_0 = 1\cdot380 - 1\cdot599$$

Tabelle 15.

$$\log T = 0\cdot0050 - 1 \quad \log P = 0\cdot6000$$

$$A = 4\cdot01 \quad a = 0\cdot1144$$

$$C = 23\cdot07 \quad c = 0\cdot6583$$

t	$A-X$	$10^6 k$
3	3·90	—
240·0	2·85	618
334·2	2·45	641
430	2·11	648
530	1·85	634

$$\log T = 0\cdot0050 - 1 \quad \log P = 0\cdot6000$$

$$A = 3\cdot74 \quad a = 0\cdot1060$$

$$C = 5\cdot80 \quad c = 0\cdot1644$$

$$w_0 = 1\cdot380$$

t	$A-X$	$10^7 k$
1	3·70	—
1176	2·98	839
3025	2·04	870
3312	1·91	881
3465	1·82	903

^s Die Chlorhydrinbildung hat hier auch noch im wasserhaltigen Glykol einen kleinen Einfluß. Wird sie bei den drei letzten Bestimmungen dieser Tabelle berücksichtigt, so lauten die $10^6 k$: 117, 120, 116. Dabei wurde die Chlorhydrinbildungskonstante mit $5\cdot10^{-6}$ angenommen.

(Zu Tabelle 14.)

t	$A-X$	$10^6 k$
651	1·52	647
741	1·28	669
	$10^6 k_m = 645,$	$\frac{10^6 k_m}{c} = 980,$
	$10^3 w_m = 898,$	$10^3 k_b = 633\cdot3.$

(Zu Tabelle 15.)

t	$A-X$	$10^7 k$
3486	1·79	918
	$10^7 k_m = 888,$	$\frac{10^6 k_m}{c} = 540,$
	$10^3 w_m = 1405,$	$10^7 k_b = 892.$

Tabelle 16.

$\log T = 0\cdot0050 - 1$ $\log P = 0\cdot6000$
 $A = 3\cdot58$ $a = 0\cdot1017$
 $C = 11\cdot66$ $c = 0\cdot3313$
 $w_0 = 1\cdot599$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·5	3·51	—
1416	2·01	177
2116	1·50	179
2400	1·34	178
2618	1·25	175
2688	1·19	178

$10^6 k_m = 177,$ $\frac{10^6 k_m}{c} = 535,$
 $10_3 w_m = 1629,$ $10^6 k_b = 178.$

Tabelle 17^a.

$\log T = 0\cdot0050 - 1$ $\log P = 0\cdot6000$
 $A = 3\cdot17$ $a = 0\cdot0902$
 $C = 18\cdot14$ $c = 0\cdot5164$
 $w_0 = 1\cdot472$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·8	3·13	—
601	2·06	311
815	1·74	320
1220	1·28	323
1849	0·85	309
1892	0·71	343

$10^6 k_m = 329,$ $\frac{10^6 k_m}{c} = 637,$
 $10^3 w_m = 1500,$ $10^6 k_b = 325\cdot6.$

Tabelle 18.

$\log T = 0\cdot0050 - 1$ $\log P = 0\cdot6000$
 $A = 3\cdot65$ $a = 0\cdot1041$ $w_0 = 1\cdot472$ $C = 22\cdot54$ $c = 0\cdot6427$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·5	3·66	—
200·1	3·00	426
601	2·09	403
841	1·56	439
1058	1·28	430
1249	1·01	447

$10^6 k_m = 431,$ $\frac{10^6 k_m}{c} = 670,$ $10^3 w_m = 1502,$ $10^6 k_b = 432\cdot2.$

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

$w_m = 0\cdot031 - 0\cdot033$

$c_M \dots$	0·1463	0·1662	0·2968	0·3438	0·5994	Mittelw.
$10^3 w_m$	33	31	31	32	33	32
$\frac{10^5 k_b}{c_M}$	175	176	172	175	169	173

^a Als Dichte des Reaktionsgemisches wurde $d_{40}^{25^\circ} = 1\cdot120$ angenommen.

$$w_m = 0.892 - 0.898$$

$c \dots \dots$	0.1688	0.3215	0.6583
$10^3 w_m$	892	897	898
$\frac{10^5 km}{c}$	73.3	80.0	98.0

$$w_m = 1.405 - 1.629$$

$c \dots \dots$	0.1644	0.3313	0.5164	0.6427
$10^3 w_m$	1405	1629	1500	1502
$\frac{10^5 km}{c}$	54.0	53.5	63.7	67.0

In wasserarmem Glykol wächst also die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Chlorwasserstoffkonzentration, in wasserreicherem aber rascher. Die gleiche Erscheinung haben Kailan und Melkus¹⁰ bei der Veresterung der Benzoesäure und der Oxybenzoesäuren mit glykolischer Salzsäure beobachtet.

c) Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration.

Die in den vorhergehenden Versuchen ermittelten Konstanten lassen sich durch folgende Gleichung als Funktionen des Wassergehaltes und der Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 72 \cdot 10 + \frac{527 \cdot 7}{c} + \left(-729 \cdot 9 + \frac{801 \cdot 9}{c} + \frac{46 \cdot 56}{c^2} \right) w + \left(127 \cdot 1 + \frac{88 \cdot 41}{c} - \frac{22 \cdot 28}{c^2} \right) w^2.$$

Sie gilt für den Wassergehalt $w = 0.03$ bis 1.6 und HCl-Konzentrationen von $c = 0.15$ bis 0.7 .

B. Metanitrobenzoesäure.

0.3344 g, bzw. 0.3674 g der von Kahlbaum bezogenen Säure erforderten 29.90, bzw. 32.90 cm³ einer 0.06699 normalen Barytlauge (ber. 29.88, bzw. 32.84 cm³), F.P. 141°. Im Schrifttum¹¹ wird 141° angegeben.

1. In Glyzerin.

Tabelle 19.

$\log T = 0.9368 - 2 \log P = 0.7000$
$A = 4.91 \quad a = 0.1068$
$C = 8.04 \quad c = 0.1748$
$w_0 = 0$

2. In Glykol.

a) Versuche in ursprünglich wasserfreiem Glykol.

Tabelle 20.

$\log T = 0.9370 - 2 \log P = 0.7000$
$A = 5.09 \quad a = 0.0982$
$C = 6.97 \quad c = 0.1344$

¹⁰ Wien. Akad. Ber. II b, 136, 9 (1927).

¹¹ Naumann A. 133, 205; Widmann A. 193, 214.

(Zu Tabelle 19.)

t	$A-X$	$10^5 k$
1.0	4.90	—
49.0	3.05	422
88.1	2.18	401
117.0	1.70	394
163.5	1.12	393
190.0	0.80	414

$$10^5 k_m = 404, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 231,$$

$$10^3 w_m = 33, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 222.1.$$

Tabelle 21.

$$\log T = 0.9370 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 5.13 \quad a = 0.0990$$

$$C = 8.31 \quad c = 0.1603$$

t	$A-X$	$10^5 k$
—	5.10	—
21.1	3.94	543
44.0	3.09	500
53.3	2.63	544
76.0	2.05	524
94.0	1.62	533
98.5	1.52	536
140.0	0.95	523

$$10^5 k_m = 528, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 330,$$

$$10^3 w_m = 31, \quad 10^5 k_b = 523.3.$$

Tabelle 23.

$$\log T = 0.9370 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 4.82 \quad a = 0.0931$$

$$C = 17.47 \quad c = 0.3377$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.5	4.79	—
19.1	2.88	117
21.5	2.77	112
27.8	2.30	116
48.25	1.39	112
49.4	1.27	117
76.5	0.64	115

$$10^4 k_m = 114, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 338,$$

$$10^3 w_m = 28, \quad 10^4 k_b = 111.8.$$

Tabelle 25.

$$\log T = 0.9370 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 4.76 \quad a = 0.0924$$

$$C = 33.66 \quad c = 0.6530$$

(Zu Tabelle 20.)

t	$A-X$	$10^5 k$
1.0	5.04	—
24.9	3.92	455
46.2	3.20	436
72.5	2.37	458
96.0	1.91	443
120.8	1.46	449
151.0	1.09	443

$$10^5 k_m = 445, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 331,$$

$$10^3 w_m = 27, \quad 10^5 k_b = 443.3.$$

Tabelle 22.

$$\log T = 0.9370 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 5.34 \quad a = 0.1032$$

$$C = 15.76 \quad c = 0.3047$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	5.32	—
24.0	3.08	995
41.2	2.19	940
45.3	1.90	990
48.0	1.72	1025
67.6	1.21	954

$$10^5 k_m = 979, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 321,$$

$$10^3 w_m = 32, \quad 10^5 k_b = 997.$$

Tabelle 24.

$$\log T = 0.9370 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 5.18 \quad a = 0.1005$$

$$C = 28.90 \quad c = 0.5606$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.80	5.10	—
8.50	3.63	182
23.8	2.01	173
26.8	1.78	173
33.5	1.28	181
49.5	0.55	197

$$10^4 k_m = 178, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 318,$$

$$10^3 w_m = 33, \quad 10^4 k_b = 183.6.$$

b) Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$10^3 w_0 = 568 - 618.$$

Tabelle 26.

(Zu Tabelle 25.)

t	$A-X$	$10^4 k$
0·25	4·73	—
4·40	3·81	220
9·10	3·01	219
22·50	1·67	202
27·0	1·25	215
31·3	0·97	221
50·8	0·44	204

$10^4 k_m = 212, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 324,$
 $10^3 w_m = 32, \quad 10^4 k_b = 214.$

(Zu Tabelle 26.)

$\log T = 0·9370 - 2 \quad \log P = 0·7000$
 $A = 5·31 \quad a = 0·1024$
 $C = 8·51 \quad c = 0·1642$
 $w_0 = 0·568$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·8	5·30	—
90·6	3·41	213
122·0	2·97	207
144·0	2·62	213
187·1	2·06	220
332	1·02	216

$10^5 k_m = 214, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 130,$
 $10^3 w_m = 596, \quad 10^3 k_b = 213·3.$

Tabelle 27.

$\log T = 0·9370 - 2 \quad \log P = 0·7000$
 $A = 4·88 \quad a = 0·0941$
 $C = 8·80 \quad c = 0·1698$
 $w_0 = 0·568$

t	$A-X$	$10^5 k$
98·5	2·98	217
122·0	2·69	212
170·1	2·07	219
219	1·69	210
287	1·08	228
360	0·80	218

$10^5 k_m = 217, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 128,$
 $10^3 w_m = 599, \quad 10^5 k_b = 217·6.$

Tabelle 28.

$\log T = 0·9370 - 2 \quad \log P = 0·7000$
 $A = 4·82 \quad a = 0·0931$
 $C = 15·69 \quad c = 0·3033$
 $w_0 = 0·568$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·60	4·83	—
92·8	1·99	414
96·0	1·88	426
99·3	1·80	431
125·0	1·39	432
212	0·67	404

$10^5 k_m = 423, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 140,$
 $10^3 w_m = 599, \quad 10^5 k_b = 434·8.$

Tabelle 29.

$\log T = 0·9370 - 2 \quad \log P = 0·7000$
 $A = 5·01 \quad a = 0·0967$
 $C = 17·40 \quad c = 0·3363$
 $w_0 = 0·618$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·30	5·00	—
20·0	4·04	467
46·8	3·09	448
68·5	2·45	453
75·0	2·26	461
93·8	1·77	482
119·5	1·34	479

$10^5 k_m = 465, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 138,$
 $10^3 w_m = 645, \quad 10^3 k_b = 472.$

Tabelle 30.

$\log T = 0·9370 - 2 \quad \log P = 0·7000$
 $A = 6·01 \quad a = 0·1166$
 $C = 32·46 \quad c = 0·6297$
 $w_0 = 0·568$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	5·94	—
25·3	3·21	1076
40·6	2·30	1030
48·0	2·05	973
69·8	1·29	957
71·5	1·10	1031
358	— 0·12	—

$10^5 k_m = 1035, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 165,$
 $10^3 w_m = 607, \quad 10^3 k_b = 1063.$

Tabelle 31.

$\log T = 0.9370 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 5.08 \quad a = 0.0987$
 $C = 33.58 \quad c = 0.6513$
 $w_0 = 0.618$

t	$A-X$	$10^4 k$
1.00	5.00	—
19.5	3.21	102
23.3	2.89	105
41.0	1.89	105
43.5	1.65	112
50.8	1.49	105
72.8	0.92	102

$10^4 k_m = 105, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 162,$
 $10^3 w_m = 648, \quad 10^4 k_b = 107.6,$

Tabelle 32.

$w_0 = 1.501 - 1.525,$
 Tabelle 32.
 $\log T = 0.9370 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 5.58 \quad a = 0.1674$
 $C = 8.79 \quad c = 0.1694$
 $w_0 = 1.501$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.30	5.54	—
126.7	3.85	127
199.0	3.07	130
219	2.86	133
333	2.15	124
366	1.88	129

$10^5 k_m = 129, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 759,$
 $10^3 w_m = 1530, \quad 10^5 k_b = 127.5,$

Tabelle 33.

$\log T = 0.9370 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 4.91 \quad a = 0.0946$
 $C = 8.25 \quad c = 0.1589$
 $w_0 = 1.501$

t	$A-X$	$10^3 k$
0.30	4.87	—
117.5	3.56	119
192.0	2.90	119
243	2.41	127
341	1.93	119
434	1.54	116
649	0.87	116

$10^5 k_m = 119, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 750,$
 $10^3 w_m = 1528, \quad 10^5 k_b = 118.$

Tabelle 34.

$\log T = 0.9370 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 4.25 \quad a = 0.0820$
 $C = 15.98 \quad c = 0.3082$
 $w_0 = 1.501$

t	$A-X$	$10^5 k$
—	4.22	—
70.4	2.83	251
96.8	2.44	248
121.5	2.07	257
170.0	1.52	263
193	1.30	267
241	0.93	274

$10^5 k_m = 261, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 845,$
 $10^3 w_m = 1524, \quad 10^5 k_b = 259.6.$

Tabelle 35.

$\log T = 0.0049 - 1 \quad \log P = 0.6000$
 $A = 4.08 \quad a = 0.1159$
 $C = 12.18 \quad c = 0.3458$
 $w_0 = 1.525$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.25	4.08	—
46.5	3.04	275
77.8	2.40	296
99.2	2.09	293
220	1.00	278

$10^5 k_m = 285, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 824,$
 $10^3 w_m = 1556, \quad 10^5 k_b = 294.6.$

Tabelle 36.

$\log T = 0.9370 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 5.49 \quad a = 0.1063$
 $C = 33.73 \quad c = 0.6532$
 $w_0 = 1.501$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.90	5.42	—
24.0	3.80	666
49.1	2.67	638
70.5	2.02	616
71.7	1.89	646
80.1	1.56	682
123.0	0.93	627

$10^5 k_m = 643, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 985,$
 $10^3 w_m = 1.534, \quad 10^5 k_b = 643.3.$

Tabelle 37.

$$\log T = 0.0049 - 1 \quad \log P = 0.6000$$

$$A = 3.80 \quad a = 0.1082$$

$$C = 23.69 \quad c = 0.6752$$

$$w_0 = 1.525$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	3.76	—
20.3	2.80	653
42.5	1.97	671
50.5	1.71	687
64.8	1.33	704
89.8	0.98	655
602	-0.06	—

$$10^5 k_m = 680, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 1007,$$

$$10^3 w_m = 1556, \quad 10^5 k_b = 664.3.$$

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

$w_m = 0.027 - 0.033$							
c, \dots	0.1344	0.1603	0.3047	0.3377	0.5606	0.6530	Mittelwerte
$10^3 w_m$	27	31	32	28	33	32	31
$\frac{10^4 k_m}{c}$	331	330	321	338	318	324	327
$w_m = 0.596 - 0.648$							
c, \dots	0.1642	0.1698	0.3033	0.3363	0.6297	0.6513	
$10^3 w_m$	596	599	599	645	607	648	
$\frac{10^4 k_m}{c}$	130	128	140	138	165	162	
$w_m = 1.524 - 1.556$							
c, \dots	0.1589	0.1694	0.3082	0.3458	0.6532	0.6752	
$10^3 w_m$	1528	1530	1524	1556	1534	1556	
$\frac{10^4 k_m}{c}$	75.0	75.9	84.5	82.4	98.5	100.7	

In wasserarmem Glykol wächst also die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der HCl-Konzentration, in wasserreicherem aber wieder rascher.

c) Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration.

Die in den vorhergehenden Versuchen ermittelten Konstanten der Metanitrobenzoesäure lassen sich durch folgende Gleichung als Funktionen des Wassergehaltes und der Chlorwasserstoffkonzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 2.270 + \frac{27.44}{c} + \left(-62.91 + \frac{87.10}{c} + \frac{2.333}{c^2} \right) w + \left(26.04 - \frac{18.48}{c} \right) w^2.$$

Sie gilt für den Wassergehalt $w = 0.02$ bis 1.5 und für Chlorwasserstoffkonzentrationen von $c = 0.14$ bis 0.7 .

C. Paranitrobenzoesäure.

0.3887 g der von Kahlbaum bezogenen Säure erforderten 30.54 cm³ einer 0.07607 normalen Barytlauge (ber. 30.59), F. P. 240°. Im Schmelzpunkt¹² 240°.

In wasserfreiem Glykol beträgt die Löslichkeit bei 25° 0.08 Mol pro Liter.

1. In Glyzerin.

Tabelle 38.

$$\log T = 0.9362 - 2 \log P = 1.3000$$

$$A = 4.23 \quad a = 0.0231$$

$$C = 31.26 \quad c = 0.1704$$

$$w_0 = 0$$

t	A-X	10 ⁵ k
0.75	4.18	—
33.2	2.94	476
52.1	2.41	469
103.0	1.29	501
150.1	0.74	505

$$10^5 k_m = 489, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 287,$$

$$10^3 w_m = 7, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 293.5.$$

Tabelle 40.

$$\log T = 0.8812 - 2 \log P = 0.7000$$

$$A = 3.22 \quad a = 0.0547$$

$$C = 20.74 \quad c = 0.3526$$

t	A-X	10 ⁴ k
0.50	3.20	—
6.05	2.66	137
22.5	1.65	129
24.8	1.57	126
32.0	1.19	135
49.1	0.72	133
55.3	0.55	139

$$10^4 k_m = 133, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 376.$$

$$10^3 w_m = 16, \quad 10^4 k_b = 132.0$$

2. In Glykol.

a) Versuche in ursprünglich wasserfreiem Glykol.

Tabelle 39.

$$\log T = 0.8812 - 2 \log P = 0.7000$$

$$A = 3.15 \quad a = 0.0534$$

$$C = 10.39 \quad c = 0.1762$$

t	A-X	10 ⁵ k
—	3.11	—
25.1	2.14	669
44.6	1.64	636
73.0	1.12	615
75.8	0.99	663
102.3	0.71	664
120.5	0.48	678 ¹³

$$10^5 k_m = 666, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 380,$$

$$10^3 w_m = 18, \quad 10^5 k_b = 662.5.$$

b) Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$w_0 = 0.074^{14}$$

Tabelle 41.

$$\log T = 0.9221 - 2 \log P = 0.7000$$

$$A = 3.55 \quad a = 0.0662$$

$$C = 8.53 \quad c = 0.1591$$

t	A-X	10 ⁵ k
0.30	3.53	—
42.0	2.21	490
47.1	2.02	520
74.5	1.47	514
98.4	1.10	517
115.8	0.95	494
144.3	0.70	488

$$10^5 k_m = 501, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 316,$$

$$10^3 w_m = 93, \quad 10^5 k_b = 516.1.$$

¹² J. Wilbrand und F. Beilstein A 123, 261 (1863).

¹³ Mit Korrektur für die Chlorhydrinbildung erhält man 10⁵ k: 636.

¹⁴ Dieser Wassergehalt wurde mit Hilfe des Versuches 4 und der von A. Kailan und K. Melkus aufgestellten Formel bestimmt und bei allen Versuchen, in denen dieses wasserhaltige Glykol verwendet wurde (41—53), in Rechnung gezogen.

Tabelle 42.

$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 3.21 \quad a = 0.0599$
 $C = 9.00 \quad c = 0.1678$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.30	3.15	—
22.8	2.42	538
41.3	1.88	534
45.3	1.84	562
65.1	1.46	525
94.2	1.02	528
116.5	0.74	547
138.0	0.60	528

$10^5 k_m = 536, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 320,$
 $10^3 w_m = 92, \quad 10^5 k_b = 546.4.$

Tabelle 43.

$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 3.42 \quad a = 0.0638$
 $C = 17.77 \quad c = 0.3320$

t	$A-X$	$10^5 k$
2.6	3.30	—
19.3	2.21	982
23.5	1.91	1077
45.0	1.19	1019
50.5	1.02	1041
52.1	0.90	1113
67.8	0.66	1054

$10^5 k_m = 1047, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 315,$
 $10^3 w_m = 94, \quad 10^5 k_b = 1100.$

Tabelle 44.

$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 3.09 \quad a = 0.579$
 $C = 35.32 \quad c = 0.6623$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.75	3.06	—
13.6	1.63	204
18.0	1.23	222
24.1	0.98	207
39.0	0.42	222
47.3	0.25	231
240	— 0.29	—

$10^4 k_m = 213, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 322,$
 $10^3 w_m = 95, \quad 10^4 k_b = 221.0.$

$w_0 = 0.854$

Tabelle 45.

$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 3.39 \quad a = 0.0632$
 $C = 8.44 \quad c = 0.1571$

t	$A-X$	$10^5 k$
94.8	2.09	222
144.0	1.58	230
209.8	1.17	220
240	0.99	223
308	0.65	233

$10^5 k_m = 225, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 143,$
 $10^3 w_m = 874, \quad 10^5 k_b = 218.9.$

Tabelle 46.

$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 3.25 \quad a = 0.0605$
 $C = 9.71 \quad c = 0.1808$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	3.25	—
32.5	2.66	267
78.3	2.07	250
148.2	1.42	243
175.0	1.13	262
215.0	0.90	259

$10^5 k_m = 259, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 143,$
 $10^3 w_m = 871, \quad 10^5 k_b = 259.9.$

Tabelle 47.

$\log T = 0.9001 - 2 \quad \log P = 0.7000$
 $A = 3.29 \quad a = 0.0583$
 $C = 18.71 \quad c = 0.3309$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.90	3.22	—
22.8	2.50	523
48.0	1.85	521
79.3	1.22	543
95.8	1.03	526
120.5	0.81	505

$10^5 k_m = 521, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 157,$
 $10^3 w_m = 871, \quad 10^5 k_b = 529.5.$

Tabelle 48.

$$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 3.18 \quad a = 0.0593$$

$$C = 18.64 \quad c = 0.3468$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1.0	3.10	—
24.6	2.34	541
45.0	1.84	528
65.1	1.42	538
87.0	1.09	535
94.0	0.92	573
117.0	0.68	573

$$10^5 k_m = 545, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 157,$$

$$10^3 w_m = 872, \quad 10^5 k_b = 558.8.$$

Tabelle 49.

$$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 3.21 \quad a = 0.0601$$

$$C = 35.88 \quad c = 0.6720$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.50	3.19	—
4.30	2.83	127
18.2	1.94	120
28.0	1.42	127
42.8	0.97	121
48.0	0.78	128

$$10^4 k_m = 124, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 184,$$

$$10^3 w_m = 872, \quad 10^4 k_b = 121.3.$$

Tabelle 50.

$$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 3.29 \quad a = 0.0612$$

$$C = 8.56 \quad c = 0.1593$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.9	3.26	—
45.0	2.81	152
78.3	2.47	159
190.5	1.68	153
285.0	1.17	158
310	1.04	161
341	0.89	1.6

$$10^5 k_m = 160, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 1002,$$

$$10^3 w_m = 1603, \quad 10^5 k_b = 153.8.$$

$$10^3 w_0 = 1585$$

Tabelle 51.

$$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 3.19 \quad a = 0.0594$$

$$C = 9.07 \quad c = 0.1689$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.50	3.10	—
93.5	2.25	162
185.3	1.58	165
215.0	1.37	171
240.4	1.18	180
310	0.95	170
429	0.62	166

$$10^5 k_m = 165, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 979,$$

$$10^3 w_m = 1603, \quad 10^5 k_b = 165.7.$$

Tabelle 52.

$$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 3.34 \quad a = 0.0622$$

$$C = 16.93 \quad c = 0.3156$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1.2	3.33	—
32.8	2.55	357
56.0	2.12	352
96.1	1.53	353
125	1.20	356
148.5	1.04	341
171.8	0.88	337

$$10^5 k_m = 348, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 110,$$

$$10^3 w_m = 1603, \quad 10^5 k_b = 353.0.$$

Tabelle 53.

$$\log T = 0.9221 - 2 \quad \log P = 0.7000$$

$$A = 3.17 \quad a = 0.0593$$

$$C = 39.05 \quad c = 0.7308$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.25	3.16	—
6.10	2.75	101
25.10	1.86	92.3
29.0	1.67	96.0
49.6	1.09	93.4
55.8	0.86	102
78.5	0.53	99.0
480	-0.08	—

$$10^4 k_m = 96.7, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 132,$$

$$10^3 w_m = 1603, \quad 10^4 k_b = 94.14.$$

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

$$w_m = 0.016 - 0.018$$

$c \dots\dots$	0.1762	0.3526
$10^3 w_m$	18	18
$\frac{10^4 k_m}{c}$	380	376

$$w_m = 0.092 - 0.095$$

$c \dots\dots$	0.1591	0.1678	0.3320	0.6623
$10^3 w_m$	93	92	94	95
$\frac{10^4 k_m}{c}$	316	320	315	322

$$w_m = 0.871 - 0.874$$

$c \dots\dots$	0.1571	0.1808	0.3309	0.3468	0.6720
$10^3 w_m$	874	871	871	872	872
$\frac{10^4 k_m}{c}$	143	143	157	157	184

$$w_m = 1.603$$

$c \dots\dots$	0.1503	0.1689	0.3156	0.7308
$\frac{10^4 k_m}{c}$	100.2	97.9	110	132

In wasserarmem Glykol wächst also die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der HCl-Konzentration, in wasserreicherem aber wieder rascher.

c) Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Die in den vorhergehenden Versuchen ermittelten Konstanten der *p*-Nitrobenzoesäure lassen sich durch folgende Gleichung als Funktionen des Wassergehaltes und der Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 2.473 + \frac{25.16}{c} + \left(-24.50 + \frac{46.04}{c} + \frac{2.442}{c^2} \right) w + \left(9.79 - \frac{7.08}{c} \right) w^2.$$

Sie gilt für den Wassergehalt $w = 0.1$ bis 1.6 und für die Salzsäurekonzentrationen 0.16 bis 0.7 .

D. Vergleiche mit der Esterbildung in Äthylalkohol und Glycerin.

Nachstehend sind für die drei Nitrobenzoesäuren die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Ester-

bildung für Briggsche Logarithmen, Stunden und 25° in Äthylalkohol, Glyzerin und Glykol für einige Chlorwasserstoff- und Wasserkonzentrationen berechnet.

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 Chlorwasserstoffkonzentration bei einem mittleren Wassergehalt von 0.030 Molen pro Liter errechneten angegeben.

In den Rubriken v_a , v_g und v_γ sind unter b , bzw. o_n die Konstanten der Säure in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure (b), bzw. der Orthonitrobenzoesäure (o_n) für die gleiche Chlorwasserstoff- und mittlere Wasserkonzentration angeführt.

Wie nun aus dieser später angeführten Zusammenstellung hervorgeht, sind bei der Ortho-, Meta-, bzw. Paranitrobenzoesäure die Konstanten der Esterbildung in Äthylalkohol (k_a) bei einer mittleren Wasserkonzentration von 0.030 Molen pro Liter 1.9-, 1.13-, bzw. 1.09-, in Glyzerin aber 1.35-, 0.680-, bzw. 0.773mal so groß als in Glykol.

Hervorzuheben ist die sehr kleine Veresterungsgeschwindigkeit der Orthonitrobenzoesäure in Glykol, so daß in letzterem diese Säure sogar langsamer verestert wird als in Glyzerin. Gleiches gilt übrigens auch für die Anthranilsäure und die 1- und 2-Pyridinkarbonsäuren¹⁵, während sonst das umgekehrte Verhältnis gefunden wurde. Da bekanntlich der Wassereinfluß in Äthylalkohol weit stärker als in Glyzerin oder Glykol ist, sind fast alle k_a schon bei $w_m = 0.733$ kleiner als die entsprechenden k_g oder k_γ .

Bei $w_m = 1.346$ sind die k_a bei $c = \frac{2}{3}$ ungefähr halb so groß wie die entsprechenden k_g oder k_γ ; bei $c = \frac{1}{3}$ und $\frac{1}{6}$ aber noch wesentlich kleiner.

Bei der *o*- und *p*-Nitrobenzoesäure ist der Wassereinfluß in Glykol ungefähr ebenso groß wie in Glyzerin, bei der *m*-Nitrobenzoesäure dagegen, wenigstens bei $c = \frac{1}{6} - \frac{1}{3}$ stärker.

Wie bei den früher untersuchten Säuren ist die verzögernde Wirkung des Wassers auch bei der *o*- und *p*-Nitrobenzoesäure kleiner als bei der Benzoesäure, bei der *m*-Nitrobenzoesäure dagegen ungefähr gleich groß.

Für $c = \frac{1}{6}$ und $w_m = 0.065$ ist das Verhältnis der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure zu jenen der Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoesäure, bzw. der Ortho- zu jenen der Meta- und Parasäure:

¹⁵ Vgl. Antou Kailan und Yehia Mohammed Diab, Wien. Akad. Ber. 138, II b, i. Dr. (1928).

Säure	$10^3 w_m$		Alkohol		Glycerin		Glyköl		$\frac{k_u}{k_y}$	$\frac{k_y}{k_g}$	V_a		V_t		V_y		
	$10^3 k$	%	$10^3 k$	%	$10^3 k$	%	$10^3 k$	%			b	0_n	b	0_n	b	0_n	
Säure	30	$\frac{1}{6}$	—	—	0·396	100	0·293	100	—	0·740	—	—	0·0608	1	0·0370	1	
	65	$\frac{1}{6}$	0·472	—	0·382	96·5	0·277	94·5	1·70	0·725	0·0536	1	0·0682	1	0·0384	1	
	733	$\frac{1}{6}$	—	—	—	0·207	46·2	0·136	46·2	—	0·657	—	—	—	—	0·0470	1
		$\frac{1}{3}$	—	—	—	0·414	52·4	0·304	52·2	—	0·734	—	—	0·1039	1	0·0478	1
		$\frac{2}{3}$	—	—	—	0·828	63·0	0·715	63·0	—	0·864	—	—	—	—	0·0451	1
	1346	$\frac{1}{6}$	—	—	—	0·147	31·8	0·0932	31·8	—	0·634	—	—	—	—	0·0455	1
$\frac{1}{3}$		—	—	—	0·294	37·2	0·208	35·7	—	0·708	—	—	0·955	1	0·0491	1	
$\frac{2}{3}$		—	—	—	0·588	43·6	0·495	43·6	—	0·842	—	—	—	—	0·0465	1	
Metanitrobenzoesäure	30	$\frac{1}{6}$	6·15	100	3·71	100	5·46	100	1·13	1·47	0·579	—	0·570	9·32	0·689	18·6	
	65	$\frac{1}{6}$	5·03	81·7	3·54	95·4	4·96	90·7	1·01	1·40	0·571	10·7	0·632	9·27	0·687	17·9	
	733	$\frac{1}{6}$	0·854	13·9	1·84	1·93	35·3	1·93	35·3	0·443	1·05	0·593	—	—	—	0·666	14·2
		$\frac{1}{3}$	2·50	21·5	3·68	49·6	4·36	39·7	0·573	1·19	0·620	—	—	0·923	8·89	0·668	14·3
		$\frac{2}{3}$	7·90	40·3	7·36	10·4	47·5	10·4	0·760	1·41	0·699	—	—	—	—	0·656	14·5
	1346	$\frac{1}{6}$	0·394	6·41	1·26	1·34	24·6	1·34	24·6	0·294	1·07	0·624	—	—	—	0·654	14·4
$\frac{1}{3}$		1·095	9·44	2·52	33·9	3·06	27·9	0·358	1·21	0·630	—	—	0·817	8·55	0·722	14·7	
$\frac{2}{3}$		3·75	19·1	5·04	7·22	32·9	7·22	0·520	1·43	0·698	—	—	—	—	0·678	14·6	
Paramitrobenzoesäure	30	$\frac{1}{6}$	6·64	100	4·72	100	6·11	100	1·09	1·29	0·625	—	0·725	11·9	0·770	20·9	
	65	$\frac{1}{6}$	6·13	92·3	4·48	94·9	5·70	93·3	1·08	1·27	0·696	13·0	0·799	11·7	0·790	20·6	
	733	$\frac{1}{6}$	1·09	16·4	2·29	2·60	42·5	2·60	42·5	0·419	1·14	0·757	—	—	—	0·899	19·1
		$\frac{1}{3}$	2·96	22·1	4·58	48·5	5·84	47·9	0·517	1·28	0·735	—	—	1·15	11·1	0·921	19·2
		$\frac{2}{3}$	8·91	33·1	9·16	13·1	54·6	13·1	0·680	1·43	0·788	—	—	—	—	0·828	18·3
	1346	$\frac{1}{6}$	0·405	6·10	1·59	1·81	29·7	1·81	29·7	0·224	1·14	0·651	—	—	—	0·883	19·4
$\frac{1}{3}$		1·15	6·81	3·18	33·8	4·17	34·2	0·276	1·31	0·660	—	—	1·04	10·8	0·983	20·0	
$\frac{2}{3}$		3·99	14·8	6·36	9·43	39·3	9·43	0·423	1·48	0·742	—	—	—	—	0·885	19·1	

in Äthylalkohol 1 : 0·054 : 0·57 : 0·70, bzw. 1 : 10·7 : 13·0
 „ Glykol 1 : 0·038 : 0·69 : 0·79, „ 1 : 17·9 : 20·6
 „ Glycerin 1 : 0·068 : 0·63 : 0·80, „ 1 : 9·27 : 11·7

Der Unterschied der Konstanten der *o*-Nitrobenzoesäure zu denen der Benzoesäure, bzw. der Meta- und Parasäure zu denen der Orthosäure ist in Glykol größer als in den beiden anderen Medien. Dagegen ist der Unterschied zwischen den Konstanten der *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure und jenen der Benzoesäure kleiner als in den beiden anderen Medien.

Die Sonderstellung der Orthonitrobenzoesäure ergibt sich eben aus ihrer schon erwähnten auffallend kleinen Veresterungsgeschwindigkeit in Glykol.

Die Paranitrobenzoesäure wird in allen drei Medien rascher verestert als die Metanitrobenzoesäure.

Setzt man die jeweiligen Werte für die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten in Glykol für $c = \frac{1}{3}$ gleich 1·00, so erhält man:

$10^3 \cdot c$	c	Benzoessäure	<i>o</i> -Nitrobenzoesäure	<i>m</i> -Nitrobenzoesäure	<i>p</i> -Nitrobenzoesäure	Mittelw.
733	$\frac{1}{3}$	2·19	2·24	2·26	2·25	2·24
	$\frac{2}{3}$	5·47	5·26	5·39	5·04	5·29
1346	$\frac{1}{3}$	2·07	2·23	2·28	2·30	2·22
	$\frac{2}{3}$	5·18	5·31	5·39	5·21	5·27

Ein Vergleich mit den Mittelwerten in Äthylalkohol (2·81, 8·43, 2·73, 9·26) zeigt, daß ebenso wie bei den früher untersuchten Säuren die Abweichungen von der Proportionalität zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Chlorwasserstoffkonzentrationen in Glykol viel geringer als in Äthylalkohol sind.

Wie man aus den nach verhältnismäßig langen Zeiten gemessenen $A - X$ -Werten erkennt, geht die Reaktion in allen Fällen praktisch zu Ende. Die Wiederverseifung muß daher nirgends berücksichtigt werden.

III. Die Veresterung der Naphtoesäuren.

Wie bei der Orthonitrobenzoesäure mußte auch hier die Chlorhydrinbildung bei den Versuchen in ursprünglich wasserfreiem Glycerin berücksichtigt werden. Entsprechend den Versuchen 98, 99 und 100 dieser Arbeit wurde die Chlorhydrinbildungskonstante für 25° und natürliche Logarithmen mit $5 \cdot 10^{-5}$ angenommen. Die Bezeichnung und Berechnung der korrigierten Werte ist die gleiche wie auf S. 350.

A. α -Naphtoesäure.

0·5008 g der von Kahlbaum bezogenen Säure erforderten $36 \cdot 77 \text{ cm}^3$ einer 0·0709 normalen Barytlaug (ber. $36 \cdot 79 \text{ cm}^3$), F. P. 160°. Im Schrifttum ¹⁶ 160·5—161°.

¹⁶ A. Kailan, Wien. Ak. Ber. 116, II b, 975 (1907).

In wasserfreiem Glycerin beträgt die Löslichkeit 0.0175 Mol pro Liter.

a) Versuche in ursprünglich wasserfreiem Glycerin.

Tabelle 54.

$\log T = 0.8580 - 2$		$\log P = 1.4493$		
$A = 3.01$	$a = 0.00972$	$C = 42.62$	$c = 0.1376$	
t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.4	3.00	—	—	—
41.5	2.11	2.20	372	328
74.2	1.56	1.72	385	328
114.0	1.09	1.33	387	311
137.8	0.77	1.06	430	329
213.5	0.24	0.70	514	297

$10^5 k_{km} = 316, \frac{10^4 k_{km}}{c} = 230, 10^3 w_m = 3, \frac{10^4 k_b}{c} = 230.$

Tabelle 55.

$\log T = 0.8694 - 2$		$\log P = 1.4493$		
$A = 3.29$	$a = 0.0109$	$C = 42.47$	$c = 0.1408$	
t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.75	3.24	—	—	—
49.6	2.16	2.27	368	325
80.1	1.62	1.79	384	330
122.8	1.11	1.37	384	310
145.3	0.85	1.16	405	312
173.5	0.46	0.83	493	345
241.8	0.16	0.67	543	286

$10^5 k_{km} = 315, \frac{10^4 k_{km}}{c} = 224, 10^3 w_m = 4, \frac{10^4 k_b}{c} = 230.$

Tabelle 56.

$\log T = 0.8258 - 2$		$\log P = 1.4493$		
$A = 4.28$	$a = 0.0128$	$C = 51.10$	$c = 0.1532$	
t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
1	4.26	—	—	—
29.6	3.35	3.43	359	325
100.3	1.65	1.91	413	349
120.5	1.35	1.66	416	341
152.6	0.98	1.37	420	324
216.8	0.33	0.88	513	317

$10^5 k_{km} = 332, \frac{10^4 k_{km}}{c} = 217, 10^3 w_m = 5, \frac{10^4 k_b}{c} = 229.$

Tabelle 57.

$\log T = 0.8974 - 2$		$\log P = 1.1767$		
$A = 1.64$	$a = 0.0109$	$C = 45.38$	$c = 0.3010$	

(Zu Tabelle 57.)

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
1	1·57	—	—	—
9·25	1·34	1·36	948	879
23·8	1·09	1·14	745	663
33·6	0·88	0·96	805	692
49·8	0·60	0·71	877	730
58·0	0·49	0·62	905	728
72·7	0·44	0·61	786	591
81·8	0·25	0·44	998	698

$$10^5 k_{km} = 681, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 226, \quad 10^3 w_m = 4, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 230.$$

Tabelle 58.

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·75	2·19	—	—	—
27·5	1·34	1·41	783	703
49·6	0·91	1·04	773	656
56·6	0·71	0·86	868	721
76·9	0·49	0·70	848	647
121·8	0·04	0·37	1429	636

$$10^5 k_{km} = 670, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 220, \quad 10^3 w_m = 4, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 229.$$

Tabelle 59.

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0·75	0·85	—	—	—
9·85	0·60	0·62	174	159
24·8	0·36	0·41	159	136
27·5	0·29	0·35	177	147
30·7	0·29	0·36	159	128
32·1	0·24	0·31	177	143
48·0	0·05	0·16	261	155

$$10^4 k_{km} = 141, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 238, \quad 10^3 w_m = 4, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 229.$$

Tabelle 60.

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0·5	0·79	—	—	—
4·25	0·68	0·69	204	189
5·75	0·61	0·62	233	220
20·5	0·38	0·43	166	139

(Zu Tabelle 60.)

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
24·2	0·31	0·37	177	145
25·0	0·28	0·34	189	155
29·8	0·20	0·27	207	164
44·8	0·02	0·12	361	187

$$10^4 k_{km} = 157, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 230, \quad 10^3 w_m = 4, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 230.$$

b) Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

$$10^3 w_0 = 506 - 761.$$

Tabelle 61.

$$\log T = 0\cdot8456 - 2 \quad \log P = 1\cdot4493$$

$$A = 3\cdot78 \quad a = 0\cdot0118$$

$$C = 52\cdot06 \quad c = 0\cdot1631$$

$$w_0 = 0\cdot761$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	3·74	—
158·8	2·19	149
192	1·85	162
305·5	1·31	151
335·8	1·07	163
470·5	0·67	160

$$10^5 k_m = 157, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 959,$$

$$10^3 w_m = 765, \quad \frac{10^5 k_b}{c} = 945.$$

Tabelle 62.

$$\log T = 0\cdot9458 - 2 \quad \log P = 1\cdot4493$$

$$A = 3\cdot21 \quad a = 0\cdot0127$$

$$C = 47\cdot29 \quad c = 0\cdot1866$$

$$w_0 = 0\cdot583$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1·0	3·15	—
94·7	2·09	197
145·5	1·64	200
219·1	1·19	197
222·3	1·08	213
295·4	0·73	218
459	0·20	263

$$10^5 k_m = 207, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 111,$$

$$10^3 w_m = 587, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 110.$$

Tabelle 63.

$$\log T = 0\cdot9582 - 2 \quad \log P = 1\cdot4493$$

$$A = 3\cdot03 \quad a = 0\cdot0123$$

$$C = 47\cdot52 \quad c = 0\cdot1930$$

$$w_0 = 0\cdot621$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1·0	3·01	—
54·5	2·41	182
120·8	1·72	204
220·1	1·12	196
222	1·05	207
249·8	0·87	217
432	0·36	214

$$10^5 k_m = 205, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 106,$$

$$10^3 w_m = 625, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 106.$$

Tabelle 64.

$$\log T = 0\cdot9585 - 2 \quad \log P = 1\cdot1767$$

$$A = 1\cdot59 \quad a = 0\cdot0121$$

$$C = 48\cdot36 \quad c = 0\cdot3686$$

$$w_0 = 0\cdot583$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	1·52	—
29·5	1·21	402
48·0	1·01	411
80·6	0·80	370
103·5	0·63	389
120·8	0·47	438
200·9	0·27	383
216	0·12	519

$$10^5 k_m = 400, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 109,$$

$$10^3 w_m = 587, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 110.$$

Tabelle 65.

$\log T = 0.8456 - 2 \log P = 1.1767$
 $A = 1.98 \quad a = 0.0116$
 $C = 65.23 \quad c = 0.3835$
 $w_0 = 0.686$

t	$A-X$	$10^5 k$
1.0	1.95	---
24.8	1.63	341
72.0	1.10	355
77.8	1.02	370
104.5	0.86	347
119.7	0.71	372
150.3	0.49	404

$$10^5 k_m = 366, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 95.5,$$

$$10^3 w_m = 689, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 100.$$

Tabelle 67.

$\log T = 0.9462 - 2 \log P = 0.8808$
 $A = 0.79 \quad a = 0.0116$
 $C = 49.99 \quad c = 0.7335$
 $w_0 = 0.506$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	0.76	---
9.75	0.58	1376
25.8	0.49	804
30.9	0.48	700
48.5	0.30	867
52.7	0.24	982
95	0.12	862

$$10^5 k_m = 852, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 116,$$

$$10^3 w_m = 509, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 118.$$

Tabelle 69.

$\log T = 0.9081 - 2 \log P = 1.4493$
 $A = 3.09 \quad a = 0.0115$
 $C = 49.23 \quad c = 0.1776$
 $w_0 = 1.160$

Tabelle 66.

$\log T = 0.9165 - 2 \log P = 0.8808$
 $A = 0.84 \quad a = 0.0115$
 $w_0 = 0.761$
 $C = 47.40 \quad c = 0.6495$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	0.83	---
14.9	0.70	532
23.6	0.64	502
39.1	0.48	622
48.5	0.36	759
62.0	0.33	655
70.7	0.28	675
86.9	0.18	770
96.0	0.20	649
500	-0.15	---

$$10^5 k_m = 657, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 101,$$

$$10^3 w_m = 764, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 94.6.$$

$$w_0 = 1.160 - 1.410.$$

Tabelle 68.

$\log T = 0.9223 - 2 \log P = 1.4493$
 $A = 3.31 \quad a = 0.0123$
 $C = 47.38 \quad c = 0.1767$
 $w_0 = 1.306$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	3.32	---
95.8	2.66	99.1
249.5	1.78	108
341.8	1.27	122
389	1.19	114
650	0.50	126

$$10^5 k_m = 115, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 650,$$

$$10^3 w_m = 1310, \quad \frac{10^5 k_b}{c} = 667.$$

Tabelle 70.

$\log T = 0.8661 - 2 \log P = 1.4493$
 $A = 3.61 \quad a = 0.0118$
 $C = 56.09 \quad c = 0.1838$
 $w_0 = 1.410$

(Zu Tabelle 69.)			(Zu Tabelle 70.)		
t	$A-X$	$10^5 k$	t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	3.06	—	1.0	3.57	—
146.4	1.98	132	79.5	2.91	118
240.0	1.56	124	240.3	1.87	119
370.5	1.10	121	321.8	1.55	114
385	0.99	128	431.7	1.17	113
655.3	0.40	136	529	0.80	124

$$10^5 k_m = 127, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 713, \quad 10^5 k_m = 117, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 636,$$

$$10^3 w_m = 1163, \quad \frac{10^3 k_b}{c} = 724.1, \quad 10^3 w_m = 1414, \quad \frac{10^3 k_b}{c} = 631.3.$$

Tabelle 71.

$$\log T = 0.9335 - 2 \quad \log P = 1.1767$$

$$A = 1.65 \quad a = 0.01185$$

$$C = 48.86 \quad c = 0.3507$$

$$w_0 = 1.274$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	1.61	—
48.9	1.29	219
100.6	0.94	243
123.1	0.88	222
147.8	0.73	240
169.7	0.60	259
202	0.48	265

$$10^5 k_m = 243, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 693,$$

$$10^3 w_m = 1277, \quad \frac{10^3 k_b}{c} = 678.9.$$

Tabelle 72.

$$\log T = 0.8921 - 2 \quad \log P = 0.8808$$

$$A = 0.96 \quad a = 0.0124$$

$$C = 49.98 \quad c = 0.6460$$

$$w_0 = 1.306$$

t	$A-X$	$10^5 k$
25.4	0.75	422
40.9	0.67	382
650	0.52	410
74.3	0.51	370
118.5	0.29	439
165.4	0.20	412
1004	-0.12	—

$$10^5 k_m = 404, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 625,$$

$$10^3 w_m = 1309, \quad \frac{10^3 k_b}{c} = 667.0.$$

Tabelle 73.

$$\log T = 0.9223 - 2 \quad \log P = 0.8808$$

$$A = 0.80 \quad a = 0.0111$$

$$C = 50.42 \quad c = 0.6983$$

$$w_0 = 1.306$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	0.80	—
9.8	0.69	656
29.1	0.59	454
57.8	0.50	353
74.6	0.35	481
79.3	0.30	537
81.1	0.28	562
173	0.14	438
601	-0.08	—

$$10^5 k_m = 465, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 665,$$

$$10^3 w_m = 1309, \quad \frac{10^3 k_b}{c} = 667.0.$$

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

$w_m = 0.0033 - 0.0046$								
$c \dots \dots$	0.1376	0.1408	0.1532	0.3010	0.3044	0.5947	0.6801	Mittelwerte
$10^3 w_m$	3	4	5	4	4	4	4	4
$\frac{10^4 k_m}{c}$	230	224	217	226	220	238	230	226
$w_m = 0.509 - 0.765$								
$c \dots \dots$	0.1631	0.1866	0.1930	0.3686	0.3835	0.6495	0.7335	Mittelwerte
$10^3 w_m$	765	587	625	587	689	764	509	647
$\frac{10^4 k_m}{c}$	96	111	106	109	96	101	116	105
$w_m = 1.163 - 1.414$								
$c \dots \dots$	0.1767	0.1776	0.1838	0.3507	0.6460	0.6983		Mittelwerte
$10^3 w_m$	1310	1163	1414	1277	1309	1309		1297
$\frac{10^4 k_m}{c}$	65.0	71.3	63.6	69.3	62.5	66.5		66.4

In wasserarmem, ebenso in wasserreicherem Glycerin wächst also die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Salzsäurekonzentration. Die gleiche Erscheinung wurde bei der Veresterung der Benzoesäure, der Oxy- und Nitrobenzoesäuren und einiger aliphatischen Säuren von A. Kailan und seinen Mitarbeitern beobachtet.

c) Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration.

Die in den vorhergehenden Versuchen ermittelten Konstanten der α -Naphthoesäure lassen sich durch folgende Gleichung als Funktionen des Wassergehaltes und der Chlorwasserstoffkonzentration darstellen:

$$\frac{k}{c} = \frac{1}{43.26 + 82.62w - 1.009w^{3/2}}$$

Sie gilt für den Wassergehalt $w = 0.003$ bis 1.4 und für Chlorwasserstoffkonzentrationen von $c = 0.14$ bis 0.7 .

B. β -Naphthoesäure.

0.5641 g der von Kahlbaum bezogenen Säure verbrauchten 41.42 cm^3 einer 0.07909 normalen Barytlauge (ber. 41.46 cm^3), F. P. 182° . Im Schrifttum ¹⁷ 182 — 182.5 .

In wasserfreiem Glycerin beträgt die Löslichkeit 0.0190 Mol pro Liter.

a) Versuche in ursprünglich wasserfreiem Glycerin.

Tabelle 74.

$$\log T = 0.9472 - 2 \log P = 1.4493$$

$$A = 3.04 \quad a = 0.0121 \quad C = 41.13 \quad c = 0.1631$$

¹⁷ A. Kailan, Wien. Ak. Ber. *116*, II b, 986 (1907).

(Zu Tabelle 74.)

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
1.0	2.98	—	—	—
30.5	2.01	2.07	589	547
52.8	1.32	1.43	686	620
73.5	0.97	1.12	675	590
81.8	0.86	1.03	670	575
130.6	0.25	0.52	831	587

$$10^5 k_{km} = 583, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 357, \quad 10^3 w_m = 4, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 347.$$

Tabelle 75.

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
1	3.70	—	—	—
32.1	2.18	2.26	730	682
48.2	1.60	1.72	765	700
57.8	1.30	1.44	794	717
58.0	1.28	1.42	803	725
119.8	0.30	0.59	914	669

$$10^5 k_{km} = 702, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 343, \quad 10^3 w_m = 5, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 346.$$

Tabelle 76.

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
1	2.03	—	—	—
9.15	1.64	1.67	1060	974
24.5	1.07	1.15	1152	1025
33.2	0.85	0.95	1152	1006
53.2	0.48	0.64	1185	950
71.8	0.28	0.50	1204	854
72.2	0.24	0.46	1290	899
96.8	0.06	0.36	1583	780

$$10^5 k_{km} = 911, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 345, \quad 10^3 w_m = 3, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 346.9.$$

Tabelle 77.

t	$A-X$	$A-P_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.5	2.40	—	—	—
9.15	1.86	1.88	123	118
23.8	1.25	1.30	120	113
33.0	0.98	1.06	118	108
48.3	0.54	0.65	135	118
72.5	0.26	0.43	133	103

$$10^4 k_{km} = 111, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 362, \quad 10^3 w_m = 5, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 345.6.$$

Tabelle 78.

$\log T = 0.8258 - 2$		$\log P = 0.8808$		
$A = 1.05$	$a = 0.0117$	$C = 49.09$	$c = 0.5467$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.5	1.02	—	—	—
6.50	0.81	0.83	173	157
8.55	0.67	0.69	228	213
23.1	0.29	0.35	242	206
31.2	0.23	0.31	211	170
$10^4 k_{km} = 186, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 340, \quad 10^3 w_m = 4, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 346.7.$				

• Tabelle 79.

$\log T = 0.9372 - 2$		$\log P = 0.8808$		
$A = 1.05$	$a = 0.0151$	$C = 42.78$	$c = 0.6157$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
1.0	1.00	—	—	—
7.00	0.74	0.76	217	201
9.15	0.65	0.67	228	213
22.9	0.30	0.35	238	208
24.0	0.21	0.26	291	253
29.6	0.16	0.22	276	230
32.8	0.13	0.20	277	220
$10^4 k_{km} = 221, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 358, \quad 10^3 w_m = 5, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 345.6.$				

Tabelle 80.

$\log T = 0.9013 - 2$		$\log P = 0.8808$		
$A = 1.20$	$a = 0.0159$	$C = 49.24$	$c = 0.6527$	
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.5	1.17	—	—	—
7.05	0.80	0.82	250	235
9.55	0.76	0.78	208	196
24.1	0.26	0.32	276	238
27.9	0.23	0.30	257	216
28.5	0.17	0.24	298	245
$10^4 k_{km} = 224, \quad \frac{10^4 k_{km}}{c} = 344, \quad 10^3 w_m = 5, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 345.6.$				

b) Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

$10^3 w_0 = 576 - 712$

Tabelle 81.

$\log T = 0.9372 - 2$	$\log P = 1.4493$
$A = 3.21$	$a = 0.0124$
$C = 43.92$	$c = 0.1700$
$w_0 = 0.576$	

Tabelle 82.

$\log T = 0.9013 - 2$	$\log P = 1.4493$
$A = 3.62$	$a = 0.0129$
$C = 47.71$	$c = 0.1700$
$w_0 = 0.712$	

t	$A-X$	$10^5 k$	t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	3.20	—	1	3.59	—
72.1	2.01	282	81.3	2.25	254
106.2	1.60	285	120.0	1.85	243
169.5	1.12	270	168.6	1.38	249
174.1	1.02	286	196.9	1.12	259
313	0.35	308	224.8	0.94	261
			321.6	0.49	270

(Zu Tabelle 81.)

$$10^5 k_m = 283, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 166,$$

$$10^3 w_m = 580, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 166 \cdot 3.$$

Tabelle 83.

$$\log T = 0 \cdot 8569 - 2 \quad \log P = 1 \cdot 4493$$

$$A = 3 \cdot 94 \quad a = 0 \cdot 0127$$

$$C = 59 \cdot 41 \quad c = 0 \cdot 1910$$

$$w_0 = 0 \cdot 712$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	3·90	—
28·6	3·35	247
106·5	1·96	285
170·1	1·34	275
177·8	1·25	280
240	0·72	308

$$10^5 k_m = 283, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 148,$$

$$10^3 w_m = 716, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 148 \cdot 2.$$

Tabelle 85.

$$\log T = 0 \cdot 9478 - 2 \quad \log P = 1 \cdot 2966$$

$$A = 1 \cdot 84 \quad a = 0 \cdot 0104$$

$$C = 57 \cdot 20 \quad c = 0 \cdot 3228$$

$$w_0 = 0 \cdot 594$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	1·80	—
25·8	1·44	412
51·3	1·06	467
80·1	0·72	509
100·0	0·56	517
145·8	0·35	494
153·9	0·23	587

$$10^5 k_m = 497, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 154,$$

$$10^3 w_m = 597, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 163 \cdot 8.$$

Tabelle 87.

$$\log T = 0 \cdot 9372 - 2 \quad \log P = 0 \cdot 8808$$

$$A = 0 \cdot 96 \quad a = 0 \cdot 0138$$

$$C = 48 \cdot 91 \quad c = 0 \cdot 7029$$

$$w_0 = 0 \cdot 576$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	0·93	—
19·1	0·60	107
26·9	0·45	122
41·9	0·31	117

(Zu Tabelle 82.)

$$10^5 k_m = 254, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 150,$$

$$10^3 w_m = 716, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 148 \cdot 2.$$

Tabelle 84.

$$\log T = 0 \cdot 9372 - 2 \quad \log P = 1 \cdot 1767$$

$$A = 1 \cdot 58 \quad a = 0 \cdot 0115$$

$$C = 44 \cdot 04 \quad c = 0 \cdot 3197$$

$$w_0 = 0 \cdot 576$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	1·56	—
19·7	1·26	499
40·3	0·96	537
64·1	0·73	523
87·9	0·55	521
92·5	0·48	560
118·0	0·29	624

$$10^5 k_m = 543, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 170,$$

$$10^3 w_m = 579, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 166 \cdot 4.$$

Tabelle 86.

$$\log T = 0 \cdot 9021 - 2 \quad \log P = 0 \cdot 8808$$

$$A = 1 \cdot 01 \quad a = 0 \cdot 0134$$

$$C = 46 \cdot 74 \quad c = 0 \cdot 6195$$

$$w_0 = 0 \cdot 661$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	1·00	—
9·05	0·82	1000
31·6	0·52	912
49·3	0·25	1230
72·0	0·20	977
95·8	0·09	1096
312	— 0·05	

$$10^5 k_m = 1018, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 164,$$

$$10^3 w_m = 665, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 154 \cdot 5.$$

$$w_0 = 1 \cdot 056 - 1 \cdot 531$$

Tabelle 88.

$$\log T = 0 \cdot 9021 - 2 \quad \log P = 1 \cdot 4493$$

$$A = 2 \cdot 93 \quad a = 0 \cdot 0104$$

$$C = 47 \cdot 32 \quad c = 0 \cdot 1684$$

$$w_0 = 1 \cdot 171$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	2·89	—
47·9	2·41	177
98·9	1·98	172
147·7	1·56	185

(Zu Tabelle 87.)

t	$A-X$	$10^4 k$
50·6	0·29	103
66·5	0·13	131
94·5	0·06	127
263	-0·06	—

$$10^4 k_m = 114, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 162,$$

$$10^3 w_m = 580, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 166\cdot3.$$

Tabelle 89.

$$\log T = 0\cdot9372 - 2 \quad \log P = 1\cdot4493$$

$$A = 2\cdot79 \quad a = 0\cdot0108$$

$$C = 47\cdot40 \quad c = 0\cdot1829$$

$$w_0 = 1\cdot320$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	2·75	—
70·0	2·10	176
246·5	1·01	179
286·1	0·83	184
384·6	0·59	175
505	0·29	195

$$10^5 k_m = 181, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 988,$$

$$10^3 w_m = 1324, \quad \frac{10^5 k_b}{c} = 999\cdot5.$$

Tabelle 91.

$$\log T = 0\cdot9306 - 2 \quad \log P = 1\cdot1767$$

$$A = 1\cdot61 \quad a = 0\cdot0115$$

$$C = 48\cdot04 \quad c = 0\cdot3426$$

$$w_0 = 1\cdot321$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	1·59	—
33·6	1·21	369
57·1	1·03	340
78·8	0·89	327
127·2	0·57	355
144·0	0·48	365
198·7	0·25	407
820	-0·11	—

$$10^5 k_m = 355, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 104,$$

$$10^3 w_m = 1324, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 99\cdot25.$$

Tabelle 93.

$$\log T = 0\cdot9021 - 2 \quad \log P = 0\cdot8808$$

$$A = 0\cdot98 \quad a = 0\cdot0130$$

$$C = 49\cdot24 \quad c = 0\cdot6510$$

$$w_0 = 1\cdot056$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	0·95	—
9·7	0·81	853

(Zu Tabelle 88.)

t	$A-X$	$10^4 k$
262·1	1·05	174
286·9	0·93	174
415	0·45	196

$$10^5 k_m = 178, \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 105,$$

$$10^3 w_m = 1174, \quad \frac{10^4 k_b}{c} = 108\cdot6.$$

Tabelle 90.

$$\log T = 0\cdot8258 - 2 \quad \log P = 1\cdot4493$$

$$A = 3\cdot77 \quad a = 0\cdot0113$$

$$C = 70\cdot12 \quad c = 0\cdot2094$$

$$w_0 = 1\cdot376$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	3·71	—
65·6	2·85	185
136·1	1·93	214
214·8	1·34	209
278·3	1·08	195

$$10^5 k_m = 203, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 968,$$

$$10^3 w_m = 1379, \quad \frac{10^5 k_b}{c} = 971\cdot0.$$

Tabelle 92.

$$\log T = 0\cdot8758 - 2 \quad \log P = 1\cdot1767$$

$$A = 1\cdot79 \quad a = 0\cdot01125$$

$$C = 54\cdot91 \quad c = 0\cdot3452$$

$$w_0 = 1\cdot531$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·50	1·75	—
33·8	1·44	280
80·5	0·98	325
104·2	0·84	315
143·6	0·62	321
194·8	0·47	298
243·7	0·24	358

$$10^5 k_m = 316, \quad \frac{10^5 k_m}{c} = 915,$$

$$10^3 w_m = 1534, \quad \frac{10^5 k_b}{c} = 899\cdot3.$$

Tabelle 94.

$$\log T = 0\cdot9426 - 2 \quad \log P = 0\cdot8808$$

$$A = 0\cdot88 \quad a = 0\cdot0128$$

$$C = 49\cdot01 \quad c = 0\cdot7113$$

$$w_0 = 1\cdot338$$

t	$A-X$	$10^5 k$
1	0·87	—
10	0·72	872

(Zu Tabelle 93.)			(Zu Tabelle 94.)		
t	$A-X$	$10^5 k$	t	$A-X$	$10^5 k$
25·0	0·62	795	31·2	0·53	706
54·3	0·40	717	48·5	0·39	729
71·8	0·32	677	58·3	0·36	666
77·6	0·19	918	79·2	0·29	609
127·2	0·14	664	104·6	0·12	827
$10^5 k_m = 735,$	$\frac{10^4 k_m}{c} = 113,$		507	- 0·06	—
$10^3 w_m = 1060,$	$\frac{10^4 k_b}{c} = 116·3.$		$10^5 k_m = 688,$	$\frac{10^5 k_m}{c} = 967,$	
			$10^3 w_m = 1342,$	$\frac{10^5 k^b}{c} = 990 \text{ 4.}$	

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

$w_m = 0·0033 - 0·0052$								
$c, \dots, 0·1631$	0·2045	0·2639	0·3058	0·5467	0·6157	0·6525	Mittelwerte	
$10^3 w_m$	4	5	3	5	4	5	5	5
$\frac{10^4 k_{km}}{c}$	357	343	345	362	340	358	344	350
$w_m = 0·580 - 0·716$								
$c, \dots, 0·1700$	0·1700	0·1910	0·3197	0·3228	0·6195	0·7029	Mittelwerte	
$10^3 w_m$	580	716	716	579	597	665	580	633
$\frac{10^4 k_m}{c}$	166	150	148	170	154	164	162	159
$w_m = 1·060 - 1·534$								
$c, \dots, 0·1684$	0·1829	0·2094	0·3426	0·3452	0·6510	0·7113	Mittelwerte	
$10^3 w_m$	1174	1324	1379	1324	1534	1060	1342	1305
$\frac{10^4 k_m}{c}$	105	99	97	104	92	113	97	101

In wasserarmem und in wasserreicherem Glycerin wächst somit die Reaktionsgeschwindigkeit wieder proportional der Chlorwasserstoffkonzentration.

c) Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration.

Die in den vorhergehenden Versuchen ermittelten Konstanten der β -Naphthoesäure lassen sich durch folgende Gleichung als Funktionen des Wassergehaltes und der Chlorwasserstoffkonzentration darstellen:

$$\frac{k}{c} = \frac{1}{28·64 + 55·08w - 1·005w^{3/2}}$$

Sie gilt für den Wassergehalt 0·003 bis 1·5 und für Salzsäurekonzentrationen von $c = 0·16 - 0·7$.

C. Vergleiche mit der Esterbildung in Äthylalkohol.

Wie bei den Nitrobenzoesäuren sind auch einige Konstanten der Naphthoesäuren errechnet. Die Bezeichnung bleibt gleich. In den Rubriken V_a und V_g bedeutet α das Verhältnis zur α -Naphthoesäure.

Säure w_m	Alkohol		Glycerin		$\frac{k_a}{k_g}$	Ya		Vg		α
	c	$10^3 k$	$10^3 k$	%		b	a	b	a	
α -Naphthoesäure	0.080	$\frac{1}{6}$	3.94 ¹⁸	100	100	0.371 ¹⁹	1	0.559	1	1.51
		$\frac{1}{6}$	3.45	87.6	94.2	0.392	1	0.613	1	
	0.733	$\frac{1}{6}$	0.648	16.5	1.62	0.450	1	0.810	1	1
		$\frac{1}{3}$	1.79	23.1	3.24	0.445	1			
	1.346	$\frac{1}{3}$	4.86	35.0	6.48	0.430	1	0.708	1	1
		$\frac{2}{3}$	0.273	6.92	1.09	0.431	1			
	0.080	$\frac{1}{6}$	10.31	100	5.51	0.971	2.62	0.847	1.51	1.51
		$\frac{1}{6}$	8.79	85.3	5.18	5.999	2.55	0.925	1.51	
	0.733	$\frac{1}{6}$	1.61	15.5	2.43	1.114	2.48	1.22	1.50	1.50
		$\frac{1}{3}$	4.28	21.7	4.86	1.061	2.38			
	1.346	$\frac{1}{3}$	12.5	36.8	9.72	1.107	2.57	1.07	1.51	1.51
		$\frac{2}{3}$	0.708	6.83	1.65	0.429	2.60			
0.080	$\frac{1}{6}$	1.79	9.11	3.29	1.080	2.28	1.07	1.51	1.51	
	$\frac{1}{3}$	5.32	15.6	6.59	0.988	2.28				
0.733	$\frac{1}{6}$	0.648	16.5	1.62	0.450	1	0.810	1	1	
	$\frac{1}{3}$	1.79	23.1	3.24	0.445	1				
1.346	$\frac{1}{3}$	4.86	35.0	6.48	0.430	1	0.708	1	1	
	$\frac{2}{3}$	0.273	6.92	1.09	0.431	1				

¹⁸ Diese Werte stammen aus: Wien. Akad. Ber. II b, II 6, 985 und 994 (1907).
¹⁹ Die Werte für die Benzoesäure sind entnommen: Wien. Akad. Ber. II b, II 5, 341 (1906), und Rec. trav. chim. 47, 592 (1922).

Die α -, bzw. β -Naphthoesäure verestert also bei einer Chlorwasserstoffkonzentration von $\frac{1}{6}$ und einem mittleren Wassergehalt von 0.030 Molen pro Liter in Äthylalkohol 1.08-, bzw. 1.87mal so rasch als in Glycerin.

Diese Verhältniszahlen sinken bei einem mittleren Wassergehalte von 0.733 Mol pro Liter auf 0.400, bzw. 0.660, bei einem solchen von 1.346 Mol pro Liter auf 0.250, bzw. 0.429, da bekanntlich Wasser auf die Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure viel weniger verzögernd wirkt als auf die mit äthylalkoholischer.

Für $c = \frac{1}{6}$ und $w_m = 0.030$ ist das Verhältnis der Konstanten der Benzoessäure zu denen der Naphthoesäuren in Äthylalkohol 1:0.371:0.971, in Glycerin 1:0.559:0.847 und verschiebt sich in beiden Medien bei größeren Wasserkonzentrationen infolge des stärkeren Einflusses des Wassers auf die Veresterung der Benzoessäure zuungunsten der letzteren. Dies stimmt mit dem Befunde bei anderen aromatischen und insbesondere aliphatischen Säuren überein. Die sterische Wirkung der Orthosubstitution zeigt sich bei der α -Naphthoesäure in Glycerin weniger als in Äthylalkohol. Ähnliche Erfahrungen wurden bei anderen orthosubstituierten Säuren gemacht.

Wie die Bestimmungen nach langer Versuchsdauer zeigen, ist die Veresterung praktisch vollständig, so daß die Verseifung des entstandenen Esters vernachlässigt werden kann.

IV. Chlorhydrinbildung.

Die nachstehend mitgeteilten Versuchsreihen über die Chlorhydrinbildung in Glycerin und Glykol wurden zur Vervollständigung der diesbezüglichen Versuche von Kailan und Goitein²⁰ ausgeführt. Bezeichnung und Berechnung der Konstanten sind bei allen Chlorhydrinversuchen die gleichen wie dort. Es beziehen sich also die k' auf die Rechnung mit natürlichen Logarithmen. Die k'_b sind mit den von Kailan und Goitein mitgeteilten Formeln berechnet.

A. Chlorhydrinbildung in Glycerin.

a) Bei Abwesenheit einer organischen Säure.

Tabelle 95.			Tabelle 96.		
$\log T = 0.9372 - 2$	$\log P = 1.1767$		$\log T = 0.8258 - 2$	$\log P = 0.8808$	
$w_0 = 0$	$C = 39.86$	$c = 0.2898$	$w_0 = 0$	$C = 49.47$	$c = 0.5509$
t	$C - X'$	$10^5 k'$	t	$C - X'$	$10^5 k'$
1	39.87		1	49.45	
127.6	39.68	3.61	130.0	49.26	3.20
248.0	39.62	2.51	362.5	49.02	2.48
651.5	39.16	2.72	845	48.47	2.43
1079	38.74	2.65	1371	47.89	2.37
1852	38.08	2.47	2048	47.28	2.22
3125	37.02	2.37	3389	45.66	2.36

²⁰ Wien. Akad. Ber. 136, II b, 405 (1927).

(Zu Tabelle 95.)

$$10^5 k'_m = 2 \cdot 44, \quad 10^5 k_b = 2 \cdot 77, \\ 10^3 w_m = 8.$$

(Zu Tabelle 96.)

$$10^5 k'_m = 2 \cdot 35, \quad 10^5 k'_b = 2 \cdot 40, \\ 10^3 w_m = 17.$$

Tabelle 97.

$\log T = 0 \cdot 9426 - 2$	$C = 47 \cdot 64$	$\log P = 1 \cdot 1767$
$10^3 w_0 = 301$	$C-X'$	$c = 0 \cdot 3501$
t		$10^5 k'$
1	47 \cdot 64	
1441	47 \cdot 28	5 \cdot 43
2768	46 \cdot 96	5 \cdot 16
3990	46 \cdot 57	5 \cdot 65
4496	46 \cdot 57	5 \cdot 02

$10^5 k'_m = 5 \cdot 29, \quad 10^5 k'_b = 4 \cdot 47, \quad 10^3 w_m = 304.$

b) Bei Anwesenheit einer organischen Säure, bzw. deren Ester.**1. In Gegenwart von α -Naphthoesäure, bzw. α -Naphthoesäureglyzerinester²¹.**Tabelle 98²².

$\log T = 0 \cdot 8258 - 2$	$w_0 = 0$	$C = 54 \cdot 11$	$\log P = 1 \cdot 1767$
$A = 2 \cdot 20$	$a = 0 \cdot 01237$	$C-X'$	$c = 0 \cdot 3544$
t	$A-X$		$10^5 k'$
76 \cdot 9	0 \cdot 49	53 \cdot 90	5 \cdot 09
121 \cdot 8	0 \cdot 04	53 \cdot 83	4 \cdot 35
243 \cdot 9	- 0 \cdot 50 ²³	53 \cdot 57 ²³	4 \cdot 06
411 \cdot 6	- 0 \cdot 97 ²³	53 \cdot 10 ²³	4 \cdot 59

$10^5 k'_m = 4 \cdot 44, \quad 10^3 w_m = 8.$

2. In Gegenwart von β -Naphthoesäure, bzw. β -Naphthoesäureglyzerinester.Tabelle 99²⁴.

$\log T = 0 \cdot 8981 - 2$	$w_0 = 0$	$C = 46 \cdot 02$	$\log P = 1 \cdot 1767$
$A = 2 \cdot 41$	$a = 0 \cdot 01601$	$C-X'$	$c = 0 \cdot 3058$
t	$A-X$		$10^5 k'$
48 \cdot 3	0 \cdot 54	45 \cdot 90	5 \cdot 72
72 \cdot 5	0 \cdot 26	45 \cdot 82	6 \cdot 04
245	—	45 \cdot 53	4 \cdot 42

$10^5 k'_m = 4 \cdot 56, \quad 10^3 w_m = 8.$

Tabelle 100²⁵.

$\log T = 0 \cdot 9013 - 2$	$w_0 = 0$	$C = 49 \cdot 24$	$\log P = 0 \cdot 8808$
$A = 1 \cdot 20$	$a = 0 \cdot 01590$	$C-X'$	$c = 0 \cdot 6525$
t	$A-X$		$10^5 k'$
1	1 \cdot 17	49 \cdot 26	—
9 \cdot 55	0 \cdot 76	49 \cdot 20	9 \cdot 65
28 \cdot 5	0 \cdot 17	49 \cdot 13	8 \cdot 08
55 \cdot 8	—	49 \cdot 08	6 \cdot 19
120 \cdot 3	- 0 \cdot 22	49 \cdot 96	4 \cdot 98

$10^5 k'_m = 5 \cdot 34, \quad 10^3 w_m = 8.$

²¹ Diese Chlorbestimmungen wurden gewichtsanalytisch ausgeführt. ²² Vgl. Tabelle 58. ²³ Für diese vier Versuche wurden im Wägegglas je 7–9 g eingewogen. ²⁴ Vgl. Tabelle 77. ²⁵ Vgl. Tabelle 80.

B. Chlorhydrinbildung in Glykol.

a) Bei Abwesenheit einer organischen Säure.

Tabelle 101.

$\log T = 0.0192 - 2$		$\log P = 0.8808$
$C = 23.68$	$w_0 = 0$	$c = 0.3648$
t	$C-X'$	$10^5 k'$
0.5	23.65	—
1488	23.21	1.35
2565	22.85	1.39
3150	22.66	1.40
3531	22.67	1.23
3943	22.58	1.21

$$10^5 k'_m = 1.31, \quad 10^5 k'_b = 1.19, \quad 10^3 w_m = 7.$$

b) In Gegenwart von Orthonitrobenzoesäure, bzw. Orthonitrobenzoesäureglyzerinester²⁶.Tabelle 102²⁷.

$\log T = 0.8801 - 2$		$\log P = 0.7000$	
$A = 4.96$	$a = 0.0841$	$w_0 = 0$	
		$C = 17.83$	
		$c = 0.3023$	
t	$A-X$	$C-X'$	$10^5 k'$
168.0	3.85	17.71	3.98
390	2.70	17.53	4.37
601	1.88	17.28	5.21
650	1.70	17.30	4.64

$$10^5 k'_m = 4.81, \quad 10^3 w_m = 28.$$

Tabelle 103²⁸.

$\log T = 0.8908 - 2$		$\log P = 0.7000$	
$A = 4.89$	$a = 0.0853$	$w_0 = 0$	
		$C = 34.69$	
		$c = 0.6050$	
t	$A-X$	$C-X'$	$10^5 k'$
1	4.85	34.65	..
263	2.15	34.28	4.55
340	1.55	34.13	4.74
480	0.83	33.89	4.81
3122	— 4.29	30.48	4.14

$$10^5 k'_m = 4.16, \quad 10^3 w_m = 71.$$

Tabelle 104²⁹.

$\log T = 0.0050 - 1$		$\log P = 0.6000$	
$A = 3.17$	$a = 0.0902$	$w_0 = 1.472$	
		$C = 18.14$	
		$c = 0.5164$	
t	$A-X$	$C-X'$	$10^3 k'$
0.1	3.13	18.12	—
1849	0.85	18.02	3.61
3958	— 0.17	17.85	4.07

$$10^3 k'_m = 3.99, \quad 10^3 w_m = 1504.$$

Die berechneten Konstanten stimmen bei den Versuchen über die Chlorhydrinbildung ohne organische Säure mit den gefundenen innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchs-

²⁶ Diese Chlorbestimmungen wurden nach Volhart ausgeführt. ²⁷ Vgl. Tabelle 9. ²⁸ Vgl. Tabelle 11. ²⁹ Vgl. Tabelle 17.

fehler überein. Eine solche Übereinstimmung besteht auch zwischen den hier und den von A. Kailan und E. Goitein mitgeteilten Versuchen über Chlorhydrinbildung bei Anwesenheit organischer Säuren, bzw. deren Ester. Die Versuche 98, 99, 100 und 102, 103 lassen wieder die im letzteren Falle eintretende Vergrößerung der Chlorhydrinbildungsgeschwindigkeit erkennen.

V. Veresterung ohne Katalysator.

Die Versuchsanordnung und die Bezeichnung waren auch hier die gleichen wie in der Arbeit von A. Kailan und E. Goitein. Es sind daher $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ (natürliche Logarithmen) $k_{\frac{3}{2}} = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}} \right)$, $k_2 = \frac{1}{at} \frac{x}{a-x}$ die mono-, „sesqui-“ und bimolekularen Reaktionskonstanten. Die Versuchstemperatur war wie dort die des bei Atmosphärendruck siedenden Anilins, also im Mittel 183°. Die Dichte des Glyzerins wurde wieder mit $d_{40}^{1830} = 1.107$ angenommen.

α-Naphthoesäure.

Tabelle 105.

	log T = 0.8694 - 2			$w_0 = 0$			log P = 1.4493		
t	A	A-X	$10^5 a$	$10^5(a-x)$	$10^5 w_m$	$10^5(a-\frac{x}{2})$	$10^5 k_1$	$k_{\frac{3}{2}}$	k_2
570	4.11	2.01	1197	585	306	891	126	0.0138	0.153
1039	2.78	0.99	810	288	261	549	99	0.0145	0.215

Tabelle 106.

	log T = 0.9458 - 2			$w_0 = 1.903$			log P = 1.4493		
t	A	A-X	$10^5 a$	$10^5(a-x)$	w_m	$10^5(a-\frac{x}{2})$	$10^5 k_1$	$k_{\frac{3}{2}}$	k_2
366	3.45	2.26	1198	785	1.905	991	116	0.0118	0.120
981	3.45	1.37	1198	476	1.907	837	94	0.0109	0.129

β-Naphthoesäure.

Tabelle 107.

	log T = 0.9472 - 2			$w_0 = 0$			log P = 1.4493		
t	A	A-X	$10^5 a$	$10^5(a-x)$	$10^5 w_m$	$10^5(a-\frac{x}{2})$	$10^5 k_1$	$k_{\frac{3}{2}}$	k_2
597	4.24	2.09	1477	728	374	1102	119	0.0117	0.117
627	2.57	1.42	895	495	200	695	95	0.0116	0.144

Tabelle 108.

	log T = 0.8981 - 2			$w_0 = 1.884$			log P = 1.4493		
t	A	A-X	$10^5 a$	$10^5(a-x)$	w_m	$10^5(a-\frac{x}{2})$	$10^5 k_1$	$k_{\frac{3}{2}}$	k_2
801	4.16	2.1	1294	625	1.887	959	91	0.00964	0.103
1375	4.16	1.38	1294	429	1.888	861	80	0.00941	0.113

Mit steigender Säurekonzentration steigen somit die monomolekularen und sinken die bimolekularen Konstanten, während die „sesquimolekularen“ ihren Wert annähernd beibehalten. Die Selbstveresterung in Glycerin verläuft also bei der α - und der β -Naphthoesäure ebenso wie die der früher untersuchten Säuren³⁰ nach der Gleichung für „sesquimolekulare“ Reaktionen.

Bildet man die arithmetischen Mittel aus den sich auf ungefähr gleiche mittlere Wasserkonzentrationen beziehenden sesquimolekularen Konstanten, so erhält man folgende Übersicht.

Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für die Butter- und Benzooesäure angegeben.

$10^3 w_m$	Benzoës.	α -Naphthoes.	β -Naphthoes.	Butters.
	$k_{\frac{3}{2}}$	$k_{\frac{3}{2}}$	$k_{\frac{3}{2}}$	$k_{\frac{3}{2}}$
2—400	0·13	0·0142	0·0117	0·447
1890—1940	—	0·0114	0·0095	0·527

Der Wasserzusatz bewirkt also ähnlich wie bei den Oxybenzooesäuren eine Erniedrigung der $k_{\frac{3}{2}}$ um etwa 20%, während er bei der Buttersäure und ihren Homologen eine etwa ebenso starke Erhöhung hervorgerufen hatte.

Das Verhältnis der $k_{\frac{3}{2}}$ der Benzooesäure zu den $k_{\frac{3}{2}}$ der zwei Naphthoesäuren ist 1 : 0·109 : 0·090, das der zwei letzteren 1 : 0·82.

Während mit HCl als Katalysator die monomolekularen Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der β -Naphthoesäure in Glycerin um 50%, in Äthylalkohol sogar um 150% größer als die der α -Naphthoesäure sind, geht die Veresterung ohne Katalysator bei der letzteren Säure entschieden rascher vor sich als bei der β -Naphthoesäure. Das spricht dafür, daß ebenso wie in wässriger Lösung bei 25°, so auch in glyzerinischer bei 183° die α -Naphthoesäure weit stärker dissoziiert ist als die β -Naphthoesäure. Denn wenn es sich bei der Esterbildung im wesentlichen um eine H^+ -Katalyse handelt — die Ableitung der Gleichung für „sesquimolekulare“ Reaktionen durch A. Kailan³¹ beruht ja auf dieser Annahme —, muß die Dissoziation der zu veresternden Säure bei der Selbstveresterung eine Rolle spielen, nicht aber bei der Esterbildung in Anwesenheit einer sehr viel stärkeren Katalysatorsäure³², da ja im letzteren Falle die Veresterung stets bei praktisch gleicher H^+ -Konzentration erfolgt, so daß die konstitutiven Einflüsse bezüglich dieser Reaktion rein zum Ausdruck kommen können. Auffallend ist, daß die $k_{\frac{3}{2}}$ der Benzooesäure 9mal

³⁰ Rec. trav. chim. 41, 592 (1922); 43, 512 (1924); Wien. Akad. Ber. II b, 133, 485 (1924); 136, 405 (1927).

³¹ Wien. Akad. Ber. II b, 117, 513 (1908).

³² Vgl. A. Kailan, Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 663 (1915).

so groß als die der α - und 11mal so groß als die der β -Naphthoesäure sind, da doch das Verhältnis der monomolekularen Konstanten für die Veresterungsgeschwindigkeit bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff bei 25°, z. B. bei $c = \frac{1}{6}$ und $w_m = 0.03$, 1:0.56:0.85 gefunden wurde und die Dissoziationskonstanten bei 25° in wässriger Lösung $6.5 \cdot 10^{-5}$, $20 \cdot 10^{-5}$ und $6.8 \cdot 10^{-5}$ (nach anderen Angaben $5.2 \cdot 10^{-5}$) betragen³³. Man hätte also für die Konstanten der Selbstveresterung der α - und β -Naphthoesäure Werte erwarten sollen, die sich nicht sehr stark von den bei der Benzoesäure beobachteten unterscheiden würden. Indessen hat sich auch schon beim Vergleiche der Geschwindigkeitskonstanten der Selbstveresterung der Oxy-säuren mit jener der Benzoesäure der Wert der letzteren als auffallend hoch erwiesen.

Unter obiger Voraussetzung deuten die vorliegenden Versuche jedenfalls darauf hin, daß in Glyzerin bei 183° die Benzoesäure nicht nur stärker dissoziiert ist als die β -, sondern sogar als die α -Naphthoesäure.

VI. Zusammenfassung.

Es werden die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Nitrobenzoesäuren in Glykol und der Naphthoesäuren in Glyzerin bei 25° gemessen und als Funktionen der Wasser- (w) und Salzsäurekonzentration (c) des Mediums durch Intrapola-tionsformeln dargestellt.

Diese Konstanten nehmen in wasserwarmem Glyzerin und Glykol und in wasserreicherem Glyzerin proportional der Chlorwasserstoffkonzentration zu, in wasserreicherem Glykol aber rascher, was mit früheren Beobachtungen übereinstimmt.

Für $c = \frac{1}{6}$ und $w = 0.065$ ist das Verhältnis der mono-molekularen Konstanten der Benzoesäure zu jenen der o -, m - und p -Nitrobenzoesäure und der α - und β -Naphthoesäure in Äthylalkohol 1:0.054:0.57:0.70:0.39:1.00, in Glykol 1:0.038:0.69:0.79, in Glyzerin 1:0.068:0.63:0.80:0.61:0.93. Die sterische Hinderung durch die Orthosubstitution ist somit hier in Glyzerin kleiner, in Glykol größer als in Äthylalkohol. Daher wird auch die Orthonitrobenzoesäure in Glyzerin rascher als in Glykol verestert, während sonst meist das umgekehrte Verhältnis besteht.

Bei geringem Wassergehalt sind die Veresterungsgeschwindigkeiten in beiden Medien kleiner als in Äthylalkohol, bei größerem aber größer wegen der weitaus stärkeren verzögernden Wirkung des Wassers in letzterem.

Unter den Versuchsbedingungen findet praktisch vollständige Veresterung statt, so daß die Wiederverseifung nicht zu berücksichtigen ist.

³³ Vgl. Landolt-Börnstein 5. A., 1150.

Bei 183° verläuft die Selbstveresterung der Naphthoesäuren in Glyzerin ebenso wie die der bisher gemessenen Säuren nach der Gleichung für „sesquimolekulare“ Reaktionen, deren Konstanten in Glyzerin, das etwa zwei Mole Wasser im Liter enthält, um rund 20% kleiner sind als in ursprünglich absolutem. In letzterem sind sie bei der α -Naphthoesäure neunmal, bei der β -Naphthoesäure elfmal kleiner als bei der Benzoesäure, woraus geschlossen wird, daß diese in Glyzerin von 183° nicht nur stärker als die β -, sondern auch als die α -Naphthoesäure dissoziiert sein muß, falls es sich bei der Selbstveresterung hauptsächlich um eine Wasserstoffionenkatalyse handelt.

In Glyzerin und Glykol bei 25° über die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung ausgeführte Versuche bestätigen den Befund von Kailan und Goitein.