

Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Monobrombenzoesäuren mit glyzerinischer und äthylalkoholischer Salzsäure

Von

Anton Kailan und Klementine Hexel

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

A. Versuchsanordnung¹.

Die Herstellungsweisen des wasserfreien Glyzerins und Alkohols waren die gleichen wie in den früheren Arbeiten des einen von uns und seiner Mitarbeiter².

Als Dichten der glyzerinischen Lösungen der Salzsäure und der Brombenzoesäuren wurden die von A. K a i l a n und E. K r a k a u e r³ angegebenen Werte verwendet und der Wassergehalt des Glyzerins durch einen mit Benzoesäure ausgeführten Kontrollversuch überprüft. Die so gefundenen Konstanten stimmten innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit mit den unter der Annahme, daß das verwendete Glyzerin zu Versuchsbeginn wasserfrei war, berechneten überein.

Der Wassergehalt des Alkohols wurde sowohl durch Bestimmung seines spezifischen Gewichtes als auch auf reaktionskinetischem Wege durch Veresterung der Benzoesäure (Nr. 40, 41) ermittelt.

Die verwendeten drei Brombenzoesäuren waren reine Kahlbaum-Präparate. Die Versuchstemperatur war 25°.

Die Titrationsen wurden mit Phenolphthalein als Indikator zumeist in alkoholischer Lösung, um das Auftreten eines Niederschlages zu vermeiden, ausgeführt.

Die neben den Tabellennummern eingeklammerten römischen Ziffern geben die dabei verwendeten Barytlaugen an. Es war I 0-07896, II 0-07362,

¹ Sämtliche Versuche wurden von Klementine Hexel ausgeführt.

² Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 341; ferner 45, 1924, S. 485; 47, 1926, S. 63; 48, 1927, S. 9, 405, 501; 49, 1928, S. 316, 347; 50, 1928, S. 149; 51, 1929, S. 339, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 115, 1906, S. 341; ferner 133, 1924, S. 485; 135, 1926, S. 63; 136, 1927, S. 9, 405, 501; 137, 1928, S. 316, 347, 625; 138, 1929, S. 82; Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2881. Rec. trav. chim. 41, 1922, S. 592; 43, 1924, S. 512.

³ Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 347, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137 1928, S. 347.

III 0-1094, IV 0-1101, V 0-0933, VI 0-1134, VII 0-1127, VIII 0-04996, IX 0-08954, X 0-08052, XI 0-1504 XII 0-06558, XIII 0-09984 normal.

Bei den Versuchen mit Glyzerin wurden letzteres und die organische Säure in gedämpfte 100 cm^3 -Weithalskolben eingewogen und hierauf im Wassertrockenschrank bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde eine entsprechende Menge glyzerinischer Salzsäure hinzugewogen und 20 Minuten geschüttelt. Die vom Zusatz der Salzsäure bis zum Einhängen in den Thermostaten verflossene Zeit wurde nur halb gerechnet. Bei den Veresterungen mit Alkohol wurde eine Lösung der organischen Säure von der gewünschten Normalität hergestellt und 10 cm^3 davon in gedämpfte, geeichte, 35- bzw. 65- cm^3 -Meßkolben pipettiert. Nach dem Hinzupipettieren der entsprechenden Mengen alkoholischer Salzsäure wurde im Thermostaten mit absolutem Alkohol genau bis zur Marke aufgefüllt und dann kurz geschüttelt. Bei den Versuchen in wasserreicheren Medien wurde zuerst die nötige Wassermenge eingewogen und dann wie oben angegeben verfahren.

In den folgenden Tabellen bedeuten t die Anzahl Stunden, die bis zum Ausgießen einer entnommenen Probe in Wasser bzw. verdünntem Alkohol verflossen waren, a , c , w_0 die Anfangskonzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers in Molen pro l , A und C den Laugenverbrauch in cm^3 für die organische Säure und Salzsäure, die in der entnommenen Probe des Reaktionsgemisches zu Versuchsbeginn enthalten waren. $A-X$ ist der entsprechende Laugenverbrauch für die organische Säure nach t Stunden.

Bei den Versuchen mit Glyzerin wurden bei der *o*- und *m*-Brombenzoesäure je 7 g entnommen, bei der *p*-Brombenzoesäure ihrer geringen Löslichkeit wegen je 25.6 g . Der Inhalt der bei den Versuchen mit Alkohol verwendeten Pipetten ist unter P bei jeder Tabelle ersichtlich.

Mit Ausnahme der Veresterung der *m*-Brombenzoesäure in Glyzerin, bei der eine Korrektur nicht in Betracht kam, wurde bei allen anderen Versuchen mit absolutem Glyzerin und Alkohol die Chlorhydrin- bzw. Chloräthylbildung berücksichtigt, wobei die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante für 25^0 und natürliche Logarithmen für erstere wieder mit $5 \cdot 10^{-5}$, für letztere mit $6 \cdot 10^{-10}$ angenommen wurde.

Die so korrigierten Werte sind mit $A-X_k$ bezeichnet. Die für monomolekulare Reaktionen und Briggsche Logarithmen berechneten Konstanten sind unter k angegeben; k_m ist der Mittelwert der k ; w_m der Mittelwert des während der Reaktion vorhandenen Wassers, wobei jeder dieser Mittelwerte unter Berücksichtigung des Gewichtes $p = t^2 (a-x)^2$ jeder Einzelbestimmung berechnet wurde. k_b sind die nach den später mitgeteilten Gleichungen berechneten Konstanten; $f\%$ die Fehler der letzteren in Prozenten der gefundenen Konstanten und v das Verhältnis dieser Fehler zu den zulässigen prozentischen der Geschwindigkeitskonstanten. Nimmt man nämlich die Zeitbestimmungen als praktisch fehlerfrei an und die eben noch möglichen Titrationsfehler mit 0.2 cm^3 , so wird unter Berücksichtigung, daß diese bei einem Umsatz von 63.2% den geringsten Einfluß auf die k -Werte

haben, der zulässige prozentische Fehler $\frac{54 \cdot 37}{A}^4$.

⁴ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 372, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115 1906, S. 372.

B. Versuche in Glyzerin.

I. Ortho-Brombenzoesäure.

Als Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit den Literaturangaben 150° gefunden.

0.1515 g verbrauchten 9.03 cm^3 einer 0.08358 n. Barytlauge (ber. 9.02 cm^3).

Die gesättigte Lösung in Alkohol bei 25° ist 0.348 normal.

Tabelle 1. (III.)

Kontrollversuch mit Benzoesäure in Glyzerin.

$$c = 0.1478, \quad a = 0.0957, \quad C = 7.50, \quad A = 4.86$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.260$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.50	4.83	—
22.00	3.66	560
51.30	2.55	546
95.00	1.44	556
142.5	0.79	554

$$10^5 k_m = 553$$

$$10^4 \frac{k_m}{c} = 374$$

Falls $w_0 = 0$ war, wäre $w_m = 0.029$, damit findet man $\frac{k}{c} \text{ ber.}^5 = 392 \cdot 10^{-4}$

während das gefundene $\frac{k_m}{c} = 374 \cdot 10^{-4}$ $w_m = 0.039$ entsprechen würde, somit $w_0 = 0.010$. Doch übersteigt die Abweichung noch nicht die möglichen Versuchsfehler, es wurde daher mit Rücksicht auf das gefundene, wasserfreie Glyzerin entsprechende spezifische Gewicht $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.2580$ $w_0 = 0$ gesetzt.

a) Versuche in ursprünglich wasserfreiem Glyzerin, $w_0 = 0$.

Tabelle 2. (I.)

$$c = 0.6857, \quad a = 0.0526, \quad C = 48.10, \quad A = 3.69$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.264$$

$$w_m = 0.011$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.50	3.66	—	—	—
5.70	3.04	3.05	147	145
23.00	1.68	1.73	148	143
24.50	1.53	1.59	156	149
29.48	1.19	1.26	166	158

$$10^4 k_{mk} = 149$$

$$f\% = \pm 0$$

$$10^4 \frac{k_{mk}}{c} = 217$$

$$10^4 k_b = 149$$

$$v = 0$$

⁵ Nach Rec. trav. chim. 41, 1922, S. 595

Tabelle 3. (II.)

$$c = 0.6450, \quad a = 0.0403, \quad C = 48.53, \quad A = 3.03$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.264$$

$$w_m = 0.010$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.5	3.13	—	—	—
7.00	2.43	2.45	137	132
23.25	1.43	1.49	140	133
24.40	1.33	1.39	140	138
31.70	1.00	1.08	152	141
$10^4 k_{mk} = 137$	$f\% = -2.92$	$10^4 \frac{k_{mk}}{c} = 212$		
$10^4 k_b = 141$	$v = 0.16$			

Tabelle 4. (III.)

$$c = 0.3296, \quad a = 0.03176, \quad C = 16.70, \quad A = 1.61$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.262$$

$$w_m = 0.009$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$k \cdot 10^5$	$k_k \cdot 10^5$
0.5	1.60	—	—	—
25.00	1.03	1.05	775	742
70.25	0.41	0.47	846	761
74.25	0.40	0.46	814	733
121.5	0.12	0.22	928	711
$10^5 k_{mk} = 742$	$f\% = +1.62$	$10^4 \frac{k_{mk}}{c} = 225$		
$10^5 k_b = 730$	$v = 0.048$			

Tabelle 5. (I.)

$$c = 0.3627, \quad a = 0.07275, \quad C = 25.48, \quad A = 5.11$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.262$$

$$w_m = 0.022$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$k \cdot 10^5$	$k_k \cdot 10^5$
0.5	5.08	—	—	—
23.66	3.23	3.26	842	825
48.16	2.18	2.24	768	744
55.41	1.87	1.94	788	760
71.41	1.37	1.46	798	763
$10^5 k_{mk} = 784$	$f\% = -0.25$	$10^4 \frac{k_{mk}}{c} = 216$		
$10^5 k_b = 786$	$v = 0.024$			

Tabelle 6. (III.)

$$c = 0.1651, \quad a = 0.0830, \quad C = 8.38, \quad A = 4.21$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.260$$

$$w_m = 0.027$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$k \cdot 10^5$	$k_k \cdot 10^5$
0.5	4.18	—	—	—
47.50	2.77	2.79	383	377
118.8	1.49	1.54	380	368
143.0	1.25	1.31	369	355
215.0	0.62	0.71	387	360
$10^5 k_{mk} = 364$	$f\% = +3.02$	$10^4 \frac{k_{mk}}{c} = 220$		
$10^5 k_b = 353$	$v = 0.23$			

Tabelle 7. (III.)

$$c = 0.1367, \quad a = 0.0818, \quad C = 6.94, \quad A = 4.14$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.260$$

$$w_m = 0.022$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$k \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$
0.5	4.10	—	—	—
49.67	2.91	2.93	308	302
95.83	2.10	2.13	308	301
120.3	1.72	1.76	317	308
142.2	1.60	1.65	290	281

$$10^5 k_{mk} = 297 \quad f\% = +0.34 \quad 10^4 \frac{k_{mk}}{c} = 217$$

$$10^5 k_b = 296 \quad v = 0.026$$

b) Versuche in wasserreicherem Glyzerin.

Tabelle 8. (II.)

Tabelle 9. (II.)

$$c = 0.6345, \quad a = 0.0480$$

$$C = 47.81, \quad A = 3.61$$

$$c = 0.6283, \quad a = 0.0483$$

$$C = 47.83, \quad A = 3.64$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.262, \quad w_0 = 0.662, \quad w_m = 0.678$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.262, \quad w_0 = 0.638, \quad w_m = 0.653$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	3.59	—
25.8	2.03	969
46.00	1.32	950
54.25	1.13	930
71.25	0.77	942

t	$A - X$	$10^4 k$
0.5	3.64	—
28.75	1.86	101
47.00	1.15	107
52.75	1.06	102
71.25	0.74	97

$$10^5 k_m = 946, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 149$$

$$10^4 k_m = 100, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 160$$

$$10^5 k_b = 983, \quad f\% = -3.9, \quad v = 0.26$$

$$10^5 k_b = 979, \quad f\% = +2.2, \quad v = 0.14$$

Tabelle 10. (IV.)

Tabelle 11. (IV.)

$$c = 0.1256, \quad a = 0.0750$$

$$C = 6.35, \quad A = 3.79$$

$$c = 0.1597, \quad a = 0.0827$$

$$C = 8.07, \quad A = 4.18$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.258, \quad w_0 = 0.735, \quad w_m = 0.759$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.258, \quad w_0 = 0.564, \quad w_m = 0.592$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	3.75	—
335.2	1.70	104
387.0	1.38	113
411.5	1.34	110
578.0	0.93	105

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	4.13	—
168.0	2.15	171
263.0	1.60	159
288.8	1.58	146
333.8	1.28	154

$$10^5 k_m = 109, \quad f\% = 0.9, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 872$$

$$10^5 k_m = 156, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 975$$

$$10^5 k_b = 110, \quad v = 0.06$$

$$10^5 k_b = 158, \quad f\% = -1.3, \quad v = 0.10$$

Tabelle 12. (I.)

$$c = 0.3702, \quad a = 0.0708$$

$$C = 26.05, \quad A = 4.98$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.260, \quad w_0 = 0.646, \quad w_m = 0.671$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	4.96	—
72.00	2.55	404
101.25	1.91	411
121.5	1.52	424
145.0	1.21	424

$$10^5 k_m = 416, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 112$$

$$10^5 k_b = 379, \quad f\% = +8.8, \quad v = 0.81$$

Tabelle 13. (I.)

$$c = 0.3434, \quad a = 0.0749$$

$$C = 24.15, \quad A = 5.27$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.260, \quad w_0 = 0.877, \quad w_m = 0.897$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	5.24	—
77.70	3.33	257
98.00	3.06	241
122.0	2.57	256
334.5	0.85	237

$$10^5 k_m = 245, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 712$$

$$10^5 k_b = 282, \quad f\% = +15.1, \quad v = 1.46$$

Tabelle 14. (I.)

$$c = 0.3752, \quad a = 0.0680$$

$$C = 26.46, \quad A = 4.80$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.582, \quad w_0 = 1.312, \quad w_m = 1.334$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	4.79	—
145.0	2.35	214
166.5	1.94	236
214.7	1.52	233
262.0	1.29	218

$$10^5 k_m = 230, \quad f\% = -1.7$$

$$10^5 \frac{k_m}{c} = 613$$

$$10^5 k_b = 234, \quad v = 0.15$$

Tabelle 15. (I.)

$$c = 0.3687, \quad a = 0.0686$$

$$C = 26.00, \quad A = 4.84$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.582, \quad w_0 = 1.366, \quad w_m = 1.390$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	4.83	—
120.0	2.45	246
242.8	1.47	213
314.0	1.06	210
338.5	0.90	216

$$10^5 k_m = 220, \quad f = +0\%$$

$$10^5 \frac{k_m}{c} = 596$$

$$10^5 k_b = 220, \quad v = 0$$

Tabelle 16. (I.)

$$c = 0.6333, \quad a = 0.0528$$

$$C = 44.60, \quad A = 3.72$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.259, \quad w_0 = 1.279, \quad w_m = 1.295$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	3.68	—
24.00	2.72	566
72.16	1.49	590
78.00	1.38	552
118.75	0.74	591

$$10^5 k_m = 574, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 906$$

$$10^5 k_b = 587, \quad f\% = -2.3, \quad v = 0.15$$

Tabelle 17. (II.)

$$c = 0.6277, \quad a = 0.0478$$

$$C = 47.41, \quad A = 3.61$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.259, \quad w_0 = 1.243, \quad w_m = 1.256$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	3.58	—
21.00	2.68	616
51.25	1.76	609
67.90	1.43	592
90.73	0.99	619

$$10^5 k_m = 605, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 963$$

$$10^5 k_b = 595, \quad f\% = +1.7, \quad v = 0.11$$

Tabelle 18. (IV.)

$$c = 0.1545, \quad a = 0.0770 \\ C = 7.83, \quad A = 3.90$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.255, \quad w_0 = 1.367, \quad w_m = 1.390$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0.5	3.84	—
364.0	1.95	827
488.0	1.53	833
530.5	1.45	810
673.8	1.10	816

$$10^6 k_m = 822, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 532$$

$$10 k_b = 817, \quad f\% = +0.6, \quad v = 0.04$$

Tabelle 19. (IV.)

$$c = 0.1269, \quad a = 0.0862 \\ C = 6.43, \quad A = 4.37$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.255, \quad w_0 = 1.366, \quad w_m = 1.388$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0.25	4.32	—
144.3	3.63	559
337.8	2.58	675
529.0	1.89	688
672.0	1.52	683

$$10^6 k_m = 669, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 527$$

$$10^6 k_b = 684, \quad f\% = -2.2, \quad v = 0.18$$

II. Meta-Brombenzoesäure.

Übereinstimmend mit den Literaturangaben wurde der Schmelzpunkt bei 155^0 gefunden⁶.

0.2060 g Säure verbrauchten 12.96 cm^3 einer 0.07898 n. Barytlauge (ber. 12.98 cm^3).

Die bei 25^0 gesättigte Lösung in Glyzerin ist 0.067 normal, die in Alkohol 0.364 normal.

Die Titrationen hier und bei den Versuchsreihen wurden nach Zusatz von je 20 cm^3 Alkohol ausgeführt.

a) Versuche in ursprünglich wasserfreiem Glyzerin, $w_0 = 0$.

Tabelle 20. (II.)

$$c = 0.6540, \quad a = 0.0345 \\ C = 49.19, \quad A = 2.59$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.264, \quad w_m = 0.006$$

t	$A - X$	$10^4 k$
0.5	2.56	—
1.00	2.42	295
2.75	2.15	294
5.75	1.66	336
7.00	1.54	323

$$10^4 k_m = 320, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 489$$

$$10^4 k_b = 311, \quad f\% = +2.8, \quad v = 0.14$$

Tabelle 21. (V.)

$$c = 0.6249, \quad a = 0.0377 \\ C = 37.08, \quad A = 2.24$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.264, \quad w_m = 0.013$$

t	$A - X$	$10^4 k$
0.5	2.23	—
13.50	0.90	294
17.00	0.72	290
21.75	0.45	321
24.00	0.41	307

$$10^4 k_m = 300, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 480$$

$$10^4 k_b = 296, \quad f\% = +1.3, \quad v = 0.05$$

⁶ Friedburg, Ann. 158, 19.

Tabelle 22. (VI.)

$$c = 0.3387, \quad a = 0.0473$$

$$C = 16.57, \quad A = 2.32$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.262, \quad w_m = 0.016$$

t	$A - X$	$10^4 k$
0.5	2.30	—
17.00	1.21	166
26.00	0.89	160
40.50	0.53	158
49.50	0.36	163

$$10^4 k_m = 162, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 477$$

$$10^4 k_b = 160, \quad f\% = +1.2, \quad v = 0.05$$

Tabelle 23. (VI.)

$$c = 0.3402, \quad a = 0.0470$$

$$C = 16.64, \quad A = 2.30$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.262, \quad w_m = 0.015$$

t	$A - X$	$10^4 k$
0.5	2.31	—
9.0	1.65	160
24.75	0.96	153
33.25	0.69	157
48.25	0.39	160

$$10^4 k_m = 157, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 461$$

$$10^4 k_b = 161, \quad f\% = -2.5, \quad v = 0.11$$

Tabelle 24. (V.)

$$c = 0.1718, \quad a = 0.0555$$

$$C = 10.23, \quad A = 3.30$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.260, \quad w_m = 0.016$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	3.26	—
18.75	2.31	826
42.25	1.47	829
49.50	1.27	838
65.75	1.01	782

$$10^5 k_m = 818, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 476$$

$$10^5 k_b = 809, \quad f\% = +1.1, \quad v = 0.07$$

Tabelle 25. (V.)

$$c = 0.1821, \quad a = 0.0545$$

$$C = 10.84, \quad A = 3.25$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.260, \quad w_m = 0.016$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	3.22	—
22.00	2.10	860
47.25	1.29	849
54.25	1.14	839
70.75	0.84	831

$$10^5 k_m = 843, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 463$$

$$10^5 k_b = 858, \quad f\% = -1.8, \quad v = 0.10$$

b) Versuche in wasserreicherem Glyzerin.

Tabelle 26. (V.)

$$c = 0.6200, \quad a = 0.0260$$

$$C = 36.89, \quad A = 1.54_5$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.262, \quad w_0 = 0.654,$$

$$w_m = 0.660$$

t	$A - X$	$10^4 k$
0.5	1.52	—
14.33	0.82	192
16.33	0.73	199
21.65	0.59	193
41.4	0.27	183

$$10^4 k_m = 192, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 309$$

$$10^4 k_b = 189, \quad f\% = +1.6, \quad v = 0.05$$

Tabelle 27. (V.)

$$c = 0.6171, \quad a = 0.0261$$

$$C = 36.68, \quad A = 1.56$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.262, \quad w_0 = 0.654$$

$$w_m = 660$$

t	$A - X$	$10^4 k$
0.5	1.58	—
15.50	0.79	190
18.75	0.70	186
22.50	0.60	184
39.00	0.31	180

$$10^4 k_m = 185, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 300$$

$$10^4 k_b = 188, \quad f\% = -1.6, \quad v = 0.05$$

Tabelle 28. (V.)

$$c = 0.3025, \quad a = 0.0321$$

$$C = 18.01, \quad A = 1.91$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.260, \quad w_0 = 0.610$$

$$w_m = 0.618$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	1.88	—
20.65	1.28	842
40.50	0.91	794
50.00	0.77	795
63.75	0.58	812

$$10^5 k_m = 807, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 267$$

$$10^5 k_b = 792, \quad f\% = +1.9, \quad v = 0.07$$

Tabelle 29. (V.)

$$c = 0.3113, \quad a = 0.0339$$

$$C = 18.54, \quad A = 2.02$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.260, \quad w_0 = 0.646$$

$$w_m = 0.654$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	1.99	—
18.75	1.43	801
42.25	0.95	776
49.50	0.84	770
63.50	0.64	786

$$10^5 k_m = 780, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 251$$

$$10^5 k_b = 800, \quad f\% = -2.6, \quad v = 0.10$$

Tabelle 30. (I.)

$$c = 0.1784, \quad a = 0.0400$$

$$C = 12.57, \quad A = 2.82$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.258, \quad w_0 = 0.646$$

$$w_m = 0.657$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	2.80	—
72.50	1.60	340
95.00	1.33	344
120.3	1.12	334
143.5	0.92	339

$$10^5 k_m = 339, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 190$$

$$10^5 k_b = 331, \quad f\% = +2.5, \quad v = 0.13$$

Tabelle 31. (I.)

$$c = 0.2137, \quad a = 0.0404$$

$$C = 15.06, \quad A = 2.85$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.258, \quad w_0 = 0.648$$

$$w_m = 0.659$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	2.83	—
47.84	1.78	427
69.40	1.43	432
94.90	1.03	466
96.70	1.14	412

$$10^5 k_m = 436, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 204$$

$$10^5 k_b = 446, \quad f\% = -2.3, \quad v = 0.12$$

Tabelle 32. (V.)

$$c = 0.2487, \quad a = 0.0440$$

$$C = 14.84, \quad A = 2.62$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.257, \quad w_0 = 1.241$$

$$w_m = 1.254$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	2.59	—
22.50	2.11	418
96.00	1.03	423
116.5	0.88	407
166.3	0.57	399

$$10^5 k_m = 410, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 165$$

$$10^5 k_b = 396, \quad f\% = +3.4, \quad v = 0.16$$

Tabelle 33. (I.)

$$c = 0.3553, \quad a = 0.0305$$

$$C = 25.06, \quad A = 2.15$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.257, \quad w_0 = 1.178$$

$$w_m = 1.187$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	2.17	—
27.00	1.42	667
46.25	1.08	647
74.70	0.73	628
97.75	0.50	648

$$10^5 k_m = 644, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 180$$

$$10^5 k_b = 646, \quad f\% = -0.31, \quad v = 0.012$$

Tabelle 34. (V.)

$$c = 0.6233, \quad a = 0.0199$$

$$C = 37.15, \quad A = 1.19$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.259, \quad w_0 = 1.294$$

$$w_m = 1.299$$

t	$A - X$	$10^4 k$
0.5	1.17	—
5.30	1.03	115
10.25	0.91	113
47.25	0.38	105
58.50	0.31	100

$$10^4 k_m = 104, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 167$$

$$10^4 k_b = 109, \quad f\% = -4.8, \quad v = 0.10$$

Tabelle 35. (V.)

$$c = 0.6030, \quad a = 0.0203$$

$$C = 35.93, \quad A = 1.20$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.259, \quad w_0 = 1.297$$

$$w_m = 1.302$$

t	$A - X$	$10^4 k$
0.5	1.17	—
21.00	0.67	122
30.50	0.55	112
48.70	0.39	101
69.40	0.23	104

$$10^4 k_m = 110, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 182$$

$$10^4 k_b = 105, \quad f\% = +5.0, \quad v = 0.11$$

Tabelle 36. (I.)

$$c = 0.1866, \quad a = 0.0329$$

$$C = 13.19, \quad A = 2.32$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.255, \quad w_0 = 1.287$$

$$w_m = 1.296$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	2.30	—
72.20	1.46	279
143.0	1.01	253
148.3	0.97	262
197.9	0.71	260

$$10^5 k_m = 263, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 141$$

$$10^5 k_b = 265, \quad f\% = -0.8, \quad v = 0.03$$

Tabelle 37. (I.)

$$c = 0.1878, \quad a = 0.0321$$

$$C = 13.27, \quad A = 2.26$$

$$d \frac{25^0}{4^0} = 1.255, \quad w_0 = 1.256$$

$$w_m = 1.264$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	2.22	—
46.05	1.71	263
80.75	1.37	269
132.0	0.99	272
157.0	0.82	280

$$10^5 k_m = 271, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 144$$

$$10^5 k_b = 270, \quad f\% = +0.4, \quad v = 0.015$$

III. Para-Brombenzoesäure.

Der Schmelzpunkt wurde, übereinstimmend mit den Literaturangaben, bei 251^0 gefunden; 0.1485 g verbrauchten 8.23 cm^3 einer 0.08954 n. Barytlauge (ber. 8.25).

Da die gesättigte Lösung in wasserfreiem Glyzerin bei 25^0 nur 0.0073 n. ist und die Löslichkeit sowohl bei Zusatz von Chlorwasserstoff als auch von Wasser noch weiter sinkt, wurden nur zwei Versuche mit 0.1 n. HCl in wasserfreiem Glyzerin, u. zw. in Kolben von 300 cm^3 Inhalt, angestellt. Sowohl bei den Versuchen mit Glyzerin als auch bei denen mit Alkohol wurden die Titrationen nach Zusatz von 40 cm^3 Alkohol ausgeführt.

$$w_m = 1.256 - 1.390$$

c	0.1269	0.1545	0.3687	0.3752	0.6277	0.6333
$10^3 w_m$	1388	1390	1390	1334	1256	1295
$10^5 \frac{k_m}{c}$	527	532	596	613	963	906

b) Meta-Brombenzoesäure.

$$w_m = 0.006 - 0.016$$

c	0.1718	0.1821	0.3387	0.3402	0.6249	0.6540	Mittelwerte
$10^3 w_m$	16	16	16	15	13	6	14
$10^4 \frac{k_m}{c}$	476	463	477	461	480	489	474

$$w_m = 0.618 - 0.660$$

c	0.1784	0.2137	0.3025	0.3113	0.6171	0.6200
$10^3 w_m$	657	659	618	654	660	660
$10^4 \frac{k_m}{c}$	190	204	267	251	300	309

$$w_m = 1.187 - 1.302$$

c	0.1866	0.1878	0.2487	0.3553	0.6030	0.6233
$10^3 w_m$	1296	1264	1254	1187	1302	1299
$10^4 \frac{k_m}{c}$	141	144	165	180	182	167

Bei beiden Säuren wächst in wasserarmem Glyzerin die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Chlorwasserstoffkonzentration, in wasserreicherem Glyzerin aber rascher als diese. Allerdings tritt diese Abweichung von der Proportionalität bei der Meta-Brombenzoesäure bei $w = 1.3$ weniger hervor.

C. Versuche in Äthylalkohol.

I. Benzoesäure-Versuch mit dem bei der o-Brombenzoesäure verwendeten Alkohol.

Tabelle 40. (XII.)

$$c = 0.1517, \quad C = 11.45, \quad a = 0.0872, \quad A = 6.58, \quad P = 4.951$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.5	6.55	—
23.4	4.11	873
46.5	2.55	885
68.9	1.69	857

$$10^5 k_m = 873 \qquad 10^4 \frac{k_m}{c} = 575$$

Dem gefundenen $\frac{k_m}{c}$ würde nach der Formel von H. Goldschmidt $k = \frac{0.15 k_0}{0.15 + w}$ mit $k_0 = 0.0705$, $w = 0.034$ entsprechen, und da das bei der Reaktion im Mittel entstandene Wasser $w_r = 0.026$ beträgt, würde $w_0 = 0.008$ sein. Da indessen das spez. Gewicht des lufthaltigen Alkohols $d \frac{25^0}{4^0} = 0.78523$ gefunden wurde, das einem Wassergehalt von 0.022 Molen entspricht, wurde $w_0 = 0.022$ angenommen.

II. Benzoesäure-Versuch mit dem bei der *m*- und der *p*-Brombenzoesäure verwendeten Alkohol.

Tabelle 41. (XIII.)

$$c = 0.1671, \quad C = 8.34, \quad a = 0.0996, \quad A = 4.97, \quad P = 4.983$$

t	$A - X$	$10^4 k$
0.25	4.94	—
22.5	2.83	108
40.5	1.87	105
46.5	1.70	100
70.5	1.03	97

$$10^4 k_m = 102$$

$$10^4 \frac{k_m}{c} = 611$$

Dem gefundenen $\frac{k_m}{c}$ entspricht nach der Goldschmidt'schen Formel $w = 0.023$, da aber das bei der Reaktion im Mittel entstandene Wasser $w_r = 0.032$ beträgt, muß w_0 jedenfalls Null gewesen sein, was sich auch aus dem gefundenen spez. Gewicht des lufthaltigen Alkohols $d \frac{25^0}{4^0} = 0.78504$ ergibt.

III. Ortho-Brombenzoesäure.

a) Versuche in nahezu wasserfreiem Alkohol, $w_0 = 0.022$

Tabelle 42. (VIII.)

$$c = 0.6294, \quad C = 62.37, \quad a = 0.0887, \quad A = 8.79, \quad P = 4.951, \quad w_m = 0.050$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	8.75	—	—	—
22.00	4.79	4.87	120	117
29.75	4.33	4.44	103	100
45.75	2.92	3.09	105	99
69.50	1.40	1.66	115	104

$$10^4 k_{km} = 104$$

$$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 165$$

$$10^4 k_b = 107$$

$$f\% = 2.9$$

$$v = 0.47$$

Tabelle 43. (VIII.)

 $c = 0.6570, \quad C = 65.10, \quad a = 0.0887, \quad A = 8.80, \quad P = 4.951, \quad w_m = 0.051$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	8.77	—	—	—
21.00	5.01	5.09	117	113
40.75	3.06	3.22	113	107
47.75	2.60	2.79	111	104
71.75	1.03	1.31	130	115
$10^4 k_{km} = 110$			$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 167$	
$10^4 k_b = 112$		$f\% = -0.9$	$v = 0.14$	

Tabelle 44. (VIII.)

 $c = 0.3147, \quad C = 31.18, \quad a = 0.0887, \quad A = 8.79, \quad P = 4.951, \quad w_m = 0.0050$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	8.76	—	—	—
46.00	4.75	4.84	581	564
72.25	3.55	3.69	545	522
123.3	1.94	2.17	532	493
147.00	1.48	1.76	526	476
$10^5 k_{km} = 513$			$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 163$	
$10^5 k_b = 535$		$f\% = -4.3$	$v = 0.69$	

Tabelle 45. (II.)

 $c = 0.3268, \quad C = 24.73, \quad a = 0.0946, \quad A = 7.16, \quad P = 5.57, \quad w_m = 0.050$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	7.14	—	—	—
7.00	6.47	6.48	629	619
46.00	3.70	3.77	633	606
70.50	2.67	2.77	608	585
74.25	2.60	2.71	593	568
$10^5 k_{km} = 584$			$10^4 \frac{k_k}{c} = 179$	
$10^5 k_b = 556$		$f\% = +4.8$	$v = 0.63$	

Tabelle 46. (VIII.)

 $c = 0.1551, \quad C = 15.37, \quad a = 0.0887, \quad A = 8.81, \quad P = 4.951, \quad w_m = 0.048$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	8.79	—	—	—
72.75	5.45	5.52	286	279
121.3	4.10	4.21	274	264
147.3	3.33	3.47	287	275
197.5	2.59	2.77	269	254
$10^5 k_{km} = 267$			$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 172$	
$10^5 k_b = 267$		$f\% = \pm 0$	$v = 0$	

Tabelle 47. (VIII.)

$$c = 0.1548, \quad C = 15.35, \quad a = 0.0887, \quad A = 8.79, \quad P = 4.951, \quad w_m = 0.047$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	8.83	—	—	—
76.0	5.40	5.47	279	271
100.0	4.57	4.66	284	277
148.8	3.23	3.37	292	280
174.0	2.78	2.94	287	273

$$10^5 k_{km} = 276 \qquad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 178$$

$$10^5 k_b = 267 \qquad f\% = +3.3 \qquad v = 0.53$$

b) Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 48. (VI.)

$$P = 5.180$$

$$c = 0.6065, \quad C = 27.79$$

$$a = 0.0952, \quad A = 4.36$$

$$w_0 = 0.726, \quad w_m = 0.738$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	4.36	—
46.00	3.26	275
116.5	2.20	255
169.0	1.70	242
214.3	1.29	247
431.0	0.42	236

$$10^5 k_m = 248, \qquad 10^5 \frac{k_m}{c} = 408$$

$$10^5 k_b = 252, \quad f\% = -1.6, \quad v = 0.13$$

Tabelle 49. (VII.)

$$P = 4.900$$

$$c = 0.5929, \quad C = 25.28$$

$$a = 0.0609, \quad A = 4.34$$

$$w_0 = 0.721, \quad w_m = 0.743$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	4.37	—
48.00	3.22	270
164.0	1.64	258
189.5	1.44	253
380.0	0.53	240
1536	0.00	—

$$10^5 k_m = 255, \qquad 10^5 \frac{k_m}{c} = 431$$

$$10^5 k_b = 242, \quad f\% = +5.1, \quad v = 0.41$$

Tabelle 50. (IX.)

$$P = 4.920$$

$$c = 0.3239, \quad C = 17.80$$

$$a = 0.0887, \quad A = 4.87$$

$$w_0 = 0.692, \quad w_m = 0.722$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	4.85	—
167.0	3.06	121
353.5	1.93	114
455.0	1.53	111
666.0	0.91	109
955.0	0.47	106

$$10^5 k_m = 112, \qquad 10^5 \frac{k_m}{c} = 347$$

$$10^5 k_b = 108, \quad f\% = +3.6, \quad v = 0.32$$

Tabelle 51. (II.)

$$P = 5.570$$

$$c = 0.3278, \quad C = 24.82$$

$$a = 0.0950, \quad A = 7.19$$

$$w_0 = 0.708, \quad w_m = 0.733$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	7.15	—
198.3	4.31	112
361.0	2.76	115
410.0	2.67	105
575.0	1.89	101
863.5	1.09	95

$$10^5 k_m = 105, \qquad 10^5 \frac{k_m}{c} = 321$$

$$10^5 k_b = 108, \quad f\% = -2.9, \quad v = 0.38$$

Tabelle 52. (IX.)

$$P = 4.920$$

$$c = 0.1616, \quad C = 8.88$$

$$a = 0.0887, \quad A = 4.88$$

$$w_0 = 0.798, \quad w_m = 0.824$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0.25	4.90	—
335.7	3.44	451
670.2	2.67	390
1006	1.95	397
1195	1.70	383
1219	1.67	383

$$10^6 k_m = 391, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 241$$

$$10^6 k_b = 401, \quad f\% = -2.5, \quad v = 0.22$$

Tabelle 53. (II.)

$$P = 5.575$$

$$c = 0.1647, \quad C = 12.47$$

$$a = 0.0950, \quad A = 7.19$$

$$w_0 = 0.716, \quad w_m = 0.739$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0.25	7.15	—
336.2	4.75	534
507.0	3.96	511
886.0	2.67	486
1129	2.11	471
1436	1.57	460

$$10^6 k_m = 487, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 295$$

$$10^6 k_b = 472, \quad f\% = +3.1, \quad v = 0.41$$

Tabelle 54. (IX.)

$$P = 4.920$$

$$c = 0.1546, \quad C = 8.50$$

$$a = 0.0886, \quad A = 4.87$$

$$w_0 = 1.368, \quad w_m = 1.389$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0.25	4.88	—
411.7	4.00	207
1349	2.62	200
1511	2.56	185
1852	2.48	158

$$10^6 k_m = 178, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 115$$

$$10^6 k_b = 179, \quad f\% = -0.56, \quad v = 0.05$$

Tabelle 55. (IX.)

$$P = 4.920$$

$$c = 0.1546, \quad C = 8.50$$

$$a = 0.0886, \quad A = 4.87$$

$$w_0 = 1.368, \quad w_m = 1.389$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0.25	4.86	—
378.5	4.05	211
1340	2.63	200
1581	2.50	183
1843	2.47	160

$$10^6 k_m = 179, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 116$$

$$10^6 k_b = 179, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 56. (VII.)

$$P = 4.900$$

$$c = 0.6089, \quad C = 26.47$$

$$a = 0.0993, \quad A = 4.32$$

$$w_0 = 1.381, \quad w_m = 1.414$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	4.35	—
47.25	3.75	130
332.7	1.84	112
447.2	1.28	111
550.2	1.10	108

$$10^5 k_m = 111, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 182$$

$$10^5 k_b = 106, \quad f\% = +4.5, \quad v = 0.36$$

Tabelle 57. (VII.)

$$P = 4.900$$

$$c = 0.6098, \quad C = 26.52$$

$$a = 0.0995, \quad A = 4.32$$

$$w_0 = 1.395, \quad w_m = 1.421$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.2	4.31	—
117.7	3.16	116
292.8	2.12	106
405.5	1.83	92
503.7	1.66	83

$$10^5 k_m = 100, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 16.4$$

$$10^5 k_b = 105, \quad f\% = -5.0, \quad v = 0.40$$

Tabelle 58. (IX.)

$$P = 4 \cdot 920$$

$$c = 0 \cdot 3147, \quad C = 17 \cdot 30$$

$$a = 0 \cdot 0887, \quad A = 4 \cdot 88$$

$$w_0 = 1 \cdot 343, \quad w_m = 1 \cdot 368$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0·25	4·91	—
143·7	4·10	526
339·7	3·25	519
719·7	2·25	467
887·7	1·89	464
1372	1·58	357

$$10^6 k_m = 443, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 141$$

$$10^8 k_b = 448, \quad f\% = -1 \cdot 1, \quad v = 0 \cdot 1$$

Tabelle 59. (IX.)

$$P = 4 \cdot 950$$

$$c = 0 \cdot 3141, \quad C = 17 \cdot 37$$

$$a = 0 \cdot 0886, \quad A = 4 \cdot 90$$

$$w_0 = 1 \cdot 342, \quad w_m = 1 \cdot 369$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0·25	4·89	—
269·0	3·43	576
604·7	2·28	549
863·7	2·05	438
1349	1·39	406
—	—	—

$$10^6 k_m = 457, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 145$$

$$10^6 k_b = 448, \quad f\% = +2 \cdot 0, \quad v = 0 \cdot 18$$

IV. Meta-Brombenzoesäure.

a) Versuche in ursprünglich wasserfreiem Alkohol, $w_0 = 0$.

Tabelle 60. (II.)

$$c = 0 \cdot 7023, \quad C = 48 \cdot 05, \quad a = 0 \cdot 0836, \quad A = 5 \cdot 72, \quad P = 5 \cdot 04, \quad w_m = 0 \cdot 027$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0·25	5·69	—	—	—
1·85	4·95	4·95	339	339
5·00	3·95	3·95	322	322
20·75	1·15	1·21	336	325
45·25	0·20	0·33	322	275

$$10^4 k_{km} = 316$$

$$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 450$$

$$10^4 k_b = 310$$

$$f\% = +1 \cdot 90$$

$$v = 0 \cdot 20$$

Tabelle 61. (X.)

$$c = 0 \cdot 6787, \quad C = 43 \cdot 70, \quad a = 0 \cdot 1040, \quad A = 6 \cdot 70, \quad P = 5 \cdot 18, \quad w_m = 0 \cdot 038$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0·25	6·67	—	—	—
15·75	2·17	2·21	311	306
19·50	1·81	1·86	291	286
21·50	1·58	1·64	292	284
24·50	1·32	1·38	288	280

$$10^4 k_{km} = 289$$

$$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 427$$

$$10^4 k_b = 296$$

$$f\% = -2 \cdot 4$$

$$v = 0 \cdot 30$$

Tabelle 62. (II.)

$$c = 0 \cdot 3513, \quad C = 24 \cdot 04, \quad a = 0 \cdot 0836, \quad A = 5 \cdot 72, \quad P = 5 \cdot 04, \quad w_m = 0 \cdot 030$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0·25	5·75	—	—	—
24·25	2·24	2·27	168	166
28·50	1·92	1·96	166	163

Zu Tabelle 62. (II.)

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
47·50	1·06	1·13	154	148
51·50	0·89	0·96	157	151
$10^4 k_{km} = 157$				$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 448$
$10^4 k_b = 156$		$f\% = + 0·64$		$v = 0·07$

Tabelle 63. (II.)

 $c = 0·3510, \quad C = 24·02, \quad a = 0·0836, \quad A = 5·72, \quad P = 5·04, \quad w_m = 0·028$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0·25	5·70	—	—	—
17·50	2·93	2·95	166	164
25·50	2·20	2·24	163	160
39·75	1·36	1·42	157	152
64·00	0·56	0·65	158	148
$10^4 k_{km} = 157$				$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 448$
$10^4 k_b = 156$		$f\% = + 0·64$		$v = 0·07$

Tabelle 64. (VIII.)

 $= 0·1652, \quad C = 16·58, \quad a = 0·0821, \quad A = 8·24, \quad P = 5·01, \quad w_m = 0·024$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·25	8·21	—	—	—
24·25	5·22	5·24	817	811
47·25	3·49	3·54	790	777
52·75	3·12	3·17	800	786
71·75	2·17	2·24	808	788
$10^5 k_{km} = 788$				$10^5 \frac{k_{km}}{c} = 477$
$10^5 k_b = 789$		$f\% = - 0·12$		$v = 0·01$

Tabelle 65. (II.)

 $c = 0·1946, \quad C = 13·31, \quad a = 0·0838, \quad A = 5·73, \quad P = 5·04, \quad w_m = 0·028$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·25	5·70	—	—	—
40·00	2·53	2·56	888	875
47·50	2·15	2·19	896	880
65·50	1·40	1·45	935	911
74·00	1·17	1·23	932	903
$10^5 k_{km} = 891$				$10^5 \frac{k_{km}}{c} = 458$
$10^5 k_b = 891$		$f\% = \pm 0$		$v = 0$

b) Versuche in wasserreicheren Alkohol.

Tabelle 66. (XI.)

 $P = 5·14$
 $c = 0·6045, \quad C = 20·65$
 $a = 0·1017, \quad A = 3·47$
 $w_0 = 0·668, \quad w_m = 0·701$

Tabelle 67. (XI.)

 $P = 5·14$
 $c = 0·6054, \quad C = 20·68$
 $a = 0·1007, \quad A = 3·44$
 $w_0 = 0·669, \quad w_m = 0·703$

Zu Tabelle 66. (XI.)

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	3.44	—
23.93	1.98	1028
48.00	1.15	999
53.10	1.02	1000
69.00	0.77	948

$$10^5 k_m = 992, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 164$$

$$10^5 k_b = 898, \quad f\% = +9.5, \quad v = 0.60$$

Zu Tabelle 67. (XI.)

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	3.42	—
20.50	2.10	1050
47.75	1.18	973
69.50	0.73	969
71.25	0.72	954

$$10^5 k_m = 983, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 162$$

$$10^5 k_b = 898, \quad f\% = +8.6, \quad v = 0.55$$

Tabelle 68. (II.)

$$P = 5.072$$

$$c = 0.3307, \quad C = 22.78$$

$$a = 0.0838, \quad A = 5.77$$

$$w_0 = 0.654, \quad w_m = 0.682$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	5.74	—
96.50	2.64	352
111.3	2.37	341
161.8	1.72	325
212.5	1.36	295

$$10^5 k_m = 327, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 987$$

$$10^5 k_b = 315, \quad f\% = +3.7, \quad v = 0.39$$

Tabelle 69. (II.)

$$P = 5.072$$

$$c = 0.3301, \quad C = 22.75$$

$$a = 0.0836, \quad A = 5.76$$

$$w_0 = 0.694, \quad w_m = 0.722$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	5.74	—
113.5	2.57	309
162.0	1.83	307
263.0	1.15	266
331.8	0.85	251

$$10^5 k_m = 283, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 858$$

$$10^5 k_b = 295, \quad f\% = -4.2, \quad v = 0.45$$

Tabelle 70. (II.)

$$P = 5.072$$

$$c = 0.1760, \quad C = 12.12$$

$$a = 0.0836, \quad A = 5.76$$

$$w_0 = 0.693, \quad w_m = 0.718$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	5.74	—
173.0	3.54	122
337.0	2.33	117
408.3	2.12	106
478.3	1.83	104

$$10^5 k_m = 111, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 628$$

$$10^5 k_b = 111, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 71. (X.)

$$P = 5.184$$

$$c = 0.1753, \quad C = 11.29$$

$$a = 0.1035, \quad A = 6.66$$

$$w_0 = 0.698, \quad w_m = 0.730$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	6.68	—
122.0	4.85	113
386.8	2.51	110
457.3	2.13	108
507.0	2.01	103

$$10^5 k_m = 108, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 615$$

$$10^5 k_b = 108, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 72. (II.)

$$P = 5.072$$

$$c = 0.3304, \quad C = 22.76$$

$$a = 0.0837, \quad A = 5.77$$

$$w_0 = 1.318, \quad w_m = 1.342$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	5.74	—
164.5	3.64	122
334.3	2.42	113

Tabelle 73. (VIII.)

$$P = 5.072$$

$$c = 0.3297, \quad C = 33.48$$

$$a = 0.0835, \quad A = 8.48$$

$$w_0 = 1.310, \quad w_m = 1.337$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	8.43	—
282.3	3.56	133
354.5	3.10	123

Zu Tabelle 72. (II.)

t	$A - X$	$10^5 k$
354·3	2·30	113
402·3	2·20	104

$$10^5 k_m = 111, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 337$$

$$10^5 k_b = 117, \quad f\% = -3·6, \quad v = 0·38$$

Zu Tabelle 73. (VIII.)

t	$A - X$	$10^5 k$
402·0	2·78	121
498·5	2·32	113

$$10^5 k_m = 122, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 370$$

$$10^5 k_b = 117, \quad f\% = +4·1, \quad v = 0·64$$

Tabelle 74. (II.)

$$P = 5·073$$

$$c = 0·6603, \quad C = 45·50$$

$$a = 0·0836, \quad A = 5·76$$

$$w_0 = 1·358, \quad w_m = 1·387$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0·25	5·73	—
94·50	2·35	412
113·8	2·11	384
162·3	1·53	355
212·3	1·23	316

$$10^5 k_m = 361, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 547$$

$$10^5 k_b = 340, \quad f\% = +6·2, \quad v = 0·66,$$

Tabelle 75. (X.)

$$P = 5·184$$

$$= 0·6786, \quad C = 43·69$$

$$a = 0·1041, \quad A = 6·70$$

$$w_0 = 1·407, \quad w_m = 1·440$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0·25	6·72	—
53·25	4·41	340
121·0	2·65	333
151·0	2·10	334
190·5	1·81	298

$$10^5 k_m = 323, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 477$$

$$10^5 k_b = 328, \quad f\% = -1·5, \quad v = 0·08$$

Tabelle 76. (II.)

$$P = 5·072$$

$$c = 0·1760, \quad C = 12·12$$

$$a = 0·0836, \quad A = 5·76$$

$$w_0 = 1·370, \quad w_m = 1·394$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0·25	5·73	—
245·0	4·36	493
701·8	2·70	469
918·0	2·27	441
1080·5	2·08	409

$$10^6 k_m = 442, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 251$$

$$10^6 k_b = 453, \quad f\% = -2·5, \quad v = 0·26$$

Tabelle 77. (VIII.)

$$P = 5·072$$

$$c = 0·1760, \quad C = 17·87$$

$$a = 0·0837, \quad A = 8·50$$

$$w_0 = 1·367, \quad w_m = 1·390$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0·25	8·46	—
412·3	5·23	512
701·0	3·85	491
823·0	3·55	461
986·3	3·20	430

$$10^5 k_m = 467, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 265$$

$$10^6 k_b = 455, \quad f\% = +2·6, \quad v = 0·04$$

V. Para-Brombenzoesäure.

Die bei 25° gesättigte Lösung in wasserfreiem Alkohol ist 0·0786 normal. Um größere Proben entnehmen zu können, wurden nicht Meßkolben von 35 cm³ Inhalt, sondern solche von 65 cm³ Inhalt verwendet. Auch wurden nicht 10 cm³ der Lösung der organischen Säure in die Kolben pipettiert, sondern letztere mit alkoholischer Salzsäure und der gewünschten Wassermenge beschickt und sodann mit einer gesättigten Lösung von *p*-Brombenzoesäure aufgefüllt.

Die Titrationen wurden nach Zusatz von je 40 cm³ Alkohol ausgeführt, um das störende Ausfallen von *p*-Brombenzoesäure zu vermeiden.

a) Versuche in ursprünglich wasserfreiem Alkohol, $w_0 = 0$.

Tabelle 78. (X.)

$$c = 0.6882, \quad C = 85.37, \quad a = 0.0737, \quad A = 9.15, \quad P = 9.99, \quad w_m = 0.024$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.25	9.11	—	—	—
12.50	4.27	4.33	265	260
15.83	3.55	3.63	260	254
20.75	2.72	2.83	254	246
37.50	1.07	1.26	249	230
$10^4 k_{km} = 249$			$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 362$	
$10^4 k_b = 251$		$f\% = -0.80$	$v = 0.13$	

Tabelle 79. (X.)

$$c = 0.7019, \quad C = 87.02, \quad a = 0.0710, \quad A = 8.81, \quad P = 9.99, \quad w_m = 0.024$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.25	8.84	—	—	—
3.25	7.25	7.27	260	257
7.75	5.60	5.64	254	250
10.75	4.70	4.76	254	249
24.25	2.21	2.34	248	238
$10^4 k_{km} = 246$			$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 350$	
$10^4 k_b = 256$		$f\% = -4.1$	$v = 0.65$	

Tabelle 80. (IX.)

$$c = 0.3264, \quad C = 36.67, \quad a = 0.0638, \quad A = 7.17, \quad P = 10.06, \quad w_m = 0.021$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.25	7.15	—	—	—
16.50	4.28	4.32	136	133
17.75	4.15	4.19	134	132
65.50	1.14	1.28	122	114
70.50	1.00	1.16	121	112
$10^4 k_{km} = 122$			$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 373$	
$10^4 k_b = 122$		$f\% = \pm 0$	$v = 0$	

Tabelle 81. (X.)

$$c = 0.3643, \quad C = 45.19, \quad a = 0.0705, \quad A = 8.75, \quad P = 9.99, \quad w_m = 0.026$$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.25	8.78	—	—	—
20.75	5.28	4.34	150	147
39.25	2.40	2.51	143	138
65.00	1.14	1.32	136	126
88.75	0.61	0.85	130	114

Zu Tabelle 81. (X.)

$10^4 k_{km} = 133$

$10^4 k_b = 132$

$f\% = + 0.74$

$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 366$

$v = 0.12$

Tabelle 82. (X.)

$c = 0.1726, \quad C = 21.40, \quad a = 0.0738, \quad A = 9.15, \quad P = 9.99, \quad w_m = 0.024$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	9.17	—	—	—
21.75	6.36	6.39	727	717
69.25	3.10	3.19	679	661
76.75	2.87	2.97	656	637
99.25	2.08	2.21	648	622

$10^5 k_{km} = 648$

$10^5 k_b = 629$

$f\% = + 2.9$

$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 376$

$v = 0.49$

Tabelle 83. (X.)

$c = 0.1726, \quad C = 21.40, \quad a = 0.0738, \quad A = 9.15, \quad P = 9.99, \quad w_m = 0.025$

t	$A - X$	$A - X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.25	9.12	—	—	—
21.50	6.32	6.35	748	738
68.50	3.07	3.16	693	674
76.50	2.89	2.99	654	635
119.0	1.63	1.78	630	598

$10^5 k_{km} = 646$

$10^5 k_b = 629$

$f\% = + 2.6$

$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 374$

$v = 0.44$

b) Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 84. (X.)

$c = 0.7077, \quad C = 87.06$

$a = 0.0700, \quad A = 8.68$

$P = 9.99, \quad w = 0.663, \quad w_m = 0.682$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	8.70	—
16.44	6.07	946
23.25	5.25	940
41.25	3.70	898
89.50	1.44	872

Tabelle 85. (X.)

$c = 0.7077, \quad C = 87.06$

$a = 0.0700, \quad A = 8.68$

$P = 9.99, \quad w_0 = 0.673, \quad w_m = 0.696$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	8.68	—
23.50	5.33	902
43.25	3.57	893
89.75	1.47	860
113.5	1.02	820

$10^5 k_m = 910$

$10^4 \frac{k_m}{c} = 129$

$10^5 k_m = 874$

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

$10^5 k_b = 909, \quad f\% = + 0.11, \quad v = 0.018$

$10^5 k_b = 894, \quad f\% = - 2.3, \quad v = 0.37$

Tabelle 86. (IX.)

$$P = 10.06,$$

$$c = 0.1554, \quad C = 17.47$$

$$a = 0.0649, \quad A = 7.29$$

$$w_0 = 0.682, \quad w_m = 0.701$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0.25	7.26	—
188.3	5.01	865
499.7	3.05	757
548.0	2.81	755
619.0	2.60	723

$$10^6 k_m = 756, \quad 10^6 \frac{k_m}{c} = 486$$

$$10^6 k_b = 778, \quad f\% = -2.9, \quad v = 0.39$$

Tabelle 87. (X.)

$$P = 9.99,$$

$$c = 0.1724, \quad C = 21.39$$

$$a = 0.0727, \quad A = 9.02$$

$$w_0 = 0.674, \quad w_m = 0.695$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0.25	9.06	—
165.5	6.01	1066
307.8	4.29	1048
426.0	3.65	923
543.3	3.17	836

$$10^6 k_m = 937, \quad 10^6 \frac{k_m}{c} = 543$$

$$10^6 k_b = 921, \quad f\% = +1.8, \quad v = 0.30$$

Tabelle 88. (X.)

$$P = 9.99,$$

$$c = 0.3572, \quad C = 44.31$$

$$a = 0.0791, \quad A = 9.82$$

$$w_0 = 0.674, \quad w_m = 0.700$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	9.79	—
39.00	7.57	290
160.5	3.54	276
183.3	3.13	271
232.5	2.46	259

$$10^5 k_m = 271, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 757$$

$$10^5 k_b = 280, \quad f\% = -3.3, \quad v = 0.60$$

Tabelle 89. (X.)

$$P = 9.99,$$

$$c = 0.3572, \quad C = 44.31$$

$$a = 0.0791, \quad A = 9.82$$

$$w_0 = 0.675, \quad w_m = 0.699$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	9.77	—
40.50	7.39	305
135.0	3.95	293
184.8	2.89	287
234.3	2.27	272

$$10^5 k_m = 288, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 808$$

$$10^5 k_b = 280, \quad f\% = +2.8, \quad v = 0.50$$

Tabelle 90. (X.)

$$P = 9.99,$$

$$c = 0.6897, \quad C = 85.54$$

$$a = 0.0690, \quad A = 8.56$$

$$w_0 = 1.353, \quad w_m = 1.373$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	8.53	—
47.50	5.36	428
69.75	4.34	423
117.3	2.82	411
126.3	2.65	403

$$10^5 k_m = 415, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 601$$

$$10^5 k_b = 421, \quad f\% = -1.4, \quad v = 0.22$$

Tabelle 91. (X.)

$$P = 9.99,$$

$$c = 0.6897, \quad C = 85.54$$

$$a = 0.0690, \quad A = 8.56$$

$$w_0 = 1.354, \quad w_m = 1.375$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	8.58	—
48.50	5.26	436
75.00	4.09	428
119.5	2.71	418
144.0	2.22	407

$$10^5 k_m = 426, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 618$$

$$10^5 k_b = 421, \quad f\% = +1.2, \quad v = 0.19$$

Tabelle 92. (X.)

$$P = 9.99,$$

$$c = 0.3579, \quad C = 44.40$$

$$a = 0.0685, \quad A = 8.50$$

$$w_0 = 1.335, \quad w_m = 1.356$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	8.47	—
173.0	4.23	175
236.0	3.52	162
286.3	2.98	159
331.5	2.60	155

$$10^5 k_m = 162, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 453$$

$$10^5 k_b = 161, \quad f\% = +0.62, \quad v = 0.10$$

Tabelle 93. (X.)

$$P = 9.99,$$

$$c = 0.3579, \quad C = 44.40$$

$$a = 0.0685, \quad A = 8.50$$

$$w_0 = 1.337, \quad w_m = 1.360$$

t	$A - X$	$10^5 k$
0.25	8.49	—
170.8	4.32	172
287.0	2.95	160
335.8	2.51	158
411.0	2.08	149

$$10^5 k_m = 159, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 444$$

$$10^5 k_b = 161, \quad f\% = -1.2, \quad v = 0.19$$

Tabelle 94. (IX.)

$$P = 10.06,$$

$$c = 0.1556, \quad C = 17.47$$

$$a = 0.0639, \quad A = 7.18$$

$$w_0 = 1.346, \quad w_m = 1.365$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0.25	7.15	—
499.3	3.80	554
643.3	3.26	533
841.3	2.73	499
952.8	2.53	476

$$10^6 k_m = 511, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 329$$

$$10^6 k_b = 519, \quad f\% = -1.6, \quad v = 0.20$$

Tabelle 95. (IX.)

$$P = 10.06,$$

$$c = 0.1549, \quad C = 17.41$$

$$a = 0.0645, \quad A = 7.24$$

$$w_0 = 1.338, \quad w_m = 1.357$$

t	$A - X$	$10^6 k$
0.25	7.20	—
479.3	3.77	592
646.5	3.16	557
887.0	2.59	504
985.0	2.41	485

$$10^6 k_m = 527, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 340$$

$$10^6 k_b = 517, \quad f\% = +1.9, \quad v = 0.25$$

VI. Zusammenstellung der Mittelwerte.

Reiht man die $\frac{k_m}{c}$ der Versuche mit ungefähr gleichem Wassergehalt nach steigender Salzsäurekonzentration, so erhält man:

a) Ortho-Brombenzoesäure.

$$w_m = 0.047-0.051$$

c	0.1548	0.1551	0.3147	0.3266	0.6294	0.6570	Mittelwerte
$10^3 w_m$	47	48	50	50	50	51	49
$10^4 \frac{k_m}{c}$	178	172	163	179	165	167	171

$$w_m = 0.722-0.824$$

c	0.1616	0.1647	0.3239	0.3278	0.5929	0.6065	
$10^3 w_m$	824	739	722	733	743	738	
$10^5 \frac{k_m}{c}$	241	295	347	321	431	408	

$$w_m = 1.368 - 1.421$$

$c.$	0.1546	0.1546	0.3141	0.3147	0.6089	0.6098
$10^3 w_m$	1389	1389	1369	1368	1414	1421
$10^5 \frac{k_m}{c}$	116	115	145	141	182	164

b) Meta-Brombenzoesäure.

$$w_m = 0.024 - 0.038$$

$c.$	0.1652	0.1946	0.3510	0.3513	0.6787	0.7023	Mittelwerte
$10^3 w_m$	24	28	28	30	38	27	29
$10^5 \frac{k_m}{c}$	477	458	448	448	427	450	451

$$w_m = 0.682 - 0.730$$

$c.$	0.1753	0.1760	0.3301	0.3307	0.6045	0.6054
$10^3 w_m$	730	718	722	682	701	703
$10^5 \frac{k_m}{c}$	61.5	62.8	85.8	98.7	164	162

$$w_m = 1.337 - 1.440$$

$c.$	0.1760	0.1760	0.3297	0.3304	0.6603	0.6786
$10^3 w_m$	1390	1394	1337	1342	1387	1440
$10^5 \frac{k_m}{c}$	265	251	370	337	547	477

c) Para-Brombenzoesäure.

$$w_m = 0.021 - 0.026$$

$c.$	0.1726	0.1726	0.3264	0.3643	0.6882	0.7019	Mittelwerte
$10^3 w_m$	25	24	21	26	24	24	24
$10^5 \frac{k_{km}}{c}$	374	376	373	366	362	350	367

$$w_m = 0.682 - 0.701$$

$c.$	0.1554	0.1724	0.3572	0.3572	0.7077	0.7077
$10^3 w_m$	701	695	699	700	696	682
$10^5 \frac{k_m}{c}$	48.6	54.3	80.8	75.7	124	129

$$w_m = 1.356 - 1.375$$

$c.$	0.1549	0.1556	0.3579	0.3579	0.6897	0.6897
$10^3 w_m$	1357	1365	1360	1356	1375	1373
$10^5 \frac{k_m}{c}$	340	329	444	453	618	601

In wasserarmem Alkohol wächst also die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Salzsäurekonzentration, während sie in wasserreicherem rascher als diese zunimmt.

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

Die für die Gleichung für monomolekulare Reaktionen, Stunden, Briggsche Logarithmen und 25° geltenden Geschwindigkeitskoeffizienten für die Veresterung der Monobrombenzoesäuren in Glyzerin, bzw. in Äthylalkohol lassen sich durch

Gleichungen nachstehender Form zwischen den Grenzen $c = 0.1-0.7$ und $w = 0.01-1.4$ als Funktionen vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration darstellen:

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

Nur in der Formel für *m*-Brombenzoesäure in Alkohol steht w^3 statt w^2 .

Die Werte für α bis ι ersieht man aus nachstehender Zusammenstellung:

Säure	Medium	α	β	γ	δ	ε
Ortho-	{ Glyzerin	5.193	42.12	0.2151	— 299	215.1
	{ Alkohol.	18.48	39.24	0.8443	— 378.6	387.7
Säure	Medium	ζ	η	ϑ	ι	
Ortho-	{ Glyzerin	— 12.40	98.51	— 38.46	5.323	
	{ Alkohol.	— 18.20	58.97	94.06	25.86	
Säure	Medium	α	β	γ	δ	ε
Meta-	{ Glyzerin	— 0.527	21.73	— 0.2514	41.04	— 47.36
	{ Alkohol.	3.66	20.47	— 0.7495	— 110.1	72.63
Säure	Medium	ζ	η	ϑ	ι	
Meta-	{ Glyzerin	18.39	— 21.46	46.15	— 10.76	
	{ Alkohol.	21.21	— 34.93	77.58	— 4.167	
Säure	Medium	α	β	γ	δ	ε
Para-	Alkohol.	3.73	24.67	— 0.8489	— 133.0	96.42
Säure	Medium	ζ	η	ϑ	ι	
Para-	Alkohol.	36.53	28.81	38.12	— 18.65	

Wie die $f\%$ und v zeigen, stellen diese Formeln die Versuchsergebnisse recht gut dar. Der zulässige Fehler wird nur in einem einzigen Falle (Tabelle 13) überschritten.

E. Vergleich der Veresterungsgeschwindigkeiten in Äthylalkohol und Glyzerin

Nachstehende Tabelle bringt eine Zusammenstellung der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der drei Brom-

⁷ Rechnet man bei der *m*-Brombenzoesäure in Alkohol mit der Intrapolationsformel mit w^3 , so wird für $c \leq 0.6$ das mit w multiplizierte Glied negativ, so daß eine solche Formel für kleine w mit steigendem Wassergehalt steigende k -Werte ergeben würde und daher unbrauchbar wäre. Das Versagen der Intrapolationsformel von der Form $A + Bw + Cw^2$, die sich doch bei allen anderen bisher in Alkohol untersuchten Säuren als brauchbar erwiesen hatte, fällt auf. Es wird durch die verhältnismäßig hohen Werte der Versuchsreihen, der Tabellen 66 und 67 bewirkt. Eine Überprüfung dieser Werte ergab jedoch keine die Grenzen der Meßgenauigkeit übersteigenden Abweichungen.

benzoesäuren für einige Salzsäure- und Wasserkonzentrationen in Äthylalkohol und Glycerin für Briggsche Logarithmen, Stunden und 25°. Die Indizes a und g beziehen sich auf Alkohol und Glycerin; in der Prozentkolonne sind die Konstanten in Prozenten der für die gleiche Salzsäurekonzentration bei einem mittleren Wassergehalte von 0.030 Molen pro Liter gefundenen angegeben. In den Rubriken v_a und v_g , bzw. v'_a und v'_g sind die Konstanten der o -, m - und p -Brombenzoesäure in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäuren, bzw. der o -Brombenzoesäure für die gleiche Salzsäure und mittlere Wasserkonzentration angeführt.

	Alkohol				Glycerin				v_a	v_g	v'_a	v'_g
	w_m	c	$10^3 k$	%	$10^3 k$	%						
<i>o</i> -Brombenzoesäure	0.030	$\frac{1}{6}$	3.08	100	3.49	100			0.290	0.536	1	1
	0.065	$\frac{1}{6}$	2.67	86.7	3.32	95.1			0.303	0.593	1	1
	0.733	$\frac{1}{6}$	0.484	15.7	1.43	41.8			0.336	0.720	1	1
		$\frac{1}{3}$	1.10	17.9	3.12	43.6			0.273	0.777	1	1
	1.346	$\frac{2}{3}$	2.97	25.0	10.6	72.9			0.263	—	1	1
		$\frac{1}{6}$	0.207	6.72	0.904	25.9			0.328	0.587	1	1
<i>m</i> -Brombenzoesäure		$\frac{1}{3}$	0.495	8.06	1.98	27.8			0.285	0.643	1	1
		$\frac{2}{3}$	1.31	11.1	6.30	43.2			0.244	—	1	1
	0.030	$\frac{1}{6}$	7.56	100	7.50	100			0.712	1.15	2.39	2.15
	0.065	$\frac{1}{6}$	5.86	77.6	6.78	90.4			0.667	1.21	2.27	2.04
	0.733	$\frac{1}{6}$	0.992	13.1	2.80	37.4			0.689	1.40	2.05	1.95
		$\frac{1}{3}$	2.94	19.8	8.30	53.4			0.729	2.08	2.66	2.68
<i>p</i> -Brombenzoesäure		$\frac{2}{3}$	10.5	35.8	19.1	60.7			0.929	—	3.97	1.80
	1.346	$\frac{1}{6}$	0.445	5.88	2.25	29.9			0.703	1.46	2.14	2.49
		$\frac{1}{3}$	1.17	7.91	5.38	34.6			0.675	1.75	2.36	2.72
		$\frac{2}{3}$	3.69	12.6	11.3	35.6			0.686	—	3.00	1.79
	0.030	$\frac{1}{6}$	5.76	100	6.0 ⁸				0.542	0.92	1.87	1.7
	0.065	$\frac{1}{6}$	4.28	74.2					0.486		1.60	
<i>p</i> -Brombenzoesäure		$\frac{1}{6}$	0.841	14.6					0.584		1.74	
	0.733	$\frac{1}{3}$	2.42	20.5					0.601		2.20	
		$\frac{2}{3}$	7.62	31.8					0.674		2.56	
	1.346	$\frac{1}{6}$	0.575	9.97					0.910		2.78	
		$\frac{1}{3}$	1.47	12.5					0.845		2.97	
		$\frac{2}{3}$	4.09	17.0					0.760		3.12	

Wie bei allen früher gemessenen Säuren erkennt man, daß auch bei den Brombenzoesäuren die verzögernde Wirkung des Wassers bei der Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure weitaus kleiner ist als bei der mit äthylalkoholischer: Bei $c = \frac{1}{6}$ und $w_m = 1.346$ betragen die Konstanten der o - bzw. m -Brombenzoesäure in Glycerin rund 26% bzw. 30%, in Alkohol dagegen nur 6.7, bzw. 5.9% der bei $w_m = 0.030$ gefundenen.

⁸ Für $w = 0.03$ aus dem für $w = 0.002$ gefundenen 0.0065 geschätzt.

Bei gleichfalls $c = \frac{1}{10}$ und $w_m = 0.030$ verhalten sich die Konstanten der Benzoesäure zu denen der *o*-, *m*- und *p*-Brombenzoesäure in Äthylalkohol wie 1 : 0.29 : 0.69 : 0.54, dagegen in Glyzerin wie 1 : 0.54 : 1.15 : 0 : 0.92. Bezogen auf die Benzoesäure haben also alle drei Monobrombenzoesäuren in Glyzerin höhere Konstanten als in Äthylalkohol. Die gleiche Erscheinung wurde schon bei den Nitro-⁹ und den Aminobenzoesäuren¹⁰ sowie bei der *o*- und der *m*-Oxybenzoesäure¹¹ beobachtet. Sie wirkt sich hier so stark aus, daß die Monobrombenzoesäuren sogar schon bei einem Wassergehalte von 0.03 Molen je Liter in Glyzerin rascher als in Äthylalkohol, bzw. gleich rasch wie in diesem verestert werden, während dies bei den meisten früher untersuchten Säuren erst bei erheblich höheren Wasserkonzentrationen zutrifft.

Es fällt auf, daß Brom in der Metastellung bei der Veresterung mit äthylalkoholischer Salzsäure verzögernd, bei der mit glyzerinischer beschleunigend wirkt.

Im Gegensatze zu den Versuchsreihen mit wasserreicherem Glyzerin zeigen die mit wasserreicherem Alkohol mit wachsendem Umsatz vielfach ein stärkeres Absinken der Konstanten, als sich durch die verzögernde Wirkung des bei der Veresterung gebildeten Wassers erklären läßt, was wohl auf die Wiederverseifung des gebildeten Esters zurückzuführen ist.

Zusammenfassung.

Es werden die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Monobrombenzoesäuren in Glyzerin und Äthylalkohol bei 25° gemessen und — außer für die *p*-Brombenzoesäure in Glyzerin — als Funktionen der Wasser- (w) und Salzsäurekonzentration (c) durch Interpolationsformeln dargestellt.

In wasserarmen Medien nehmen die Konstanten proportional der Katalysatorkonzentration zu, in wasserreichen aber rascher.

Schon bei $w = 0.03$ sind die Konstanten der Brombenzoesäuren in Glyzerin größer oder gleich groß wie in Äthylalkohol, während dies bei den meisten früher untersuchten Säuren erst bei größeren Wasserkonzentrationen zutrifft. Ebenso wie in allen früheren Fällen wird auch hier gefunden, daß Wasserzusatz die Esterbildung mit glyzerinischer Salzsäure viel weniger verzögert als die mit äthylalkoholischer.

⁹ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 501, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136 1927, S. 501.

¹⁰ Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 316, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 316.

¹¹ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 405, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 405.

Wie schon bei einigen anderen substituierten Benzoesäuren beobachtet wurde, haben auch die Brombenzoesäuren im Verhältnis zur Benzoesäure in Glyzerin höhere Konstanten als in Äthylalkohol: Bei $c = \frac{1}{6}$ und $w = 0.03$ verhalten sich die Konstanten der Benzoesäure zu denen der *o*-, *m*- und *p*-Brombenzoesäure in Glyzerin wie 1 : 0.54 : 1.15 : 0.92, in Äthylalkohol wie 1 : 0.29 : 0.69 : 0.54.

In beiden Medien verestert die Metabrombenzoesäure am raschesten, die Orthobrombenzoesäure am langsamsten. Bei der Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure wirkt Brom nur in Ortho- und Parastellung verzögernd, bei der mit äthylalkoholischer in allen drei Stellungen.

Die Gegenreaktion macht sich nur in wasserreicherem Äthylalkohol bemerkbar.

Es werden die Löslichkeiten der Brombenzoesäuren in Glyzerin und Äthylalkohol bestimmt.

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

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Kailan Anton, Hexel Klementine

Artikel/Article: [Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Monobrombenzoesäuren mit glyzerinischer und äthylalkoholischer Salzsäure. 396-424](#)