

# Die Veresterung der 3,5-Diamino- und der Jod-Benzoesäuren durch äthylalkoholischen Chlorwasserstoff

Von

Anton Kailan und Adolf Irresberger

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

## A. Versuchsordnung<sup>1</sup>.

Bei der Veresterung der 3,5-Diaminobenzoessäure wurde ihr Chlorhydrat verwendet, dargestellt durch Reduktion der 3,5-Dinitrobenzoessäure mit Zinn und Salzsäure, Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Reinkristallisation des Eindampfrückstandes mit konzentrierter Salzsäure. Die Reinheit des Chlorhydrates wurde durch Titrationsanalyse und Chlorsilberfällung geprüft. Mit Phenolphthalein als Indikator läßt sich die gesamte Salzsäure des Chlorhydrates titrieren: 0·1804 g des für die Versuche mit  $\frac{1}{6}$  und  $\frac{1}{3}$  normaler Salzsäure verwendeten Salzes verbrauchten 41·45 cm<sup>3</sup> einer 0·05809 normalen Barytlösung (ber. 41·42) und ergaben 0·2284 g Chlorsilber (ber. 0·2298); 0·3572 g des für die Versuche mit  $\frac{2}{3}$  normaler Salzsäure verwendeten Salzes verbrauchten 46·21 cm<sup>3</sup> einer 0·1031 normalen Barytlauge (ber. 46·20) und ergaben 0·4547 g Chlorsilber (ber. 0·4551).

Das Chlorhydrat ist in Äthylalkohol so schwer löslich, daß durchschnittlich mit einer 0·02 normalen Lösung gearbeitet werden mußte.

Die *o*-Jodbenzoessäure wurde aus diazotierter Anthranilsäure dargestellt<sup>2</sup>. Sie schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle bei 164° (Wachter gibt 162° an); 1·0131 g verbrauchten 37·03 cm<sup>3</sup> einer 0·1103 normalen Barytlösung (ber. 37·02).

Die *m*-Jodbenzoessäure wurde durch Diazotierung von meta-Aminobenzoessäure gewonnen<sup>3</sup>. Sie wurde nach der Reinigung durch Wasserdampfdestillation noch aus einem Alkohol-Wassergemisch mit Tierkohle umkristallisiert und schmolz übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur bei 188°; 1·2922 g verbrauchten 45·72 cm<sup>3</sup> einer 0·1140 *n*-Barytlauge (ber. 45·71).

Der Ester der *m*-Jodbenzoessäure wurde aus einer von „Kahlbaum“ bezogenen Säure (Schmelzp. 188°) hergestellt, die in wasser-

<sup>1</sup> Der experimentelle Teil wurde von Adolf Irresberger ausgeführt.

<sup>2</sup> Wilhelm Wachter, Ber. D. ch. G. 26, 1893, S. 1744. <sup>3</sup> Cohen, Journ. Chem. Soc. London 85, S. 1273.

freiem Äthylalkohol gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff verestert wurde. Der mit Wasser gewaschene und dann zweimal bei 23 mm Druck destillierte Ester ging schließlich bei 161—163° über. Seine Verseifungszahl war 205 (ber. 203·3).

Die *p*-Jodbenzoesäure wurde aus diazotierter *p*-Aminobenzoesäure zunächst als unreines Produkt und daraus durch Sublimation in Form vollkommen weißer, übereinstimmend mit den Literaturangaben<sup>4</sup> bei 266—267° schmelzender Kristalle gewonnen; 0·7164 g verbrauchten 25·48 cm<sup>3</sup> einer 0·1134 *n*-Barytlösung (ber. 25·47).

Der zu den Versuchen verwendete Alkohol wurde durch längeres Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd aldehydfrei gemacht und durch sieben bis acht Stunden über 400 g Kalk je Liter gekocht<sup>5</sup>. Das Destillat wurde mit 5—10 g Kalzium je Liter mäßig erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Sodann wurde der Alkohol abdestilliert und seine relative Dichte bei 25° in einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer bestimmt. Es wurde für den lufthaltigen Alkohol, reduziert auf den luftleeren Raum, gefunden:

Alkohol „1“,  $d_{40}^{25} = 0\cdot78520$  (Tab. 1) verwendet, bei Nr. 1—5, 8—11, 14—17;

Alkohol „2“,  $d_{40}^{25} = 0\cdot78510$  (Tab. 20 u. 49), verwendet bei Nr. 6, 7, 12, 13,

18—32, 49—61; Alkohol „3“,  $d_{40}^{25} = 0\cdot78512$  (Tab. 33), verwendet bei Nr. 33 bis 48.

Von jedem Alkohol wurde ein Veresterungsversuch, dessen Tabellennummer oben angegeben ist, mit Benzoesäure und Chlorwasserstoff als Katalysator gemacht. Wie bei früheren Versuchen des einen von uns waren die auf Grund der gefundenen Konstanten nach der Heinrich Goldschmidtschen Formel

$$w_g = \frac{0\cdot15 (k_0 - k)}{k} \quad \text{mit} \quad \frac{k_0}{c} = 0\cdot0705$$

errechneten Wasserkonzentrationen  $w_g$  etwas kleiner als die bei den Versuchen angegebenen mittleren Wasserkonzentrationen ( $w_m$ ), die sich aus dem bei der Veresterung im Mittel gebildeten Wasser und dem aus der Dichte berechneten Anfangswassergehalt  $w_0$  ergeben, wenn für lufthaltigen 100%igen Alkohol  $d_{40}^{25} = 0\cdot78506$ <sup>6</sup> angenommen wird. Es wurden daher auch die  $w_g'$  angegeben, die man erhält, wenn man  $\frac{k_0}{c} = 0\cdot0722$  setzt gemäß den beiden von dem einen von uns mitgeteilten<sup>7</sup> Versuchsreihen mit im Mittel  $\frac{k_m}{c} = 0\cdot0610$ ,  $w_m = 0\cdot0275$ .

<sup>4</sup> Hans Mayer, Monatsh. Chem. 22, 1900, S. 779, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 110, 1900, S. 779 (u. Wachter, l. c.) <sup>5</sup> Vgl. A. Kailan, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 972, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 829. <sup>6</sup> Circular of the Bureau of Standards Nr. 19, Washington 1913. <sup>7</sup> Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2933.

Die eigentliche Versuchsanordnung war im allgemeinen die in der Arbeit über die Veresterung der Benzoesäure durch alkoholische Salzsäure beschriebene<sup>8</sup>. Die organischen Säuren wurden, um ein Haftenbleiben der Substanz am Kolbenhalse zu vermeiden, mit Glanzpapier und Trichter in die als Reaktionsgefäße dienenden, mit Chromschwefelsäure entfetteten und bei 25° geeichten Meßkolben von 35 bzw. 65 cm<sup>3</sup> eingewogen und in der entsprechenden Menge Alkohol gelöst. Sodann wurde, wenn es sich um Versuche mit wasserhaltigem Alkohol handelte, aus einem vorher bei 25° in einem Meßkolben bereiteten Alkoholwassergemische das Wasser und schließlich die als Katalysator dienende, auf 25° erwärmte alkoholische Salzsäure, bereit durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eisgekühlten Alkohol, in die Versuchskolben pipettiert. Hierauf wurden diese in den auf 25° eingestellten, mit einem Schaufelrührwerk versehenen Thermostaten gehängt, nach etwa fünf Minuten bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt, in den Thermostaten zurückgebracht und eine wenige Minuten später ihnen entnommene Probe zur Kontrolle der Richtigkeit der aus der Einwaage bzw. dem Volumen und dem Titer der einpipettierten Säuren berechneten Konzentrationen mit Barytlaug und Phenolphthalein als Indikator titriert, u. zw. die Diaminobenzoesäure in kaltem Wasser, die Jodbenzoesäuren in Alkohol (von der *o*- bis zur *p*-Säure von 10 bis 25 cm<sup>3</sup> Alkohol ansteigend).

Um die durch die Kohlensäure der Luft bedingten Titrationsfehler zu verringern, wurde an dem Ausflußrohr der geeichten Quetschhahnbürette ein in den Hals des Titrationsgefäßes passender, mit einem seitlichen Einschnitt versehener Kork angebracht.

Vom Reaktionsgemisch wurden je 5·02 cm<sup>3</sup> bei Nr. 1, je 9·959 cm<sup>3</sup> bei Nr. 2—5, 8—11, 14—17; je 10·00 cm<sup>3</sup> bei Nr. 6—7, 12—13, 18—19; je 4·989 cm<sup>3</sup> bei Nr. 20—45 und je 5·140 cm<sup>3</sup> bei Nr. 46—59, 61 titriert.

Die Barytlaugen waren: 0·07947 n. bei Nr. 1; 0·05809 n. bei Nr. 2—5, 8—11, 14—17; 0·1031 n. bei Nr. 6—7, 12—13; 0·1134 n. bei Nr. 18—19, 46 bis 59, 61 und 0·1103 n. bei Nr. 20—45.

In den folgenden Tabellen bedeuten *t* die Stunden, die vom Momente des Hinzufügens der Salzsäure bis zum Ausfließen der entnommenen Proben in Wasser bzw. in wässrigen Alkohol vergangen waren, *a*, *c*, *w*<sub>0</sub> die Anfangskonzentrationen der organischen Säure, der gesamten anwesenden Salzsäure und des Wassers in Molen je Liter; *c'* die Konzentration des Überschusses der Salzsäure über die der Diaminobenzoesäure gleichfalls in Molen je Liter; *A*, *C*, *C'* den berechneten Laugenverbrauch in cm<sup>3</sup> für die organische Säure bzw. gesamte und freie Salzsäure, die in dem Volumen der entnommenen Proben zur Zeit *t* = 0 enthalten waren, *A*—*X* den Laugenverbrauch für die organische Säure zur Zeit *t*.

Die Konstanten *k* sind nach der Formel für monomolekulare Reaktionen und Briggsche Logarithmen berechnet; *k*<sub>m</sub> ist der Mittelwert der *k*, *w*<sub>m</sub> der Mittelwert des während der Reaktion im Mittel vorhandenen Wassers, also gleich  $\frac{x_m}{2} + w_0$ , wobei jeder dieser Mittelwerte unter Berücksichtigung des Gewichtes  $p = t^2 (A - X)^2$  jeder Einzelbestimmung berechnet ist. Die nach den später angegebenen Formeln berechneten Konstanten finden sich unter *k*<sub>b</sub>, die Fehler der letzteren in Prozenten der gefundenen unter *f*% und endlich das Verhältnis dieser Fehler zu den zulässigen prozentischen der Geschwindigkeitskonstanten unter *v*. Nimmt man die Zeitbestimmungen als praktisch fehlerfrei und die eben noch möglichen Titrationsfehler mit 0·2 cm<sup>3</sup> an und berück-

<sup>8</sup> Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 543, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 341.

sichtigt, daß letztere bei einem Umsatze von 63·2% den geringsten Einfluß auf die  $k$ -Werte haben, so wird der zulässige prozentische Fehler  $\frac{54 \cdot 37^9}{A}$ .

Bei den Versuchen in sehr wasserarmem Alkohol wurde die Chloräthylbildung berücksichtigt. Die jeweils anzubringende Korrektur der  $C$ -Werte berechnet sich nach den Messungen des einen von uns zu  $6 \cdot 10^{-5} \cdot C \cdot t$ ; die so korrigierten Werte sind mit dem Index  $k$  versehen. Bei der Diaminobenzoesäure wurde bei der Berechnung der Chloräthylbildung nur die Konzentration der freien Salzsäure ( $C'$ ) berücksichtigt. Bei der Bildung von  $\frac{k_{km}}{c}$  und  $\frac{k'_{km}}{c'}$  ist die Anfangskonzentration der gesamten bzw. freien Salzsäure in Rechnung gestellt, da die richtigere Berechnung des  $\frac{k_{km}}{c_M}$  und  $\frac{k'_{km}}{c'_M}$  mit der im Mittel während des Versuches vorhandenen Salzsäurekonzentration ( $c_M$  bzw.  $c'_M$ ) nur unwesentlich verschiedene Werte ergibt.

Die Konstanten der  $m$ -Jodbenzoesäure zeigen einen etwas stärker abfallenden Gang, besonders bei  $1/3$   $n$ -Salzsäure. Da hier keine Messungen nach verhältnismäßig sehr langen Zeiten vorgenommen worden waren und es daher unsicher war, ob die Veresterung eine praktisch vollständige war, wurde die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylesters der  $m$ -Jodbenzoesäure gemessen. Wie die Tabellen erkennen lassen, kann diese aber unter den Versuchsbedingungen neben der Veresterungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Der abfallende Gang kann also nicht auf Wiederverseifung zurückgeführt werden.

## B. Die Versuchsreihen.

### I. 3, 5-Diaminobenzoesäure.

#### 1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol.

$$d \frac{25^0}{-4^0} = 0 \cdot 78520 \quad (w_0 = 0 \cdot 020).$$

Tabelle 1 (Kontrollversuch mit Benzoesäure).

$$c = 0 \cdot 1668, \quad a = 0 \cdot 0915, \quad C = 10 \cdot 54, \quad A = 5 \cdot 78, \quad w_g = 0 \cdot 039, \quad w_g' = 0 \cdot 044, \\ w_m = 0 \cdot 048$$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0·25	5·84	—
23·00	3·46	969
37·60	2·56	940
48·50	2·07	920
72·25	1·26	916
$10^5 k_m = 934$		$10^4 k_m/c = 559$

<sup>9</sup> Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 574, 575, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 372, 373.

Tabelle 2.

$c = 0.2063$ ,  $a = 0.0176$ ,  $C = 35.36$ ,  $A = 3.01$ ,  $w_0 = 0.020$ ,  $w_m = 0.025$   
 $c' = 0.1712$ ,  $C' = 29.34$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	3.01	—	—	—
67.00	1.32	1.44	528	478
70.50	1.27	1.39	532	476
92.50	0.95	1.11	542	468
104.3	0.77	0.95	568	480
142.5	0.44	0.69	586	449

$10^5 k_{k_m} = 470$ ,  $10^4 k_{k_m}/c = 228$ ,  $10^4 k_{k_m}/c' = 275$ ,  $10^5 k_b = 485$ ,  
 $f\% = -3.1$ ,  $v = 0.17$

Tabelle 3.

$c = 0.2062$ ,  $a = 0.0176$ ,  $C = 35.34$ ,  $A = 3.01$ ,  $w_0 = 0.020$ ,  $w_m = 0.025$   
 $c' = 0.1710$ ,  $C' = 29.32$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	2.96	—	—	—
24.50	2.22	2.26	539	508
67.25	1.29	1.41	560	490
70.75	1.25	1.37	539	483
92.50	0.90	1.06	567	490
142.5	0.39	0.64	623	472

$10^5 k_{k_m} = 492$ ,  $10^4 k_{k_m}/c = 238$ ,  $10^4 k_{k_m}/c' = 288$ ,  $10^5 k_b = 484$ ,  
 $f\% = +1.65$ ,  $v = 0.091$

Tabelle 4.

$c = 0.3906$ ,  $a = 0.0241$ ,  $C = 66.97$ ,  $A = 4.13$ ,  $w_0 = 0.020$ ,  $w_m = 0.027$ ,  
 $c' = 0.3424$ ,  $C' = 58.70$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	4.09	—	—	—
24.00	2.44	2.52	953	894
48.50	1.40	1.57	1030	866
50.50	1.26	1.44	1021	906
97.50	0.29	0.63	1184	837

$10^5 k_{k_m} = 892$ ,  $10^4 k_{k_m}/c = 228$ ,  $10^4 k_{k_m}/c' = 260$ ,  $10^5 k_b = 889$ ,  
 $f\% = +0.37$ ,  $v = 0.028$

Tabelle 5.

$c = 0.3919$ ,  $a = 0.0241$ ,  $C = 67.17$ ,  $A = 4.13$ ,  $w_0 = 0.020$ ,  $w_m = 0.027$   
 $c' = 0.2436$ ,  $C' = 58.90$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	4.07	—	—	—
24.00	2.32	2.40	1043	946
47.75	1.42	1.59	971	868
49.25	1.33	1.50	999	893
96.00	0.35	0.69	1116	809

$10^5 k_{k_m} = 874$ ,  $10^4 k_{k_m}/c = 223$ ,  $10^4 k_{k_m}/c' = 254$ ,  $10^5 k_b = 888$ ,  
 $f\% = -1.6$ ,  $v = 0.12$

Tabelle 6.

$c = 0.6212$ ,  $a = 0.0204$ ,  $C = 60.26$ ,  $A = 1.98$ ,  $w_0 = 0.006$ ,  $w_m = 0.012$ ,  
 $c' = 0.5804$ ,  $C' = 56.30$

$t$	$A - \bar{X}$	$A - \bar{X}_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.15	1.98	—	—	—
2.00	1.86	1.87	136	125
7.00	1.54	1.56	156	148
23.00	0.82	0.90	166	149
32.00	0.61	0.72	160	137
41.20	0.31	0.45	155	156

$10^4 k_{k_m} = 145$ ,  $10^4 k_{k_m}/c = 233$ ,  $10^4 k_{k_m}/c' = 250$ ,  $10^4 k_b = 142$ ,  
 $f\% = +2.1$ ,  $v = 0.075$

Tabelle 7.

$c = 0.6232$ ,  $a = 0.0204$ ,  $C = 60.45$ ,  $A = 1.98$ ,  $w_0 = 0.006$ ,  $w_m = 0.012$ ,  
 $c' = 0.5824$ ,  $C' = 56.49$

$t$	$A - \bar{X}$	$A - \bar{X}_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.15	1.98	—	—	—
12.25	1.30	1.34	149	138
14.50	0.99	1.04	208	193
16.50	1.05	1.11	167	152
24.00	0.84	0.92	155	139
36.50	0.47	0.59	171	144

$10^4 k_{k_m} = 140$ ,  $10^4 k_{k_m}/c = 225$ ,  $10^4 k_{k_m}/c' = 240$ ,  $10^4 k_b = 142$ ,  
 $f\% = -1.4$ ,  $v = 0.052$

## 2. Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 8.

$c = 0.2112$ ,  $C = 36.20$ ,  $w_0 = 0.676$ ,  
 $c' = 0.1640$ ,  $C' = 28.12$ ,  $w_m = 0.682$ ,  
 $a = 0.0236$ ,  $A = 4.04$

$t$	$A - \bar{X}$	$10^6 k$
0.25	4.02	—
160.0	2.98	820
404.5	1.91	804
471.5	1.77	760
784.0	1.00	773
905.0	0.75	755

$10^6 k_m = 778$ ,  $10^5 k_m/c = 368$ ,  
 $10^5 k_m/c' = 474$ ,  $10^6 k_b = 773$ ,  
 $f\% = +0.66$ ,  $v = 0.048$

Tabelle 9.

$c = 0.2113$ ,  $C = 36.22$ ,  $w_0 = 0.679$ ,  
 $c' = 0.1642$ ,  $C' = 28.14$ ,  $w_m = 0.685$ ,  
 $a = 0.0236$ ,  $A = 4.04$

$t$	$A - \bar{X}$	$10^6 k$
0.25	4.04	—
160.0	2.93	871
404.5	2.02	744
471.5	1.81	740
783.5	1.06	742
824.9	0.98	746

$10^5 k_m = 754$ ,  $10^5 k_m/c = 357$ ,  
 $10^5 k_m/c' = 459$ ,  $10^6 k_b = 769$ ,  
 $f\% = -2.0$ ,  $v = 0.15$

Tabelle 10.

$c = 0.3886$ ,  $C = 66.61$ ,  $w_0 = 0.677$ ,  
 $c' = 0.341$ ,  $C' = 58.46$ ,  $w_m = 0.685$ ,  
 $a = 0.0237$ ,  $A = 4.07$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.25	4.06	—
97.0	2.40	236
165.7	1.60	245
193.0	1.29	258
215.0	1.15	255
268.0	0.91	243

$10^5 k_m = 246$ ,  $10^5 k_m/c = 633$ ,  
 $10^5 k_m/c' = 721$ ,  $10^5 k_b = 242$ ,  
 $f\% = +1.6$ ,  $v = 0.12$

Tabelle 11.

$c = 0.3904$ ,  $C = 66.94$ ,  $w_0 = 0.674$ ,  
 $c' = 0.3430$ ,  $C' = 58.79$ ,  $w_m = 0.681$ ,  
 $a = 0.0237$ ,  $A = 4.07$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.25	4.00	—
97.00	2.30	256
149.0	1.72	251
215.5	1.21	244
268.5	0.90	244
235.0	0.60	248

$10^5 k_m = 247$ ,  $10^5 k_m/c = 633$ ,  
 $10^5 k_m/c' = 720$ ,  $10^5 k_b = 245$ ,  
 $f\% = +0.81$ ,  $v = 0.060$

Tabelle 12.

$c = 0.6648$ ,  $C = 64.48$ ,  $w_0 = 0.684$ ,  
 $c' = 0.6281$ ,  $C' = 60.92$ ,  $w_m = 0.690$ ,  
 $a = 0.01835$ ,  $A = 1.78$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.15	1.77	—
16.50	1.32	787
65.75	0.63	686
71.00	0.57	696
87.00	0.39	758

$10^5 k_m = 710$ ,  $10^4 k_m/c = 107$ ,  
 $10^4 k_m/c' = 113$ ,  $10^5 k_b = 681$ ,  
 $f\% = +4.2$ ,  $v = 0.13$

Tabelle 13.

$c = 0.6688$ ,  $C = 64.87$ ,  $w_0 = 0.679$ ,  
 $c' = 0.6323$ ,  $C' = 61.33$ ,  $w_m = 0.685$ ,  
 $a = 0.01825$ ,  $A = 1.77$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.15	1.77	—
22.50	1.21	717
54.10	0.63	831
69.30	0.56	721
84.00	0.48	675
105.0	0.32	706

$10^5 k_m = 723$ ,  $10^4 k_m/c = 108$ ,  
 $10^4 k_m/c' = 114$ ,  $10^5 k_b = 692$ ,  
 $f\% = +4.3$ ,  $v = 0.14$

Tabelle 14.

$c = 0.2106$ ,  $C = 36.10$ ,  $w_0 = 1.359$ ,  
 $c' = 0.1642$ ,  $C' = 28.14$ ,  $w_m = 1.368$ ,  
 $a = 0.0232$ ,  $A = 3.98$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0.25	3.91	—
351.0	2.72	471
476.7	2.36	476
785.0	1.71	467
1292	0.88	479

$10^6 k_m = 470$ ,  $10^5 k_m/c = 223$ ,  
 $10^5 k_m/c' = 286$ ,  $10^6 k_b = 455$ ,  
 $f\% = +3.2$ ,  $v = 0.23$

Tabelle 15.

$c = 0.2107$ ,  $C = 36.12$ ,  $w_0 = 1.362$ ,  
 $c' = 0.1643$ ,  $C' = 28.16$ ,  $w_m = 1.369$ ,  
 $a = 0.0232$ ,  $A = 3.98$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0.25	3.92	—
351.0	2.74	453
501.0	2.34	459
1007	1.21	458
1264	1.05	458
1421	0.91	451

$10^6 k_m = 455$ ,  $10^5 k_m/c = 216$ ,  
 $10^5 k_m/c' = 277$ ,  $10^6 k_b = 455$ ,  
 $f\% = \pm 0$ ,  $v = 0$

Tabelle 16.

$c = 0.3878$ ,  $C = 66.48$ ,  $w_0 = 1.362$ ,  
 $c' = 0.3410$ ,  $C' = 58.54$ ,  $w_m = 1.369$ ,  
 $a = 0.0234$ ,  $A = 4.01$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.25	4.01	—
135.9	2.46	156
259.3	1.64	150
334.5	1.09	169
355.5	1.04	165

$10^5 k_m = 158$ ,  $10^5 k_m/c = 407$ ,  
 $10^5 k_m/c' = 463$ ,  $10^5 k_b = 157$ ,  
 $f\%_0 = +0.63$ ,  $v = 0.047$

Tabelle 17.

$c = 0.3913$ ,  $C = 67.09$ ,  $w_0 = 1.369$ ,  
 $c' = 0.3445$ ,  $C' = 59.05$ ,  $w_m = 1.368$ ,  
 $a = 0.0234$ ,  $A = 4.02$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.25	3.96	—
168.0	2.12	165
220.1	1.68	172
329.0	1.09	167
402.6	0.87	165

$10^5 k_m = 168$ ,  $10^5 k_m/c = 429$ ,  
 $10^5 k_m/c' = 487$ ,  $10^5 k_b = 160$ ,  
 $f\%_0 = +4.8$ ,  $v = 0.35$

Tabelle 18.

$c = 0.7375$ ,  $C = 65.04$ ,  $w_0 = 1.345$ ,  
 $c' = 0.6997$ ,  $C' = 61.70$ ,  $w_m = 1.342$ ,  
 $a = 0.0189$ ,  $A = 1.67$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	1.75	—
43.40	0.84	688
82.00	0.50	639
142.0	0.27	557
173.4	0.13	616

$10^5 k_m = 627$ ,  $10^5 k_m/c = 850$ ,  
 $10^5 k_m/c' = 896$ ,  $10^5 k_b = 616$ ,  
 $f\%_0 = +1.75$ ,  $v = 0.054$

Tabelle 19.

$c = 0.7384$ ,  $C = 65.12$ ,  $w_0 = 1.341$ ,  
 $c' = 0.7008$ ,  $C' = 61.83$ ,  $w_m = 1.348$ ,  
 $a = 0.0188$ ,  $A = 1.66$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	1.73	—
43.60	0.85	667
67.10	0.65	607
116.6	0.38	549
142.2	0.26	566

$10^5 k_m = 601$ ,  $10^5 k_m/c = 814$ ,  
 $10^5 k_m/c' = 858$ ,  $10^5 k_b = 618$ ,  
 $f\%_0 = -2.8$ ,  $v = 0.086$

## II. Jodbenzoesäuren.

### a) *o*-Jodbenzoesäure.

#### 1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol.

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.78010 \quad (w_0 = 0.006).$$

Tabelle 20. (Kontrollversuch mit Benzoesäure.)

$c = 0.1667$ ,  $a = 0.1024$ ,  $C = 7.54$ ,  $A = 4.63$ ,  $w_g = 0.030$ ,  $w_g' = 0.035$   
 $w_m = 0.033$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0.20	4.62	—
26.10	2.51	102
41.00	1.81	99 <sub>3</sub>
48.70	1.55	96 <sub>9</sub>
70.50	0.97	96 <sub>3</sub>

$10^5 k_m = 980$

$10^5 k_m/c = 587$



Tabelle 21.

$$c = 0.1663, \quad a = 0.1006, \quad C = 7.52, \quad A = 4.55, \quad w_m = 0.039$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	4.54	—	—	—
42.93	3.50	3.52	265	260
112.9	2.33	2.38	257	249
158.2	1.53	1.61	266	244
243.0	1.09	1.20	255	238
305.7	0.73	0.87	260	235

$$10^5 k k_m = 245, \quad 10^4 k k_m / c = 147, \quad 10^5 k_b = 245, \quad f\% = \pm 0.0, \quad v = 0$$

Tabelle 22.

$$c = 0.3316, \quad a = 0.0995, \quad C = 14.99, \quad A = 4.50, \quad w_m = 0.038$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	4.50	—	—	—
17.30	3.61	3.63	553	539
63.00	2.13	2.19	516	497
109.9	1.20	1.30	522	491
134.0	0.89	1.01	525	484

$$10^5 k k_m = 495, \quad 10^4 k k_m / c = 149, \quad 10^5 k_b = 494, \quad f\% = \pm 0.20, \quad v = 0.017$$

Tabelle 23.

$$c = 0.3322, \quad a = 0.0993, \quad C = 15.02, \quad A = 4.49, \quad w_m = 0.038$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	4.48	—	—	—
18.95	3.55	3.57	538	525
64.60	2.06	2.12	524	505
98.35	1.41	1.50	511	485
136.2	0.87	0.99	523	482

$$10^5 k k_m = 493, \quad 10^4 k k_m / c = 148, \quad 10^5 k_b = 493, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 24.

$$c = 0.6648, \quad a = 0.0997, \quad C = 30.06, \quad A = 4.51, \quad w_m = 0.039$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	4.45	—	—	—
15.45	3.03	3.06	112	109
40.36	1.66	1.73	108	103
42.90	1.58	1.66	106	101
62.95	0.99	1.10	105	97.4

$$10^4 k k_m = 101, \quad 10^4 k k_m / c = 152, \quad 10^4 k_b = 100, \quad f\% = -0.99, \quad v = 0.082$$

## 2. Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 25.

$$c = 0.1631, \quad a = 0.0911, \quad C = 7.37$$

$$A = 4.48, \quad w_0 = 0.734, \quad w_m = 0.765$$

Tabelle 26.

$$c = 0.3334, \quad a = 0.0998, \quad C = 15.08$$

$$A = 4.52, \quad w_0 = 0.733, \quad w_m = 0.764$$

(Zu Tabelle 25.)

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·47	—
713·5	2·45	367
1319	1·59	341
1514	1·37	340
1823	1·07	341

$$10^6 k_m = 345, \quad 10^5 k_m/c = 211 \\ 10^6 k_b = 343, \quad f_{\%} = +0\cdot58, \quad v = 0\cdot48$$

(Zu Tabelle 26.)

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·52	—
148·5	3·29	928
552·0	1·47	884
620·3	1·44	801
720·0	1·21	795

$$10^6 k_m = 835, \quad 10^5 k_m/c = 250 \\ 10^6 k_b = 857, \quad f_{\%} = -2\cdot6, \quad v = 0\cdot22$$

Tabelle 27.

$$c = 0\cdot3333, \quad a = 0\cdot0998, \quad C = 15\cdot07, \\ A = 4\cdot51, \quad w_0 = 0\cdot734, \quad w_m = 0\cdot765$$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·51	—
116·4	3·52	925
417·9	1·89	904
552·9	1·45	892
621·0	1·21	875

$$10^6 k_m = 892, \quad 10^5 k_m/c = 268 \\ 10^6 k_b = 856, \quad f_{\%} = +4\cdot0, \quad v = 0\cdot33$$

Tabelle 28.

$$c = 0\cdot6759, \quad a = 0\cdot0995, \quad C = 30\cdot56, \\ A = 4\cdot50, \quad w_0 = 0\cdot735, \quad w_m = 0\cdot767$$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·48	—
96·75	2·14	334
138·5	1·57	330
158·7	1·36	327
182·5	1·14	327

$$10^5 k_m = 329, \quad 10^5 k_m/c = 487 \\ 10^5 k_b = 335, \quad f_{\%} = -1\cdot8, \quad v = 0\cdot15$$

Tabelle 29.

$$c = 0\cdot1644, \quad a = 0\cdot0997, \quad C = 7\cdot43, \\ A = 4\cdot51, \quad w_0 = 1\cdot404, \quad w_m = 1\cdot435$$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·49	—
1332	2·87	147
2890	1·73	144
3373	1·49	143
4872	0·97	137

$$10^6 k_m = 142, \quad 10^6 k_m/c = 866 \\ 10^6 k_b = 142, \quad f_{\%} = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 30.

$$c = 0\cdot3404, \quad a = 0\cdot0997, \quad C = 15\cdot39, \\ A = 4\cdot51, \quad w_0 = 1\cdot407, \quad w_m = 1\cdot438$$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·47	—
970·2	1·89	388
1255	1·53	374
1462	1·29	372
1758	1·06	358

$$10^6 k_m = 373, \quad 10^5 k_m/c = 109 \\ 10^6 k_b = 349, \quad f_{\%} = +6\cdot5, \quad v = 0\cdot53$$

Tabelle 31.

$$c = 0\cdot3401, \quad a = 0\cdot0995, \quad C = 15\cdot38, \\ A = 4\cdot50, \quad w_0 = 1\cdot407, \quad w_m = 1\cdot438$$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·50	—
451·5	3·02	384
1169	1·72	375
1387	1·47	350
1708	1·20	337

$$10^6 k_m = 350, \quad 10^5 k_m/c = 103, \\ 10^6 k_b = 350, \quad f_{\%} = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 32.

$$c = 0\cdot6756, \quad a = 0\cdot0743, \quad C = 30\cdot55, \\ A = 3\cdot36, \quad w_0 = 1\cdot407, \quad w_m = 1\cdot431$$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0·20	3·30	—
266·3	1·58	123
352·4	1·21	126
434·1	0·98	123
595·2	0·95	116

$$10^5 k_m = 121, \quad 10^5 k_m/c = 179 \\ 10^5 k_b = 122, \quad f_{\%} = -0\cdot82, \quad v = 0\cdot051$$

**b) *m*-Jodbenzoesäure.**

## 1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol.

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.78512 \quad (w_0 = 0.009).$$

Tabelle 33. (Kontrollversuch mit Benzoesäure.)

$$= 0.1696, \quad a = 0.1027, \quad C = 7.42, \quad A = 4.49, \quad w_g = 0.031, \quad w_g' = 0.035 \\ w_m = 0.032$$

<i>t</i>	<i>A</i> — <i>X</i>	$10^5 k$
0.20	4.47	—
20.20	2.73	1090
38.60	1.85	997
49.40	1.49	969
64.40	1.09	955
$10^5 k_m = 992$		$10^4 k_m/c = 585$

Tabelle 34.

$$c = 0.1671, \quad a = 0.0697, \quad C = 7.31, \quad A = 3.05, \quad w_m = 0.032$$

<i>t</i>	<i>A</i> — <i>X</i>	<i>A</i> — <i>X<sub>k</sub></i>	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	3.05	—	—	—
52.60	1.30	1.32	704	691
68.90	0.99	1.02	709	690
78.65	0.87	0.90	693	674
145.2	0.29	0.35	704	647
$10^5 k_m = 680,$	$10^4 k_m/c = 407,$	$10^5 k_b = 681,$	$f_{\%} = -0.15,$	$v = 0.008$

Tabelle 35.

$$c = 0.3325, \quad a = 0.0697, \quad C = 14.54, \quad A = 3.05, \quad w_m = 0.031$$

<i>t</i>	<i>A</i> — <i>X</i>	<i>A</i> — <i>X<sub>k</sub></i>	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.20	3.02	—	—	—
25.50	1.34	1.36	140	138
30.00	1.16	1.19	140	136
35.55	0.98	1.01	139	135
44.65	0.73	0.77	139	134
221.5	-0.14	0.05		
$10^4 k_{k_m} = 137,$	$10^4 k_{k_m}/c = 412,$	$10^4 k_b = 135,$	$f_{\%} = +1.5,$	$v = 0.082$

Tabelle 36.

$$c = 0.3313, \quad a = 0.0693, \quad C = 14.49, \quad A = 3.03, \quad w_m = 0.030$$

<i>t</i>	<i>A</i> — <i>X</i>	<i>A</i> — <i>X<sub>k</sub></i>	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.20	3.01	—	—	—
12.50	2.01	2.02	143	141
25.10	1.40	1.42	134	131
32.60	1.11	1.14	134	130
35.40	1.02	1.05	134	130
51.80	0.61	0.65	135	129
$10^4 k_{k_m} = 131,$	$10^4 k_{k_m}/c = 395,$	$10^4 k_b = 134,$	$f_{\%} = -2.3,$	$v = 0.13$

Tabelle 37.

$$c = 0.6653, a = 0.0695, C = 29.09, A = 3.04, w_m = 0.031$$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.20	3.01	—	—	—
5.40	2.14	—	282	282
12.00	1.34	1.36	296	290
15.65	1.10	1.13	282	274
21.15	0.77	0.81	282	272

$$10^4 k_{k_m} = 278, 10^4 k_{k_m}/c = 418, 10^4 k_b = 276, f_{\%} = +0.72, v = 0.040.$$

## 2. Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 38.

$$c = 0.1654, a = 0.0663, C = 7.48, A = 3.00, w_o = 0.678, w_m = 0.708$$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	3.03	—
126.9	2.10	122
260.8	1.50	115
383.0	1.11	113
449.3	0.93	113

$$10^5 k_m = 115, 10^5 k_m/c = 695, 10^5 k_b = 115, f_{\%} = \pm 0, v = 0$$

Tabelle 39.

$$c = 0.3307, a = 0.0666, C = 14.95, A = 3.01, w_o = 0.678, w_m = 0.701$$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	2.95	—
68.90	1.75	342
136.2	1.08	327
189.3	0.74	322
228.5	0.63	296

$$10^5 k_m = 319, 10^5 k_m/c = 965, 10^5 k_b = 326, f_{\%} = -2.2, v = 0.12$$

Tabelle 40.

$$c = 0.3317, a = 0.0668, C = 15.00, A = 3.02, w_o = 0.678, w_m = 0.700$$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	2.98	—
60.50	1.79	375
109.7	1.28	340
136.2	1.06	333
190.3	0.77	312

$$10^5 k_m = 337, 10^5 k_m/c = 102, 10^5 k_b = 327, f_{\%} = +3.0, v = 0.17$$

Tabelle 41.

$$c = 0.6606, a = 0.0670, C = 29.87, A = 3.03, w_o = 0.678, w_m = 0.702$$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.25	2.98	—
23.34	1.63	125
36.65	1.15	115
44.17	0.97	112
70.20	0.53	108

$$10^5 k_m = 113, 10^5 k_m/c = 171, 10^5 k_b = 110, f_{\%} = +2.7, v = 0.15$$

Tabelle 42.

$$c = 0.1664, a = 0.0681, C = 7.52, A = 3.08, w_o = 1.351, w_m = 1.378$$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0.20	3.08	—
206.3	2.43	499
834.4	1.23	477
1085	0.97	463
1368	0.76	444

$$10^6 k_m = 455, 10^6 k_m/c = 274, 10^6 k_b = 455, f_{\%} = \pm 0, v = 0$$

Tabelle 43.

$$c = 0.3320, a = 0.0674, C = 15.01, A = 3.05, w_o = 1.350, w_m = 1.372$$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0.20	3.06	—
257.8	1.32	141
327.3	1.09	140
381.2	0.98	129
834.0	0.31	119

$$10^6 k_m = 133, 10^6 k_m/c = 400, 10^6 k_b = 133, f_{\%} = \pm 0, v = 0$$

Tabelle 44.

$$c = 0.3457, a = 0.0686, C = 15.64, \\ A = 3.10, w_0 = 1.352, w_m = 1.373$$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	3.12	—
144.0	1.88	151
281.1	1.20	147
343.0	0.90	151
408.6	0.85	137

$$10^5 k_m = 146, 10^5 k_m/c = 422, \\ 10^5 k_b = 142, f\% = +2.7, v = 0.16$$

Tabelle 45.

$$c = 0.6628, a = 0.0677, C = 29.97, \\ A = 3.06, w_0 = 1.354, w_m = 1.376$$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	3.12	—
39.60	2.07	428
94.25	1.20	431
120.6	0.92	432
160.7	0.70	399

$$10^5 k_m = 422, 10^5 k_m/c = 637, \\ 10^5 k_b = 427, f\% = -1.2, v = 0.067$$

3. Verseifung des *m*-Jodbenzoesäureäthylesters.

$$d \frac{25^0}{4^0} = 0.78512 (w_0 = 0.009).$$

Tabelle 46.

$$c = 0.3464, e = 0.0989, C = 15.70, E = 4.48 \text{ (aus der Einwaage der Esters).} \\ w_0 = 0.009$$

$t$	$cm^3 Ba(OH)_2$ korr. <sup>10</sup>	$A$
0.20	15.68	—
118.2	15.54	15.65
789.0	14.82	15.56
		— 0.02
		— 0.05
		— 0.14

Tabelle 47.

$$c = 0.3464, e = 0.0989, C = 15.70, E = 4.48, w_0 = 0.678$$

$t$	$cm^3 Ba(OH)_2$ korr. <sup>11</sup>	$A$
0.20	15.66	—
1584	15.53	15.52
3400	15.54	15.68
		— 0.04
		— 0.18
		— 0.02

Tabelle 48.

$$c = 0.3460, e = 0.0989, C = 15.69, E = 4.48, w_0 = 1.324$$

$t$	$cm^3 Ba(OH)_2$ korr. <sup>11</sup>	$A$
0.20	15.70	—
17.90	15.70	—
1158	15.80	15.81
		+ 0.12

Unter den Versuchsbedingungen läßt sich also die Verseifung des *m*-Jodbenzoesäureäthylesters nicht mit Sicherheit nachweisen.

<sup>10</sup> Korrigiert um die berechnete Chloräthylbildung ( $C.t.6.10^{-5} cm^3$ ) <sup>11</sup> Verbrauch an Barytlaug für die Salzsäure, die sich nach der argentometrischen Cl'-Bestimmung berechnet.

c) *p*-Jodbenzoesäure.

## 1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol.

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.78510 (w_0 = 0.006).$$

Tabelle 49 (Kontrollversuch mit Benzoesäure).

$$c = 0.1712, a = 0.1013, C = 7.76, A = 4.59, w_g = 0.028, w_g' = 0.032, \\ w_m = 0.032$$

<i>t</i>	<i>A</i> - $\bar{X}$	$10^5 k$
0.20	4.56	—
27.00	2.36	1070
45.60	1.57	1020
54.50	1.34	981
71.00	0.93	976
96.20	0.54	966
$10^4 k_m = 101,$		$10^4 k_m/c = 594$

Tabelle 50.

$$c = 0.1724, a = 0.0340, C = 7.81, A = 1.53, w_m = 0.019$$

<i>t</i>	<i>A</i> - $\bar{X}$	<i>A</i> - $\bar{X}_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	1.53	—	—	—
23.90	0.96	0.97	847	828
50.25	0.59	0.61	823	795
58.75	0.51	0.54	812	770
74.90	0.38	0.42	807	750
$10^5 k_m = 780, 10^4 k_m/c = 452, 10^5 k_b = 780, f\% = \pm 0, v = 0$				

Tabelle 51.

$$c = 0.3358, a = 0.0340, C = 15.22, A = 1.54, w_m = 0.017$$

<i>t</i>	<i>A</i> - $\bar{X}$	<i>A</i> - $\bar{X}_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.20	1.54	—	—	—
8.60	1.10	1.11	170	165
23.30	0.64	0.66	164	158
32.20	0.46	0.49	163	154
46.80	0.26	0.30	165	152
$10^4 k_m = 157, 10^4 k_m/c = 468, 10^4 k_b = 157, f\% = \pm 0, v = 0$				

Tabelle 52.

$$c = 0.3358, a = 0.0335, C = 15.22, A = 1.52, w_m = 0.017$$

<i>t</i>	<i>A</i> - $\bar{X}$	<i>A</i> - $\bar{X}_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.20	1.54	—	—	—
8.80	1.08	1.09	169	164
27.40	0.53	0.55	167	161
32.30	0.42	0.45	173	163
47.00	0.28	0.32	156	144
531.0	-0.42	0.06	—	—
$10^4 k_m = 157, 10^4 k_m/c = 468, 10^4 k_b = 157, f\% = \pm 0, v = 0$				

Tabelle 53.

$c = 0.6713$ ,  $a = 0.0339$ ,  $C = 30.42$ ,  $A = 1.53$ ,  $w_m = 0.016$

$t$	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.20	1.52	—	—	—
6.45	0.93	0.94	335	328
9.65	0.76	0.78	315	303
23.15	0.26	0.30	332	306
28.20	0.18	0.23	330	292
74.00	-0.13	0.11	—	—

$10^4 k_m = 307$ ,  $10^4 k_m/c = 457$ ,  $10^4 k_b = 307$ ,  $f\% = \pm 0$ ,  $v = 0$

## 2. Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 54.

$c = 0.1721$ ,  $a = 0.0338$ ,  $C = 7.80$ ,  
 $A = 1.53$ ,  $w_0 = 0.670$ ,  $w_m = 0.680$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	1.54	—
115.4	1.05	142
224.4	0.75	138
289.0	0.62	136
524.5	0.31	132

$10^5 k_m = 136$ ,  $10^5 k_m/c = 788$ ,  
 $10^5 k_b = 136$ ,  $f\% = \pm 0$ ,  $v = 0$

Tabelle 55.

$c = 0.3351$ ,  $a = 0.0338$ ,  $C = 15.18$ ,  
 $A = 1.53$ ,  $w_0 = 0.670$ ,  $w_m = 0.680$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	1.52	—
40.25	1.06	396
98.00	0.64	386
119.8	0.52	391
163.6	0.32	377

$10^5 k_m = 387$ ,  $10^4 k_m/c = 116$ ,  
 $10^5 k_b = 377$ ,  $f\% = +2.6$ ,  $v = 0.073$

Tabelle 56.

$c = 0.3352$ ,  $a = 0.0340$ ,  $C = 15.19$ ,  
 $A = 1.54$ ,  $w_0 = 0.671$ ,  $w_m = 0.682$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	1.51	—
66.10	0.85	390
117.7	0.54	386
145.6	0.44	374
187.6	0.32	364
864.0	-0.07	—

$10^5 k_m = 377$ ,  $10^4 k_m/c = 113$ ,  
 $10^5 k_b = 377$ ,  $f\% = \pm 0$ ,  $v = 0$

Tabelle 57.

$c = 0.6705$ ,  $a = 0.0335$ ,  $C = 30.39$ ,  
 $A = 1.52$ ,  $w_0 = 0.670$ ,  $w_m = 0.680$

$t$	$A-X$	$10^4 k$
0.20	1.47	—
15.65	0.91	142
24.40	0.71	135
38.50	0.48	130
64.50	0.23	127
91.50	-0.01	—

$10^4 k_m = 133$ ,  $10^4 k_m/c = 198$ ,  
 $10^4 k_b = 135$ ,  $f\% = -1.5$ ,  $v = 0.042$

Tabelle 58.

$c = 0.1717$ ,  $a = 0.0335$ ,  $C = 7.78$ ,  
 $A = 1.52$ ,  $w_0 = 1.337$ ,  $w_m = 1.347$

$t$	$A-X$	$10^6 k$
0.20	1.52	—
171.6	1.21	598
408.5	0.89	569
819.4	0.53	558
1153	0.35	553
—	—	—

$10^6 k_m = 563$ ,  $10^5 k_m/c = 328$ ,  
 $10^6 k_b = 563$ ,  $f\% = \pm 0$ ,  $v = 0$

Tabelle 59.

$c = 0.3345$ ,  $a = 0.0338$ ,  $C = 15.16$ ,  
 $A = 1.53$ ,  $w_0 = 1.343$ ,  $w_m = 1.353$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	1.52	—
116.7	0.97	169
192.0	0.74	164
356.7	0.41	160
522.8	0.24	154
1821	-0.12	—

$10^5 k_m = 162$ ,  $10^5 k_m/c = 484$ ,  
 $10^5 k_b = 157$ ,  $f\% = +3.1$ ,  $v = 0.087$

Tabelle 60<sup>12</sup>.

$c = 0.3298$ ,  $a = 0.0685$ ,  $C = 18.18$ ,  
 $A = 3.78$ ,  $w_0 = 1.313$ ,  $w_m = 1.337$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.25	3.73	—
140.2	2.25	161
261.5	1.42	162
360.0	1.11	148
391.5	0.94	154
429.0	0.84	152

Tabelle 61.

$c = 0.6488$ ,  $a = 0.0331$ ,  $C = 29.41$ ,  
 $A = 1.50$ ,  $w_0 = 1.327$ ,  $w_m = 1.336$

$t$	$A-X$	$10^5 k$
0.20	1.45	—
63.90	0.70	518
88.30	0.53	512
97.80	0.47	516
119.1	0.37	510
—	—	—

$10^5 k_m = 155$ ,  $10^5 k_m/c = 470$ ,  $10^5 k_m = 514$ ,  $10^5 k_m/c = 792$ ,  
 $10^5 k_h = 156$ ,  $f^0_0 = -0.64$ ,  $c = 0.45$ ,  $10^5 k_h = 496$ ,  $f^0_0 = +3.5$ ,  $v = 0.097$

### C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen nach steigender Salzsäurekonzentration, so erhält man:

#### 1. 3,5-Diaminobenzoesäure.

$w_m = 0.012-0.027$ .

Nr. . . . .	3	2	4	5	6	7
. . . . .	0.2062	0.2063	0.3906	0.3919	0.6212	0.6232
$c'$ . . . . .	0.1710	0.1712	0.3424	0.3436	0.5804	0.5824
$10^4 k_m/c$ . . .	238	228	228	223	233	225
$10^4 k_m/c'$ . .	288	275	260	254	250	240
$w_m$ . . . . .	0.025	0.025	0.027	0.027	0.012	0.012

Im Mittel:  $w_m = 0.021$ ,  $k_m/c = 0.0229$ .

$w_m = 0.682-0.690$ .

Nr. . . . .	8	9	10	11	12	13
$c$ . . . . .	0.2112	0.2113	0.3886	0.3904	0.6648	0.6688
$c'$ . . . . .	0.1640	0.1642	0.3411	0.3430	0.6281	0.6323
$10^3 k_m/c$ . . .	368	357	633	633	1070	1080
$10^3 k_m/c'$ . .	474	459	721	720	1130	1140
$w_m$ . . . . .	0.682	0.685	0.681	0.681	0.690	0.685

$w_m = 1.342-1.369$ .

Nr. . . . .	14	15	16	17	18	19
$c$ . . . . .	0.2106	0.2107	0.3878	0.3913	0.7375	0.7384
$c'$ . . . . .	0.1642	0.1643	0.3410	0.3445	0.6997	0.7008
$10^3 k_m/c$ . . .	223	216	407	429	850	814
$10^3 k_m/c'$ . .	286	277	463	487	896	858
$w_m$ . . . . .	1.368	1.369	1.369	1.368	1.342	1.348

<sup>12</sup> Barytlauge: 0.09044 n. Pip.: 4.986 cm<sup>3</sup>.



## 2. Jodbenzoesäure.

a) *o*-Jodbenzoesäure.

$$w_m = 0.038-0.039.$$

Nr. . . . .	21	22	23	24
<i>c</i> . . . . .	0.1663	0.3316	0.3322	0.6648
$10^4 k_m/c$ . . . .	147	149	148	152
$w_m$ . . . . .	0.039	0.038	0.038	0.039

Im Mittel:  $w_m = 0.0385$ ,  $k_m/c = 0.0149$ .

$$w_m = 0.764-0.767.$$

Nr. . . . .	25	27	26	28
<i>c</i> . . . . .	0.1631	0.3333	0.3334	0.6759
$10^5 k_m/c$ . . . .	211	268	250	487
$w_m$ . . . . .	0.765	0.765	0.764	0.767

$$w_m = 1.431-1.438.$$

Nr. . . . .	29	31	30	32
<i>c</i> . . . . .	0.1644	0.3401	0.3404	0.6756
$10^5 k_m/c$ . . . .	87	103	109	179
$w_m$ . . . . .	1.435	1.438	1.438	1.431

b) *m*-Jodbenzoesäure.

$$w_m = 0.030-0.032.$$

Nr. . . . .	34	36	35	37
<i>c</i> . . . . .	0.1671	0.3313	0.3325	0.6653
$10^4 k_m/c$ . . . .	407	395	412	418
$w_m$ . . . . .	0.032	0.03	0.031	0.031

Im Mittel:  $w_m = 0.031$ ,  $k_m/c = 0.0408$ .

$$w_m = 0.700-0.708.$$

Nr. . . . .	38	40	39	41
<i>c</i> . . . . .	0.1654	0.3117	0.3307	0.6606
$10^4 k_m/c$ . . . .	69.5	102	96.5	171
$w_m$ . . . . .	0.708	0.700	0.701	0.702

$$w_m = 1.372-1.378.$$

Nr. . . . .	42	43	44	45
<i>c</i> . . . . .	0.1664	0.3320	0.3457	0.6628
$10^5 k_m/c$ . . . .	274	400	422	637
$w_m$ . . . . .	1.378	1.372	1.373	1.376

c) *p*-Jodbenzoesäure.

$$w_m = 0.016-0.019.$$

Nr. . . . .	50	51	52	53
<i>c</i> . . . . .	0.1724	0.3358	0.3358	0.6713
$10^4 k_m/c$ . . . .	452	468	468	457
$w_m$ . . . . .	0.019	0.017	0.017	0.016

Im Mittel:  $w_m = 0.017$ ,  $k_m/c = 0.0461$ .

$$w_m = 0.680-0.682.$$

Nr. . . . .	54	55	56	57
<i>c</i> . . . . .	0.1721	0.3351	0.3352	0.6705
$10^4 k_m/c$ . . .	78.8	116	113	198
<i>w<sub>m</sub></i> . . . . .	0.680	0.680	0.682	0.686

$$w_m = 1.336-1.353.$$

Nr. . . . .	58	60	59	61
<i>c</i> . . . . .	0.1717	0.3296	0.3345	0.6488
$10^5 k_m c$ . . .	328	470	484	792
<i>w<sub>m</sub></i> . . . . .	1.347	1.337	1.353	1.336

Die vorangehende Zusammenstellung zeigt, daß übereinstimmend mit den bisherigen Erfahrungen über Esterbildung mit äthylalkoholischer Salzsäure als Katalysator außer bei den Monoaminobenzoesäuren<sup>13</sup> die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten sämtlicher vier Säuren in sehr wasserarmem Alkohol proportional der Gesamtkonzentration der Salzsäure, in wasserreicherem dagegen weit rascher als diese wachsen. Bei den Monoaminobenzoesäuren steigen bekanntlich die Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten auch bei kleinen Wassergehalten rascher als die Gesamtkonzentrationen der freien Salzsäure. Dagegen nehmen die Geschwindigkeitskonstanten der Diaminobenzoesäure in sehr wasserarmem Alkohol entschieden langsamer zu als die Konzentrationen der freien Salzsäure.

**D. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration.**

Die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten (*k*) lassen sich für 25° und die Rechnung mit Stunden und Briggschen Logarithmen als Funktionen des mittleren Wassergehaltes (*w*) und der Salzsäurekonzentration (*c*) für  $w = 0.01-1.4$  und  $c = 0.15-0.7$  durch Gleichungen folgender Art darstellen:

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

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

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$
3,5-Diaminoobenzoesäure	9.55	39.82	-1.904	-120.5	54.39
<i>o</i> -Jodbenzoesäure	26.00	47.66	0.5635	804.0	564.1
<i>m</i> - " "	-0.27	25.04	-0.6343	-138.4	79.39
<i>p</i> - " "	4.96	18.23	0.1878	-108.7	58.83

<sup>13</sup> Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 997, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 117, 1906, S. 799.

	$\zeta$	$\eta$	$\vartheta$	$\iota$
3,5-Diaminobenzoessäure	76·61	73·27	— 60·42	— 2·645
<i>o</i> -Jodbenzoessäure	—21·61	50·00	178·6	22·63
<i>m</i> - „	7·442	16·20	44·54	9·854
<i>p</i> - „	10·31	2·50	47·06	6·02

Wie die  $f\%$  und  $v$  zeigen, stellen die Formeln die Versuche gut dar. Der zulässige Fehler wird nirgends überschritten.

Nachstehend sind die nach obigen Formeln berechneten monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der 3,5-Diaminobenzoessäure und der Jodbenzoessäuren für Briggsche Logarithmen, Stunden und 25° für einige Salzsäure- und Wasserkonzentrationen mit den analogen Werten der Benzoessäure zusammengestellt. In der Prozentkolonne sind die Konstanten der für die gleiche Salzsäurekonzentration bei einem mittleren Wassergehalte von 30 Millimolen je Liter gefundenen angegeben; unter  $b$  sind die Konstanten der 3,5-Diaminobenzoessäure und der Jodbenzoessäuren in Vielfachen der Konstanten der Benzoessäure, unter  $o$  die der Jodbenzoessäuren in Vielfachen der Konstanten der *o*-Jodbenzoessäure angeführt. Die Werte der Benzoessäure sind nach der seinerzeit<sup>14</sup> mitgeteilten Formel berechnet.

	$10^3 w$	$c$	$10^3 k$	%	$b$	$o$
3,5-Diaminobenzoessäure	30	$\frac{1}{6}$	3·72	100	0·351	
		$\frac{1}{8}$	2·70	72·4	0·306	
	733	$\frac{1}{6}$	0·466	12·5	0·324	
		$\frac{1}{3}$	1·73	23·2	0·430	
		$\frac{2}{3}$	6·65	45·9	0·588	
	1346	$\frac{1}{6}$	0·288	7·73	0·456	
		$\frac{1}{3}$	1·16	15·6	0·669	
	$\frac{2}{3}$	4·94	34·1	0·919		
<i>o</i> -Jodbenzoessäure . . . . .	30	$\frac{1}{6}$	2·58	100	0·243	1
		$\frac{1}{8}$	2·19	84·8	0·248	1
	733	$\frac{1}{6}$	0·371	14·4	0·258	1
		$\frac{1}{3}$	0·903	17·7	0·224	1
		$\frac{2}{3}$	3·77	37·3	0·335	1
	1346	$\frac{1}{6}$	0·160	6·19	0·253	1
		$\frac{1}{3}$	0·394	7·71	0·226	1
	$\frac{2}{3}$	1·50	14·8	0·278	1	
<i>m</i> -Jodbenzoessäure . . . . .	30	$\frac{1}{6}$	6·85	100	0·645	2·66
		$\frac{1}{8}$	5·95	86·8	0·676	2·72
	733	$\frac{1}{6}$	1·09	15·9	0·759	2·94
		$\frac{1}{3}$	3·13	23·3	0·777	3·47
		$\frac{2}{3}$	11·05	39·7	0·977	2·93
	1346	$\frac{1}{6}$	0·476	6·95	0·754	2·98
		$\frac{1}{3}$	1·38	10·3	0·792	3·50
	$\frac{2}{3}$	4·49	16·1	0·834	3·00	

<sup>14</sup> Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 574, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 115, 1906, S. 372.

	$10^3 w$	$c$	$10^3 k$	$\%$	$b$	$\sigma$
<i>p</i> -Jodbenzoesäure . . . . .	30	$\frac{1}{6}$	7·14	100	0·672	2·77
	65	$\frac{1}{6}$	6·13	85·8	0·696	2·80
	733	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	1·19	16·6	0·825	3·20
			3·50	23·3	0·870	3·88
	1346	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	0·538	7·54	0·852	3·37
			1·57	10·4	0·904	3·99
		$\left. \begin{array}{l} \frac{2}{3} \\ \frac{2}{3} \end{array} \right\}$	5·17	17·0	0·961	3·45

Zur besseren Übersicht über die Abweichungen der Geschwindigkeitskonstanten von der Proportionalität mit der Salzsäurekonzentration in wasserreicherem Alkohol sind diese Konstanten nachstehend für  $c = \frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  in Vielfachen der für  $c = \frac{1}{6}$  gefundenen zusammengestellt.

	$w_m$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$
3, 5-Diaminobenzoesäure . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 0·733 \\ 1·346 \end{array} \right.$	1	3·71	14·3
		1	4·04	17·2
<i>o</i> -Jodbenzoesäure . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 0·733 \\ 1·346 \end{array} \right.$	1	2·43	10·15
		1	2·47	9·38

	$w_m$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$
<i>m</i> -Jodbenzoesäure . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 0·733 \\ 1·346 \end{array} \right.$	1	2·86	10·11
		1	2·89	9·42
<i>p</i> -Jodbenzoesäure . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 0·733 \\ 1·346 \end{array} \right.$	1	2·95	10·36
		1	2·92	9·61

Bei der 3, 5-Diaminobenzoesäure nehmen danach die Geschwindigkeitskonstanten in wasserreicherem Alkohol mit steigenden Salzsäurekonzentrationen außergewöhnlich stark zu. Die gleiche Erscheinung wurde bekanntlich auch bei den Monoaminobenzoesäuren beobachtet<sup>15</sup>, wenn man wie hier auf die gesamte Chlorwasserstoffkonzentration bezieht.

Ein Vergleich mit der *m*-Aminobenzoesäure läßt erkennen, daß der Eintritt einer zweiten Aminogruppe in Metastellung außer bei  $w = 1·35$  eine Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten bewirkt. Aber selbst wenn man bei der *m*-Aminobenzoesäure nur mit der Konzentration der freien, bei der 3, 5-Diaminobenzoesäure aber mit der der gesamten Salzsäure rechnet, ist der verzögernde Einfluß des Eintritts der zweiten Aminogruppe in Metastellung zur Karboxylgruppe immer noch weit kleiner als der der ersten. Dies Verhalten stimmt mit dem bei den meisten anderen Substituenten beobachteten überein.

Die verzögernde Wirkung der Halogene in Orthostellung nimmt mit steigendem Atomgewicht zu: Es verhalten sich die

<sup>15</sup> Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 997, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 799.

Konstanten der Benzoesäure zu denen der *o*-F-, *o*-Cl-<sup>16</sup>, *o*-Br-<sup>17</sup> und *o*-J-Benzoesäuren bei  $c = \frac{1}{6}$  und  $w_m = 0.030$  wie 1:0.95:0.38:0.29:0.24. In Metastellung dagegen wirken alle vier Halogene fast gleich stark verzögernd. Die diesbezüglichen Verhältniszahlen für Benzoesäure = 1 sind 0.69:0.69:0.71:0.65. In Parastellung hingegen hat das Jod die gleiche verzögernde Wirkung wie das Chlor und wie dieses die gleiche Wirkung wie in Metastellung; dagegen ist die Wirkung schwächer als die des Fluors und des Broms in Parastellung, wie die nachstehenden wieder auf Benzoesäure = 1 bezogenen Werte erkennen lassen: 0.54:0.66:0.54:0.67.

Wie alle übrigen bisher untersuchten Substituenten wirken in Orthostellung auch die Halogene — mit Ausnahme des Fluors, dem, wie schon seinerzeit<sup>18</sup> erwähnt, hier anscheinend überhaupt kein Einfluß zukommt — weitaus am stärksten verzögernd.

### E. Zusammenfassung.

Es werden die Geschwindigkeiten der durch äthylalkoholischen Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der 3,5-Diamino- und der Jodbenzoesäuren bei 25<sup>0</sup> gemessen und ihre monomolekularen Reaktionskoeffizienten durch Intrapolationsformeln als Funktionen der Wasser- und Salzsäure-Konzentrationen dargestellt.

Das Jod verzögert in Orthostellung am meisten, in Metastellung am wenigsten. Bei den vier Halogenen nimmt die verzögernde Wirkung in Orthostellung mit steigendem Atomgewichte zu, in Metastellung und auch noch annähernd in Parastellung ist sie bei allen vier Halogenen gleich groß.

Die Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten durch den Eintritt der zweiten Aminogruppe in Metastellung zur Carboxylgruppe ist verhältnismäßig kleiner als die durch die erste bewirkte.

Die Gegenreaktion kann unter den Versuchsbedingungen überall vernachlässigt werden.

<sup>16</sup> Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 297, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 433. <sup>17</sup> Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 260, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 396. <sup>18</sup> Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 297, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 433.