

Über Veresterungsgeschwindigkeiten mit äthyl- alkoholischer, äthylenglykolischer und glyzerinischer Salzsäure

Von

Anton Kailan und Adolf Ostermann

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Jänner 1930)

A. Versuchsanordnung¹.

Nachstehend werden Messungen der Geschwindigkeit der durch Salzsäure katalysierten Veresterungen der Hydrozimtsäure in Glycerin und Glykol, der *n*-Buttersäure, der Isobuttersäure, der 2, 4- und 3, 5-Dinitrobenzoesäuren in Glycerin, der letzteren auch in Äthylalkohol, in ursprünglich absoluten Medien und in solchen, die zu Versuchsbeginn 2/3 und 4/3 Mole Wasser enthielten, sowie ein Versuch über die Veresterung von *n*-Valeriansäure mit glyzerinischer Salzsäure mitgeteilt.

Über die Veresterungsgeschwindigkeiten der genannten Säuren mit Salzsäure als Katalysator liegen Angaben im Schrifttum vor, u. zw. über die der Hydrozimtsäure in Äthylalkohol² von A. Kailan, der *n*-Buttersäure in Methylalkohol³ und in Äthylalkohol⁴ von H. Goldschmidt, in Glycerin von A. Kailan und R. Obogi⁵ und über die Veresterungsgeschwindigkeiten der Dinitrobenzoesäuren in Äthylalkohol⁶ von A. Kailan.

Die erwähnten Säuren waren — mit Ausnahme der 2, 4-Dinitrobenzoesäure, welche selbst hergestellt wurde — Kahlbaumsche Präparate. Bei der Überprüfung zeigten sie die im Schrifttum angegebenen Siedepunkte bzw. Schmelzpunkte. Die Titrationsanalysen ergaben befriedigende Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem berechneten Laugenverbrauche.

Zur Überprüfung der Arbeitsmethode und zur Bestimmung des etwaigen Wassergehaltes der verwendeten Medien wurde im Versuch 1 bzw. 2 Benzoesäure in Glycerin bzw. Äthylenglykol verestert. Die dort angegebenen k_b wurden nach der später mitgeteilten bzw. der von Kailan und Melkus⁷ angegebenen

¹ Die Versuche mit 3, 5-Dinitrobenzoesäure in Äthylalkohol wurden von A. Kailan, alle übrigen von A. Ostermann ausgeführt. ² Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 1137. bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 1043. ³ Z. physikal. Chem. 80, 1913, S. 30. ⁴ Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 728. ⁵ Rec. trav. chim. 43, 1924, S. 512. ⁶ Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 571, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 471. ⁷ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 9, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 9.

Formel berechnet. Sie stimmen in beiden Fällen gut mit den gefundenen Werten überein.

Das wasserfreie Glycerin wurde durch dreimalige Destillation des käuflichen „chemisch reinen“ Glycerins im Vakuum erhalten. Es wurde für die Versuche nur die bei 12 mm Druck bei 175° übergegangene Mittelfraktion benützt. Das verwendete Glykol war das von Adolfine Schachner⁸ benutzte Präparat.

Die Dichte des verwendeten Glycerins betrug $d_{40}^{25^{\circ}} = 1.2580$, die des Glykols $d_{40}^{25^{\circ}} = 1.11005$.

Als Dichten $d_{40}^{25^{\circ}}$ der glyzerinischen bzw. glykolischen Reaktionsgemische wurden folgende Werte benützt⁹:

Lösung in Glycerin.

<i>c</i>	1/24	1/12	1/6	1/3	2/3
<i>w</i> = 0	1.259	1.259	1.260	1.262	1.264
<i>w</i> = 2/3	1.257	1.257	1.258	1.260	1.262
<i>w</i> = 4/3	1.254	1.254	1.255	1.257	1.259

Lösung in Glykol.

<i>w</i> = 0	1.114	1.116	1.118	1.120	1.124
<i>w</i> = 2/3	1.113	1.115	1.117	1.119	1.123
<i>w</i> = 4/3	1.112	1.114	1.116	1.118	1.122

In Glykol stimmen die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Hydrozimsäure mit denen der gesättigten aliphatischen Fettsäuren nahezu vollständig überein, in Glycerin schienen sie zunächst höher als die der letzteren zu sein.

Indessen wurden bei der Veresterung der Isobuttersäure in Glycerin Werte erhalten, die mit den von R. Obogi¹⁰ für *n*-Buttersäure und von H. Raupenstrauch¹¹ für diese und die übrigen gesättigten normalen Fettsäuren gefundenen nahezu gleich waren, während doch hier niedrigere Zahlen zu erwarten gewesen wären.

Deshalb wurde die Veresterungsgeschwindigkeit der *n*-Buttersäure nochmals gemessen und tatsächlich praktisch gleich der der Hydrozimsäure gefunden. Die gleiche Konstante ergab sich auch für die *n*-Valeriansäure bei einem mit letzterer ausgeführten Orientierungsversuche.

Somit kann wohl angenommen werden, daß dies auch für die übrigen gesättigten normalen Fettsäuren gilt.

Die Bereitung der äthylalkoholischen, glyzerinischen bzw. äthylenglykolischen Salzsäure war die gleiche wie in früheren Arbeiten von A. Kailan und seinen Mitarbeitern.

Bei den sehr rasch veresternden Säuren wurde, um auch hier noch den Zeitfehler vernachlässigen zu können, wie folgt

⁸ Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 23, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 191.

⁹ Die Dichten von *c* = 1/6 bis 2/3 *n* wurden der Arbeit von A. Kailan und E. Krakauer entnommen. Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 347, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1923, S. 347. ¹⁰ Rec. trav. chim. 43, 1924, S. 512. ¹¹ Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 485, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 485.

verfahren: In ein ca. 4 cm breites und 12 cm hohes zylindrisches Glasgefäß mit gut passendem, plangeschliffenem Glasstöpsel wurden die zu veresternde organische Säure und entsprechende Mengen Glyzerin bzw. Glykol eingewogen und das Gefäß in den Thermostaten gehängt; sodann wurde in ein kleines Gläschen die glyzerinische bzw. glykolische Salzsäure eingewogen und in das im Thermostaten befindliche zylindrische Glasgefäß so hineingleiten gelassen, daß die beiden Lösungen nicht in Berührung kamen. Nach etwa 10 Minuten, nachdem beide Lösungen die Temperatur des Thermostaten angenommen hatten, wurde das Reaktionsgefäß kräftig geschüttelt. In 3—4 Minuten war die Lösung homogen. Die Zeit wurde vom Beginn des Schüttelns bis zum Eintragen der betreffenden Probe in Wasser gerechnet.

Die Versuchsanordnung bei langsam verlaufenden Veresterungen war die gleiche wie in früheren Arbeiten von A. Kailan und seinen Mitarbeitern.

Titriert wurde mit Barytlauge, bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure auch mit alkoholischer Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator.

Die Versuchstemperatur war 25° C.

Da die Versuche mit den rasch veresternden Säuren im Sommer ausgeführt wurden, wo die Temperatur des Arbeitsraumes auch etwa 25° betrug, wurden die rund 3 Minuten, die vom Zeitpunkte der Entnahme der Probe aus dem Reaktionsgefäße bis zum Ausgießen der gewogenen Lösung in den mit destilliertem Wasser versehenen Titriertkolben — das ist also bis zur praktischen Beendigung der Reaktion — vergingen, voll berücksichtigt.

In den folgenden Tabellen ist t die, wie oben angegeben, bestimmte Reaktionszeit in Stunden, a , c , w 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 Lauge für die organische Säure bzw. Salzsäure, die in 10 g Einwaage (E) des Reaktionsgemisches enthalten waren. $A-X$ ist der Verbrauch für die erstere zur Zeit t . Der Briggsche Logarithmus des Titers der Lauge wird unter T angegeben.

Die Konstanten k sind nach der Formel für monomolekulare Reaktionen und Briggsche Logarithmen berechnet; k_m ist der Mittelwert der k , berechnet unter Berücksichtigung des Gewichtes $p = t^2 (A-X)^2$ jeder Einzelbestimmung, unter k_b sind die nach den später mitzuteilenden Formeln errechneten Konstanten angeführt. Die Fehler der letzteren in Prozenten der gefundenen Konstanten finden sich unter $f\%$, das Verhältnis dieser Fehler zu den zulässigen prozentischen der k -Werte unter v . Nimmt man die Zeitbestimmungen als praktisch fehlerfrei und die eben noch möglichen Titrationsfehler mit 0.2 cm³ an und berücksichtigt, daß letztere bei einem Umsatze von 63.2% den geringsten Einfluß auf die Konstanten haben, so wird der zulässige prozentische Fehler $\frac{54 \cdot 37}{A}^{12}$.

Die w_m sind die auf die gleiche Weise wie die k_m berechneten Mittelwerte des während der Reaktion im Mittel vorhandenen Wassers.

¹² Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 573, 574, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 372, 373.

B. Versuchsreihen.

I. Versuche mit Benzoesäure.

Von der von Kahlbaum bezogenen, aus Wasser umkristallisierten Benzoesäure verbrauchten 0·2150 g 40·71 cm³ einer 0·04330 *n*-Barytlaug (ber. 40·67) F. P. 121°.

(In Glyzeriu.)

Tabelle 1.

$T = 0\cdot6365 - 2$

$A = 15\cdot64$	$C = 30\cdot61$
$a = 0\cdot0853$	$c = 0\cdot1670$
t	$A-X \quad k \cdot 10^5$
0·18	15·62 —
27·19	10·19 684
50·55	7·18 669
84·59	4·65 623
115·30	3·04 617

$10^5 k_m = 645 \quad 10^4 k_m/c = 386$
 $w_m = 0\cdot026$ für $w_0 = 0$
 $10^4 k_b = 675$ ¹³

(In Glykol.)

Tabelle 2.

$T = 0\cdot6389 - 2$

$A = 24\cdot39$	$C = 34\cdot02$
$a = 0\cdot1188$	$c = 0\cdot1656$
t	$A-X \quad k \cdot 10^5$
0·21	24·34 —
20·88	16·35 831
38·53	11·71 827
41·38	11·24 813
51·84	9·57 784
61·93	7·88 793
87·74	5·11 774

$10^5 k_m = 805 \quad 10^4 k_m/c = 486$
 $w_m = 0\cdot035$ für $w_0 = 0$
 $k_b = 778\cdot10^{-5}$

II. *n*-Valeriansäure.

Die von Kahlbaum bezogene Säure zeigte übereinstimmend mit den Angaben im Schrifttum ¹⁴ den Siedepunkt 185° C bei 741 mm Druck; 0·4850 g verbrauchten 42·00 cm³ einer 0·1132 *n*-Barytlaug (ber. 41·96).

Versuch in ursprünglich wasserfreiem Glyzeriu; $w_0 = 0$.

Tabelle 3.

$T = 0\cdot0538 - 1$

$A = 6\cdot27$	$a = 0\cdot0894$	$C = 11\cdot53$	$c = 0\cdot1644$
t	$A-X$	k	
0·45	4·32	0·359	
0·90	3·08	0·343	
1·17	2·50	0·341	
2·08	1·28	0·332	

$k_m = 0\cdot341$

$k_m/c = 2\cdot08$

$w_m = 0\cdot026$

III. Normale Buttersäure.

0·4221 g der von Kahlbaum bezogenen Säure erforderten 42·35 cm³ 0·1132 *n*-Barytlaug (ber. 42·36) Siedepunkt 163° bei 743 mm Druck.

¹³ Nach der Rec. trav. chim. 41, 1922, S. 592, angegebenen Formel findet man den praktisch identischen Wert $10^4 k_b = 665$. ¹⁴ Zander A., 224, S. 65.

1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Glycerin; $w_0 = 0$.

Tabelle 4.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 5.93$	$C = 22.46$	
$a = 0.0847$	$c = 0.3208$	
t	$A-X$	k
0.34	3.62	0.651
0.75	1.88	0.666
1.10	1.12	0.658
$k_m = 0.653$	$k_m/c = 2.04$	
$w_m = 0.027$	$k_b = 0.660$	

Tabelle 5.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 7.15$	$C = 11.80$	
$a = 0.1020$	$c = 0.1684$	
t	$A-X$	k
0.46	4.86	0.364
0.83	3.67	0.349
1.11	2.93	0.349
2.14	1.30	0.346
$k_m = 0.349$	$k_m/c = 2.07$	
$w_m = 0.031$	$k_b = 0.344$	

Tabelle 6.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 6.30$	$C = 5.95$	
$a = 0.0898$	$c = 0.0849$	
t	$A-X$	k
0.55	5.01	0.181
1.37	3.60	0.177
2.43	2.35	0.176
4.16	1.19	0.174
$k_m = 0.176$	$k_m/c = 2.07$	
$w_m = 0.026$	$k_b = 0.175$	

Tabelle 7.

$$T = 0.6365 - 2$$

$A = 20.12$	$C = 7.69$	
$a = 0.1096$	$c = 0.0419$	
t	$A-X$	k
1.51	14.72	0.0898
3.08	10.90	0.0865
4.53	8.37	0.0841
5.69	6.83	0.0825
8.06	4.80	0.0773
26.34	0.10	
$k_m = 0.6831$	$k_m/c = 1.98$	
$w_m = 0.033$	$k_b = 0.0854$	

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 8.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 7.12$	$C = 23.23$	
$a = 0.1016$	$c = 0.3313$	
t	$A-X$	k
0.17	6.10	0.395
0.42	4.93	0.380
1.14	2.75	0.363
2.04	1.28	0.365
$k_m = 0.369$	$k_m/c = 1.111$	
$w_m = 0.705$	$w_0 = 0.675$	
	$k_b = 0.354$	

Tabelle 9.

$$T = 0.6365 - 2$$

$A = 17.72$	$C = 30.27$	
$a = 0.0966$	$c = 0.1649$	
t	$A-X$	k
0.59	13.59	0.195
1.22	10.56	0.184
1.93	8.04	0.178
2.43	6.58	0.177
2.86	5.57	0.176
$k_m = 0.179$	$k_m/c = 1.09$	
$w_m = 0.681$	$w_0 = 0.654$	
	$k_b = 0.179$	

Tabelle 10.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 7.70$	$C = 5.81$
$a = 0.1095$	$c = 0.0827$

Tabelle 11.

$$T = 0.0538 - 1$$

$A = 7.48$	$C = 2.93$
$a = 0.1064$	$c = 0.0416$

(Zu Tabelle 10.)

t	$A-X$	k
0·87	6·40	0·0923
1·99	5·10	0·0899
3·25	3·92	0·0902
5·23	2·60	0·0902
$k_m = 0·0902$		$k_m/c = 1·09$
$w_m = 0·680$		$w_0 = 0·662$
$k_b = 0·0898$		

(Zu Tabelle 11.)

t	$A-X$	k
8·08	5·45	0·0447
6·93	3·72	0·0438
12·61	2·12	0·0434
75·50	0·08	—
$k_m = 0·0438$		$k_m/c = 1·05$
$w_m = 0·690$		$w_0 = 0·666$
$k_b = 0·0449$		

Tabelle 12.

$T = 0·0538 - 1$

$A = 5·67$ $C = 23·00$
 $a = 0·0807$ $c = 0·3272$

t	$A-X$	k
0·52	4·12	0·267
0·83	3·43	0·263
1·06	2·98	0·264
1·70	2·03	0·263
2·00	1·75	0·255
$k_m = 0·260$		$k_m/c = 0·794$
$w_m = 1·337$		$w_0 = 1·313$
$k_b = 0·260$		

Tabelle 13.

$T = 0·0538 - 1$

$A = 7·07$ $C = 11·65$
 $a = 0·1005$ $c = 0·1655$

t	$A-X$	k
0·78	5·57	0·133
1·50	4·44	0·135
2·76	3·09	0·130
3·73	2·56	0·129
$k_m = 0·131$		$k_m/c = 0·790$
$w_m = 1·334$		$w_0 = 1·307$
$k_b = 0·132$		

Tabelle 14.

$T = 0·0538 - 1$

$A = 7·36$ $C = 5·80$
 $a = 0·1045$ $c = 0·0823$

t	$A-X$	k
1·17	6·15	0·0667
3·46	4·35	0·0660
6·44	2·81	0·0649
10·07	1·65	0·0645
45·12	0·12	—
$k_m = 0·0651$		$k_m/c = 0·791$
$w_m = 1·346$		$w_0 = 1·316$
$k_b = 0·0652$		

Tabelle 15.

$T = 0·0538 - 1$

$A = 6·61$ $C = 2·89$
 $a = 0·0937$ $c = 0·0410$

t	$A-X$	k
1·34	5·96	0·0336
5·33	4·12	0·0329
10·45	3·00	0·0328
14·48	2·26	0·0322
$k_m = 0·0326$		$k_m/c = 0·797$
$w_m = 1·334$		$w_0 = 1·308$
$k_b = 0·0326$		

IV. Isobuttersäure.

Der Siedepunkt der von Kahlbaum bezogenen Säure war 156° C bei 743 mm Druck; 0·3111 g der Säure verbrauchten 38·33 cm³ 0·09219 *n*-Barytlauge (ber.: 38·34).

1. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

$$w_0 = 0.$$

Tabelle 16.

$T = 0·9647 - 2$

$A = 10·32$ $C = 28·89$
 $a = 0·1201$ $c = 0·3362$

Tabelle 17.

$T = 0·6389 - 2$

$A = 16·34$ $C = 55·39$
 $a = 0·0898$ $c = 0·3044$

(Zu Tabelle 16.)

t	$A-X$	k
0·53	5·18	0·562
0·60	4·73	0·564
0·86	3·50	0·546
1·41	1·86	0·528
$k_m = 0·551$	$k_m/c = 1·64$	
$w_m = 0·038$	$k_b = 0·553$	

(Zu Tabelle 17.)

t	$A-X$	k
0·66	7·34	0·527
0·98	5·08	0·518
1·43	3·15	0·500
1·82	2·09	0·492
$k_m = 0·511$	$k_m/c = 1·68$	
$w_m = 0·032$	$k_b = 0·507$	

Tabelle 18.

$T = 0·9647 - 2$

$A = 12·80$ $C = 14·26$
 $a = 0·1487$ $c = 0·1659$

t	$A-X$	k
0·61	8·60	0·283
0·98	6·82	0·279
1·60	4·77	0·268
$k_m = 0·275$	$k_m/c = 1·66$	
$w_m = 0·038$	$k_b = 0·273$	

Tabelle 19.

$T = 0·6389 - 2$

$A = 15·96$ $C = 30·57$
 $a = 0·0876$ $c = 0·1677$

t	$A-X$	k
0·59	10·69	0·295
0·92	8·68	0·288
1·42	6·47	0·283
1·65	5·72	0·270
3·00	2·62	0·262
$k_m = 0·279$	$k_m/c = 1·66$	
$w_m = 0·025$	$k_b = 0·284$	

Tabelle 20.

$T = 0·9647 - 2$

$A = 11·10$ $C = 7·09$
 $a = 0·1287$ $c = 0·0822$

t	$A-X$	k
0·60	9·15	0·140
1·15	7·72	0·137
2·81	4·62	0·136
3·59	3·69	0·133
$k_m = 0·135$	$k_m/c = 1·65$	
$w_m = 0·035$	$k_b = 0·136$	

Tabelle 21.

$T = 0·6389 - 2$

$A = 21·33$ $C = 15·38$
 $a = 0·1169$ $c = 0·0843$

t	$A-X$	k
1·06	15·05	0·143
2·06	11·15	0·143
3·37	7·56	0·134
$k_m = 0·139$	$k_m/c = 1·65$	
$w_m = 0·030$	$k_b = 0·141$	

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 22.

$T = 0·9647 - 2$

$A = 8·30$ $C = 22·83$
 $a = 0·0964$ $c = 0·2653$

t	$A-X$	k
0·61	5·99	0·232
0·99	4·92	0·229
1·99	3·01	0·221
2·72	2·20	0·212
$k_m = 0·221$	$k_m/c = 0·832$	
$w_m = 0·711$	$w_0 = 0·683$	
	$k_b = 0·220$	

Tabelle 23.

$T = 0·9647 - 2$

$A = 8·85$ $C = 14·60$
 $a = 0·1027$ $c = 0·1693$

t	$A-X$	k
0·97	6·36	0·148
2·16	4·37	0·142
3·20	3·14	0·141
4·08	2·49	0·135
$k_m = 0·140$	$k_m/c = 0·825$	
$w_m = 0·724$	$w_0 = 0·604$	
	$k_b = 0·139$	

Tabelle 24.

$T = 0.6365 - 2$

$A = 17.48$ $C = 30.63$
 $a = 0.0952$ $c = 0.1669$

t	$A-X$	k
0.72	13.72	0.146
1.62	10.20	0.145
2.66	7.24	0.144
3.40	5.95	0.138
3.90	5.27	0.134

$k_m = 0.139$ $k_m/c = 0.832$
 $w_m = 0.697$ $w_0 = 0.669$
 $k_b = 0.139$

Tabelle 25.

$T = 0.9647 - 2$

$A = 8.60$ $C = 7.20$
 $a = 0.0995$ $c = 0.0834$

t	$A-X$	k
1.05	7.20	0.0733
2.54	5.70	0.0703
5.77	3.43	0.0692
7.38	2.66	0.0690
9.67	1.93	0.0671

$k_m = 0.0690$ $k_m/c = 0.827$
 $w_m = 0.693$ $w_0 = 0.663$
 $k_b = 0.0696$

Tabelle 26.

$T = 0.6365 - 2$

$A = 14.67$ $C = 58.15$
 $a = 0.0798$ $c = 0.3165$

t	$A-X$	k
0.69	10.40	0.216
1.24	7.98	0.213
2.08	5.25	0.214
2.32	4.67	0.214
4.00	2.30	0.201
45.13	0.80	—

$k_m = 0.212$ $k_m/c = 0.669$
 $w_m = 1.343$ $w_0 = 1.318$
 $k_b = 0.211$

Tabelle 27.

$T = 0.6365 - 2$

$A = 17.50$ $C = 29.84$
 $a = 0.0951$ $c = 0.1621$

t	$A-X$	k
0.74	14.48	0.111
1.75	11.38	0.107
2.76	8.89	0.107
3.44	7.50	0.107
21.32	1.06	0.102

$k_m = 0.106$ $k_m/c = 0.654$
 $w_m = 1.397$ $w_0 = 1.369$
 $k_b = 0.107$

Tabelle 28.

$T = 0.6365 - 2$

$A = 18.09$ $C = 35.42$
 $a = 0.0983$ $c = 0.1925$

t	$A-X$	k
0.62	14.95	0.134
1.95	10.12	0.130
3.01	7.39	0.129
3.83	6.01	0.125
6.12	3.25	0.122

$k_m = 0.128$ $k_m/c = 0.665$
 $w_m = 1.396$ $w_0 = 1.316$
 $k_b = 0.127$

Tabelle 29.

$T = 0.6365 - 2$

$A = 15.55$ $C = 15.14$
 $a = 0.0842$ $c = 0.0820$

t	$A-X$	k
0.69	14.22	0.0562
2.99	10.61	0.0555
5.21	8.12	0.0542
8.17	5.65	0.0538
16.44	2.11	0.0528

$k_m = 0.0541$ $k_m/c = 0.660$
 $w_m = 1.329$ $w_0 = 1.305$
 $k_b = 0.0547$

V. Hydrozimsäure.

a) In glyzerinischer Salzsäure.

0.4942 g der von Kahlbaum bezogenen Säure erforderten 35.06 cm^3 einer 0.09219 n-Barytlaug (ber. 35.03) F. P. 48.5°.

1. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

$$w_0 = 0.$$

$$T = 0.6389 - 2$$

Tabelle 30.

$A = 16.41$	$C = 60.46$	
$a = 0.0902$	$c = 0.3322$	
t	$A-X$	k
0.25	10.91	0.709
0.50	7.52	0.678
0.66	5.68	0.698
0.85	4.23	0.693
1.03	3.43	0.660
1.36	2.15	0.649
$k_m = 0.680,$	$k_m/c = 2.05$	
$w_m = 0.030,$	$k_b = 0.680$	

Tabelle 31.

$A = 15.91$	$C = 60.57$	
$a = 0.0874$	$c = 0.3329$	
t	$A-X$	k
0.28	10.12	0.702
0.42	8.14	0.692
0.58	6.35	0.688
0.68	5.38	0.692
0.87	4.05	0.683
1.09	3.00	0.665
$k_m = 0.685,$	$k_m/c = 2.06$	
$w_m = 0.027$	$k_b = 0.685$	

Tabelle 32.

$A = 15.38$	$C = 30.14$	
$a = 0.0844$	$c = 0.1654$	
t	$A-X$	k
0.38	12.31	0.255
0.95	7.27	0.343
1.28	5.57	0.344
1.36	5.35	0.336
1.85	3.60	0.341
10.12	0.07	—
$k_m = 0.332,$	$k_m/c = 2.01$	
$w_m = 0.025,$	$k_b = 0.341$	

Tabelle 33.

$A = 18.59$	$C = 30.40$	
$a = 0.1020$	$c = 0.1667$	
t	$A-X$	k
0.58	12.12	0.320
0.99	8.43	0.347
1.28	6.80	0.341
1.40	6.20	0.341
1.84	4.52	0.334
10.45	0.05	—
$k_m = 0.338,$	$k_m/c = 2.03$	
$w_m = 0.032,$	$k_b = 0.340$	

Tabelle 34.

$A = 14.59$	$C = 15.20$	
$a = 0.0799$	$c = 0.0832$	
t	$A-X$	k
0.48	12.21	0.161
1.78	7.12	0.175
2.63	5.20	0.170
2.85	4.99	0.164
16.58	0.11	—
$k_m = 0.169$	$k_m/c = 2.03$	
$w_m = 0.023$	$k_b = 0.172$	

Tabelle 35.

$A = 18.41$	$C = 15.26$	
$a = 0.1008$	$c = 0.0836$	
t	$A-X$	k
0.22	16.95	0.164
1.31	11.05	0.169
2.34	7.41	0.169
2.54	6.95	0.167
2.87	6.16	0.166
4.51	3.52	0.159
$k_m = 0.167$	$k_m/c = 2.00$	
$w_m = 0.030$	$k_b = 0.171$	

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 36.

$T = 0.6389 - 2$	
$A = 14.90$	$C = 60.03$
$a = 0.0818$	$c = 0.3294$

Tabelle 37.

$T = 0.6389 - 2$	
$A = 13.29$	$C = 60.23$
$a = 0.0729$	$c = 0.3305$

(Zu Tabelle 36.)

<i>t</i>	<i>A-X</i>	<i>k</i>
0·50	10·05	0·342
0·98	6·52	0·385
1·33	4·85	0·366
1·50	4·21	0·366
1·67	3·55	0·373
2·46	2·03	0·352
<i>k_m</i> = 0·366 <i>k_m/c</i> = 1·11		
<i>w_m</i> = 0·688 <i>w₀</i> = 0·663		
<i>k_b</i> = 0·356		

Tabelle 38.

T = 0·6389 - 2

A = 16·16 *C* = 30·13

a = 0·0885 *c* = 0·1650

<i>t</i>	<i>A-X</i>	<i>k</i>
0·19	15·00	0·169
0·55	13·22	0·158
1·17	10·29	0·167
1·99	7·57	0·165
2·73	5·75	0·161
2·29	5·57	0·156
<i>k_m</i> = 0·162 <i>k_m/c</i> = 0·982		
<i>w_m</i> = 0·696 <i>w₀</i> = 0·672		
<i>k_b</i> = 0·177		

Tabelle 40.

T = 0·6389 - 2

A = 14·83 *C* = 15·21

a = 0·0812 *c* = 0·0833

<i>t</i>	<i>A-X</i>	<i>k</i>
0·49	13·52	0·0821
1·77	10·66	0·0812
3·19	7·97	0·0845
3·70	6·89	0·0900
4·82	5·88	0·0834
7·00	4·07	0·0802
<i>k_m</i> = 0·0838 <i>k_m/c</i> = 1·01		
<i>w_m</i> = 0·724 <i>w₀</i> = 0·702		
<i>k_b</i> = 0·0880		

Tabelle 42.

T = 0·6389 - 2

A = 14·84 *C* = 59·62

a = 0·0812 *c* = 0·3263

<i>t</i>	<i>A-X</i>	<i>k</i>
0·33	12·12	0·266
0·83	8·86	0·270
1·50	5·91	0·267
1·75	5·04	0·268
2·97	2·46	0·262

(Zu Tabelle 37.)

<i>t</i>	<i>A-X</i>	<i>k</i>
0·33	10·11	0·360
0·52	8·61	0·363
1·04	5·35	0·380
1·36	4·25	0·364
1·77	3·03	0·362
21·00	0·08	—
<i>k_m</i> = 0·367 <i>k_m/c</i> = 1·11		
<i>w_m</i> = 0·680 <i>w₀</i> = 0·658		
<i>k_b</i> = 0·367		

Tabelle 39.

T = 0·6389 - 2

A = 18·93 *C* = 29·72

a = 0·1036 *c* = 0·1628

<i>t</i>	<i>A-X</i>	<i>k</i>
0·32	16·83	0·159
0·90	13·20	0·173
1·90	9·12	0·167
2·62	6·94	0·166
3·47	5·18	0·162
20·45	0·11	—
<i>k_m</i> = 0·167 <i>k_m/c</i> = 1·03		
<i>w_m</i> = 0·710 <i>w₀</i> = 0·680		
<i>k_b</i> = 0·173		

Tabelle 41.

T = 0·6389 - 2

A = 15·85 *C* = 15·00

a = 0·0868 *c* = 0·0821

<i>t</i>	<i>A-X</i>	<i>k</i>
0·75	13·61	0·0884
2·18	10·27	0·0866
4·00	7·15	0·0864
4·75	6·21	0·0857
5·08	5·82	0·0857
7·53	5·75	0·0831
<i>k_m</i> = 0·0849 <i>k_m/c</i> = 1·04		
<i>w_m</i> = 0·625 <i>w₀</i> = 0·600		
<i>k_b</i> = 0·0924		

Tabelle 43.

T = 0·9647 - 2

A = 6·40 *C* = 28·03

a = 0·0841 *c* = 0·3249

<i>t</i>	<i>A-X</i>	<i>k</i>
0·48	4·89	0·243
1·07	3·37	0·260
1·63	2·37	0·264
2·01	1·85	0·268
2·15	1·82	0·251
14·25	0·07	—

(Zu Tabelle 42.)

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.268 & k_m/c &= 0.818 \\
 w_m &= 1.302 & w_0 &= 1.277 \\
 k_b &= 0.263
 \end{aligned}$$

Tabelle 44.

$$\begin{aligned}
 T &= 0.6389 - 2 \\
 A &= 16.18 & C &= 29.09 \\
 a &= 0.0884 & c &= 0.1590 \\
 \begin{array}{ccc}
 t & A-X & k \\
 0.44 & 14.20 & 0.128 \\
 0.92 & 12.31 & 0.129 \\
 1.78 & 9.48 & 0.131 \\
 2.75 & 7.18 & 0.128 \\
 3.48 & 5.77 & 0.129
 \end{array} \\
 k_m &= 0.129 & k_m/c &= 0.811 \\
 w_m &= 1.330 & w_0 &= 1.307 \\
 k_b &= 0.127
 \end{aligned}$$

(Zu Tabelle 43.)

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.259 & k_m/c &= 0.797 \\
 w_m &= 1.339 & w_0 &= 1.316 \\
 k_b &= 0.258
 \end{aligned}$$

Tabelle 45.

$$\begin{aligned}
 T &= 0.9617 - 2 \\
 A &= 6.33 & C &= 14.08 \\
 a &= 0.0731 & c &= 0.1629 \\
 \begin{array}{ccc}
 t & A-X & k \\
 0.80 & 5.10 & 0.118 \\
 2.10 & 3.33 & 0.133 \\
 3.16 & 2.43 & 0.132 \\
 3.42 & 2.24 & 0.132 \\
 12.18 & 0.10 & -
 \end{array} \\
 k_m &= 0.129 & k_m/c &= 0.793 \\
 w_m &= 1.339 & w_0 &= 1.319 \\
 k_b &= 0.129
 \end{aligned}$$

Tabelle 46.

$$\begin{aligned}
 T &= 0.6389 - 2 \\
 A &= 15.40 & C &= 16.84 \\
 a &= 0.0838 & c &= 0.0916 \\
 \begin{array}{ccc}
 t & A-X & k \\
 1.41 & 12.12 & 0.0736 \\
 2.63 & 9.88 & 0.0732 \\
 5.46 & 6.21 & 0.0722 \\
 6.37 & 5.26 & 0.0732 \\
 7.38 & 4.61 & 0.0710 \\
 8.75 & 3.70 & 0.0708 \\
 46.11 & 0.09 & -
 \end{array} \\
 k_m &= 0.0720 & k_m/c &= 0.786 \\
 w_m &= 1.336 & w_0 &= 1.310 \\
 k_b &= 0.0728
 \end{aligned}$$

Tabelle 47.

$$\begin{aligned}
 T &= 0.6389 - 2 \\
 A &= 12.95 & C &= 14.96 \\
 a &= 0.0705 & c &= 0.0814 \\
 \begin{array}{ccc}
 t & A-X & k \\
 2.25 & 9.32 & 0.0635 \\
 4.33 & 6.71 & 0.0660 \\
 6.75 & 4.66 & 0.0657 \\
 7.25 & 4.40 & 0.0647 \\
 9.72 & 3.15 & 0.0632
 \end{array} \\
 k_m &= 0.0649 & k_m/c &= 0.797 \\
 w_m &= 1.362 & w_0 &= 1.342 \\
 k_b &= 0.0641
 \end{aligned}$$

b) In glykolischer Salzsäure.

$$T = 0.6389 - 2$$

1. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

$$w_0 = 0.$$

Tabelle 48.

$$\begin{aligned}
 A &= 18.87 & C &= 69.23 \\
 a &= 0.0920 & c &= 0.3376 \\
 \begin{array}{ccc}
 t & A-X & k \\
 0.17 & 10.12 & 1.59 \\
 0.28 & 6.90 & 1.56 \\
 0.48 & 3.45 & 1.54 \\
 3.15 & 0.08 & -
 \end{array} \\
 k_m &= 1.57 & k_m/c &= 4.65 \\
 w_m &= 0.028 & k_b &= 1.63
 \end{aligned}$$

Tabelle 49.

$$\begin{aligned}
 A &= 19.24 & C &= 69.58 \\
 a &= 0.0938 & c &= 0.3393 \\
 \begin{array}{ccc}
 t & A-X & k \\
 0.13 & 12.05 & 1.56 \\
 0.21 & 9.11 & 1.55 \\
 0.29 & 6.78 & 1.57 \\
 0.51 & 3.15 & 1.54
 \end{array} \\
 k_m &= 1.56 & k_m/c &= 4.59 \\
 w_m &= 0.029 & k_b &= 1.65
 \end{aligned}$$

Tabelle 50.

$A = 25.46$	$C = 34.95$	
$a = 0.1239$	$c = 0.1701$	
t	$A-X$	k
0.27	15.64	0.784
0.43	11.45	0.807
0.60	8.45	0.798
0.77	6.48	0.771
4.58	0.10	—
$k_m = 0.789$	$k_m/c = 4.64$	
$w_m = 0.038$	$k_b = 0.772$	

Tabelle 51.

$A = 22.49$	$C = 33.35$	
$a = 0.1094$	$c = 0.1623$	
t	$A-X$	k
0.19	16.45	0.714
0.32	12.81	0.764
0.50	9.62	0.737
0.65	7.21	0.760
1.00	4.12	0.737
$k_m = 0.744$	$k_m/c = 4.58$	
$w_m = 0.033$	$k_b = 0.743$	

Tabelle 52.

$A = 26.85$	$C = 17.38$	
$a = 0.1304$	$c = 0.0844$	
t	$A-X$	h
0.63	15.03	0.400
0.81	12.95	0.400
1.31	8.65	0.365
1.43	7.59	0.384
12.20	0.08	—
$k_m = 0.379$	$k_m/c = 4.49$	
$w_m = 0.040$	$k_b = 0.382$	

Tabelle 53.

$A = 22.24$	$C = 17.00$	
$a = 0.1080$	$c = 0.0826$	
t	$A-X$	k
0.13	19.80	0.388
0.52	14.21	0.374
0.54	10.74	0.376
1.22	7.62	0.381
1.97	4.12	0.372
$k_m = 0.376$	$k_m/c = 4.55$	
$w_m = 0.032$	$k_b = 0.379$	

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

Tabelle 54.

$A = 21.20$,	$C = 63.44$	
$a = 0.1032$,	$c = 0.3089$	
t	$A-X$	k
0.40	11.07	0.705
0.65	7.38	0.705
0.89	5.16	0.690
1.21	3.35	0.662
7.50	0.06	—
$k_m = 0.695$	$k_m/c = 2.25$	
$w_m = 0.702$	$w_0 = 0.667$	
	$k_b = 0.671$	

Tabelle 55.

$A = 22.93$	$C = 33.47$	
$a = 0.1115$	$c = 0.1628$	
t	$A-X$	k
0.28	18.71	0.316
0.90	10.98	0.355
1.33	7.61	0.360
1.53	6.60	0.360
1.97	4.78	0.346
$k_m = 0.354$	$k_m/c = 2.18$	
$w_m = 0.698$	$w_0 = 0.662$	
	$k_b = 0.354$	

Tabelle 56.

$A = 21.32$	$C = 33.41$	
$a = 0.1037$	$c = 0.1625$	
t	$A-X$	k
0.23	17.85	0.336
0.43	14.92	0.361
0.90	10.15	0.358
1.38	7.09	0.346
2.10	4.12	0.340

Tabelle 57.

$A = 22.38$	$C = 16.63$	
$a = 0.1086$	$c = 0.0807$	
t	$A-X$	k
0.42	19.15	0.161
1.03	15.04	0.168
1.75	11.15	0.173
2.52	8.18	0.173
3.25	6.12	0.173

(Zu Tabelle 56.)

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.351 & k_m/c &= 2.16 \\
 w_m &= 0.691 & w_0 &= 0.661 \\
 k_b &= 0.355
 \end{aligned}$$

(Zu Tabelle 57.)

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.171 & k_m/c &= 2.11 \\
 w_m &= 0.695 & w_0 &= 0.665 \\
 k_b &= 0.176
 \end{aligned}$$

Tabelle 58.

$$\begin{aligned}
 A &= 18.38 & C &= 67.46 \\
 a &= 0.0894 & c &= 0.3283
 \end{aligned}$$

t	$A-X$	k
0.25	14.05	0.467
0.51	10.23	0.499
0.74	8.00	0.488
1.04	5.97	0.470
1.20	4.54	0.506
1.78	2.50	0.489

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.489 & k_m/c &= 1.49 \\
 w_m &= 1.315 & w_0 &= 1.287 \\
 k_b &= 0.482
 \end{aligned}$$

Tabelle 59.

$$\begin{aligned}
 A &= 23.44 & C &= 33.14 \\
 a &= 0.1139 & c &= 0.1610
 \end{aligned}$$

t	$A-X$	k
0.58	17.30	0.228
1.03	13.31	0.239
1.84	8.70	0.234
2.05	7.74	0.235
2.88	5.21	0.227
18.00	0.07	—

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.234 & k_m/c &= 1.45 \\
 w_m &= 1.345 & w_0 &= 1.311 \\
 k_b &= 0.233
 \end{aligned}$$

Tabelle 60.

$$\begin{aligned}
 A &= 22.79 & C &= 33.14 \\
 a &= 0.1107 & c &= 0.1610
 \end{aligned}$$

t	$A-X$	k
0.44	18.10	0.227
0.87	14.12	0.239
1.27	11.45	0.235
2.06	7.63	0.230
3.78	3.18	0.226

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.234 & k_m/c &= 1.45 \\
 w_m &= 1.351 & w_0 &= 1.318 \\
 k_b &= 0.232
 \end{aligned}$$

Tabelle 61.

$$\begin{aligned}
 A &= 25.44 & C &= 16.75 \\
 a &= 0.1234 & c &= 0.0812
 \end{aligned}$$

t	$A-X$	g
0.89	20.05	0.116
1.10	18.99	0.115
2.73	12.22	0.117
4.15	8.43	0.116
4.56	7.68	0.114

$$\begin{aligned}
 k_m &= 0.116 & k_m/c &= 1.43 \\
 w_m &= 1.341 & w_0 &= 1.307 \\
 k_b &= 0.118
 \end{aligned}$$

VI. 2, 4-Dinitrobenzoesäure.

Sowohl bei der 3, 5- als insbesondere bei der 2, 4-Dinitrobenzoesäure muß namentlich in wasserfreiem Glycerin die Chlorhydrinbildung berücksichtigt werden.

Die gebildete Chlorhydrinmenge (h_1 bzw. h_2) wurde nach der Formel $h_1 = 5 \cdot 10^{-5} \cdot Ct$ für Versuche mit ursprünglich absolutem und $h_2 = 5 \cdot 10^{-6} \cdot Ct$ für solche mit ursprünglich wasserhaltigem Glycerin berechnet, zu der zur Zeit t verbrauchten Barytlauge addiert und mit diesen so korrigierten $A-X_k$ die korrigierten 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.

Die nach den Angaben der Literatur¹⁵ hergestellte 2, 4-Dinitrobenzoesäure erwies sich als rein: 0·5212 g verbrauchten 26·65 cm³ 0·09219 n. Barytlauge (ber. 26·67). F. P. 179—180°.

1. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

$$w_0 = 0$$

$$T = 0·6366 - 2$$

Tabelle 62.

	$A = 9·56$		$C = 33·49$			
	$a = 0·0522$		$c = 0·1828$			
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	c_m	$10^5 \cdot k_k$	$10^5 \cdot k_k / c_m$
0·25	9·55	—	—	—	—	—
138·7	8·69	8·92	398	0·1822	216	118
646·8	5·87	6·95	327	0·1799	214	119
1050	3·98	5·74	362	0·1780	211	118
1105	3·79	5·64	363	0·1778	207	114
1816	1·08	4·12	521	0·1742	201	115

$k_{km} \cdot 10^5 = 208$ $w_m = 0·014$ $k_{km}/c_M 10^5 = 117$ $c_M = 0·1783$ $k_b = 210 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 63.

	$A = 7·86$		$C = 32·90$			
	$a = 0·0429$		$c = 0·1796$			
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	c_m	$k_k 10^5$	$k_k / c_m \cdot 10^5$
0·28	7·86	—	—	—	—	—
643·4	4·73	5·79	343	0·1767	207	117
1048	2·97	4·69	403	0·1749	214	122
1166	2·63	4·55	408	0·1740	204	117

$k_{km} \cdot 10^5 = 209$ $w_m = 0·010$ $k_{km}/c_M 10^5 = 119$ $c_M = 0·1753$ $k_b = 207 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 64.

	$A = 6·16$		$C = 60·82$			
	$a = 0·0337$		$c = 0·3325$			
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	c_m	$10^5 k_k$	$k_k / c_m \cdot 10^5$
0·18	6·16	—	—	—	—	—
56·43	5·68	5·85	631	0·3321	402	121
187·5	4·64	5·21	658	0·3310	390	118
465·9	2·57	3·99	816	0·3287	405	123
749·9	0·94	3·22	1089	0·3263	376	115

$10^5 \cdot k_{km} = 389$ $w_m = 0·009$ $10^5 \cdot k_{km}/c_M = 118$ $c_M = 0·3291$ $k_b = 389 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 65.

$$A = 7·33 \qquad C = 61·27$$

$$a = 0·0401 \qquad c = 0·3349$$

¹⁵ J. prakt. Chem. [2] 76, 1907 S. 287 (Curtius, Bollenbach).

(Zu Tabelle 65.)

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	c_m	10^5k_k	$10^5k_k/c_m$
0.20	7.32	—	—	—	—	—
68.76	6.67	6.88	598	0.3344	401	120
85.88	6.51	6.77	601	0.3337	403	121
428.1	3.68	4.99	699	0.3314	390	118
644.5	2.15	4.12	826	0.3296	388	118
800.9	1.16	3.61	999	0.3283	384	117

$$10^6 \cdot k_{km} = 387 \quad w_m = 0.011 \quad 10^5 \cdot k_{km}/c_M = 117 \quad c_M = 0.3308 \quad k_b = 390 \cdot 10^{-6}$$

Tabelle 66.

$$A = 6.31 \quad C = 102.0$$

$$a = 0.0345 \quad c = 0.5588$$

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	c_m	10^5k_k	$10^5k_k/c$
0.18	6.31	—	—	—	—	—
99.21	5.73	5.93	108	0.5577	678	121
94.26	4.97	5.45	110	0.5572	672	121
234.4	3.20	4.40	126	0.5551	667	120
362.0	1.82	3.67	149	0.5535	649	117
462.3	0.82	3.18	192	0.5517	643	116

$$10^6 \cdot k_{km} = 651 \quad w_m = 0.009 \quad 10^5 \cdot k_{km}/c_M = 117 \quad c_M = 0.5543 \quad k_b = 654 \cdot 10^{-6}$$

Tabelle 67.

$$A = 5.54 \quad C = 108.7$$

$$a = 0.0303 \quad c = 0.5953$$

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	c_m	10^5k_k	$10^5k_k/c$
0.20	5.53	—	—	—	—	—
103.6	4.10	4.66	125	0.5936	728	123
251.4	2.35	3.72	148	0.5913	689	116

$$10^6 \cdot k_{km} = 697 \quad w_m = 0.007 \quad 10^5 \cdot k_{km}/c_M = 118 \quad c_M = 0.5921 \quad k_b = 699 \cdot 10^{-6}$$

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

$$T = 0.9647 - 2$$

Tabelle 68.

$$A = 4.86 \quad C = 19.22$$

$$a = 0.0564 \quad c = 0.2229$$

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	c_m	10^5k_k	$10^5k_k/c_m$
520.2	4.11	4.17	140	0.2225	128	575
1110	3.44	3.55	135	0.2223	123	553
2502	2.18	2.42	139	0.2215	121	546
4542	0.96	1.40	155	0.2204	119	540

$$10^6 \cdot k_{km} = 122 \quad w_m = 0.668 \quad 10^5 \cdot k_{km}/c_M = 552 \quad c_M = 0.2210$$

$$w_0 = 0.653 \quad k_b = 121 \cdot 10^{-6}$$

Tabelle 69.

t	$A = 3 \cdot 15$		$C = 28 \cdot 56$			
	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	c_m	$10^6 k_k$	$10^6 k_k / c_m$
455·4	2·54	2·60	206	0·3314	184	555
862·4	2·05	2·17	217	0·3311	188	568
1509	1·52	1·74	210	0·3306	171	517
2255	1·07	1·38	217	0·3301	167	506
2854	0·66	1·06	238	0·3295	166	504
$10^6 \cdot k_{km} = 172$	$w_m = 0 \cdot 684$		$10^6 \cdot k_{km} / c_M = 521$		$c_M = 0 \cdot 3302$	
	$w_0 = 0 \cdot 674$		$k_b = 178 \cdot 10^{-6}$			

Tabelle 70.

t	$A = 2 \cdot 83$		$C = 28 \cdot 81$			
	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	c_m	$10^6 k_k$	$10^6 k_k / c_m$
397·2	2·31	2·37	222	0·3344	194	580
794·5	1·93	5·04	209	0·3341	179	536
1263	1·47	1·65	225	0·3339	185	555
2172	0·89	1·20	231	0·3330	172	516
2249	0·73	1·05	262	0·3329	191	574
$10^6 \cdot k_{km} = 182$	$w_m = 0 \cdot 674$		$10^6 \cdot k_{km} / c_M = 546$		$c_M = 0 \cdot 3333$	
	$w_0 = 0 \cdot 665$		$k_b = 182 \cdot 10^{-6}$			

Tabelle 71.

t	$A = 3 \cdot 10$		$C = 57 \cdot 74$			
	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	c_m	$10^6 k_k$	$10^6 k_k / c_m$
107·2	2·79	2·82	434	0·6717	391	582
539·3	1·83	1·99	426	0·6710	358	534
763·7	1·38	1·60	461	0·6705	377	562
1338	0·61	1·00	528	0·6695	368	550
$10^6 \cdot k_{km} = 373$	$w_m = 0 \cdot 677$		$10^6 \cdot k_{km} / c_M = 556$		$c_M = 0 \cdot 6702$	
	$w_0 = 0 \cdot 668$		$k_b = 356 \cdot 10^{-6}$			

Tabelle 72.

t	$A = 5 \cdot 80$		$C = 15 \cdot 36$			
	$A-X$	$A-X_k$	$10^7 k$	c_m	$10^7 k_k$	$10^6 k_k / c_m$
836·8	5·21	5·27	556	0·1773	496	280
1488	4·80	4·91	551	0·1771	485	274
2615	4·03	4·32	604	0·1760	489	278
5231	2·70	3·17	1019	0·1750	501	286
$10^7 \cdot k_{km} = 495$	$w_m = 1 \cdot 324$		$10^6 \cdot k_{km} / c_M = 282$		$c_M = 0 \cdot 1758$	
	$w_0 = 1 \cdot 312$		$k_b = 489 \cdot 10^{-7}$			

Tabelle 73.

t	$A-X$	$A-X_k$	10^6k	c_m	10^6k_k	$10^6k_k/c_m$
574·1	3·43	3·51	110	0·3310	925	279
1267	2·83	3·01	116	0·3306	946	286
1967	2·34	2·62	117	0·3300	915	277
3632	1·33	1·85	131	0·3286	912	277
$10^7 \cdot k_{km} = 919$	$w_m = 1·319$		$10^6 \cdot k_{km}/c_M = 279$			$c_M = 0·3300$
	$w_0 = 1·309$		$k_b = 921 \cdot 10^{-7}$			

Tabelle 74.

t	$A-X$	$A-X_k$	10^6k	c_m	10^6k_k	$10^6k_k/c_m$
573·3	3·21	3·29	118	0·3656	99	271
1266	2·56	2·76	131	0·3649	105	288
1966	2·06	2·36	132	0·3643	102	280
3715	1·00	1·59	154	0·3627	100	276
$10^6 \cdot k_{km} = 101$	$w_m = 1·321$		$10^6 \cdot k_{km}/c_M = 277$			$c_M = 0·3640$
	$w_0 = 1·311$		$k_b = 101 \cdot 10^{-6}$			

Tabelle 75.

t	$A-X$	$A-X_k$	10^6k	c_m	10^6k_k	$10^6k_k/c_m$
110·6	2·50	2·53	214	—	167	—
551·4	2·00	2·14	219	0·5943	165	278
674·5	1·87	2·04	222	0·5941	166	279
1251	1·31	1·63	244	0·5932	169	285
1582	1·05	1·46	253	0·5927	163	275
2616	0·58	1·25	251	0·5912	156	264
$10^6 \cdot k_{km} = 163$	$w_m = 1·328$		$10^6 \cdot k_{km}/c_M = 275$			$c_M = 0·5928$
	$w_0 = 1·321$		$k_b = 164 \cdot 10^{-6}$			

VII. 3,5-Dinitrobenzoesäure.

a) In glyzerinischer Salzsäure.

Der Schmelzpunkt des von Kahlbaum bezogenen Präparates wurde übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur¹⁶ bei 204° gefunden; 0·6241 g der Säure verbrauchten 31·99 cm³ einer 0·09219 *n*-Barytlauge. (Ber. 31·94).

¹⁶ Tiemann und Judson geben 202° an (Ber. D. ch. G. 3, S 224). Muretow 204—205° (Z. f. Chem. 1870, S. 641).

1. Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.
 $w_0 = 0.$

Tabelle 76.

$$T = 0.72496 - 2$$

$$A = 2.83 \quad c = 26.32$$

$$a = 0.0189 \quad C = 0.1760$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	c_m	$10^5 k_k$
0.15	2.82	—	—	—	—
23.37	2.28	2.31	398	—	374
48.37	1.78	1.84	414	—	385
99.37	1.06	1.19	428	0.1757	379
122.6	0.84	1.00	429	0.1756	368
147.3	0.70	0.89	411	0.1754	342

$10^5 k_{km} = 366 \quad w_m = 0.005 \quad 10^4 k_{km}/c_M = 209 \quad c_M = 0.1756$
 $10^5 k_b = 370.5 \quad f\% = -1.23 \quad v = 0.05$

Tabelle 77.

$$T = 0.6371 - 2$$

$$A = 311.0 \quad C = 63.08$$

$$a = 0.0170 \quad c = 0.3452$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	c_m	$10^5 k_k$
0.18	3.09	—	—	—	—
22.00	2.06	2.13	816	0.3449	750
39.76	1.42	1.55	858	0.3448	762
47.30	1.24	1.39	845	0.3447	741
58.22	0.98	1.16	862	0.3447	736
74.66	0.65	0.89	911	0.3445	729

$10^5 k_{km} = 742 \quad w_m = 0.005 \quad 10^4 k_{km}/c_M = 216 \quad c_M = 0.3447$
 $10^5 k_b = 727.4 \quad f\% = +1.97 \quad v = 0.09$

Tabelle 78.

$$T = 0.6371 - 2$$

$$A = 2.38 \quad C = 107.4$$

$$a = 0.0131 \quad c = 0.5886$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	c_m	$10^4 k_k$
0.31	2.35	—	—	—	—
7.75	1.85	1.89	142	0.5878	130
21.25	1.19	1.30	142	0.5860	124
39.18	0.64	0.85	146	0.5826	114
43.97	0.45	0.69	165	0.5821	123

$10^4 k_{km} = 121 \quad w_m = 0.004 \quad 10^4 k_{km}/c_M = 207 \quad c_M = 0.5842$
 $10^4 k_b = 123.6 \quad f\% = -2.15 \quad v = 0.09$

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 79.

$$T = 0.6371 - 2$$

$$A = 2.29 \quad C = 60.95$$

$$a = 0.0125 \quad c = 0.3325$$

(Zu Tabelle 79.)

t	$A-X$	$A-X$	$10^5 k$	$10^5 k$
0·25	2·26	—	—	—
53·04	1·41	1·42	397	391
73·00	1·17	1·19	400	394
116·6	0·78	0·82	401	382
140·9	0·65	0·69	388	370
173·3	0·45	0·50	408	381

$10^5 k_{km} = 382$ $w_0 = 0·621$ $10^4 k_{km}/c_M = 115$ $c_M = 0·3324$ $w_m = 0·625$

Tabelle 80.

 $T = 0·6371 - 2$

$A = 2·42$ $C = 59·68$
 $a = 0·0132$ $c = 0·3252$

t	$A-X$	$A-X$	$10^5 k$	$10^5 k$
0·24	2·42	—	—	—
28·95	2·15	2·15	183	183
67·70	1·83	1·85	181	175
116·3	1·49	1·52	182	175
252·4	0·86	0·93	179	165
310·0	0·63	0·72	189	170

$10^5 k_{km} = 170$ $w_0 = 1·298$ $10^5 k_{km}/c_M = 523$ $c_m = 0·3251$ $w_m = 1·302$

b) In äthylalkoholischer Salzsäure.

Die seinerzeit¹⁷ ausgeführten Versuchsreihen hatten schon bei einem mittleren Wassergehalte von 0·073 Molen pro Liter ein erheblich rascheres Ansteigen der Konstanten als proportional der Salzsäurekonzentration ergeben. Es wurde nämlich für $c_M = 0·159, 0·319, 0·637, 10^4 k_{km}/c = 98, 114, 141$ gefunden. Diese Abweichung von der Proportionalität wurde von Heinrich Goldschmidt¹⁸ bestritten. Indessen konnte gezeigt werden¹⁹, daß auch bei den von letzterem²⁰ mitgeteilten Versuchsreihen von U d b y sogar schon bei einem wesentlich kleineren mittleren Wassergehalt ein (natürlich schwächerer) Gang der k/c -Werte im gleichen Sinne vorhanden ist: Nach Reduktion auf die gleiche mittlere Wasserkonzentration von 0·025 Molen pro Liter ergaben diese U d b y'schen Versuchsreihen für $c = 0·1, 0·2, 0·4, 0·673, 10^4 k_{km}/c = 140, 142, 159, 164$. Dennoch schien es wünschenswert, die Veresterungsgeschwindigkeit der 3, 5-Dinitrobenzoesäure mit äthylalkoholischer Salzsäure abermals zu messen. Dies geschah tatsächlich schon im Jahre 1911, aus äußeren Gründen erfolgt die Veröffentlichung dieser Versuchsreihen — teils vollständig, teils bloß unter Angabe der erhaltenen Mittelwerte — erst nachstehend im Zusammenhang mit den von Herrn Ostermann in Glycerin ausgeführten.

In den nachstehenden Tabellen wurde die Korrektur für die Chloräthylbildung mit der seinerzeit mitgeteilten Formel²¹

¹⁷ Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 471, 479. ¹⁸ Z. Elektrochem. 15, 1909, S. 4. ¹⁹ Z. Elektrochem. 15, 1909, S. 500. ²⁰ Z. Elektrochem. 15, 1909, S. 305. ²¹ Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 459.

berechnet. Bezeichnet k' die monomolekulare Konstante dieser Reaktion für Stunden und natürliche Logarithmen so ergibt sich für ursprünglich absoluten Alkohol im Mittel $k' = 6 \cdot 10^{-5}$, für $w_m = 0.7$, bei $c = \frac{1}{3}$ $k' = 7 \cdot 10^{-6}$, bei $c = \frac{2}{3}$ $k' = 24 \cdot 10^{-6}$, für $w_m = 1.4$, bei $c = \frac{2}{3}$ $k' = 8.4 \cdot 10^{-6}$. Bei den übrigen Versuchen mit ursprünglich wasserhaltigem Alkohol kann die Chloräthylbildung vernachlässigt werden.

Außer bei den Versuchsreihen mit $w_0 = 0.009$, von denen hier nur die Mittelwerte veröffentlicht werden, wurde durchwegs Phenolphthalein als Indikator verwendet, ebenso wie dies U d b y getan hatte. Dagegen bei $w_0 = 0.009$ Rosolsäure, wie dies bei den 1907 ausgeführten Versuchsreihen geschehen war. Ein Einfluß des Indikators auf die erhaltenen Konstanten läßt sich nicht mit Sicherheit erkennen; in beiden Fällen sind diese, wenn Rosolsäure benützt wurde, meist etwas niedriger.

Bei den Versuchsreihen der Tabellen Nr. 81–86 wurde der in der Untersuchung über das spezifische Gewicht des absoluten Äthylalkohols bei 25°²² benützte Alkohol verwendet, seine relative Dichte in luftfreiem Zustande und reduziert auf den luftleeren Raum betrug, wie dort angegeben, im Mittel $d_{\frac{25^\circ}{\text{p}}} = 0.78513$, die Kontrollversuche mit Benzoesäure sind gleichfalls dort angeführt. Die bei den hier mitgeteilten Kontrollversuchen mit Benzoesäure angeführten w_m ber. sind nach der Formel von H. Goldschmidt $w_m = \frac{0.15(k_0/c - k_m/c)}{k_m/c}$ ermittelt, wobei für k_0/c 0.0705 eingesetzt wurde.

Bei den Versuchsreihen der Tabellen 81–89 wurden je 4.963 cm^3 , bei Nr. 90–101 je 4.961 cm^3 entnommen und titriert.

Bei Nr. 81–86 war die Barytlauge 0.08954, bei Nr. 87–89 0.08588 normal. Die k_b sind nach der später mitgeteilten Intrapolationsformel abgeleitet, für die nur die Versuchsreihen (Nr. 91–101) benutzt wurden, bei denen mit alkoholischer Natronlauge titriert worden war.

1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Äthylalkohol.
 $w_0 = 0.$

a) Titration mit wässerigen Laugen.

Tabelle 81.

$A = 5.46$ $C = 33.08$ $a = 0.0984$ $c = 0.5967$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.35	5.40	—	—	—
21.6	3.45	3.49	922	898
29.1	3.01	3.07	888	858
44.65	2.20	2.29	884	845
48.75	1.99	2.09	899	855
69.35	1.40	1.54	852	792
69.95	1.20	1.34	940	872

$$10^5 k_m = 893 \quad 10^5 k_{km} = 839 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 150 \quad \frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 141 \quad c_M = 0.5958$$

$$w_m = 0.030 \quad 10^5 k_b = 792 \quad f\% = +5.60 \quad r = 0.56$$

²² Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2381.

Tabelle 82.

$$A = 5.46 \quad C = 33.08 \quad a = 0.0984 \quad c = 0.5967$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.35	5.40	—	—	—
21.35	3.47	3.51	925	902
26.2	3.22	3.27	874	849
29.6	3.00	3.06	878	849
45.1	2.13	2.22	906	866
51.5	1.97	2.07	859	817
69.65	1.30	1.44	895	831

$$10^5 k_m = 883 \quad 10^5 k_{km} = 846 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 148 \quad \frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 142 \quad c_M = 0.5960$$

$$w_m = 0.028 \quad 10^5 k_b = 795 \quad f\% = +6.02 \quad v = 0.60$$

Tabelle 83.

$$A = 5.46 \quad C = 16.54 \quad a = 0.0984 \quad c = 0.2983$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.4	5.42	—	—	—
24.4	4.39	4.41	387	379
45.4	3.45	3.49	438	427
69.65	2.77	2.84	423	407
93.6	2.29	2.38	403	385
118.8	1.80	1.92	405	382
142.8	1.61	1.75	371	346

$$10^5 k_m = 403 \quad 10^5 k_{km} = 384 \quad \frac{10^4 k_m}{c_M} = 135 \quad \frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 129 \quad c_M = 0.2974$$

$$w_m = 0.028 \quad 10^5 k_b = 396.8 \quad f\% = -3.33 \quad v = 0.33$$

Tabelle 84.

$$A = 5.46 \quad C = 8.27 \quad a = 0.0985 \quad c = 0.1491$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.40	5.49	—	—	—
45.55	4.43	4.45	199	195
90.45	3.60	3.64	200	195
140.2	2.81	2.88	206	198
187.0	2.34	2.43	197	188
236.2	1.79 ²³	1.91	205	193

$$10^5 k_m = 202 \quad 10^5 k_{km} = 193 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 135 \quad \frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 130 \quad c_M = 0.1484$$

$$w_m = 0.026 \quad 10^5 k_b = 200.5 \quad f\% = -3.89 \quad v = 0.39$$

Tabelle 85.

$$A = 5.46 \quad C = 8.27 \quad a = 0.0985 \quad c = 0.1492$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.50	5.47	—	—	—
42.4	4.54	4.56	189	185
90.6	3.61	3.66	198	192

²³ Nach Zusatz von Alkohol bis zur Klärung $A-X = 1.89$, $10^5 k = 195$.

(Zu Tabelle 85.)

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	10^5k_k
140.3	2.81	2.88	206	198
187.2	2.37	2.46	194	185
236.4	1.91 ²⁴	2.03	193	182
281.4	1.51 ²⁵	1.65	198	185

$10^5k_m = 197$ $10^5k_{km} = 187$ $\frac{10^4k_m}{c} = 132$ $\frac{10^4k_{km}}{c_M} = 127$ $c_M = 0.1483$
 $w_m = 0.027$ $10^5k_b = 199.2$ $f\% = -6.53$ $v = 0.65$

Tabelle 86.

$A = 5.46$ $C = 4.05$ $a = 0.0984$ $c = 0.0731$

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	10^5k_k
0.60	5.47	—	—	—
42.1	4.99	5.00	924	903
116.2	4.20	4.23	979	953
187.4	3.66 ²⁶	3.71	926	894
281.6	3.07 ²⁶	3.14	888	853
338.4	2.72 ²⁶	2.80	894	856
402.5	2.42 ²⁶	2.52	878	834

$10^5k_m = 899$ $10^5k_{km} = 862$ $\frac{10^4k_m}{c} = 123$ $\frac{10^4k_{km}}{c_M} = 119$ $c_M = 0.0724$
 $w_m = 0.026$, $(10^5k_b = 985)$, $(f\% = -14.6)$, $(v = 1.47)$

Tabelle 87.

Kontrollversuch mit Benzoesäure mit dem bei den Versuchen der Tabellen 88 und 89 verwendeten Alkohol, der luftfrei $d_{40}^{25} = 0.78512_4$ zeigte.

$A = 5.82$ $C = 9.57$ $a = 0.1007$ $c = 0.1656$

t	$A-X$	10^5k
0.2	—	—
6.05	5.02	106
20.0	3.60	104
28.35	3.01	101
43.8	2.18	97
51.6	1.84	97
68.4	1.35	93

$10^5k_m = 98$, $\frac{10^4k_m}{c} = 592$, daraus $w_m \text{ ber.} = 0.029$, $w_m = 0.030$ für $w_0 = 0$.

Tabelle 88.

$A = 5.24$ $C = 9.57$ $a = 0.0906$ $c = 0.1656$

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	10^5k_k
0.4	5.21	—	—	—
29.2	4.53	4.55	216	210
44.8	4.26	4.28	201	196
69.2	3.59	3.63	237	228
93.2	3.29	3.34	217	210
118.1	2.93	3.00	214	205
141.4	2.48	2.56	230	220

²⁴ Nach Zusatz von Alkohol bis zur Klärung $A-X = 1.99$, $10^5k = 186$. ²⁵ Nach Zusatz von Alkohol bis zur Klärung $A-X = 1.69$, $10^5k = 181$. ²⁶ Nach Zusatz von Alkohol bis zur Klärung $A-X = 3.71, 3.12, 2.77, 2.47$, $10^5k = 894, 862, 870, 853$.

(Zu Tabelle 88.)

$$10^5 k_m = 221 \quad 10^5 k_{km} = 213 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 134 \quad \frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 129 \quad c_M = 0.1647$$

$$w_m = 0.020 \quad 10^5 k_b = 228.5 \quad f\% = -7.28 \quad r = 0.70$$

Tabelle 89.

$$A = 5.23 \quad C = 38.65 \quad a = 5.23 \quad c = 0.6688$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.4	5.20	—	—	—
6.8	4.53	4.54	918	903
20.8	3.24	3.29	1000	968
29.25	2.65	2.72	1010	970
44.6	1.91	2.01	981	931
52.4	1.63	1.75	967	908

$$10^5 k_m = 985 \quad 10^5 k_{km} = 939 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 147 \quad \frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 141 \quad c_M = 0.6680$$

$$w_m = 0.025 \quad 10^5 k_b = 892 \quad f\% = +5.00 \quad r = 0.48$$

β. Titrationen mit 0.8106 *n*-alkoholischer Natronlauge.

Tabelle 90.

Kontrollversuch mit Benzoesäure mit dem bei den Versuchen der Tabellen 91—101 verwendeten Alkohol, der luftfrei $d_{40}^{25} = 0.78513_8$ zeigte.

$$A = 6.13 \quad C = 9.88 \quad a = 0.1000 \quad c = 0.1614$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.4	6.12	—
6.65	5.22	104
21.4	3.65	105
30.95	3.03	99
46.1	2.22	96
71.3	1.32	94

$$10^4 k_m = 98 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 605 \quad \text{daraus } w_m \text{ ber.} = 0.025, \quad w_m \text{ gef.} = 0.030 \text{ für } w_0 = 0$$

Tabelle 91.

$$A = 6.44 \quad C = 9.87 \quad a = 0.1052 \quad c = 0.1612$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.2	6.41	—	—	—
43.6	5.06	5.09	240	235
91.5	3.97	4.03	230	223
139.6	3.05	3.13	233	225
164.1	2.78	2.88	222	213
211.8	2.21	2.34	220	208
236.3	1.96	2.10	219	206

$$10^5 k_m = 225 \quad 10^5 k_{km} = 215 \quad \frac{10^4 k_m}{c} = 140 \quad \frac{10^4 k_{km}}{c_M} = 134 \quad c_M = 0.1605$$

$$w_m = 0.030 \quad 10^5 k_b = 212.5 \quad f\% = +1.16 \quad r = 0.14$$

Tabelle 92.

$A = 6.44 \quad C = 9.87 \quad a = 0.1052 \quad c = 0.1612$

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	10^5k_k
0.2	6.44	—	—	—
43.6	5.11	5.14	231	225
91.5	4.00	4.06	226	219
139.7	3.05	3.13	232	223
164.1	2.76	2.86	224	215
211.6	2.22	2.35	219	207
236.1	1.91	2.05	224	211

$10^5k_m = 225 \quad 10^5k_{km} = 215 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 140 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 134 \quad c_M = 0.1605$
 $w_m = 0.030 \quad 10^5k_b = 212.5 \quad f\% = 1.16 \quad v = 0.14$

Tabelle 93.

$A = 6.44 \quad C = 19.97 \quad a = 0.1052 \quad c = 0.3262$

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	10^5k_k
0.5	6.41	—	—	—
19.5	5.21	5.23	473	465
28.15	4.87	4.90	432	422
43.7	4.03	4.08	466	456
68.4	3.03	3.11	479	462
90.85	2.39	2.50	474	452
115.1	2.06	2.20	430	405

$10^5k_m = 459 \quad 10^5k_{km} = 441 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 141 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 136 \quad c_M = 0.3253$
 $w_m = 0.028 \quad 10^5k_b = 434.0 \quad f\% = +1.59 \quad v = 0.19$

Tabelle 94.

$A = 6.45 \quad C = 39.95 \quad a = 0.1053 \quad c = 0.6527$

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	10^5k_k
0.7	6.37	—	—	—
18.8	4.49	4.53	836	815
27.8	3.79	3.86	830	801
43.25	2.68	2.78	881	845
50.75	2.26	2.38	897	853
67.8	1.50	1.66	934	869
68.15	1.57	1.73	900	838

$10^5k_m = 882 \quad 10^5k_{km} = 838 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 135 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 128.5 \quad c_M = 0.6518$
 $w_m = 0.030 \quad 10^5k_b = 867 \quad f\% = -3.46 \quad v = 0.41$

Tabelle 95.

$A = 5.68 \quad C = 39.90 \quad a = 0.0927 \quad c = 0.6520$

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	10^5k_k
0.35	5.64	—	—	—
18.2	3.85	3.89	926	902
41.3	2.47	2.57	875	833
50.65	1.87	1.99	952	898
51.35	1.87	1.99	941	888
66.3	1.44	1.60	898	829

$10^5k_m = 918 \quad 10^5k_{km} = 867 \quad \frac{10^4k_m}{c} = 141 \quad \frac{10^4k_{km}}{c_M} = 133 \quad c_M = 0.6508$
 $w_m = 0.029 \quad 10^5k_b = 867 \quad f\% = \pm 0 \quad v = 0$

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Äthylalkohol,
 Titrationen mit 0·8106 *n*-alkoholischer Natronlauge.

Tabelle 96.

$$A = 5\cdot70 \quad C = 9\cdot90 \quad a = 0\cdot0931 \quad c = 0\cdot1618$$

<i>t</i>	<i>A—X</i>	10^5k
0·6	5·70	—
113·6	5·12	469
210·1	4·57	455
280·8	4·30	424
378·9	3·94	423
545·2	3·25	447
737·2	2·80	418

$$10^5k_m = 434 \quad \frac{10^5k_m}{c} = 268 \quad w_0 = 0\cdot684 \quad w_m = 0\cdot702$$

$$10^5k_b = 434 \quad f\% = \pm 0 \quad v = 0$$

Tabelle 97.

$$A = 5\cdot68 \quad C = 19\cdot98 \quad a = 0\cdot0928 \quad c = 0\cdot3264$$

<i>t</i>	<i>A—X</i>	<i>A—X_k</i>	10^5k	10^5k_k
0·5	5·71	—	—	—
50·3	4·95	4·96	119	117
113·5	4·01	4·03	133	131
187·0	3·39	3·42	120	118
256·8	2·87	2·91	116	113
305·1	2·44	2·48	120	118
378·4	2·20	2·25	109	106

$$10^5k_m = 118 \quad 10^5k_{km} = 115 \quad \frac{10^5k_m}{c} = 361 \quad \frac{10^5k_{km}}{c_M} = 354 \quad c_M = 0\cdot3261$$

$$w_0 = 0\cdot682 \quad w_m = 0\cdot705 \quad 10^5k_b = 110 \quad f\% = +4\cdot55 \quad v = 0\cdot48$$

Tabelle 98.

$$A = 5\cdot67 \quad C = 39\cdot89 \quad a = 0\cdot0927 \quad c = 0\cdot6518$$

<i>t</i>	<i>A—X</i>	<i>A—X_k</i>	10^5k	10^5k_k
0·6	5·63	—	—	—
18·5	4·70	4·72	412	432
51·0	3·46	3·51	421	409
72·3	3·05	3·12	373	359
90·75	2·40	2·49	411	394
138·1	1·62	1·75	394	370

$$10^5k_m = 400 \quad 10^5k_{km} = 383 \quad \frac{10^5k_m}{c} = 613 \quad \frac{10^5k_{km}}{c_M} = 588 \quad c_M = 0\cdot6512$$

$$w_0 = 0\cdot681 \quad w_m = 0\cdot706 \quad 10^5k_b = 383 \quad f\% = \pm 0 \quad v = 0$$

Tabelle 99.

$$A = 5\cdot66 \quad C = 39\cdot80 \quad a = 0\cdot0925 \quad c = 0\cdot6503$$

<i>t</i>	<i>A—X</i>	<i>A—X_k</i>	10^5k	10^5k_k
0·55	5·67	—	—	—
50·95	4·46	4·48	203	199
90·7	4·00	4·03	166	163

(Zu Tabelle 99.)

t	$A-X$	$A-X_k$	10^5k	10^5k_k
115.1	3.70	3.74	161	156
161.8	2.80	2.85	189	184
162.0	2.86	2.91	183	178
211.1	2.40	2.47	177	171

$10^5k_m = 177$ $10^5k_{km} = 172.5$ $\frac{10^5k_m}{c} = 273$ $\frac{10^5k_{km}}{c_M} = 265$ $c_M = 0.6500$
 $w_0 = 1.374$ $w_m = 1.395$ $10^5k_b = 172.2$ $f\% = +0.17$ $v = 0.02$

Tabelle 100.

$A = 5.68$ $C = 19.97$
 $a = 0.0928$ $c = 0.3263$

t	$A-X$	10^5k
0.4	5.72	—
113.5	4.86	597
209.9	4.25	600
280.4	3.95	563
378.4	3.54	543
545.0	2.87	544
736.9	2.40	510

$10^5k_m = 541$ $\frac{10^5k_m}{c} = 166$
 $w_0 = 1.378$ $w_m = 1.399$
 $10^5k_b = 541.3$ $f\% = -0.06$
 $v = 0.006$

Tabelle 101.

$A = 5.68$ $C = 9.87$
 $a = 0.0928$ $c = 0.1613$

t	$A-X$	10^5k
0.3	5.67	—
281.0	4.96	209
449.2	4.63	197
737.4	4.02	204
977.1	3.53	213
1121.1	3.38	201

$10^5k_m = 205$ $\frac{10^5k_m}{c} = 127$
 $w_0 = 1.378$ $w_m = 1.394$
 $10^5k_b = 204$ $f\% = 0.5$
 $v = 0.05$

C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Werden die k_m/c der Versuchsreihen mit ungefähr gleichem Wassergehalte nach steigender Salzsäurekonzentrationen geordnet, so erhält man:

1. Versuche in Glycerin.

a) Normale Buttersäure.

$w_0 = 0$

Tabelle Nr.	7	6	5	4	Mittelw.
c	0.04192	0.0849	0.1684	0.3207	—
w_m	0.0335	0.026	0.031	0.027	0.029
k_m/c	2.00	2.07	2.06	2.06	2.05

$w_0 = 0.7$

Tabelle Nr.	11	10	9	8	Mittelw.
c	0.0416	0.0827	0.1649	0.3313	—
w_m	0.690	0.680	0.681	0.705	0.689
k_m/c	1.05	1.09	1.09	1.11	1.08

$w_0 = 1.3$

Tabelle Nr.	15	14	13	12	Mittelw.
c	0.0410	0.0823	0.1655	0.3272	—
w_m	1.334	1.346	1.334	1.337	1.338
k_m/c	0.797	0.794	0.790	0.794	0.794

b) Isobuttersäure.

$w_0 = 0$

Tabelle Nr.	20	21	19	18	17	16	Mittelw.
<i>c</i>	0·0822	0·0843	0·1677	0·1659	0·3039	0·3361	—
<i>w_m</i>	0·035	0·031	0·025	0·038	0·032	0·038	0·033
<i>k_m/c</i>	1·65	1·65	1·66	1·66	1·68	1·64	1·66

$w_0 = 0·7$

Tabelle Nr.	25	24	23	22	Mittelw.
<i>c</i>	0·08335	0·1669	0·1693	0·2653	—
<i>w_m</i>	0·693	0·697	0·724	0·711	0·706
<i>k_m/c</i>	0·827	0·832	0·825	0·832	0·829

$w_0 = 1·3$

Tabelle Nr.	29	27	28	26	Mittelw.
<i>c</i>	0·0820	0·1621	0·1925	0·3165	—
<i>w_m</i>	1·329	1·397	1·396	1·343	1·366
<i>k_m/c</i>	0·660	0·654	0·665	0·669	0·662

c) Hydrozimsäure.

$w_0 = 0$

Tabelle Nr.	34	35	32	33	30	31	Mittelw.
<i>c</i>	0·0832	0·0836	0·1654	0·1667	0·3322	0·3329	—
<i>w_m</i>	0·023	0·030	0·025	0·032	0·030	0·027	0·028
<i>k_m/c</i>	2·03	2·00	2·01	2·03	2·05	2·05	2·03

$w_0 = 0·7$

Tabelle Nr.	41	40	39	38	36	37	Mittelw.
<i>c</i>	0·0821	0·0833	0·1628	0·1650	0·3294	0·3305	—
<i>w_m</i>	0·625	0·724	0·710	0·696	0·688	0·680	0·687
<i>k_m/c</i>	1·04	1·01	1·03	0·982	1·11	1·11	1·05

$w_0 = 1·3$

Tabelle Nr.	47	46	44	45	43	42	Mittelw.
<i>c</i>	0·0814	0·0916	0·1590	0·1629	0·3249	0·3263	—
<i>w_m</i>	1·362	1·336	1·330	1·339	1·339	1·302	1·335
<i>k_m/c</i>	0·797	0·786	0·811	0·793	0·797	0·818	0·800

d) 2,4-Dinitrobenzoesäure.

$w_0 = 0$

Tabelle Nr.	63	62	64	65	66	67	Mittelw.
<i>c_M</i>	0·1753	0·1783	0·3291	0·3308	0·5543	0·5921	—
<i>w_m</i>	0·010	0·014	0·009	0·011	0·009	0·007	0·010
$10^3 k_{km}/c_M$	119	117	118	117	117	118	118

$w_0 = 0·7$

Tabelle Nr.	68	69	70	71	Mittelw.
<i>c</i>	0·2210	0·3302	0·3333	0·6702	—
<i>w_m</i>	0·668	0·684	0·674	0·677	0·676
$10^3 k_{km}/c_M$	552	521	546	556	544

$w_0 = 1·3$

Tabelle Nr.	72	73	74	75	Mittelw.
<i>c</i>	0·1758	0·33	0·3640	0·5928	—
<i>w_m</i>	1·324	1·319	1·321	1·328	1·323
$10^3 k_{km}/c_M$	282	279	277	275	278

e) 3,5-Dinitrobenzoesäure.

$w_0 = 0$				
Tabelle Nr.	76	77	78	Mittelw.
c_M	0.1756	0.3447	0.5842	—
w_m	0.005	0.005	0.004	0.005
$10^4 k_{km}/c_M$	209	216	207	211

2. Versuche in Glykol.

Hydrozimsäure.

$w_0 = 0$							
Tabelle Nr.	52	53	51	50	49	48	Mittelw.
c	0.0844	0.0826	0.1623	0.1701	0.3393	0.3376	—
w_m	0.040	0.032	0.033	0.038	0.029	0.028	0.033
k_m/c	4.49	4.55	4.58	4.64	4.59	4.65	4.58

$w_0 = 0.7$					
Tabelle Nr.	57	56	55	54	Mittelw.
c	0.0807	0.1625	0.1628	0.3089	—
w_m	0.695	0.691	0.698	0.702	0.696
k_m/c	2.11	2.16	2.18	2.25	2.18

$w_0 = 1.3$					
Tabelle Nr.	61	60	59	58	Mittelw.
c	0.0812	0.1610	0.1610	0.3283	—
w_m	1.341	1.351	1.345	1.315	1.338
k_m/c	1.43	1.45	1.45	1.49	1.45

3. Versuche in Äthylalkohol.

3,5-Dinitrobenzoesäure.

α) Titrationen mit wässriger Lauge.

$w_0 = 0$				
Tabelle Nr.	86	85	84	88
c_M	0.0724	0.1483	0.1484	0.1647
w_m	0.026	0.027	0.026	0.020
$10^4 k_{km}/c_M$	119	127	130	129

Tabelle Nr.	83	81	82	89
c_M	0.2974	0.5958	0.5960	0.6680
w_m	0.028	0.030	0.028	0.025
$10^4 k_{km}/c_M$	129	141	142	141

$w_0 = 0.005^{27}$							
c_M	0.0840	0.1716	0.1717	0.1717	0.3446	0.6893	0.6893
w_m	0.028	0.033	0.032	0.039	0.032	0.033	0.033
$10^4 k_{km}/c_M$	118	119	126	134	133	154	159

²⁷ Die Versuchsreihen werden hier nicht mitgeteilt.

$w_0 = 0.009^{28}$						
(Mit Rosolsäure titriert.)						
c_M	0.1651	0.3307	0.6683			
w_m	0.033	0.040	0.036			
$10^4 k_{km}/c_M$	110	116	131			
$w_0 = 0.022^{28}$						
c_M	0.1722	0.1744	0.3456	0.3496	0.6932	0.6997
w_m	0.050	0.043	0.051	0.041	0.050	0.044
$10^4 k_{km}/c_M$	118	113	127	136	139	145

β) Titrationsen mit alkoholischer Lauge.

$w_0 = 0$						
Tabelle Nr.	91	92	93	95	96	Mittelw.
c_M	0.1605	0.1605	0.3253	0.6508	0.6518	—
w_m	0.030	0.030	0.028	0.029	0.030	0.029
$10^4 k_{km}/c_M$	134	134	136	133	128.5	133

$w_0 = 0.681-0.684$			
Tabelle Nr.	96	97	98
c_M	0.1618 ²⁹	0.3261	0.6512
w_m	0.702	0.705	0.706
$10^4 k_{km}/c_M$	268 ³⁰	354	588

$w_0 = 1.374-1.378$			
Tabelle Nr.	99	100	101
c	0.1613	0.3263	0.6500 ³¹
w_m	1.394	1.399	1.395
$10^4 k_m/c$	127	166	265 ³²

Die hier untersuchten Säuren zeigen nicht nur in ursprünglich absolutem Glycerin, sondern auch in solchem, das schon zu Versuchsbeginn 1.3 Mole Wasser im Liter enthielt, Proportionalität zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Salzsäurekonzentrationen.

Das gleiche gilt auch noch für die Veresterung der Hydrozimsäure in Äthylenglykol zwischen $1/12$ und $1/3$ normaler Chlorwasserstoffkonzentration, während im gleichen Medium und im gleichen Konzentrationsgebiet Kurt Melkus³³ bei der normalen Buttersäure und Adolfine Schachner³⁴ bei der Isobuttersäure, der normalen und der Isovaleriansäure und der Kapronsäure eine ganz schwache, nicht die Grenzen der Meßgenauigkeit übersteigende Zunahme der k_m/c mit wachsender Salzsäurekonzentration bei $w_m = 0.7$ und 1.3 beobachtet haben.

In wasserreicherem Äthylalkohol nimmt übereinstimmend mit dem seinerzeitigen Befunde und dem bei allen anderen bisher untersuchten Säuren die Veresterungsgeschwindigkeit der

²⁸ Die Versuchsreihen werden hier nicht mitgeteilt. ²⁹ c . ³⁰ $10^4 k_{km}/c$. ³¹ c_M . ³² $10^4 k_{km}/c_M$. ³³ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 9, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 9. ³⁴ Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 23, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 191.

3,5-Dinitrobenzoesäure weit rascher zu als die Chlorwasserstoffkonzentration. Dies zeigt sich auch, natürlich in weit schwächerem Maße, bei allen Versuchen mit sehr wasserarmem Alkohol, bei denen ebenso wie bei den Versuchen aus dem Jahre 1907 und bei den von Udby ausgeführten mit wässerigen Laugen titriert wurde.

Dagegen sind in den Versuchsreihen mit sehr wasserarmem Alkohol, bei denen mit alkoholischer Lauge titriert wurde (Nr. 91—96), die Geschwindigkeitskonstanten der Chlorwasserstoffkonzentration proportional. Der Grund hiefür dürfte folgender sein: Beim Zufließen der wässerigen Lauge zum Reaktionsgemisch scheidet sich bei größerem Umsatz Ester aus, wie an dem Auftreten einer Emulsion bei Titration von solchen Proben zu erkennen ist. Der Ester schließt Chlorwasserstoff ein und bewirkt daher einen Minderverbrauch an Lauge und damit zu hohe k -Werte. Dies erkennt man aus den letzten Bestimmungen der Versuchsreihen der Tabellen 84—86, wo nach Zusatz von neutralem Alkohol bis zur klaren Lösung noch Barytlauge verbraucht wurde. Andererseits wird bei der Titration auch etwas Ester verseift, allerdings, wie schon seinerzeit³⁵ gezeigt werden konnte, nur in geringem Maße. Dies hat natürlich die entgegengesetzte Wirkung auf die Konstanten. Der letztere Fehler ist von der Konzentration der Salzsäure ziemlich unabhängig, denn da die Hauptmenge der Lauge stets rasch zugesetzt wurde, erforderte die Neutralisation bei $\frac{1}{6} n$ -Chlorwasserstoff kaum mehr Zeit als bei $\frac{2}{3} n$. Dagegen wächst natürlich der erstere Fehler ungefähr proportional der Chlorwasserstoffkonzentration. Wenn nun bei $c = \frac{2}{3}$ der erstere, bei $c = \frac{1}{6}$ der letztere Fehler überwiegt und bei $c = \frac{1}{3}$ sich beide Fehler ungefähr kompensieren, so ist es begreiflich, daß die Konstanten bei $c = \frac{1}{6}$ und das Gesamtmittel der k_m/c bei allen drei Konzentrationen mit den bei der Titration mit alkoholischer Lauge gefundenen Werten annähernd übereinstimmen. Denn bei letzteren fällt der Einschlußfehler gänzlich weg und der Verseifungsfehler tritt stark zurück, da wegen des Ausbleibens einer Emulsion durch den sich ausscheidenden Ester die Titrationen viel weniger lang dauern als wenn man mit wässerigen Laugen arbeitet und auch das Medium ein anderes ist.

Es kommen somit die Konstanten jener Versuchsreihen, bei denen mit alkoholischer Lauge titriert wurde, den richtigen am nächsten, daher wurden nur sie zur Ableitung der Interpolationsformel benutzt.

Die nach letzterer berechneten Werte zeigen noch eine leidliche Übereinstimmung mit den im Jahre 1907 ausgeführten Versuchsreihen: nur in 4 Fällen sind die v größer als 1, davon nur in einem etwas größer als 2 (2'14).

³⁵ Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 484.

D. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von den Konzentrationen des Wassers und der Salzsäure.

Die für die Gleichung für monomolekulare Reaktionen, Stunden, Brigg'sche Logarithmen und 25° geltenden Geschwindigkeitskoeffizienten lassen sich durch nachstehende Formeln als Funktionen der Wasser- (w) — und der Salzsäurekonzentrationen darstellen:

Für die 3,5-Dinitrobenzoesäure in Äthylalkohol für $w = 0.01-1.4$ und $c = 0.16-0.7$:

$$\frac{1}{k} = 19.1 + \frac{60.80}{c} + \frac{0.1216}{c^2} + \left(-687.5 + \frac{512.8}{c} - \frac{6.694}{c^2} \right) w + \left(203.3 - \frac{47.42}{c} + \frac{20.59}{c^2} \right) w^2.$$

In Glycerin für $w = 0.01-1.3$ und $c = 0.3$, voraussichtlich aber auch für $c = 0.16-0.7$:

$$k = \frac{c}{47.29 + 20.04 w + 69.52 w^2}.$$

Die Koeffizienten der übrigen hier untersuchten Säuren lassen sich für $w = 0.01-1.3$ durch Gleichungen von der Form

$$k = \frac{c}{\alpha + \beta w + \gamma w^2/2}$$

darstellen.

Die Werte für α , β , γ und die Grenzen für c gibt nachstehende Zusammenstellung.

Säure	Medium	α	β	γ	c
<i>n</i> -Butter-	Glycerin	0.4638	0.8648	-0.2335	0.04 bis 0.33
Isobutter-	Glycerin	0.5570	1.485	-0.6733	0.08 bis 0.33
Hydrozimt-	Glykol	0.2064	0.3661	-0.00442	0.08 bis 0.33
2,4-Dinitrobenzoe-	Glycerin	846.1	-59.39	1858	0.18 bis 0.67

Die Koeffizienten für die Hydrozimtsäure in Glycerin lassen sich durch die gleiche Formel wie die der normalen Buttersäure darstellen.

Wie die k_b zeigen, werden die gefundenen Konstanten durch obige Formeln gut wiedergegeben.

E. Vergleich der Veresterungsgeschwindigkeiten in Äthylalkohol, Glykol und Glycerin.

Nachstehend sind für die *n*-Buttersäure, die Hydrozimtsäure, die 2,4- und die 3,5-Dinitrobenzoesäuren die monomolekularen Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten für Brigg'sche Logarithmen, Stunden und 25° in Äthylalkohol, Glykol und Glycerin für einige Chlorwasserstoff- und Wasserkonzentrationen berechnet.

Die Indizes α , γ und γ beziehen sich auf Alkohol, Glycerin 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_α und v_γ sind die Konstanten der betreffenden Säuren in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure für gleiche Salzsäure- und Wasserkonzentration angeführt. Zur Berechnung der v_γ wurden aus noch nicht veröffentlichten Versuchen, die Frau Paula Ulicny auf Veranlassung des einen von uns über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure mit glyzerinischer Salzsäure angestellt hat, die zwischen den Grenzen $c = 0\cdot14 - 0\cdot7$ und $w = 0\cdot01 - 1\cdot8$ geltende Formel

$$\frac{1}{k} = \frac{23\cdot43}{c} + \left(\frac{56\cdot66}{c} - 33\cdot13 \right) w$$

abgeleitet. Sie zeigt, daß bei der Benzoesäure in wasserreicherem Glycerin die Veresterungsgeschwindigkeit rascher als die Salzsäurekonzentration zunimmt.

	w_m	c	Alkohol		Glykol ³⁶		Glycerin		$\frac{k_\alpha}{k_\gamma}$	$\frac{k_\gamma}{k_g}$
			$k \cdot 10^3$	$\%$	$k \cdot 10^3$	$\%$	$k \cdot 10^3$	$\%$		
n-Buttersäure	0·030	$\frac{1}{6}$	1050	100	770	100	341	100	1·36	2·26
	0·065	$\frac{1}{6}$	879	83·7	725	94·2	316	92·7	1·21	2·30
	0·733	$\frac{1}{6}$	205	19·5	396	51·5	175	51·3	0·518	2·26
		$\frac{1}{3}$	—	—	825	54·2	350			
	1·346	$\frac{1}{3}$	(120) ³⁷	(11·4) ³⁷	280	36·3	132	38·7	0·429	2·12
	$\frac{1}{3}$	—	—	589	38·7	264	—	—	2·27	
Hydrozint- säure	0·030	$\frac{1}{6}$	1215	100	766	100	341	100	1·59	2·25
	0·065	$\frac{1}{6}$	1047	86·2	724	94·5	316	92·7	1·45	2·29
	0·733	$\frac{1}{6}$	261	21·5	353	46·1	175	51·3	0·739	2·02
		$\frac{1}{3}$	672	—	707	—	350	—	0·951	2·02
	1·346	$\frac{1}{3}$	118	9·7	241	31·5	132	38·7	0·490	1·82
	$\frac{1}{3}$	307	—	482	—	264	—	0·637	1·83	
2,4-Dinitro- benzoesäure			Alkohol		Glycerin		v_α	v_γ	$\frac{k_\alpha}{k_g}$	
			10^3k	$\%$	10^3k	$\%$				
	0·030	$\frac{1}{6}$	—	—	0·195	100	—	0·0292	0·873	
	0·065	$\frac{1}{6}$	0·167	—	0·191	98·8	0·019	0·0306		
	0·733	$\frac{1}{6}$	—	—	0·0847	43·4	—	0·0306		
$\frac{1}{3}$		—	—	0·169	0·0283					
$\frac{2}{3}$		—	—	0·339	0·0236					
1·346	$\frac{1}{3}$	—	—	0·0455	23·3	—	0·0249			
	$\frac{2}{3}$	—	—	0·0910			0·0225			
	$\frac{2}{3}$	—	—	0·182	—	—	0·0179			

³⁶ Die Werte für n-Buttersäure in Glykol sind die von Adolfine Schachner ermittelten. Sie gelten bis zur Kaprylsäure (einschließlich). Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 23, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 191. ³⁷ Wie bereits Rec. trav. Chim. 43, S. 518, Anm. 8, erwähnt, sind diese Werte sehr unsicher, da sie stark extrapoliert sind.

	w_m	c	Alkohol		Glycerin		v_a	v_g	$\frac{k_a}{k_g}$		
			10% k	o_g	10% k	o_g					
3,5-Dinitro- benzoesäure	0·030	$\frac{1}{6}$	2·20	100	3·48	100	0·207	0·521	0·631		
	0·065	$\frac{1}{6}$	1·88	85·8	3·41	98·1	0·214	0·546	0·553		
	0·733	$\frac{1}{6}$	0·431	19·7	[1·68] ³⁸	}	48·3	0·300	[0·608] ³⁸	0·257	
		$\frac{1}{3}$	1·09	24·8				3·36	0·271	0·560	0·326
		$\frac{2}{3}$	3·92	44·2				[6·72] ³⁸	0·347	[0·467] ³⁸	0·584
	1·346	$\frac{1}{6}$	0·224	10·2	[0·833] ³⁸	}	24·0	0·354	[0·455] ³⁸	0·268	
		$\frac{1}{3}$	0·583	13·2				1·67	0·335	0·413	0·350
		$\frac{2}{3}$	1·91	21·6				[3·33] ³⁸	0·355	[0·327] ³⁸	0·574

Wie schon erwähnt, lassen sich für die Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure die Konstanten der Hydrozimsäure durch die gleiche Formel darstellen wie die der normalen Buttersäure. Aus der Zusammenstellung erkennt man nun, daß auch die Veresterungskonstanten bei Verwendung von äthylenglykolischer Salzsäure wenigstens bei geringem Wassergehalte für beide Säuren praktisch gleich sind. Dagegen ist die verzögernde Wirkung des Wassers bei der Hydrozimsäure größer als bei der normalen Buttersäure und den höheren normalen Fettsäuren bis einschließlich zur Kaprylsäure. Daß sich der Einfluß der Phenylgruppe in diesem Sinne auswirkt, ist wohl verständlich, da der verzögernde Einfluß der Wassers in allen untersuchten Medien bei Benützung von Salzsäure als Katalysator bei den untersuchten aromatischen Säuren immer stärker als bei den aliphatischen hervortritt.

Während die normale Buttersäure und die Isobuttersäure und die Hydrozimsäure ebenso wie die meisten anderen bisher untersuchten Säuren bei sehr geringem Wassergehalt mit äthylalkoholischer Salzsäure entschieden rascher verestert werden als mit äthylenglykolischer oder gar mit glyzerinischer und erst bei größeren Wasserkonzentrationen langsamer, werden die 3, 5- und die 2, 4-Dinitrobenzoesäuren schon bei 0·03 Molen Wasser pro Liter mit glyzerinischer Salzsäure rascher verestert als mit äthylalkoholischer, ähnlich wie dies kürzlich z. B. für die Brombenzoesäuren³⁹ gefunden worden ist.

Die Konstanten der Isobuttersäure betragen in Glycerin rund 82%, von denen der normalen Buttersäure, in Äthylenglykol dagegen nur 70%⁴⁰, in Äthylalkohol sogar nur 55%⁴¹. Dies bestätigt die schon von Goldschmidt und Thuesen⁴² gemachte Beobachtung, daß bei der Veresterung mit Chlorwasserstoff als Katalysator die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Säuren bei verschiedenen Alkoholen in einem verschiedenen Verhältnis zueinander stehen können.

Im Gegensatz zum Verhalten in Glycerin und Glykol ver-

³⁸ Die Zahlen sind eingeklammert, weil die Formel für die Veresterungsgeschwindigkeit der 3,5-Dinitrobenzoesäure in Glycerin für diese Chlorwasserstoffkonzentrationen extrapoliert ist. ³⁹ Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 260, bzw. Sitzb. Ak. Wien (II b) 138, 1929, S. 395. ⁴⁰ A. Kailan und A. Schachner, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 23, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 191. ⁴¹ H. Goldschmidt, Z. Elektroch. 17, 1911, S. 634, nach Messungen von J. Andersen. ⁴² Z. physikal. Chem. 87, 1913, S. 30.

estert die Hydrozimsäure in Äthylalkohol um etwa 20% rascher als die normale Buttersäure. Dies war zu erwarten, da auch die Phenyllessigsäure⁴³ in diesem Medium um rund 20% höhere Geschwindigkeitskonstanten hat als die letztere Säure.

Im Glycerin beträgt für $c = 1/6$, $w = 0.065$ für die 2,4- bzw. 3,5-Dinitrobenzoesäure $v_{g2,4} = 0.0306$, bzw. $v_{g3,5} = 0.546$, für die *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure war $v_{go} = 0.0612$, $v_{gm} = 0.567$ und $v_{gp} = 0.719$ ⁴³. Es ist also $v_{go} \cdot v_{gp} = 0.0441$, $(v_{gm})^2 = 0.321$ und daher bei der 2,4-Dinitrobenzoesäure die Veresterungsgeschwindigkeit kleiner als die aus dem Faktorenprodukte berechnete, bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure dagegen viel größer.

Während bei der Veresterung mit alkoholischer Salzsäure, wie seinerzeit⁴⁴ gezeigt werden konnte, sowohl bei der 2,4- als auch bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure die zweite Nitrogruppe stärker verzögernd wirkt als die erste, trifft dies somit bei der Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure nur bei der 2,4-Dinitrobenzoesäure zu, bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure wirkt dagegen die zweite Nitrogruppe bedeutend schwächer verzögernd als die erste.

F. Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der *n*- und der *i*-Buttersäure, der Hydrozimsäure und der 2,4- und 3,5-Dinitrobenzoesäuren in glyzerinischer, der Hydrozimsäure auch in glykolischer und der 3,5-Dinitrobenzoesäure auch in äthylalkoholischer Salzsäure bei 25° gemessen und ihre nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit in Glycerin und Glykol im ganzen untersuchten Gebiete, in Äthylalkohol aber nur bei sehr kleinen Wasserkonzentrationen proportional der Salzsäurekonzentration gefunden. Sie werden durch Intrapolationsformeln als Funktionen der letzteren und des Wassergehaltes dargestellt.

Die Konstanten der *n*-Buttersäure sind innerhalb der Versuchsfehlergrenzen in wasserarmem und wasserreicherem Glycerin und in wasserarmem Glykol gleich denen der Hydrozimsäure. In Äthylalkohol verestert die Hydrozimsäure rascher, in wasserreicherem Glykol langsamer als die *n*-Buttersäure.

Unter den Versuchsbedingungen findet so weitgehende Veresterung statt, daß die Wiederverseifung vernachlässigt werden kann.

Ein Versuch mit normaler Valeriansäure bestätigt die Vermutung, daß auch den übrigen gesättigten normalen Fettsäuren die nämlichen Konstanten zukommen dürften wie dieser Säure und der normalen Buttersäure.

⁴³ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 518, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 518; die v_g sind mit der hier für die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure in Glycerin mitgeteilten Formel umgerechnet. ⁴⁴ Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 116, 1907, S. 486.