

Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Chlor- und Fluorbenzoesäuren, der Phthaläthylestersäure und der Abietinsäure mit äthylalkoholischer Salzsäure

Von

Anton Kailan und Wilhelm Antropp

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1929)

A. Versuchsanordnung¹.

Die *o*-Chlorbenzoesäure wurde aus diazotierter Anthranilsäure dargestellt. Sie schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle übereinstimmend mit den Angaben im Schrifttum² bei 142°; 0.1237 g verbrauchten 7.92 cm³ einer 0.09983 normalen Barytlösung (ber. 7.92 cm³).

Die von K a h l b a u m bezogene *m*-Chlorbenzoesäure schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus einem Alkohol-Wassergemisch übereinstimmend mit den Angaben im Schrifttum bei 157°; 0.2781 g verbrauchten 21.37 cm³ einer 0.08310 normalen Barytlösung (ber. 21.38 cm³).

Die *p*-Chlorbenzoesäure wurde aus *p*-Chlortoluol durch Permanganatoxydation gewonnen³. Zweimal aus ammoniakalischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure umgefällt, schmolz sie, wie im Schrifttum angegeben, bei 243°; 0.1394 g verbrauchten 10.77 cm³ einer 0.08268 normalen Barytlösung (ber. 10.77 cm³).

Da es nicht gelang, die *o*-Fluorbenzoesäure nach der neuen Vorschrift von B a l z und S c h i e m a n n⁴ zur Gewinnung aromatischer Fluorderivate durch Hitzezerlegung der Diazoniumborfluoride direkt aus Anthranilsäure darzustellen (das Anthranilsäurediazoniumborfluorid konnte nicht isoliert werden), wurde hier wie bei den Isomeren der Umweg über die Fluortoluole eingeschlagen. Diese sind nach der genannten Vorschrift leicht aus dem entsprechenden Toluidin über die Diazoniumsalze erhältlich. Die zur Fällung der letzteren dienende Borfluorwasserstoffsäure wurde aus technischer, zirka 70% iger Flußsäure hergestellt. Die Ausbeute an Diazoniumsalz betrug 70—90% der Theorie. Die daraus durch trockene Destillation erhaltenen Fluortoluole wurden mit Permanganat zu den Säuren oxydiert, diese zweimal aus Wasser umkristallisiert und scharf getrocknet. Die *m*- und *p*-Fluorbenzoe-

¹ Der experimentelle Teil wurde durchwegs von Wilhelm Antropp ausgeführt. Die früheren Messungen des Herrn Dr. Karl Heiderich mit der *p*-Chlorbenzoesäure wurden hier nicht benützt.

² F e l s, Z. Krystallogr. 37, S. 485.

³ U l l m a n n und U t z b a c h i a n, Ber. D. ch. G. 36, S. 1789.

⁴ Ber. D. ch. G. 60, S. 1188.

säuren schmolzen dann übereinstimmend mit den bisherigen Befunden bei 124 bzw. 182°; 0·1434 bzw. 0·2298 g verbrauchten 6·81 bzw. 10·91 cm^3 einer 0·1504 normalen Barytlösung (ber. 6·81 bzw. 10·91 cm^3). Dagegen schmolz die *o*-Fluorbenzoesäure, für die sich Schmelzpt. von 117—120° angegeben finden⁵, erst bei 126°. Dies ist um so auffallender, als bei allen anderen Halogenbenzoesäuren die *o*-Verbindung am niedrigsten schmilzt. Da auch die Veresterungsgeschwindigkeit dieser Säure ebenso groß wie die der Benzoesäure war, was gegen das Vorhandensein einer Orthosubstitution zu sprechen schien, wurde zunächst eine Verwechslung mit dem *m*-Derivat in Betracht gezogen, wogegen allerdings die Kristallform und die leichte Löslichkeit der Substanz im Wasser sprachen. Da es nicht gelang, analog der von Ullmann⁶ für die *o*-Chlorbenzoesäure beschriebenen Reaktion durch Verkohlen der Substanz mit Anilin und Kupferpulver *N*-Phenylanthranilsäure und so einen exakten Beweis für die Orthostellung des Fluors zu erhalten, wurde noch einmal aus einwandfreiem *o*-Toluidin die gleiche Säure dargestellt. Auch diese schmolz für sich und gemischt mit der früheren bei 126°. Um eine eventuell in Frage kommende Verunreinigung mit der höher schmelzenden *p*-Säure festzustellen, wurde die Substanz einer fraktionierten Kristallisation unterzogen. Jedoch alle fünf Fraktionen sowie das Gemisch der ersten und letzten zeigten den gleichen Schmelzpunkt. Eine Mischprobe mit der *m*-Fluorbenzoesäure ergab starke Depression. Somit konnte daran, daß wirklich die *o*-Fluorbenzoesäure vorlag, nicht mehr gezweifelt werden. 0·1578 g davon verbrauchten 7·50 cm^3 einer 0·1504 normalen Barytlösung (ber. 7·49 cm^3).

Die Darstellung der Phthaläthylestersäure und ihre Reinigung geschah nach W. v. A m a n n⁷. Sie schmolz übereinstimmend mit dessen Angaben bei 48°; 0·2334 g verbrauchten 12·02 cm^3 einer 0·09983 normalen Barytlösung (ber. 12·05 cm^3).

0·1389 g Substanz gaben 0·3149 g CO₂ und 0·0642 g H₂O.

Ber. für C₁₀H₁₀O₄: C 61·83, H 5·19 %.

Gef.: C 61·83, H 5·17 %.

Die bekannte Tatsache, daß Harzsäuren mit starken Säuren als Katalysatoren außerordentlich langsam verestern und die Möglichkeit, sie dadurch von den nach dieser Methode sehr rasch veresternden Fettsäuren zu unterscheiden, waren Veranlassung, einige Messungen mit Abietinsäure vorzunehmen. Von den vielen Abietinsäuren, die in der Literatur beschrieben sind, wurde die gewählt, die Ruzicka und Meyer⁸ untersuchten. Sie wurde genau nach deren Angaben durch Vakuumdestillation (zirka 0·1 mm Druck, 250—260° Metallbadtemperatur) aus ameri-

⁵ A. F. und M. Hollemann, Rec. trav. chim. 24, S. 32, und 25, S. 332.

⁶ Ber. D. chem. G. 36, S. 2383.

⁷ Monatsh. Chem. 36, 1915, S. 505, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 124, 1915, S. 505.

⁸ Helv. chim. acta V, S. 328.

kanischem Kolophonium erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Azeton schmolz die rein weiß gewordene Säure ziemlich scharf bei 158°; 0·6122 g verbrauchten 30·90 cm³ einer 0·06558 normalen Barytlösung (ber. 30·89 cm³).

0·2178 g Substanz gaben 0·6334 g CO₂ und 0·1941 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₃₀O₂: C 79·42, H 10·01 %.

Gef.: C 79·30, H 9·97 %.

Eine andere Abietinsäure vom Schmelzpunkte 165—166° wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Kolophoniumlösung erhalten. Obgleich wiederholt aus Eisessig umkristallisiert, lieferte sie keine befriedigenden Analysenresultate, so daß kinetische Messungen mit ihr nicht vorgenommen wurden.

Der zu den Versuchen verwendete Alkohol wurde durch längeres Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd aldehydfrei gemacht und durch 7—8 Stunden über 400 g Kalk je Liter gekocht⁹. Dem Destillate wurden 5—10 g Kalzium je Liter zugefügt. Darauf wurde mäßig erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Sodann wurde der Alkohol abdestilliert und von ihm in einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer die relative Dichte bei 25° bestimmt und in drei Fällen, von denen Alkohol „1“ und „3“ lufthaltig, Alkohol „2“ luftfrei waren, wie folgt, befunden:

$$\text{Alkohol „1“ } d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0\cdot78504 \text{ (siehe Benzoesäureversuch, Tabelle 1)}$$

$$\text{„2“ } d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0\cdot78513 \text{ (56)}$$

$$\text{„3“ } d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0\cdot78520 \text{ (111)}$$

Als spezifisches Gewicht des lufthaltigen Alkohols gibt das Circ. of the Bureau of Standards, Nr. 19 (1913) $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0\cdot78506$ an. Dieser Wert stimmt innerhalb der Versuchsfehler mit dem für Alkohol „1“ gefundenen überein. Unter Zugrundelegung dieses Wertes berechnet sich für Alkohol „3“ ein Wassergehalt von 20 Millimolen je Liter. Da der Luftgehalt des Alkohols nie ganz feststeht, wurde der Alkohol „2“ knapp vor der Bestimmung im Vakuum von der gelösten Luft befreit. Der gefundene Wert stimmt genau mit dem von K a i l a n¹⁰ für luftfreien absoluten Alkohol angegebenen überein. Es wurden außerdem mit jedem Alkohol ein Veresterungsversuch mit Benzoesäure und Chlorwasserstoff als Katalysator gemacht, auf die oben hingewiesen ist. Berechnet man unter Berücksichtigung, daß in so wasserarmem Alkohol die Veresterungsgeschwindigkeit proportional der Salzsäurekonzentration (*c*) ist, den Wassergehalt *w_g* nach der von G o l d s c h m i d t¹¹ angegebenen Formel

⁹ Vgl. A. K a i l a n: „Über das Entwässern von Alkohol mit Kalk“, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 972, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 972.

¹⁰ Ber. D. chem. G. 44, 1911, S. 2881.

¹¹ Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 728.

säuren schmolzen dann übereinstimmend mit den bisherigen Befunden bei 124 bzw. 182°; 0·1434 bzw. 0·2298 *g* verbrauchten 6·81 bzw. 10·91 *cm*³ einer 0·1504 normalen Barytlösung (ber. 6·81 bzw. 10·91 *cm*³). Dagegen schmolz die *o*-Fluorbenzoesäure, für die sich Schmelztp. von 117—120° angegeben finden⁵, erst bei 126°. Dies ist um so auffallender, als bei allen anderen Halogenbenzoesäuren die *o*-Verbindung am niedrigsten schmilzt. Da auch die Veresterungsgeschwindigkeit dieser Säure ebenso groß wie die der Benzoesäure war, was gegen das Vorhandensein einer Orthosubstitution zu sprechen schien, wurde zunächst eine Verwechslung mit dem *m*-Derivat in Betracht gezogen, wogegen allerdings die Kristallform und die leichte Löslichkeit der Substanz im Wasser sprachen. Da es nicht gelang, analog der von Ullmann⁶ für die *o*-Chlorbenzoesäure beschriebenen Reaktion durch Verkohlen der Substanz mit Anilin und Kupferpulver *N*-Phenylantrilsäure und so einen exakten Beweis für die Orthostellung des Fluors zu erhalten, wurde noch einmal aus einwandfreiem *o*-Toluidin die gleiche Säure dargestellt. Auch diese schmolz für sich und gemischt mit der früheren bei 126°. Um eine eventuell in Frage kommende Verunreinigung mit der höher schmelzenden *p*-Säure festzustellen, wurde die Substanz einer fraktionierten Kristallisation unterzogen. Jedoch alle fünf Fraktionen sowie das Gemisch der ersten und letzten zeigten den gleichen Schmelzpunkt. Eine Mischprobe mit der *m*-Fluorbenzoesäure ergab starke Depression. Somit konnte daran, daß wirklich die *o*-Fluorbenzoesäure vorlag, nicht mehr gezweifelt werden. 0·1578 *g* davon verbrauchten 7·50 *cm*³ einer 0·1504 normalen Barytlösung (ber. 7·49 *cm*³).

Die Darstellung der Phthaläthylestersäure und ihre Reinigung geschah nach W. v. A m a n n⁷. Sie schmolz übereinstimmend mit dessen Angaben bei 48°; 0·2334 *g* verbrauchten 12·02 *cm*³ einer 0·09983 normalen Barytlösung (ber. 12·05 *cm*³).

0·1389 *g* Substanz gaben 0·3149 *g* CO₂ und 0·0642 *g* H₂O.

Ber. für C₁₀H₁₀O₄: C 61·83, H 5·19 %.

Gef.: C 61·83, H 5·17 %.

Die bekannte Tatsache, daß Harzsäuren mit starken Säuren als Katalysatoren außerordentlich langsam verestern und die Möglichkeit, sie dadurch von den nach dieser Methode sehr rasch veresternden Fettsäuren zu unterscheiden, waren Veranlassung, einige Messungen mit Abietinsäure vorzunehmen. Von den vielen Abietinsäuren, die in der Literatur beschrieben sind, wurde die gewählt, die Ruzicka und Meyer⁸ untersuchten. Sie wurde genau nach deren Angaben durch Vakuumdestillation (zirka 0·1 *mm* Druck, 250—260° Metallbadtemperatur) aus ameri-

⁵ A. F. und M. Hollemann, Rec. trav. chim. 24, S. 32, und 25, S. 332.

⁶ Ber. D. chem. G. 36, S. 2383.

⁷ Monatsh. Chem. 36, 1915, S. 505, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 124, 1915, S. 505.

⁸ Helv. chim. acta V, S. 328.

kanischem Kolophonium erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Azeton schmolz die rein weiß gewordene Säure ziemlich scharf bei 158°; 0·6122 g verbrauchten 30·90 cm³ einer 0·06558 normalen Barytlösung (ber. 30·89 cm³).

0·2178 g Substanz gaben 0·6334 g CO₂ und 0·1941 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₃₀O₂: C 79·42, H 10·01 %.

Gef.: C 79·30, H 9·97 %.

Eine andere Abietinsäure vom Schmelzpunkte 165—166° wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Kolophoniumlösung erhalten. Obgleich wiederholt aus Eisessig umkristallisiert, lieferte sie keine befriedigenden Analysenresultate, so daß kinetische Messungen mit ihr nicht vorgenommen wurden.

Der zu den Versuchen verwendete Alkohol wurde durch längeres Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd aldehydfrei gemacht und durch 7—8 Stunden über 400 g Kalk je Liter gekocht⁹. Dem Destillate wurden 5—10 g Kalzium je Liter zugefügt. Darauf wurde mäßig erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Sodann wurde der Alkohol abdestilliert und von ihm in einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer die relative Dichte bei 25° bestimmt und in drei Fällen, von denen Alkohol „1“ und „3“ lufthaltig, Alkohol „2“ luftfrei waren, wie folgt, befunden:

$$\text{Alkohol „1“ } d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0\cdot78504 \text{ (siehe Benzoessäureversuch, Tabelle 1)}$$

$$\text{„2“ } d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0\cdot78513 \text{ (56)}$$

$$\text{„3“ } d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0\cdot78520 \text{ (111)}$$

Als spezifisches Gewicht des lufthaltigen Alkohols gibt das Circ. of the Bureau of Standards, Nr. 19 (1913) $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0\cdot78506$ an. Dieser Wert stimmt innerhalb der Versuchsfehler mit dem für Alkohol „1“ gefundenen überein. Unter Zugrundelegung dieses Wertes berechnet sich für Alkohol „3“ ein Wassergehalt von 20 Millimolen je Liter. Da der Luftgehalt des Alkohols nie ganz feststeht, wurde der Alkohol „2“ knapp vor der Bestimmung im Vakuum von der gelösten Luft befreit. Der gefundene Wert stimmt genau mit dem von K a i l a n¹⁰ für luftfreien absoluten Alkohol angegebenen überein. Es wurden außerdem mit jedem Alkohol ein Veresterungsversuch mit Benzoessäure und Chlorwasserstoff als Katalysator gemacht, auf die oben hingewiesen ist. Berechnet man unter Berücksichtigung, daß in so wasserarmem Alkohol die Veresterungsgeschwindigkeit proportional der Salzsäurekonzentration (*c*) ist, den Wassergehalt *w_g* nach der von G o l d s c h m i d t¹¹ angegebenen Formel

⁹ Vgl. A. K a i l a n: „Über das Entwässern von Alkohol mit Kalk“, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 972, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 972.

¹⁰ Ber. D. chem. G. 44, 1911, S. 2881.

¹¹ Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 728.

$$w_g = \frac{0.15(k_0 - k)}{k}$$

— wobei für $w = 0$ das k_0 aus den Mittelwerten der beiden von Goldschmidt und Uddy für $c = 0.1$ angeführten Versuche zu 0.00705 bestimmt wurde —, so ergibt sich ein w_g , das kleiner ist als das w_m der Versuche, das mit $\frac{x_m}{2}$ berechnet wurde, wobei x das während der Reaktion gebildete Wasser bedeutet. Es müssen daher die nach Goldschmidt berechneten Werte etwas zu nieder sein, wie der eine von uns seinerzeit¹² festgestellt hat. Während also Alkohol „1“ und „2“ bestimmt absolut waren, blieb bei „3“ die Wahl zwischen dem aus dem spezifischen Gewicht und dem nach Goldschmidt gefundenen Wassergehalt $w_0 = 0.020$, bzw. $w_0 = 0.009$; da ersterer Wert verlässlicher erscheint, wurde er benützt.

Alkohol „1“ wurde zu den Versuchen Nr. 1—55, „2“ bei Nr. 56—110, „3“ bei Nr. 111—127 verwendet.

Die Versuche wurden in einem auf 25° (Wasserstoffskala) eingestellten Thermostaten mit Schaufelrührwerk durchgeführt.

Die eigentliche Versuchsordnung war im allgemeinen die von Kailan in seiner Arbeit über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoessäure in alkoholischer Salzsäure¹³ beschriebene. Die organischen Säuren und bei den Versuchen in wasserhaltigem Alkohol auch das Wasser wurden in einen geeichten Meßkolben von 65 cm³ eingewogen, dann wurde bis knapp unterhalb der Marke aufgefüllt, vorsichtig gemischt, so daß der Schliff nicht benetzt wurde, und hierauf der Meßkolben verschlossen in den Thermostaten gehängt. Erst nach Temperaturengleich wurde bis zur Marke aufgefüllt und gründlich geschüttelt. Von dieser Lösung wurden nun je 10 cm³ in die als Reaktionsgefäße dienenden, mit Chromschwefelsäure entfetteten, gedämpften und bei 25° geeichten Meßkölbchen von 35 cm³ Inhalt abpipettiert. Nur die *p*-Chlorbenzoessäure, deren geringe Löslichkeit dieses Verfahrens nicht gestattete, mußte direkt in die Reaktionsgefäße eingewogen werden. Sodann wurde die als Katalysator dienende alkoholische Salzsäure, bereitet durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eisgekühlten Alkohol, hinzupipettiert und mit Alkohol bis knapp unterhalb der Marke aufgefüllt. Hierauf wurden die Reaktionsgefäße in den Thermostaten gehängt, nach etwa 5 Minuten vollends aufgefüllt, gut geschüttelt, noch einmal in den Thermostaten zurückgehängt, gleich darauf eine Probe entnommen und zur Kontrolle der Richtigkeit der aus der Einwage, bzw. dem Volumen und dem Titer der einpipettierten Säuren berechneten Konzentrationen in dem Reaktionsgemisch titriert. Die Titrationsen wurden stets mit Barytlaugen und Phenolphthalein als Indikator ausgeführt,

¹² Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2881.

¹³ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 543, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 115, 1906, S. 543.

u. zw. dort, wo es anging, in kaltem Wasser, nur die *m*-Chlorbenzoesäure, die *p*-Chlorbenzoesäure, die *p*-Fluorbenzoesäure und die Abietinsäure, die in Wasser nahezu unlöslich sind, in je 25 cm^3 Alkohol, der nach dem Versetzen mit Phenolphthaleïn durch einige Tropfen Barytlauge eben noch rosa gefärbt erschien. 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 Kork angebracht, der zum Entweichen der überschüssigen Luft während des Zufließens der Lauge mit einem seitlichen Einschnitt versehen war. Phenolphthaleïnhaltiger Alkohol, der durch einen Tropfen Barytlauge gerötet war, konnte, derart an die Bürette angeschlossen, minutenlang geschüttelt werden, ohne daß die Farbe ganz verschwand, während er im offenen Kolben schon nach Sekunden entfärbt war.

Vom Reaktionsgemisch wurden bei den Versuchen Nr. 1—19, 112—127 je $5\cdot000\text{ cm}^3$, bei den Versuchen Nr. 20—55, 75—98, 105 bis 110 je $5\cdot036\text{ cm}^3$, bei den Versuchen Nr. 56—74, 99—104 je $5\cdot139\text{ cm}^3$ und endlich beim Versuch Nr. 1 $4\cdot943\text{ cm}^3$ titriert.

Die Barytlösungen waren bei Nr. 1—19, 26—37, 50—55, 112 bis 119 $0\cdot09983$ normal, bei Nr. 20—25, 38—49 $0\cdot08310$ normal, bei Nr. 56—110 $0\cdot1504$ normal und bei Nr. 111, 120—127 $0\cdot06558$ normal.

In den folgenden Tabellen bedeuten *t* die Zeiten in Stunden, die vom Momente des Hinzufügens des Katalysators bis zum Ausfließen der entnommenen Proben in Wasser, bzw. in Alkohol vergangen waren. *a*, *c*, *w*₀ die Anfangskonzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers in Molen je Liter; *A* und *C* den berechneten Laugenverbrauch in cm^3 für die organische Säure, bzw. Salzsäure, die in dem Volum der entnommenen Proben zur Zeit *t* = 0 enthalten waren, *A*—*X* den Laugenverbrauch für erstere zur Zeit *t*.

Die Konstanten *k* sind nach der Formel für monomolekulare Reaktionen und Briggsche Logarithmen berechnet; *k*_m ist der Mittelwert der *k*, *w*_m der Mittelwert des während der Reaktion 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 wurde.

Die nach den später angegebenen Formeln berechneten Konstanten finden sich unter *k*_p, 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 $0\cdot2\text{ cm}^3$ an und berücksichtigt, daß letztere bei einem Umsatze von 63·2% den geringsten Einfluß auf die *k*-Werte haben, so wird der zulässige prozentische Fehler

$$\frac{54.37}{A}^{14}$$

Bei den Versuchen in ursprünglich wasserfreiem Alkohol mußte die Chloräthylbildung berücksichtigt werden. Deren Geschwindigkeitskonstante bei 25° für natürliche Logarithmen kann nach den Untersuchungen von Kailan¹⁵ in sehr wasserarmen Alkohol mit $6 \cdot 10^{-5}$ angenommen werden und daher die jeweils anzubringende Korrektur der C -Werte mit $6 \cdot 10^{-5} \cdot C \cdot t$; die sich dann ergebenden Werte sind mit dem Index k gekennzeichnet. Eigentlich hätte bei der Bildung des Ausdruckes $\frac{k_{km}}{c}$ für c die mittlere während des Versuches vorhandene Salzsäurekonzentration und nicht, wie es tatsächlich geschah, deren Anfangskonzentration in Rechnung gestellt werden müssen, doch kann der Unterschied selbst in extremen Fällen ohneweiters vernachlässigt werden. Bei den Versuchen in wasserhaltigem Alkohol — bei der *o*-Fluorbenzoesäure auch bei denen in absolutem — konnte außer bei der Abietinsäure und allenfalls noch bei der Phthaläthylestersäure die Chloräthylbildung vernachlässigt werden. Ihre Geschwindigkeitskonstanten, ebenfalls für 25° und natürliche Logarithmen, berechnen sich nach der von Kailan mitgeteilten Intrapolationsformel¹⁶ für die Bedingungen der Versuche Nr. 118 zu $7 \cdot 0 - 7 \cdot 6 \cdot 10^{-6}$, Nr. 119 zu etwa $2 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$, Nr. 126 und 127 zu $2 \cdot 6 \cdot 10^{-6}$.

Bei Nr. 119 wurde nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen mit Gegenreaktion gerechnet, denn die ohne Berücksichtigung der letzteren berechneten k -Werte zeigen — übrigens auch schon bei Nr. 118 — einen stark absteigenden Gang. Tatsächlich bleiben, wie Wegscheider¹⁷ auf Grund der Versuche von W. von Amann zeigen konnte, bei der Veresterung der Phthaläthylestersäure bei 25° bei $c = 1 \cdot 5$ und $w = 1 \cdot 89$ 14% unverestert.

Bezeichnet man nun mit k_2 die Veresterungskonstante der Äthylestersäure, mit k_2' die Verseifungskonstante des Diesters und mit w_m den im ganzen Reaktionsverlauf als konstant angenommenen mittleren Wassergehalt — er beträgt 1·365 Mole pro Liter und schwankt nur zwischen 1·351 für die erste und 1·373 für die letzte Bestimmung —, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x) - k_2'w_mx.$$

¹⁴ Vgl. Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 573, 574, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 372, 373.

¹⁵ Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 495, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 459.

¹⁶ L. c. Für die Salzsäure und Wasserkonzentration von Nr. 119 ist die erwähnte Intrapolationsformel nicht geprüft.

¹⁷ Monatsh. Chem. 36, 1915, S. 670, 671, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 124, 1915, S. 286, 287.

Setzt man $\frac{k_2}{k_2'w_m} = K$ und integriert zwischen den Grenzen Null und t , so erhält man:

$$k_2 + k_2'w_m = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x - \frac{x}{K}}$$

Mit obigem Werte von 14% erhält man $K = 6.1$. Mit Rücksicht auf den kleineren Wassergehalt bei Nr. 119 wurde mit $K = 7$ gerechnet.

Wie man sieht, sind mit Ausnahme der ersten Bestimmung die so ermittelten $k_2 + k_2'w_m$ gut konstant.

Bei der Abietinsäure wurde zu jedem k_k -Wert der zugehörige $\frac{k_k}{c_k}$ -Wert berechnet, wobei als c_k das arithmetische Mittel der zur Zeit 0 und t vorhandenen Salzsäurekonzentrationen genommen wurde.

Die in den Tabellen eingeklammerten Bestimmungen wurden in den Mittelwert nicht einbezogen.

B. Versuchsreihen.

I. Chlorbenzoesäuren.

a) *o*-Chlorbenzoesäure.

1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Alkohol.

$$d \frac{25^0}{4^0} = 0.78504 (w_0 = 0).$$

Tabelle 1 (Benzoesäure).

$$= 0.1665, \quad a = 0.0992, \quad C = 8.34, \quad A = 4.97, \quad w_m = 0.032, \quad w_g = 0.022$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.3	4.94	—
22.5	2.83	109
40.5	1.87	105
46.5	1.70	100
70.5	1.03	97

$$10^4 k_{km} = 102$$

$$10^4 \frac{k_m}{c} = 614$$

Tabelle 2.

$$c = 0.1873, \quad a = 0.1022, \quad C = 9.38, \quad A = 5.12, \quad w_m = 0.039$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.3	5.08	—	—	—
15.9	4.25	4.26	509	503
66.0	2.45	2.48	485	477
96.3	1.73	1.78	489	476
119.4	1.44	1.50	462	447
215.2	0.54	0.66	454	414

$$10^5 k_{km} = 458, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 245, \quad 10^5 k_b = 436, \quad f\% = +4.8, \quad v = 0.44$$

Tabelle 3.

$c = 0 \cdot 1866, \quad a = 0 \cdot 1019, \quad C = 9 \cdot 34, \quad A = 5 \cdot 10, \quad w_m = 0 \cdot 033$				
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·3	5·07	—	—	—
16·3	4·32	4·33	446	439
66·5	2·52	2·57	458	448
96·6	1·83	1·88	461	449
114·7	1·52	1·58	459	444
215·7	0·51	0·63	464	421
$10^5 k_{km} = 442,$	$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 237,$	$10^5 k_b = 444,$	$f\% = -0 \cdot 45,$	$v = 0 \cdot 041$

Tabelle 4.

$c = 0 \cdot 3497, \quad a = 0 \cdot 1017, \quad C = 17 \cdot 52, \quad A = 5 \cdot 09, \quad w_m = 0 \cdot 031$				
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·3	5·05	—	—	—
11·7	3·97	3·98	927	917
24·5	3·09	3·12	887	869
49·2	1·91	1·96	866	843
79·5	1·00	1·08	889	834
171·7	0·08	0·26	1051	752
$10^5 k_{km} = 847,$	$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 242,$	$10^5 k_b = 839,$	$f\% = +0 \cdot 94,$	$v = 0 \cdot 088$

Tabelle 5.

$c = 0 \cdot 3499, \quad a = 0 \cdot 1018, \quad C = 17 \cdot 53, \quad A = 5 \cdot 10, \quad w_m = 0 \cdot 032$				
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·3	5·06	—	—	—
12·0	3·95	3·96	924	915
24·3	3·10	3·12	888	877
49·0	1·95	1·99	856	834
69·9	1·27	1·34	872	839
120·2	0·42	0·54	903	812
$10^5 k_{km} = 847,$	$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 242,$	$10^5 k_b = 835,$	$f\% = +1 \cdot 42,$	$v = 0 \cdot 133$

Tabelle 6.

$c = 0 \cdot 6990, \quad a = 0 \cdot 1017, \quad C = 35 \cdot 01, \quad A = 5 \cdot 09, \quad w_m = 0 \cdot 034$				
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0·3	5·01	—	—	—
4·25	4·23	4·24	190	187
12·83	3·09	3·12	169	166
25·75	1·94	1·99	163	159
29·50	1·66	1·72	165	160
50·75	0·72	0·82	167	156
$10^4 k_{km} = 161,$	$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 230,$	$10^4 k_b = 167,$	$f\% = -3 \cdot 73,$	$v = 0 \cdot 349$

Tabelle 7.

$$c = 0.6497, \quad a = 0.0945, \quad C = 32.54, \quad A = 4.73, \quad w_m = 0.026$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.30	4.66	—	—	—
4.66	3.92	3.92	176	173
13.25	2.91	2.93	159	157
25.20	1.90	1.95	159	152
32.66	1.43	1.49	161	155
152.00	0.30	0.02	—	—

$$10^4 k_{km} = 155, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 238, \quad 10^4 k_b = 156, \quad f\% = -0.65, \quad v = 0.056$$

Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle 8.

$$c = 0.1760, \quad C = 8.81$$

$$a = 0.1006, \quad A = 5.04$$

$$w_0 = 0.667, \quad w_m = 0.698$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.5	5.01	—
313.0	3.04	701
428.0	2.53	699
574.2	2.01	695
745.5	1.59	672
1100	0.88	688

$$10^6 k_m = 689, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 391$$

$$10^6 k_b = 688, \quad f\% = +0.145, \quad v = 0.013$$

Tabelle 9.

$$c = 0.1759, \quad C = 8.81$$

$$a = 0.1005, \quad A = 5.03$$

$$w_0 = 0.667, \quad w_m = 0.697$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.5	4.99	—
313.5	3.01	712
428.3	2.59	674
575.2	2.01	693
746.0	1.54	690
1409	0.53	694

$$10^6 k_m = 690, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 392$$

$$10^6 k_b = 689, \quad f\% = +0.145, \quad v = 0.013$$

Tabelle 10.

$$c = 0.3384, \quad C = 16.94$$

$$a = 0.1004, \quad A = 5.03$$

$$w_0 = 0.666, \quad w_m = 0.707$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	5.06	—
73.3	3.71	180
238.2	1.88	179
283.4	1.62	174
428.0	0.95	169
576.5	0.54	168

$$10^5 k_m = 174, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 514$$

$$10^5 k_b = 170, \quad f\% = +2.30, \quad v = 0.213$$

Tabelle 11.

$$c = 0.3387, \quad C = 16.96$$

$$a = 0.1005, \quad A = 5.03$$

$$w_0 = 0.667, \quad w_m = 0.701$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	5.04	—
73.5	3.71	180
238.5	1.92	176
283.7	1.66	170
428.3	0.99	165
765.7	0.27	166

$$10^5 k_m = 171, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 505$$

$$10^5 k_b = 174, \quad f\% = -1.72, \quad v = 0.16$$

Tabelle 12.

$$c = 0.6770, \quad C = 33.90$$

$$a = 0.1005, \quad A = 5.03$$

$$w_0 = 0.667, \quad w_m = 0.700$$

Tabelle 13.

$$c = 0.6778, \quad C = 33.94$$

$$a = 0.1006, \quad A = 5.04$$

$$w_0 = 0.668, \quad w_m = 0.700$$

Zu Tabelle 12.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	4·98	—
45·5	2·68	601
71·8	1·95	573
90·0	1·54	571
117·8	1·05	578
504·0	— 0·09	—

$$10^5 k_m = 578, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 854$$

$$10^5 k_b = 576, \quad f\% = +0·346, \quad v = 0·032$$

Zu Tabelle 13.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·3	5·01	—
45·5	2·73	585
71·7	1·96	572
89·7	1·57	565
117·5	1·07	573
186·3	0·44	568

$$10^5 k_m = 572, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 843$$

$$10^5 k_b = 577, \quad f\% = -0·87, \quad v = 0·081$$

Tabelle 14.

$$c = 0·1692, \quad C = 8·48$$

$$a = 0·1014, \quad A = 5·08$$

$$w_0 = 1·334, \quad w_m = 1·365$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·5	5·08	—
501·7	3·76	261
1273	2·42	244
1656	2·00	245
1866	1·75	248
2586	1·28	232

$$10^6 k_m = 240, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 142$$

$$10^6 k_b = 244, \quad f\% = -1·67, \quad v = 0·156$$

Tabelle 15.

$$c = 0·1694, \quad C = 8·48$$

$$a = 0·1016, \quad A = 5·09$$

$$w_0 = 1·334, \quad w_m = 1·365$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·3	5·04	—
525·2	3·74	254
1288	2·36	259
1656	2·02	242
1885	1·75	246
2400	1·34	241

$$10^6 k_m = 248, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 146$$

$$10^6 k_b = 245, \quad f\% = +1·21, \quad v = 0·113$$

Tabelle 16.

$$c = 0·3396, \quad C = 17·01$$

$$a = 0·1017, \quad A = 5·10$$

$$w_0 = 1·338, \quad w_m = 1·369$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·4	5·11	—
191·6	3·83	648
522·3	2·35	644
668·2	1·92	635
815·0	1·54	638
1170	1·09	573

$$10^6 k_m = 609, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 180$$

$$10^6 k_b = 611, \quad f\% = -0·328, \quad v = 0·0308$$

Tabelle 17.

$$c = 0·3390, \quad C = 16·98$$

$$a = 0·1016, \quad A = 5·09$$

$$w_0 = 1·336, \quad w_m = 1·367$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·3	5·12	—
191·2	3·86	628
522·3	2·38	632
668·2	1·91	637
815·0	1·54	637
1029	1·23	601

$$10^6 k_m = 624, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 184$$

$$10^6 k_b = 614, \quad f\% = +1·60, \quad v = 0·150$$

Tabelle 18.

$$c = 0·6808, \quad C = 34·10$$

$$a = 0·1019, \quad A = 5·11$$

$$w_0 = 1·341, \quad w_m = 1·375$$

Tabelle 19.

$$c = 0·6784, \quad C = 33·98$$

$$a = 0·1016, \quad A = 5·09$$

$$w_0 = 1·337, \quad w_m = 1·369$$

Zu Tabelle 18.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·3	5·07	—
24·0	4·52	222
115·0	2·75	234
190·3	1·86	231
309·7	1·03	225
429·7	0·53	220

Zu Tabelle 19.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·4	5·03	—
24·0	4·48	231
143·0	2·42	226
190·2	1·85	231
309·5	0·95	235
1129	-- 0·12	—

$$10^5 k_m = 228, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 336 \quad 10^5 k_m = 232, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 338$$

$$10^5 k_b = 232, f\% = -1.75, v = 0.165 \quad 10^5 k_b = 231, f\% = +0.431, v = 0.0404$$

b) *m*-Chlorbenzoesäure.

1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Alkohol.

$$d \frac{25^{\circ}}{4_0} = 0.78504 \quad (w_0 = 0).$$

Tabelle 20.

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·2	6·98	—	—	—
29·3	4·46	4·47	679	675
48·0	3·38	3·41	665	657
55·2	3·06	3·09	657	649
73·9	2·36	2·40	638	633
149·8	0·83	0·91	620	594

$$10^5 k_{km} = 642, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 432, \quad 10^5 k_b = 646, \quad f\% = -0.623, \quad v = 0.079$$

Tabelle 21.

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·3	7·06	—	—	—
30·0	4·38	4·40	695	689
48·2	3·40	3·42	661	658
74·1	2·36	2·40	644	634
94·1	1·82	1·78	623	611
149·5	0·83	0·91	623	603

$$10^5 k_{km} = 644, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 422, \quad 10^5 k_b = 638, \quad f\% = +0.93, \quad v = 0.121$$

Tabelle 22.

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0·2	7·07	—	—	—
14·6	4·49	4·51	135	134
27·4	3·10	3·13	131	129
31·66	2·80	2·83	127	126
49·3	1·74	1·79	124	121
148·7	- 0·05	0·11	—	121

$$10^4 k_{km} = 127, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 428, \quad 10^4 k_b = 126, \quad f\% = +0.79, \quad v = 0.102$$

Tabelle 23.

$c = 0.2962,$	$a = 0.1168,$	$C = 17.95,$	$A = 7.08,$	$w_m = 0.036$
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.3	7.02	—	—	—
15.1	4.34	4.36	141	140
28.6	2.98	3.01	131	130
31.83	2.69	2.72	132	130
49.8	1.62	1.67	129	126
149.2	-0.06	0.10	—	124

$$10^4 k_{km} = 130, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 441, \quad 10^4 k_b = 128, \quad f\% = +1.54, \quad v = 0.20$$

Tabelle 24.

$c = 0.5912,$	$a = 0.1166,$	$C = 35.80,$	$A = 7.06,$	$w_m = 0.033$
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^5 k_k$
0.20	7.01	—	—	—
3.22	5.74	5.75	280	278
7.80	4.39	4.41	265	262
12.05	3.47	3.49	256	254
16.80	2.65	2.68	254	251
26.5	1.58	1.63	250	245

$$10^4 k_{km} = 253, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 428, \quad 10^4 k_b = 255, \quad f\% = -0.79, \quad v = 0.100$$

Tabelle 25.

$c = 0.5907,$	$a = 0.1165,$	$C = 35.80,$	$A = 7.06,$	$w_m = 0.035$
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.30	7.02	—	—	—
8.15	4.35	4.37	258	256
12.73	3.27	3.30	263	259
17.20	2.58	2.62	254	250
26.50	1.52	1.58	252	245
149.9	-0.30	0.02	—	—

$$10^4 k_{km} = 253, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 428, \quad 10^4 k_b = 255, \quad f\% = -0.79, \quad v = 0.100$$

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle 26.

$c = 0.1663$	$C = 8.39$	
$a = 0.0921$	$A = 4.64$	
$w_0 = 0.667$	$w_m = 0.694$	
t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	4.60	—
116.8	3.34	134
235.7	2.31	129
312.0	1.98	119
477.2	1.27	118
690.5	0.70	119

Tabelle 27.

$c = 0.1665$	$C = 8.40$	
$a = 0.0922$	$A = 4.65$	
$w_0 = 0.668$	$w_m = 0.696$	
t	$A-X$	$10^5 k$
0.7	4.63	—
117.3	3.22	136
236.0	2.37	124
312.2	1.90	124
478.0	1.24	120
690.7	0.71	118

$$10^5 k_m = 122, \quad 10^5 \frac{k_{km}}{c} = 735, \quad 10^5 k_m = 123, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 741$$

$$10^5 k_b = 123, \quad f\% = -0.82, \quad v = 0.070, \quad 10^5 k_b = 123, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 28.

$c = 0.3307$	$C = 16.68$	
$a = 0.0922$	$A = 4.65$	
$w_0 = 0.668$	$w_m = 0.699$	
t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	4.63	—
67.2	2.73	344
116.2	1.88	338
165.5	1.32	331
215.7	0.89	333
283.6	0.55	327

$10^5 k_m = 334,$ $10^4 \frac{k_m}{c} = 101$
 $10^5 k_b = 335, f\% = -0.30, v = 0.26$

Tabelle 29.

$c = 0.3306$	$C = 16.67$	
$a = 0.0922$	$A = 4.65$	
$w_0 = 0.668$	$w_m = 0.699$	
t	$A-X$	$10^5 k$
0.4	4.62	—
67.5	2.71	347
116.5	1.87	339
165.4	1.28	339
189.4	1.08	337
284.0	0.54	329

$10^5 k_m = 338,$ $10^4 \frac{k_m}{c} = 102$
 $10^5 k_b = 336, f\% = +0.59, v = 0.051$

Tabelle 30.

$c = 0.6597$	$C = 33.28$	
$a = 0.0919$	$A = 4.64$	
$w_0 = 0.666$	$w_m = 0.702$	
t	$A-X$	$10^4 k$
0.30	4.60	—
18.00	3.03	105
32.25	2.13	105
44.10	1.62	104
36.80	0.96	102
115.5	0.27	107

$10^4 k_m = 104,$ $10^4 \frac{k_m}{c} = 158$
 $10^4 k_b = 105, f\% = -0.98, v = 0.082$

Tabelle 31.

$c = 0.6624$	$C = 33.41$	
$a = 0.0924$	$A = 4.66$	
$w_0 = 0.669$	$w_m = 0.698$	
t	$A-X$	$10^4 k$
0.30	4.60	—
9.15	3.04	106
31.60	2.08	111
43.40	1.63	105
66.25	0.93	105
91.40	0.46	110

$10^4 k_m = 107,$ $10^4 \frac{k_m}{c} = 162$
 $10^4 k_b = 107, f\% = \pm 0, v = 0$

Tabelle 32.

$c = 0.1672$	$C = 8.44$	
$a = 0.0917$	$A = 4.62$	
$w_0 = 1.314$	$w_m = 1.342$	
t	$A-X$	$10^6 k$
0.3	4.60	—
364.8	3.05	496
623.8	2.28	493
864.0	1.72	497
1156	1.27	486
1492	0.89	480

$10^6 k_m = 491,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 294$
 $10^6 k_b = 486, f\% = +1.02, v = 0.087$

Tabelle 33.

$c = 0.1674$	$C = 8.44$	
$a = 0.0918$	$A = 4.63$	
$w_0 = 1.315$	$w_m = 1.345$	
t	$A-X$	$10^6 k$
0.5	4.64	—
365.2	3.03	504
625.0	2.28	492
866.0	1.75	487
1156	1.26	489
1492	0.92	470

$10^6 k_m = 488,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 292$
 $10^6 k_b = 485, f\% = +0.61, v = 0.052$

Tabelle 34.

$c = 0.3340$	$C = 16.85$	
$a = 0.0923$	$A = 4.65$	
$w_0 = 1.322$	$w_m = 1.347$	

Tabelle 35.

$c = 0.3329$	$C = 16.79$	
$a = 0.0919$	$A = 4.64$	
$w_0 = 1.317$	$w_m = 1.346$	

Zu Tabelle 34.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·3	4·76	—
101·0	3·40	135
217·2	2·43	130
240·8	2·24	132
337·0	1·65	134
629·4	0·69	132

$$10^5 k_m = 132, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 395$$

$$10^5 k_b = 132, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 36.

$c = 0·6665,$	$C = 33·62$
$a = 0·0920,$	$A = 4·64$
$w_0 = 1·319,$	$w_m = 1·348$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·3	4·59	—
29·9	3·37	465
73·9	2·17	447
98·6	1·68	448
127·8	1·30	432
265·6	0·34	427

$$10^5 k_m = 443, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 664, \quad 10^5 k_b = 434, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 654$$

$$10^5 k_b = 437, \quad f\% = \pm 1·35, \quad v = 0·116, \quad 10^5 k_b = 437, \quad f\% = -0·69, \quad v = 0·059$$

Zu Tabelle 35.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	4·61	—
101·3	3·41	132
217·5	2·40	131
335·5	1·74	127
434·5	1·27	132
629·5	0·69	131

$$10^5 k_m = 131, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 394$$

$$10^5 k_b = 132, \quad f\% = -0·76, \quad v = 0·065$$

Tabelle 37.

$c = 0·6642,$	$C = 33·51$
$a = 0·0917,$	$A = 4·63$
$w_0 = 1·314,$	$w_m = 1·341$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·4	4·67	—
29·75	3·44	433
73·7	2·17	446
98·5	1·69	444
128·1	1·36	415
318·7	0·19	437

c) *p*-Chlorbonzoesäuro.

1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Alkohol.

$$d \frac{25^0}{4^0} = 0·78504 \quad (v_0 = 0).$$

Tabelle 38.

$$c = 0·1700, \quad a = 0·0939, \quad C = 10·30, \quad A = 5·69, \quad w_m = 0·029$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·3	5·66	—	—	—
25·7	3·68	3·69	737	732
42·3	2·82	2·84	721	714
49·9	2·50	2·53	716	706
66·1	1·88	1·92	727	714
94·7	1·25	1·31	695	674

$$10^5 k_{km} = 706, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 416, \quad 10^5 k_b = 717, \quad f\% = -1·56, \quad v = 0·163$$

Tabelle 39.

$$c = 0·1706, \quad a = 0·0946, \quad C = 10·34, \quad A = 5·74, \quad w_m = 0·028$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·3	5·72	—	—	—
25·3	3·64	3·65	782	778
42·5	2·77	2·80	744	734
50·1	2·46	2·49	734	724
66·3	1·89	1·93	727	714
95·0	1·23	1·29	704	682

$$10^5 k_{km} = 722, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 423, \quad 10^5 k_b = 723, \quad f\% = -0·138, \quad v = 0·015$$

Tabelle 40.

$$c = 0.3370, \quad a = 0.0959, \quad C = 20.43, \quad A = 5.81, \quad w_m = 0.028$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.3	5.77	—	—	—
11.0	4.00	4.01	148	147
20.2	2.96	2.98	145	144
27.8	2.27	2.30	147	145
42.4	1.41	1.46	145	142
(168.0)	0.03	0.23	136	84)

$$10^4 k_{km} = 144, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 419, \quad 10^4 k_b = 143, \quad f\% = \pm 0.69, \quad v = 0.074$$

Tabelle 41.

$$c = 0.3380, \quad a = 0.948, \quad C = 20.45, \quad A = 5.75, \quad w_m = 0.027$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.5	5.70	—	—	—
9.0	4.17	4.18	155	154
19.5	3.01	3.03	144	143
27.5	2.33	2.35	143	141
42.2	1.42	1.47	144	140
99.0	0.11	0.23	173	141

$$10^4 k_{km} = 143, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 423, \quad 10^4 k_b = 143, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 42.

$$c = 0.6745, \quad a = 0.0945, \quad C = 40.88, \quad A = 5.73, \quad w_m = 0.031$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.30	5.64	—	—	—
4.26	4.25	4.26	304	302
10.53	2.81	2.83	294	291
14.00	2.27	2.30	287	283
21.20	1.40	1.45	289	281
53.00	0.02	0.16	343	280

$$10^4 k_{km} = 286, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 424, \quad 10^4 k_b = 284, \quad f\% = \pm 0.70, \quad v = 0.074$$

Tabelle 43.

$$c = 0.6741, \quad a = 0.0983, \quad C = 40.85, \quad A = 5.95, \quad w_m = 0.031$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.30	5.93	—	—	—
4.00	4.45	4.46	316	314
10.10	3.00	3.02	295	292
13.56	2.41	2.44	290	286
20.75	1.51	1.56	287	280
29.00	0.86	0.93	290	278

$$10^4 k_{km} = 287, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 426, \quad 10^4 k_b = 284, \quad f\% = \pm 1.05, \quad v = 0.114$$

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle 44.

$$c = 0.1693, \quad C = 10.27$$

$$a = 0.0945, \quad A = 5.73$$

$$w_0 = 0.666, \quad w_m = 0.698$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	5.72	—
157.1	3.68	122
322.0	2.33	121
490.7	1.61	112
657.0	1.03	113
877.0	0.67	106

Tabelle 45.

$$c = 0.1699, \quad C = 10.30$$

$$a = 0.0952, \quad A = 5.77$$

$$w_0 = 0.668, \quad w_m = 0.700$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	5.77	—
158.0	3.70	122
324.0	2.37	119
491.5	1.56	115
658.0	1.04	113
922.0	0.55	111

$$10^5 k_m = 115, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 677$$

$$10^5 k_m = 119, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 698$$

$$10^5 k_b = 119, \quad f\% = -3.48, \quad v = 0.367$$

$$10^5 k_b = 119, \quad f\% = \pm 0, \quad c = 0$$

Tabelle 46.

$$c = 0.3372, \quad C = 20.44$$

$$a = 0.1087, \quad A = 6.61$$

$$w_0 = 0.668, \quad w_m = 0.706$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	6.57	—
72.2	3.74	343
142.6	2.17	339
191.8	1.51	334
360.4	0.93	327
376.8	0.42	318

Tabelle 47.

$$c = 0.3374, \quad C = 20.45$$

$$a = 0.0947, \quad A = 5.73$$

$$w_0 = 0.668, \quad w_m = 0.701$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	5.73	—
72.5	3.27	340
142.7	1.87	341
192.1	1.25	344
219.3	1.15	318
307.2	0.59	321

$$10^5 k_m = 334, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 992$$

$$10^5 k_m = 334, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 991$$

$$10^5 k_b = 332, \quad f\% = +0.60, \quad v = 0.073$$

$$10^5 k_b = 335, \quad f\% = -0.299, \quad v = 0.0316$$

Tabelle 48.

$$c = 0.6754, \quad C = 40.94$$

$$a = 0.0962, \quad A = 5.83$$

$$w_0 = 0.669, \quad w_m = 0.699$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.30	5.79	—
17.60	3.71	111
35.10	2.43	108
41.75	2.08	107
58.00	1.39	107
156.1	0.14	104

Tabelle 49.

$$c = 0.6733, \quad C = 40.81$$

$$a = 0.0964, \quad A = 5.84$$

$$w_0 = 0.667, \quad w_m = 0.696$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.50	5.78	—
24.20	3.20	108
29.90	2.77	108
46.30	1.82	109
68.70	1.04	109
144.2	0.20	102

$$10^4 k_m = 108, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 160$$

$$10^4 k_m = 108, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 161$$

$$10^4 k_b = 108, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

$$10^4 k_b = 108, \quad f\% = \pm 0, \quad c = 0$$

Tabelle 50.

$$c = 0.1671, \quad C = 8.43$$

$$a = 0.1016, \quad A = 5.12$$

$$w_0 = 1.332, \quad w_m = 1.363$$

Tabelle 51.

$$c = 0.1670, \quad C = 8.42$$

$$a = 0.0952, \quad A = 4.80$$

$$= 1.331, \quad w_m = 1.360$$

Zu Tabelle 50.

t	$A-X$	$10^6 k$
0·3	5·11	—
314·3	3·57	515
530·7	2·79	498
886·0	1·88	492
1125	1·41	498
1400	1·07	488

$10^6 k_m = 496,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 297$
 $10^6 k_b = 495, f\% = +0·202, v = 0·019$

Zu Tabelle 51.

t	$A-X$	$10^6 k$
0·5	4·77	—
314·5	3·27	531
530·8	2·58	508
886·3	1·75	495
1126	1·38	481
1400	1·09	460

$10^6 k_m = 495,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 296$
 $10^6 k_b = 495, f\% = \pm 0, v = 0$

Tabelle 52.

$c = 0·3320, C = 16·74$
 $a = 0·0960, A = 4·84$
 $w_0 = 1·333, w_m = 1·362$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·3	4·84	—
44·3	4·17	146
214·5	2·48	135
290·2	2·00	132
333·1	1·73	137
715·8	0·61	127

$10^5 k_m = 134,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 403$
 $10^5 k_b = 134_6, f\% = -0·45, v = 0·040$

Tabelle 53.

$c = 0·3320, C = 16·74$
 $a = 0·0994, A = 5·01$
 $w_0 = 1·333, w_m = 1·363$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·5	5·00	—
47·1	4·30	142
216·8	2·55	136
292·3	1·99	141
335·3	1·83	131
717·0	0·55	134

$10^5 k_m = 135,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 406$
 $10^5 k_b = 134_5, f\% = +0·37, v = 0·034$

Tabelle 54.

$c = 0·6691, C = 33·75$
 $a = 0·0955, A = 4·82$
 $w_0 = 1·332, w_m = 1·360$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·3	4·79	—
44·4	2·95	480
69·7	2·29	453
94·7	1·83	444
119·2	1·42	445
290·0	0·23	454

$10^5 k_m = 453,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 676$
 $10^5 k_b = 451, f\% = +0·44, v = 0·039$

Tabelle 55.

$c = 0·6689, C = 33·75$
 $a = 0·0968, A = 4·88$
 $w_0 = 1·332, w_m = 1·360$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·4	4·87	—
44·6	3·13	434
70·1	2·34	470
95·0	1·83	449
119·3	1·45	442
290·3	0·26	439

$10^5 k_m = 450,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 672$
 $10^5 k_b = 451, f\% = -0·22, v = 0·020$

II. Fluorbenzoesäuren.

a) o-Fluorbenzoesäure.

1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Alkohol.

(Luftfrei) $d \frac{25^0}{4^0} = 0·78513$ ($w_0 = 0$).

Tabelle 56 (Benzoessäure).

$c = 0·1617, C = 5·52$
 $a = 0·1113, A = 3·80$
 $w_m = 0·034, w_y = 0·023$

Tabelle 57.

$c = 0·1734, C = 5·93$
 $a = 0·0966, A = 3·30$
 $w_m = 0·028$

Zu Tabelle 56 (Benzoesäure)

t	$A-X$	$10^4 k$
0·20	3·77	—
18·60	2·42	1054
28·25	1·96	1018
43·10	1·43	985
50·60	1·22	975
66·20	0·91	938

$$10^4 k_m = 986, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 610$$

Zu Tabelle 57.

t	$A-X$	$10^4 k$
0·23	3·27	—
11·75	2·43	113
21·90	1·88	111
34·75	1·39	108
45·10	1·10	106
95·30	0·36	101

$$10^4 k_m = 108, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 620$$

$$10^4 k_b = 106, \quad f\% = +1·85, \quad v = 0·113$$

Tabelle 58.

$$c = 0·1737, \quad C = 5·93$$

$$a = 0·0967, \quad A = 3·31$$

$$w_m = 0·029$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0·20	3·28	—
13·50	2·31	115
24·20	1·79	110
36·30	1·34	108
46·70	1·12	101
94·10	0·35	104

$$10^4 k_m = 107, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 614$$

$$10^4 k_b = 106, \quad f\% = +0·93, \quad v = 0·057$$

Tabelle 59.

$$c = 0·3386, \quad C = 11·57$$

$$a = 0·0969, \quad A = 3·31$$

$$w_m = 0·030$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0·20	3·29	—
8·06	2·21	218
13·50	1·75	210
22·30	1·19	199
31·90	0·76	200
51·40	0·32	197

$$10^4 k_m = 204, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 603$$

$$10^4 k_b = 206, \quad f\% = -0·98, \quad v = 0·060$$

Tabelle 60.

$$c = 0·3375, \quad C = 11·53$$

$$a = 0·0966, \quad A = 3·30$$

$$w_m = 0·030$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·27	3·29	—
9·20	2·13	207
12·66	1·83	202
21·30	1·20	206
30·90	0·77	205
50·60	0·36	190

$$10^4 k_m = 203, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 601$$

$$10^4 k_b = 205, \quad f\% = -0·99, \quad v = 0·060$$

Tabelle 61.

$$c = 0·6748, \quad C = 23·05$$

$$a = 0·0966, \quad A = 3·30$$

$$w_m = 0·029$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0·18	3·26	—
3·60	2·31	430
7·00	1·67	422
9·70	1·28	424
13·40	0·93	410
28·30	0·25	426

$$10^4 k_m = 418, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 620$$

$$10^4 k_b = 412, \quad f\% = +1·44, \quad v = 0·087$$

Tabelle 62.

$$c = 0·6764, \quad a = 0·0968, \quad C = 23·11, \quad A = 3·31, \quad w_m = 0·029$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0·22	3·25	—
3·75	2·30	421
7·10	1·65	425
9·80	1·33	404
12·60	1·05	396
28·50	0·24	400

$$10^4 k_m = 409, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 605, \quad 10^4 k_b = 413, \quad f\% = -0·98, \quad v = 0·060$$

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle 63.

$$c = 0.1733, \quad C = 5.92$$

$$a = 0.1024, \quad A = 3.50$$

$$w_0 = 0.666, \quad w_m = 0.696$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.2	3.50	—
66.3	2.63	187
157.9	1.85	175
212.3	1.50	173
258.2	1.34	161
379.1	0.88	158

$$10^5 k_m = 167, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 966$$

$$10^5 k_b = 165, \quad f\% = +1.20, \quad v = 0.077$$

Tabelle 64.

$$c = 0.1733, \quad C = 5.92$$

$$a = 0.1024, \quad A = 3.50$$

$$w_0 = 0.666, \quad w_m = 0.694$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.4	3.49	—
66.7	2.67	176
158.1	1.89	169
212.5	1.51	172
258.3	1.34	161
379.2	0.88	158

$$10^5 k_m = 166, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 961$$

$$10^5 k_b = 166, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 65.

$$c = 0.3386, \quad C = 11.57$$

$$a = 0.1026, \quad A = 3.51$$

$$= 0.668, \quad w_m = 0.702$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.2	3.50	—
23.2	2.73	472
63.7	1.85	437
111.0	1.17	430
160.3	0.72	429
258.7	0.28	425

$$10^5 k_m = 434, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 128$$

$$10^5 k_b = 409, \quad f\% = +5.76, \quad v = 0.372$$

Tabelle 66.

$$c = 0.3376, \quad C = 11.53$$

$$a = 0.1025, \quad A = 3.50$$

$$w_0 = 0.666, \quad w_m = 0.699$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	3.53	—
23.3	2.78	431
64.3	1.84	435
111.2	1.20	418
160.3	0.75	418
258.9	0.27	430

$$10^5 k_m = 422, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 125$$

$$10^5 k_b = 411, \quad f\% = +2.61, \quad v = 0.168$$

Tabelle 67.

$$= 0.6759, \quad C = 23.03$$

$$a = 0.1023, \quad A = 3.50$$

$$w_0 = 0.666, \quad w_m = 0.697$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.2	3.50	—
14.6	2.20	138
26.75	1.56	131
36.2	1.23	125
44.0	0.99	125
158.6	0.04	122

$$10^4 k_m = 128, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 190$$

$$10^4 k_b = 128, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 68.

$$c = 0.6736, \quad C = 23.01$$

$$a = 0.1023, \quad A = 3.49$$

$$w_0 = 0.665, \quad w_m = 0.698$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.3	3.48	—
15.0	2.18	137
27.0	1.60	126
36.4	1.22	125
44.3	0.96	127
88.0	0.30	115

$$10^4 k_m = 126, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 188$$

$$10^4 k_b = 127, \quad f\% = \pm 0.79, \quad v = 0.051$$

Tabelle 69.

$$c = 0.1809, \quad C = 6.18$$

$$a = 0.0885, \quad A = 3.02$$

$$w_0 = 1.333, \quad w_m = 1.359$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.5	3.01	—
187.7	2.21	726
405.3	1.55	716
525.2	1.29	704
691.3	1.06	659
1029	0.61	676

$$10^6 k_m = 692, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 382$$

$$10^6 k_b = 689, \quad f\% = +0.43, \quad v = 0.024$$

Tabelle 70.

$$c = 0.1808, \quad C = 6.18$$

$$a = 0.0884, \quad A = 3.02$$

$$w_0 = 1.332, \quad w_m = 1.358$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.2	3.00	—
188.2	2.22	711
405.4	1.57	726
544.3	1.25	704
691.5	1.04	670
1029	0.65	649

$$10^6 k_m = 689, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 381$$

$$10^6 k_b = 689, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 71.

$$c = 0.3515, \quad C = 12.00$$

$$a = 0.0884, \quad A = 3.02$$

$$w_0 = 1.330, \quad w_m = 1.354$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.4	3.01	—
86.4	2.11	180
141.6	1.70	176
188.3	1.44	171
236.8	1.19	171
477.4	0.42	177

$$10^5 k_m = 174, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 494$$

$$10^5 k_b = 167, \quad f\% = +4.02, \quad v = 0.224$$

Tabelle 72.

$$c = 0.3518, \quad C = 12.01$$

$$a = 0.0884, \quad A = 3.02$$

$$w_0 = 1.332, \quad w_m = 1.359$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	3.01	—
114.8	1.89	177
162.3	1.59	172
236.7	1.20	169
301.2	0.99	161
477.2	0.45	173

$$10^5 k_m = 169, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 481$$

$$10^5 k_b = 166, \quad f\% = +1.78, \quad v = 0.099$$

Tabelle 73.

$$c = 0.7041, \quad C = 24.05$$

$$a = 0.0885, \quad A = 3.02$$

$$w_0 = 1.332, \quad w_m = 1.361$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	3.02	—
46.1	1.67	559
67.7	1.27	571
86.1	1.03	543
115.2	0.71	546
210.8	0.22	540

$$10^5 k_m = 554, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 787$$

$$10^5 k_b = 561, \quad f\% = -1.26, \quad v = 0.070$$

Tabelle 74.

$$c = 0.7027, \quad C = 24.01$$

$$a = 0.0884, \quad A = 3.02$$

$$w_0 = 1.330, \quad w_m = 1.359$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.2	3.00	—
46.0	1.63	581
67.0	1.25	571
85.6	1.03	645
141.4	0.53	535
210.4	0.20	560

$$10^5 k_m = 558, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 794$$

$$10^5 k_b = 561, \quad f\% = -0.54, \quad v = 0.030$$

b) *m*-Fluorbenzoesäure.

1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Alkohol.

$$\text{(Luftfrei) } d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.78513 \quad (v_0 = 0).$$

Tabelle 75.

$c = 0.1721,$	$a = 0.1022,$	$C = 5.76,$	$A = 3.42,$	$w_m = 0.032$
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.22	3.29	—	—	—
18.75	2.43	2.44	794	784
43.90	1.54	1.55	790	784
56.20	1.25	1.27	778	766
65.70	1.15	1.17	721	710
95.50	0.68	0.71	743	723

$$10^5 k_{km} = 747, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 434, \quad 10^5 k_b = 745, \quad f\% = +0.27, \quad v = 0.017$$

Tabelle 76.

$c = 0.1724,$	$a = 0.1024,$	$C = 5.77,$	$A = 3.43,$	$w_m = 0.031$
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.3	3.42	—	—	—
20.0	2.38	2.39	793	784
44.1	1.57	1.58	769	763
56.3	1.30	1.32	748	736
66.1	1.03	1.05	790	778
94.7	0.70	0.73	729	709

$$10^5 k_{km} = 751, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 436, \quad 10^5 k_b = 751, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 77.

$c = 0.3428,$	$a = 0.1026,$	$C = 11.48,$	$A = 3.43,$	$w_m = 0.035$
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.2	3.39	—	—	—
18.6	1.79	1.80	152	151
26.5	1.34	1.36	154	152
32.5	1.14	1.16	147	145
44.0	0.74	0.77	152	147
46.4	0.49	0.53	150	144

$$10^4 k_{km} = 148, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 432, \quad 10^4 k_b = 147, \quad f\% = +0.68, \quad v = 0.043$$

Tabelle 78.

$c = 0.3417,$	$a = 0.1022,$	$C = 11.44,$	$A = 3.42,$	$w_m = 0.034$
t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.3	3.40	—	—	—
18.75	1.74	1.75	157	155
26.6	1.36	1.38	151	148
33.0	1.11	1.13	148	146
43.9	0.76	0.79	149	145
66.1	0.34	0.38	151	144

$$10^4 k_{km} = 148, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 433, \quad 10^4 k_b = 147, \quad f\% = +0.68, \quad v = 0.042$$

Tabelle 79.

$$c = 0.6832, \quad a = 0.1022, \quad C = 22.88, \quad A = 3.42, \quad w_m = 0.032$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.22	3.34	—	—	—
4.50	2.49	2.49	307	307
9.20	1.82	1.83	298	296
18.80	0.94	0.97	299	291
27.05	0.58	0.61	279	277
109.2	0.15	0.01	—	—

$$10^4 k_{km} = 291, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 426, \quad 10^4 k_b = 296, \quad f\% = -1.71, \quad v = 0.108$$

Tabelle 80.

$$c = 0.6848, \quad a = 0.1024, \quad C = 22.93, \quad A = 3.43, \quad w_m = 0.031$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.18	3.41	—	—	—
4.35	2.49	2.50	320	316
8.90	1.88	1.89	293	291
18.70	0.93	0.96	303	296
26.75	0.51	0.55	309	299
42.60	0.15	0.21	319	287

$$10^4 k_{km} = 297, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 434, \quad 10^4 k_b = 297, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle 81.

$$c = 0.1748, \quad C = 5.85$$

$$a = 0.1014, \quad A = 3.39$$

$$w_0 = 0.666, \quad w_m = 0.696$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	3.39	—
137.6	2.25	130
235.2	1.71	126
306.8	1.38	127
358.2	1.23	126
646.0	0.65	111

$$10^5 k_m = 124, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 708$$

$$10^5 k_b = 124, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 82.

$$c = 0.1751, \quad C = 5.86$$

$$a = 0.1015, \quad A = 3.40$$

$$w_0 = 0.667, \quad w_m = 0.698$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	3.39	—
140.3	2.22	132
235.5	1.69	129
306.9	1.42	124
358.3	1.20	126
646.2	0.59	118

$$10^5 k_m = 125, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 716$$

$$10^5 k_b = 125, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 83.

$$c = 0.3481, \quad C = 11.66$$

$$a = 0.1016, \quad A = 3.40$$

$$w_0 = 0.668, \quad w_m = 0.701$$

Tabelle 84.

$$c = 0.3470, \quad C = 11.62$$

$$a = 0.1014, \quad A = 3.39$$

$$w_0 = 0.666, \quad w_m = 0.698$$

Zu Tabelle 83.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·3	3·40	—
70·7	1·92	352
115·7	1·34	350
135·7	1·17	342
159·8	0·95	347
358·5	0·21	338

$$10^5 k_m = 347, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 995$$

$$10^5 k_b = 347, f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Zu Tabelle 84.

t	$A-X$	$10^5 k$
0·3	3·40	—
70·8	1·92	349
115·8	1·34	348
137·5	1·13	347
160·0	0·96	343
284·5	0·36	343

$$10^5 k_m = 346, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 998$$

$$10^5 k_b = 346, f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 85.

$$c = 0·6940, \quad C = 23·24$$

$$a = 0·1014, \quad A = 3·39$$

$$w_0 = 0·666, \quad w_m = 0·696$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0·2	3·37	—
22·0	1·91	113
26·0	1·67	118
39·3	1·21	114
63·5	0·68	110
135·5	0·09	116

$$10^4 k_m = 114, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 164$$

$$10^4 k_b = 114, f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 86.

$$c = 0·6956, \quad C = 23·29$$

$$a = 0·1016, \quad A = 3·40$$

$$w_0 = 0·667, \quad w_m = 0·698$$

t	$A-X$	$10^4 k$
0·2	3·41	—
22·5	1·85	119
26·1	1·69	116
39·4	1·20	115
63·6	0·68	110
135·6	0·09	116

$$10^4 k_m = 114, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 164$$

$$10^4 k_b = 115, f\% = 0·88, \quad v = 0·055$$

Tabelle 87.

$$c = 0·1716, \quad C = 5·86$$

$$a = 0·1047, \quad A = 3·58$$

$$w_0 = 1·335, \quad w_m = 1·365$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·2	3·57	—
328·0	2·38	540
499·6	1·97	519
691·0	1·56	522
882·8	1·26	513
1100	1·05	485

$$10^6 k_m = 513, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 299$$

$$10^6 k_b = 512, f\% = +0·195, \quad v = 0·013$$

Tabelle 88.

$$c = 0·1716, \quad C = 5·86$$

$$a = 0·1047, \quad A = 3·58$$

$$w_0 = 1·335, \quad w_m = 1·364$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·4	3·58	—
328·5	2·43	512
499·8	1·97	519
691·2	1·59	510
883·0	1·24	521
1386	0·72	495

$$10^6 k_m = 511, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 301$$

$$10^6 k_b = 513, f\% = -0·39, \quad v = 0·026$$

Tabelle 89.

$$c = 0·3408, \quad C = 11·41$$

$$a = 0·1047, \quad A = 3·51$$

$$w_0 = 1·335, \quad w_m = 1·366$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·2	3·50	—
95·3	2·59	138
210·7	1·85	132

Tabelle 90.

$$c = 0·3408, \quad C = 11·41$$

$$a = 0·1047, \quad A = 3·51$$

$$w_0 = 1·335, \quad w_m = 1·362$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·2	3·48	—
94·7	2·63	132
142·7	2·25	135

Zu Tabelle 89.

t	$A-X$	$10^5 k$
313·7	1·35	132
383·9	1·09	132
548·4	0·76	121

$$10^5 k_m = 131, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 385$$

$$10^5 k_b = 134, f\% = -2·29, \quad v = 0·148$$

Zu Tabelle 90.

t	$A-X$	$10^5 k$
210·2	1·79	139
313·4	1·35	130
383·7	1·11	130

$$10^5 k_m = 133, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 390$$

$$10^5 k_b = 136, f\% = -2·26, \quad v = 0·146$$

Tabelle 91.

$$c = 0·6795, \quad C = 22·75$$

$$a = 0·1044, \quad A = 3·50$$

$$w_0 = 1·330, \quad w_m = 1·365$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·2	3·51	—
71·1	1·72	434
94·3	1·36	435
117·9	1·07	436
142·2	0·84	436
186·2	0·54	436

$$10^5 k_m = 435, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 641$$

$$10^5 k_b = 436, f\% = -0·23, \quad v = 0·015$$

Tabelle 92.

$$c = 0·6805, \quad C = 22·78$$

$$a = 0·1046, \quad A = 3·50$$

$$w_0 = 1·332, \quad w_m = 1·367$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·2	3·47	—
71·2	1·72	434
94·4	1·32	449
118·1	1·09	429
142·4	0·86	428
186·3	0·55	430

$$10^5 k_m = 434, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 638$$

$$10^5 k_b = 436, f\% = -0·46, \quad v = 0·030$$

c) *p*-Fluorbenzoesäure.

1. Versuche in ursprünglich wasserfreiem Alkohol.

$$(\text{Luftfrei}) d \frac{25^0}{4^0} = 0·78513 \quad (w_0 = 0).$$

Tabelle 93.

$$c = 0·1750, \quad a = 0·0945, \quad C = 5·86, \quad A = 3·16, \quad w_m = 0·029$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·2	3·14	—	—	—
20·3	2·31	2·31	674	664
31·3	1·99	2·00	643	637
50·6	1·51	1·53	635	623
61·1	1·18	1·20	620	609
93·5	0·88	0·91	594	579

$$10^5 k_{km} = 612, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 350, \quad 10^5 k_b = 600, \quad f\% = -1·96, \quad v = 0·114$$

Tabelle 94.

$$c = 0·1749, \quad a = 0·0944, \quad C = 5·85, \quad A = 3·16, \quad w_m = 0·029$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0·3	3·14	—	—	—
31·5	1·92	1·93	688	680
50·9	1·54	1·56	614	603
69·2	1·20	1·22	608	598
78·3	1·07	1·09	601	591
121·0	0·57	0·61	615	591

$$10^5 k_{km} = 607, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 347, \quad 10^5 k_b = 599, \quad f\% = +1·32, \quad v = 0·077$$

Tabelle 95.

$$c = 0.3469, \quad a = 0.0943, \quad C = 11.61, \quad A = 3.16, \quad w_m = 0.028$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.2	3.12	—	—	—
11.8	2.23	2.24	128	127
20.6	1.79	1.80	120	118
31.6	1.33	1.35	119	117
46.5	0.82	0.85	126	123
77.8	0.34	0.39	125	117

$$10^4 k_{km} = 119, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 344, \quad 10^4 k_b = 119, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 96.

$$c = 0.3472, \quad a = 0.0944, \quad C = 11.62, \quad A = 3.16, \quad w_m = 0.027$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.3	3.12	—	—	—
12.0	2.23	2.24	126	125
20.75	1.75	1.76	124	123
31.8	1.31	1.33	120	118
46.4	0.87	0.90	121	118
94.0	0.22	0.28	123	114

$$10^4 k_{km} = 120, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 345, \quad 10^4 k_b = 120, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 97.

$$c = 0.6939, \quad a = 0.0944, \quad C = 23.24, \quad A = 3.16, \quad w_m = 0.025$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.20	3.14	—	—	—
4.30	2.45	2.45	257	257
8.43	1.96	1.97	246	243
12.30	1.58	1.60	245	240
20.30	1.05	1.08	236	230
53.30	0.11	0.18	274	233

$$10^4 k_{km} = 239, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 344, \quad 10^4 k_b = 241, \quad f\% = -0.841, \quad v = 0.049$$

Tabelle 98.

$$c = 0.6949, \quad a = 0.0945, \quad C = 23.27, \quad A = 3.16, \quad w_m = 0.024$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^4 k$	$10^4 k_k$
0.2	3.16	—	—	—
4.2	2.43	2.43	273	273
8.6	1.95	1.96	244	242
12.5	1.59	1.61	238	235
20.4	1.03	1.06	239	233
53.5	0.13	0.20	259	224

$$10^4 k_{km} = 239, \quad 10^4 \frac{k_{km}}{c} = 344, \quad 10^4 k_b = 242, \quad f\% = -1.25, \quad v = 0.073$$

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle 99.

$$\begin{aligned} c &= 0.1733, & C &= 5.93 \\ a &= 0.1020, & A &= 3.48 \\ w_0 &= 0.666, & w_m &= 0.694 \end{aligned}$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.2	3.47	—
143.0	2.53	970
234.6	2.07	963
332.0	1.66	969
478.8	1.25	929
596.3	0.98	923

$$10^6 k_m = 948, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 546$$

$$10^6 k_b = 948, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 100.

$$\begin{aligned} c &= 0.1739, & C &= 5.93 \\ a &= 0.1020, & A &= 3.48 \\ w_0 &= 0.666, & w_m &= 0.694 \end{aligned}$$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.2	3.47	—
143.2	2.52	982
234.7	2.07	963
332.6	1.65	976
479.0	1.25	930
596.5	0.99	916

$$10^6 k_m = 949, \quad 10^6 \frac{k_m}{c} = 546$$

$$10^6 k_b = 949, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 101.

$$\begin{aligned} c &= 0.3386, & C &= 11.57 \\ a &= 0.1021, & A &= 3.49 \\ w_0 &= 0.665, & w_m &= 0.697 \end{aligned}$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.2	3.50	—
43.2	2.60	295
91.0	2.04	256
164.0	1.38	246
191.2	1.16	250
330.0	0.55	243

$$10^5 k_m = 252, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 746$$

$$10^5 k_b = 250, \quad f\% = +0.79, \quad v = 0.051$$

Tabelle 102.

$$\begin{aligned} c &= 0.3386, & C &= 11.57 \\ a &= 0.1021, & A &= 3.49 \\ w_0 &= 0.667, & w_m &= 0.698 \end{aligned}$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	3.48	—
43.3	2.67	268
91.2	2.03	258
164.1	1.34	253
191.2	1.21	241
331.1	0.56	240

$$10^5 k_m = 249, \quad 10^5 \frac{k_m}{c} = 737$$

$$10^5 k_b = 250, \quad f\% = -0.40, \quad v = 0.026$$

Tabelle 103.

$$\begin{aligned} c &= 0.6751, & C &= 23.07 \\ a &= 0.1017, & A &= 3.48 \\ w_0 &= 0.665, & w_m &= 0.693 \end{aligned}$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.2	3.44	—
15.9	2.60	794
41.6	1.65	778
50.1	1.43	770
65.0	1.18	722
(234.0	0.03	882)

$$10^5 k_m = 719, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 112$$

$$10^5 k_b = 765, \quad f\% = -0.79, \quad v = 0.051$$

Tabelle 104.

$$\begin{aligned} c &= 0.6745, & C &= 23.04 \\ a &= 0.1016, & A &= 3.47 \\ w_0 &= 0.664, & w_m &= 0.694 \end{aligned}$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	3.42	—
16.0	2.57	818
42.0	1.63	778
50.2	1.45	756
65.2	1.16	731
90.1	0.71	765

$$10^5 k_m = 762, \quad 10^4 \frac{k_m}{c} = 113$$

$$10^5 k_b = 762, \quad f\% = \pm 0, \quad v = 0$$

Tabelle 105.

$c = 0.1746,$ $C = 5.84$
 $a = 0.0892,$ $A = 2.99$
 $w_0 = 1.329,$ $w_m = 1.351$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.2	2.99	—
234.6	2.45	366
545.7	1.89	364
735.9	1.62	361
980.2	1.34	355
1174	1.22	331

$10^6 k_m = 347,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 199$
 $10^6 k_b = 351, f\% = +1.15, v = 0.063$

Tabelle 106.

$c = 0.1745,$ $C = 5.84$
 $a = 0.0892,$ $A = 2.99$
 $w_0 = 1.329,$ $w_m = 1.352$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.4	3.01	—
235.0	2.43	380
546.0	1.87	372
736.1	1.64	353
1006	1.33	349
1242	1.07	359

$10^6 k_m = 358,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 205$
 $10^6 k_b = 351, f\% = +1.96, v = 0.108$

Tabelle 107.

$c = 0.3467,$ $C = 11.61$
 $a = 0.0892,$ $A = 2.99$
 $w_0 = 1.330,$ $w_m = 1.355$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.2	3.00	—
119.9	2.18	114
234.2	1.66	109
308.7	1.35	112
354.0	1.25	107
617.4	0.68	104

$10^5 k_m = 108,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 311$
 $10^5 k_b = 108, f\% = \pm 0, v = 0$

Tabelle 108.

$c = 0.3467,$ $C = 11.61$
 $a = 0.0892,$ $A = 2.99$
 $w_0 = 1.330,$ $w_m = 1.356$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.3	2.99	—
120.3	2.21	109
234.6	1.67	108
308.8	1.38	109
402.5	1.11	107
617.6	0.66	106

$10^5 k_m = 108,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 310$
 $10^5 k_b = 108, f\% = \pm 0, v = 0$

Tabelle 109.

$c = 0.6933,$ $C = 23.21$
 $a = 0.0892,$ $A = 2.99$
 $w_0 = 1.330,$ $w_m = 1.356$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.2	2.99	—
47.3	1.92	406
75.0	1.46	414
92.3	1.26	406
118.5	0.99	405
237.5	0.34	397

$10^5 k_m = 406,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 579$
 $10^5 k_b = 409, f\% = -0.74, v = 0.041$

Tabelle 110.

$c = 0.6926,$ $C = 23.19$
 $a = 0.0891,$ $A = 2.98$
 $w_0 = 1.330,$ $w_m = 1.357$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.4	2.95	—
47.3	1.91	410
75.1	1.45	417
92.4	1.26	405
118.7	1.00	400
168.3	0.69	378

$10^5 k_m = 401,$ $10^5 \frac{k_m}{c} = 579$
 $10^5 k_b = 408, f\% = -1.75, v = 0.096$

III. Phthaläthylestersäure.

1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol.

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.78520 \quad (w_0 = 0.020).$$

Tabelle 111 (Benzoessäure).

$$c = 0.1519, \quad a = 0.0873, \quad C = 11.45, \quad A = 6.58, \quad w_g = 0.034, \quad w_m = 0.025$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.5	6.55	—
23.38	4.11	875
46.51	2.55	905
68.89	1.69	861

$$10^5 k_m = 872$$

$$10^4 \frac{k_m}{c} = 574$$

Tabelle 112.

$$c = 0.1647, \quad a = 0.0996, \quad C = 6.25, \quad A = 4.99, \quad w_m = 0.049$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.2	4.98	—	—	—
39.8	3.97	3.98	249	243
95.5	2.87	2.92	251	243
121.8	2.54	2.60	241	232
211.2	1.60	1.70	234	221
282.4	1.16	1.30	224	202

$$10^5 k_{km} = 224$$

$$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 136$$

Tabelle 113.

$$c = 0.1612, \quad a = 0.0998, \quad C = 8.08, \quad A = 5.00, \quad w_m = 0.048$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.2	5.06	—	—	—
68.8	3.60	3.63	207	202
95.5	3.07	3.11	222	216
142.5	2.45	2.51	222	215
216.8	1.49	1.59	242	229
234.8	1.43	1.54	231	218

$$10^5 k_{km} = 218$$

$$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 135$$

Tabelle 114.

$$c = 0.2815, \quad a = 0.0984, \quad C = 14.12, \quad A = 4.98, \quad w_m = 0.049$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.3	4.96	—	—	—
46.3	3.32	3.36	378	371
76.0	2.52	2.58	389	376
94.8	2.17	2.25	381	364
121.3	1.69	1.79	387	367
167.5	1.16	1.30	378	348

$$10^5 k_{km} = 364$$

$$10^4 \frac{k_{km}}{c} = 129$$

Tabelle 115.

$c = 0.3305$, $a = 0.0985$, $C = 16.55$, $A = 4.93$, $w_m = 0.049$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.3	4.88	—	—	—
25.8	3.65	3.68	506	493
54.3	2.68	2.72	488	476
73.7	2.22	2.29	470	452
101.2	1.96	1.79	460	435
122.7	1.39	1.51	442	419

$10^5 k_{km} = 446$ $10^4 \frac{k_{km}}{c} = 135$

Tabelle 116.

$c = 0.6598$, $a = 0.0982$, $C = 33.06$, $A = 4.92$, $w_m = 0.053$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.3	4.87	—	—	—
24.3	2.95	3.00	919	889
46.4	1.87	1.96	907	863
52.6	1.69	1.79	886	836
72.2	1.04	1.18	929	854
79.4	0.85	1.00	961	872

$10^5 k_{km} = 859$ $10^4 \frac{k_{km}}{c} = 130$

Tabelle 117.

$c = 0.6595$, $a = 0.0982$, $C = 33.03$, $A = 4.92$, $w_m = 0.053$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.2	4.89	—	—	—
24.0	2.86	2.91	983	951
48.0	1.80	1.89	910	868
53.0	1.65	1.75	896	947
72.3	1.07	1.21	917	843
79.0	0.89	1.04	940	855

$10^5 k_{km} = 670$ $10^4 \frac{k_{km}}{c} = 132$

2. Versuche ursprünglich wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 118.

$c = 0.3323$, $a = 0.1440$, $C = 16.64$, $A = 7.21$, $w_0 = 0.667$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k$	$10^5 k_k$
0.3	7.20	—	—	—
141.5	5.34	5.36	922	910
354.3	3.51	3.55	882	868
479.5	2.79	2.85	860	841
571.5	2.39	2.46	839	817
910.7	1.64	1.57	706	675

Tabelle 119.

$$c = 0.3327, \quad a = 0.0998, \quad C = 16.66, \quad A = 5.00, \quad w_0 = 1.335, \quad w_m = 1.365$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$A-X_k - \frac{X_k}{k}$	$10^6 k$	$10^6 k_k$	$10^6 k \cdot (k_1 + k_2 w_m)$
0.4	5.01	5.01	5.01	—	—	—
452.0	3.43	3.45	3.23	362	357	420
1176	2.20	2.24	1.85	303	297	367
1438	1.88	1.93	1.49	295	287	366
1944	1.39	1.46	0.95	286	275	371
2259	1.19	1.27	0.74	276	264	367

$$10^6 \cdot (k_2 + k_2' w_m) = 374, \quad k_2 \cdot 10^6 = 327, \quad k_2' w_m \cdot 10^6 = 47$$

$$10^5 \frac{k_2 + k_2' w_m}{c} = 112, \quad \frac{k_2}{c} \cdot 10^5 = 98, \quad \frac{k_2' w_m}{c} = 14$$

IV. Abietinsäure.

1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol.

$$d \frac{25^0}{4^0} = 0.78520 \quad (w_0 = 0.020).$$

Tabelle 120.

$$c = 0.1674, \quad a = 0.0983, \quad C = 12.76, \quad A = 7.49, \quad w_m = 0.047$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k_k$	$10^6 \frac{k_k}{c_k}$	c_k
0.5	7.47	—	—	—	—
312.0	6.38	6.62	173	1048	0.1658
864.0	4.88	5.54	152	932	0.1630
1293	3.81	4.80	149	926	0.1609
2140	2.04	3.68	144	920	0.1566
2832	1.09	3.26	128	840	0.1524

$$10^6 k_{km} = 140, \quad c_m = 0.1568, \quad 10^6 \frac{k_k}{c_{km}} = 891$$

Tabelle 121.

$$c = 0.1674, \quad a = 0.0957, \quad C = 12.76, \quad A = 7.30, \quad w_m = 0.050$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k_k$	$10^6 \frac{k_k}{c_k}$	c_k
0.3	7.28	—	—	—	—
523.2	5.51	5.91	175	1062	0.1647
992.4	4.28	5.04	162	998	0.1624
1212	3.74	4.67	160	992	0.1614
1618	2.86	4.10	155	973	0.1592
2772	0.72	2.84	148	987	0.1500

$$10^6 k_{km} = 156, \quad c_m = 0.1585, \quad 10^6 \frac{k_k}{c_{km}} = 992$$

Tabelle 122.

$$c = 0.3359, \quad a = 0.0984, \quad C = 25.61, \quad A = 7.50, \quad w_m = 0.062$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k_k$	$10^6 \frac{k_k}{c_k}$	c_k
0.2	7.45	—	—	—	—
312.0	5.56	6.04	302	907	0.3326
936.0	2.63	4.07	284	270	0.3265
1058	1.89	3.51	312	959	0.3253
1542	0.32	2.69	289	902	0.3204
2136	— 1.39	1.89	280	891	0.3145
$10^6 k_{km} = 291,$			$c_m = 0.3218,$		$10^6 \frac{k_k}{c_{km}} = 926$

Tabelle 123.

$$c = 0.3352, \quad a = 0.1065, \quad C = 25.55, \quad A = 8.12, \quad w_m = 0.064$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k_k$	$10^6 \frac{k_k}{c_k}$	c_k
0.4	8.09	—	—	—	—
212.4	6.63	6.96	316	949	0.3330
617.3	4.25	5.20	314	955	0.3288
1204	1.66	3.51	303	938	0.3229
1538	0.52	2.88	293	917	0.3196
1723	0.04	2.68	279	878	0.3177
$10^6 k_{km} = 295,$			$c_m = 0.3217,$		$10^6 \frac{k_k}{c_{km}} = 917$

Tabelle 124.

$$c = 0.6717, \quad a = 0.1114, \quad C = 51.22, \quad A = 8.49, \quad w_m = 0.065$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k_k$	$10^6 \frac{k_k}{c_k}$	c_k
0.2	8.46	—	—	—	—
168.0	5.99	6.50	690	1032	0.6683
357.2	3.92	5.02	639	961	0.6646
523.6	2.48	4.09	606	916	0.6613
790.3	0.42	2.85	600	915	0.6560
1034	— 1.08	2.10	587	944	0.6510
$10^6 k_{km} = 612,$			$c_m = 0.6583,$		$10^6 \frac{k_k}{c_{km}} = 939$

Tabelle 125.

$$c = 0.6872, \quad a = 0.1040, \quad C = 52.40, \quad A = 7.93, \quad w_m = 0.061$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k_k$	$10^6 \frac{k_k}{c_k}$	c_k
0.3	7.96	—	—	—	—
213.1	5.12	5.79	641	939	0.6829
456.7	2.67	4.11	625	922	0.6778
682.5	0.90	3.05	608	903	0.6732
768.3	0.35	2.76	597	889	0.6714
(1273	— 2.00	2.00	470	711	0.6610)
$10^6 k_{km} = 613,$			$c_m = 0.6748,$		$10^6 \frac{k_k}{c_{km}} = 908$

2. Versuche in ursprünglich wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 126.

$$c = 0.6717, \quad a = 0.0999, \quad C = 51.21, \quad A = 7.62, \quad w_0 = 0.673, \quad w_m = 0.714$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k_k$	$10^6 \frac{k_k}{c_k}$	c_k
0.4	7.63	—	—	—	—
512.4	5.03	5.71	245	367	0.6673
738.1	4.11	5.09	237	356	0.6653
1420	1.81	3.70	221	335	0.6594
1956	0.24	2.84	219	335	0.6546
2316	— 0.63	2.45	213	327	0.6515

$$10^6 k_{km} = 222, \quad c_m = 0.6572, \quad 10^6 \frac{k_k}{c_{km}} = 338$$

Tabelle 127.

$$c = 0.6717, \quad a = 0.1065, \quad C = 51.21, \quad A = 8.12, \quad w_0 = 0.664, \quad w_m = 0.707$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^6 k_k$	$10^6 \frac{k_k}{c_k}$	c_k
0.5	8.08	—	—	—	—
512.6	5.65	6.33	211	316	0.6673
931.4	3.71	4.95	231	348	0.6636
1420	2.12	4.01	216	328	0.6594
1956	0.64	3.24	204	312	0.6546
2128	0.34	3.17	192	294	0.6531

$$10^6 k_{km} = 208, \quad c_m = 0.6572, \quad 10^6 \frac{k_k}{c_{km}} = 325$$

C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

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

I. Chlorbenzoesäuren.

a) *o*-Chlorbenzoesäure.

$$w_m = 0.026 - 0.039$$

Nr. .	3	2	4	5	7	6
.	0.1866	0.1873	0.3497	0.3499	0.6497	0.6990
$10^2 \frac{k_m}{c}$	2.37	2.45	2.42	2.42	2.38	2.30
	0.033	0.039	0.031	0.032	0.026	0.034

$$\text{Im Mittel: } w_m = 0.033, \quad \frac{k_m}{c} = 0.0238$$

$$w_m = 0.697 - 0.707$$

Nr.	9	8	10	11	12	13
	0.1759	0.1760	0.3384	0.3387	0.6770	0.6778
$10^3 \frac{k_m}{c}$	3.92	3.91	5.14	5.04	8.54	8.43
	0.697	0.698	0.707	0.701	0.700	0.700

$$w_m = 1.365 - 1.375$$

Nr. .	14	15	17	16	19	18
c. .	0.1692	0.1694	0.3390	0.3396	0.6784	0.6808
$10^3 \frac{k_m}{c}$	1.42	1.46	1.84	1.80	3.38	3.36
	1.365	1.365	1.387	1.369	1.369	1.378

b) *m*-Chlorbenzoesäure.

$$w_m = 0.033 - 0.042$$

Nr. .	20	21	22	23	25	24
.	0.1486	0.1491	0.2957	0.2962	0.5907	0.5912
$10^2 \frac{k_m}{c}$	4.32	4.22	4.28	4.41	4.28	4.28
	0.034	0.038	0.042	0.036	0.035	0.033

Im Mittel: $w_m = 0.036$, $\frac{k_m}{c} = 0.0430$

$$w_m = 0.695 - 0.702$$

Nr. .	26	27	29	28	30	31
c. .	0.1663	0.1665	0.3306	0.3307	0.6597	0.6624
$10^2 \frac{k_m}{c}$	0.735	0.741	1.02	1.01	1.58	1.62
	0.695	0.696	0.699	0.699	0.702	0.698

$$w_m = 1.341 - 1.348$$

Nr. .	32	33	35	34	37	36
c. .	0.1672	0.1674	0.3329	0.3340	0.6642	0.6665
$10^3 \frac{k_m}{c}$	2.94	2.92	3.94	3.95	6.54	6.64
	1.342	1.345	1.346	1.347	1.341	1.348

c) *p*-Chlorbenzoesäure.

$$w_m = 0.027 - 0.031$$

Nr. .	38	39	40	41	43	42
c. .	0.1700	0.1706	0.3370	0.3380	0.6741	0.6745
$10^2 \frac{k_m}{c}$	4.16	4.23	4.19	4.23	4.26	4.24
	0.029	0.028	0.028	0.027	0.031	0.031

Im Mittel: $w_m = 0.029$, $\frac{k_m}{c} = 0.0422$

$$w_m = 0.696 - 0.706$$

Nr. .	44	45	46	47	49	48
c. .	0.1693	0.1699	0.3372	0.3374	0.6733	0.6754
$10^2 \frac{k_m}{c}$	0.677	0.698	0.992	0.991	1.61	1.60
	0.698	0.700	0.706	0.701	0.696	0.699

$$w_m = 1.360 - 1.363$$

Nr. .	51	50	52	53	55	54
c. .	0.1670	0.1671	0.3320	0.3320	0.6689	0.6691
$10^3 \frac{k_m}{c}$	2.96	2.97	4.03	4.06	6.72	6.76
	1.360	1.363	1.362	1.363	1.360	1.360

II. Fluorbenzoesäuren.

a) o-Fluorbenzoesäure.

$$w_m = 0.028 - 0.030$$

Nr.	57	58	60	59	61	62
.	0.1734	0.1737	0.3375	0.3386	0.6748	0.6764
$10^2 \frac{k_m}{c}$	6.20	6.14	6.01	6.03	6.20	6.05
	0.028	0.029	0.030	0.030	0.029	0.029
Im Mittel:	$w_m = 0.029,$			$\frac{k_m}{c} = 0.0610$		

$$w_m = 0.694 - 0.702$$

Nr. .	64	63	66	65	68	67
c. .	0.1733	0.1733	0.3376	0.3386	0.6736	0.6759
$10^2 \frac{k_m}{c}$	0.961	0.966	1.25	1.28	1.88	1.90
	0.694	0.696	0.699	0.702	0.698	0.697

$$w_m = 1.354 - 1.361$$

Nr. .	70	69	71	72	74	73
c. .	0.1808	0.1809	0.3515	0.3518	0.7027	0.7041
$10^3 \frac{k_m}{c}$	3.81	3.82	4.94	4.81	7.94	7.87
	1.358	1.359	1.354	1.359	1.359	1.361

b) m-Fluorbenzoesäure.

$$w_m = 0.031 - 0.035$$

Nr. .	75	76	78	77	79	80
.	0.1721	0.1724	0.3417	0.3428	0.6832	0.6848
$10^2 \frac{k_m}{c}$	4.34	4.36	4.33	4.32	4.26	4.34
	0.032	0.031	0.034	0.035	0.032	0.031
Im Mittel:	$w_m = 0.032,$			$\frac{k_m}{c} = 0.0432$		

$$w_m = 0.696 - 0.701$$

Nr.	81	82	84	83	85	86
	0.1748	0.1751	0.3470	0.3481	0.6940	0.6956
$10^2 \frac{k_m}{c}$	0.708	0.716	0.998	0.995	1.64	1.64
	0.696	0.698	0.698	0.701	0.696	0.698

$$w_m = 1.362 - 1.367$$

Nr. .	87	88	89	90	91	92
c. .	0.1716	0.1716	0.3408	0.3408	0.6795	0.6805
$10^3 \frac{k_m}{c}$	2.99	3.01	3.85	3.90	6.41	6.38
	1.365	1.364	1.366	1.362	1.365	1.367

c) *p*-Fluorbenzoesäure.
$$w_m = 0.024 - 0.029$$

Nr. .	94	93	95	96	97	98
c. .	0.1749	0.1750	0.3469	0.3472	0.6939	0.6949
$10^2 \frac{k_m}{c}$	3.47	3.50	3.44	3.45	3.44	3.44
	0.029	0.029	0.028	0.027	0.025	0.024

Im Mittel: $w_m = 0.027$, $\frac{k_m}{c} = 0.0346$

$$w_m = 0.693 - 0.698$$

Nr. .	99	100	101	102	104	103
c. .	0.1738	0.1739	0.3386	0.3386	0.6745	0.6751
$10^2 \frac{k_m}{c}$	0.546	0.546	0.746	0.737	1.13	1.12
	0.694	0.694	0.697	0.698	0.694	0.693

$$w_m = 1.351 - 1.357$$

Nr. .	106	105	107	108	109	110
c. .	0.1745	0.1746	0.3467	0.3467	0.6933	0.6933
$10^3 \frac{k_m}{c}$	2.05	1.99	3.11	3.10	5.79	5.79
	1.352	1.351	1.355	1.356	1.356	1.357

III. Phthaläthylestersäure.

$$w_m = 0.048 - 0.053$$

Nr. .	113	112	114	115	117	116
c. .	0.1612	0.1647	0.2815	0.3305	0.6595	0.6598
$10^2 \frac{k_m}{c}$	1.35	1.36	1.29	1.35	1.32	1.30
	0.048	0.049	0.049	0.049	0.053	0.053

Im Mittel: $w_m = 0.050$, $\frac{k_m}{c} = 0.0133$

IV. Abietinsäure.

$$w_m = 0.047 - 0.065$$

Nr. .	120	121	123	122	124	125
c. .	0.1674	0.1674	0.3352	0.3359	0.6717	0.6872
$10^4 \frac{k_{km}}{c}$	8.91	9.92	9.17	9.26	9.39	9.08
	0.047	0.050	0.064	0.062	0.065	0.061

Im Mittel: $w_m = 0.058$, $\frac{k_{km}}{c} = 0.00093$

$$w_m = 0.707 \text{ und } 0.714$$

Nr.	126	127
	0.6717	0.6717
$10^4 \frac{k_{km}}{c}$	3.38	3.25
	0.714	0.707

Die vorangehende Zusammenstellung zeigt, daß übereinstimmend mit den bisherigen Erfahrungen über Esterbildung mit äthylalkoholischer Salzsäure die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten sämtlicher acht Säuren in sehr wasserarmem Alkohol proportional der Gesamtkonzentration der Salzsäure, in wasserreicherem dagegen — soweit die Messungen vorliegen — weit rascher als diese wachsen.

Die Versuche mit Phthalestersäure in wasserreicherem Alkohol (Nr. 118 und 119) wurden nicht in die Zusammenstellung aufgenommen, weil hier, wie schon erwähnt, die ohne Berücksichtigung der Gegenreaktion berechneten k -Werte ein starkes Absinken zeigen. Bei Nr. 119 findet man für $c = \frac{1}{3}$ und $w_m = 1.365 \frac{k_2}{c} = 9.8 \cdot 10^{-4}$. Auf Grund der bekannten Abweichung von der Proportionalität mit der Chlorwasserstoffkonzentration wäre bei diesem Wassergehalt für $c = \frac{2}{3} \frac{k_2}{c} = 16 \cdot 10^{-4}$ zu erwarten gewesen, für $c = \frac{4}{3}$ könnte man etwa $\frac{k_2}{c} = 26 \cdot 10^{-4}$ und für $c = 1.5 \frac{k_2}{c} = 30 \cdot 10^{-4}$ extra polieren.

Nun rechnet Wegscheider¹⁸ für Minuten und natürliche Logarithmen bei den W. v. Amannschen Versuchen Nr. VIII ($c = 1.53$, $w_0 = 1.234$) bzw. Nr. IX ($c = 1.48$, $w_0 = 1.427$) mit $k_2 = 2.2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $1.7 \cdot 10^{-4}$. Für Stunden und Briggsche Logarithmen erhält man daraus $\frac{k_2}{c} = 37 \cdot 10^{-4}$ bzw. $30 \cdot 10^{-4}$, was mit obiger Extrapolation aus Nr. 119 gut übereinstimmt.

Auch bei zwei Versuchsreihen (Nr. 120 und 125) mit Abietinsäure fallen die „Konstanten“ stärker als sich aus der Menge des entstandenen Wassers erklären läßt. Dies dürfte aber auf Versuchsfehler zurückzuführen sein, sonst hätte sich bei den ungefähr gleich weit fortgesetzten Parallelversuchen auch ein stärkeres Absinken zeigen müssen.

¹⁸ Monatsh. Chem. 36, 1915, S. 633, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 124, 1915, S. 633.

Stets wurde allmähliches Gelbwerden des ursprünglich wasserhellen Reaktionsgemisches beobachtet. Allein bei unseren derzeitigen Kenntnissen von der Konstitution der Abietinsäure und deren Veränderungen unter verschiedenen Einflüssen kann nicht entschieden werden, ob die beobachtete Farbenänderung nur durch die Farbigkeit des Esters oder auch durch eine intramolekulare Umlagerung durch die anwesende Salzsäure bewirkt wurde. Eine solche wurde — allerdings unter wesentlich anderen Bedingungen — von mehreren Forschern beobachtet. Ein hier entstandenes Isomeres könnte aber wegen des Fehlens eines stärker absteigenden Ganges bei den meisten Versuchsreihen keine sehr verschiedene Veresterungsgeschwindigkeit haben. Autooxydation kommt daneben wohl erst in zweiter Linie in Frage.

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

Die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten (k) bei 25° lassen sich für die Rechnung mit Stunden und Briggschen Logarithmen als Funktionen des mittleren Wassergehaltes (w) und der Salzsäurekonzentration (c) durch Gleichungen folgender Form darstellen:

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

Die Werte der Konstanten (α , β usw.) und der Gültigkeitsbereich der Formeln ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung:

	α	β	γ	δ	ϵ	ζ
<i>o</i> -Chlorbenzoesäure	— 0·82	42·81	— 0·9796	44·05	— 46·73	31·94
<i>m</i> -	1·62	22·62	— 0·4586	— 33·95	16·22	12·14
<i>p</i> -	1·05	23·16	— 0·5208	— 33·57	15·42	18·13

	η	ϑ	c	w
<i>o</i> -Chlorbenzoesäure	— 434·4	437·8	— 20·57	0·16—0·7
<i>m</i> -	— 96·0	124·4	1·58	0·15—0·7
<i>p</i> -	— 85·26	113·7	— 2·479	0·16—0·7

	α	β	γ	δ	ϵ	ζ
<i>o</i> -Fluorbenzoesäure	0·85	15·64	— 0·2734	— 27·08	22·97	9·461
<i>m</i> -	0·73	23·16	— 0·6987	— 28·64	2·434	20·66
<i>p</i> -	2·38	25·51	0·9533	— 70·33	113·4	— 0·898

	η	ϑ			w
<i>o</i> -Fluorbenzoesäure	— 103·0	124·9	— 4·253	0·17—0·7	0·02—1·4
<i>m</i> -	— 111·7	150·0	— 8·173	0·17—0·7	0·02—1·4
<i>p</i> -	— 79·10	46·6	26·91	0·17—0·7	0·02—1·4

Wie die k_b , $f\%$ und v zeigen, stellen die Formeln die Versuche gut dar. In weitaus den meisten Fällen sind die Abweichungen sehr viel kleiner als der „zulässige Fehler“, der nirgends überschritten wird.

Nachstehend sind die nach obigen Formeln berechneten monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Chlor- und Fluorbenzoesäuren für Briggsche Logarithmen, Stunden und 25° für einige Salzsäure- und Wasserkonzentrationen mit den analogen Werten der Benzoesäure zusammengestellt. In der Prozentkolonne sind die Konstanten der für die gleiche Salzsäurekonzentration bei einem mittleren Wassergehalt von 30 Millimolen je Liter gefunden angegeben; unter V sind die Konstanten der Chlor- bzw. Fluorbenzoesäuren in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure (b) einerseits und andererseits der *o*-Chlor-, bzw. *o*-Fluorbenzoesäure (o) angeführt. Die Werte für die Benzoesäure sind nach der von Kailan¹⁹ mitgeteilten Formel berechnet.

	$10^3 w$	c	$10^3 k$	$\%$	V	
					b	o
<i>o</i> -Chlorbenzoesäure	30	$\frac{1}{6}$	4·01	100	0·377	1
	65	$\frac{1}{6}$	3·50	87·1	0·397	1
	733	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	0·593	14·9	0·416	1
			1·58	19·8	0·393	1
	1346	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	5·28	33·1	0·467	1
			0·243	6·07	0·385	1
			0·613	7·66	0·352	1
		$\frac{2}{3}$	2·26	14·2	0·421	1

	$10^3 w$	c	$10^3 k$	$\%$	V	
					b	o
<i>m</i> -Chlorbenzoesäure	30	$\frac{1}{6}$	7·33	100	0·690	1·83
	65	$\frac{1}{6}$	6·40	87·3	0·727	1·83
	733	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	1·15	15·9	0·801	1·93
			3·20	22·2	0·794	2·02
	1346	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right.$	10·2	35·9	0·901	1·93
			0·482	6·58	0·763	1·98
			1·32	9·12	0·756	2·15
		$\frac{2}{3}$	4·37	15·3	0·812	1·93

¹⁹ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 574, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1905, S. 372.

	$10^3 w$	c	$10^3 k$	%	V	
					b	o
<i>p</i> -Chlorbenzoesäure .	30	$\frac{1}{6}$	6.99	100	0.658	1.74
	65	$\frac{1}{6}$	5.89	84.3	0.669	1.69
	733	$\frac{1}{6}$	1.09	15.8	0.767	1.85
		$\frac{1}{3}$	3.12	22.3	0.775	1.97
	1346	$\frac{2}{3}$	10.03	35.7	0.887	1.90
		$\frac{1}{6}$	0.510	7.29	0.806	2.09
	$\frac{1}{3}$	1.38	9.83	0.793	2.25	
	$\frac{2}{3}$	4.55	16.2	0.845	2.01	

	$10^3 w$	c	$10^3 k$	%	V	
					b	o
<i>o</i> -Fluorbenzoesäure	30	$\frac{1}{6}$	10.12	100	0.953	1
	65	$\frac{1}{6}$	8.60	85.0	0.977	1
	733	$\frac{1}{6}$	1.47	14.5	1.020	1
		$\frac{1}{3}$	3.79	18.7	0.941	1
	1346	$\frac{2}{3}$	11.8	29.0	1.042	1
		$\frac{1}{6}$	0.630	6.23	0.997	1
	$\frac{1}{3}$	1.57	7.72	0.900	1	
	$\frac{2}{3}$	5.05	12.4	0.941	1	

	$10^3 w$	c	$10^3 k$	%	V	
					b	o
<i>m</i> -Fluorbenzoesäure	30	$\frac{1}{6}$	7.31	100	0.688	0.722
	65	$\frac{1}{6}$	6.10	83.4	0.693	0.709
	733	$\frac{1}{6}$	1.09	14.9	0.759	0.744
		$\frac{1}{3}$	3.06	21.1	0.759	0.807
	1346	$\frac{2}{3}$	9.93	34.4	0.878	0.843
		$\frac{1}{6}$	0.502	6.87	0.794	0.796
	$\frac{1}{3}$	1.31	9.03	0.751	0.835	
	$\frac{2}{3}$	4.26	14.8	0.792	0.843	

	$10^3 w$	c	$10^3 k$	%	V	
					b	o
<i>p</i> -Fluorbenzoesäure .	30	$\frac{1}{6}$	5.69	100	0.536	0.562
	65	$\frac{1}{6}$	5.00	87.9	0.568	0.582
	733	$\frac{1}{6}$	0.827	14.5	0.574	0.563
		$\frac{1}{3}$	2.30	20.2	0.572	0.608
	1346	$\frac{2}{3}$	7.14	31.3	0.631	0.606
		$\frac{1}{6}$	0.328	5.76	0.518	0.520
	$\frac{1}{3}$	1.02	8.92	0.586	0.652	
	$\frac{2}{3}$	3.77	16.5	0.700	0.745	

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.

		c		
		$1/6$	$1/3$	$2/3$
<i>o</i> -Chlorbenzoesäure	{0·733	1	2·65	8·83
	{1·346	1	2·52	9·31
<i>m</i> -Chlorbenzoesäure	{0·733	1	2·87	8·83
	{1·346	1	2·73	9·06
<i>p</i> -Chlorbenzoesäure .	{0·733	1	2·83	9·08
	{1·346	1	2·71	8·92
<i>o</i> -Fluorbenzoesäure .	{0·733	1	2·58	8·02
	{1·346	1	2·48	8·02
<i>m</i> -Fluorbenzoesäure	{0·733	1	2·80	9·09
	{1·346	1	2·60	8·49
<i>p</i> -Fluorbenzoesäure .	{0·733	1	2·79	8·63
	{1·346	1	3·11	11·50
Im Mittel:		1	2·72	8·98

Aus diesen Zusammenstellungen geht zunächst hervor, daß Chlor in Meta- und Para-Stellung annähernd die gleiche verzögernde Wirkung auf die Veresterungsgeschwindigkeit ausübt, während bei den meisten bisher untersuchten Substituenten die verzögernde Wirkung in Parastellung etwas größer als in Metastellung ist. Wie zu erwarten war, verzögert Chlor in Orthostellung am stärksten, verglichen mit den anderen bisher untersuchten Substituenten, mit Ausnahme des Fluors, aber relativ am schwächsten.

Dagegen verestert auffallenderweise von den Fluorbenzoesäuren die *o*-Verbindung am schnellsten, u. zw. innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit ebenso rasch wie die Benzoesäure selbst. Eine sterische Hinderung, wie sie andere Substituenten in Orthostellung ausüben, ist also hier nicht mehr zu beobachten. In dieser Stellung übt somit Fluor überhaupt keinen Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit aus. Vielleicht könnten das kleine Atomgewicht und Atomvolumen des Fluors und die Ergebnisse der refraktometrischen Messungen Swarts²⁰ an aromatischen Fluorderivaten einen Hinweis bilden zur Erklärung dieser Ausnahmserscheinung. Auch K i n d l e r²¹ hat bekanntlich die Verseifungsgeschwindigkeit des *o*-Fluorbenzoesäureäthylesters ebenso groß wie die des Benzoesäureäthylesters gefunden. Im Gegensatz zu dieser Wirkungslosigkeit in Orthostellung muß die verhältnismäßig starke Verzögerung auffallen, die das Fluor in Parastellung hervorruft. Sie ist größer als die des Chlors in derselben Stellung. Daß sie auch größer ist als die des Fluors in Metastellung, stimmt dagegen mit dem Verhalten anderer Substituenten überein. Wenn nun Fluor schon in Orthostellung keine feststellbare sterische Hinderung hervorruft, so kann eine solche für die Deutung seines reaktionsverzögernden Einflusses

²⁰ Journ. chim. phys. 20, S. 30—76.

²¹ Ann. 461, S. 233.

in *m*- und *p*-Stellung erst recht nicht herangezogen werden. Es hängt eben der Einfluß der Substituenten auf die Veresterungsgeschwindigkeit nichtausschließlich von deren sterischer Wirkung ab, sondern auch von der durch die Substitution hervorgerufenen Änderung der chemischen Natur der Säuren und Reaktionsfähigkeit der Karboxylgruppen. Da aber alle diese Einflüsse in Orthostellung am stärksten sein müssen, ist man gezwungen, mindestens zwei Einflüsse entgegengesetzter Natur anzunehmen, die sich beim Fluor in Orthostellung gerade kompensieren.

Die Abietinsäure verestert etwa 60mal langsamer als die Benzoesäure. Mit Ausnahme der Anthranilsäure wird also die Abietinsäure von den organischen Säuren, deren Veresterungsgeschwindigkeiten mit äthylalkoholischer Salzsäure bisher gemessen worden sind, am langsamsten verestert. Es muß daher jedenfalls eine sehr starke sterische Hinderung für die Veresterung der Karboxylgruppe der Abietinsäure bestehen, worauf bei der endgültigen Festlegung einer Konstitutionsformel für die letztere jedenfalls Rücksicht genommen werden muß.

Die Konstante der Phthaläthylestersäure ist nicht viel mehr als halb so groß wie die der Orthochlorbenzoesäure. In Orthostellung verzögert somit die Karboxäthylgruppe stärker als Chlor, dagegen weit schwächer als die Hydroxyl- oder die Nitrogruppe die durch äthylalkoholischen Chlorwasserstoff katalysierte Veresterung. Denn während unter diesen Bedingungen die Konstante der Salizylsäure bzw. der Orthonitrobenzoesäure nur wenig mehr als $\frac{1}{30}$ bzw. $\frac{1}{20}$ von der der Benzoesäure erreicht, ist die der letzteren Säure nur etwas über viermal so groß wie die der Phthaläthylestersäure.

Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Chlor- und Fluorbenzoesäuren, der Phthaläthylester- und der Abietinsäure in Äthylalkohol von verschiedenem Wassergehalt bei 25° mit Salzsäure als Katalysator gemessen und für die Halogenbenzoesäuren die monomolekularen Reaktionskoeffizienten, die in wasserarmem Alkohol proportional der Salzsäurekonzentration, in wasserreicherem dagegen weit rascher als diese wachsen, durch Intrapolationsformeln als Funktionen der Wasser- und der Salzsäurekonzentrationen dargestellt.

Das Fluor hat in Orthostellung keinen oder nur einen ganz geringfügigen Einfluß auf die durch äthylalkoholischen Chlorwasserstoff katalysierte Veresterung. Nach dem Fluor kommt von allen bisher untersuchten Substituenten diesbezüglich dem Chlor die geringste Wirkung zu.

In Parastellung übt Chlor keinen stärker verzögernden Einfluß aus als in Metastellung, wohl aber Fluor.

Mit Ausnahme der Anthranilsäure verestert die Abietinsäure langsamer als alle anderen organischen Säuren, deren Veresterungsgeschwindigkeiten mit äthylalkoholischer Salzsäure bisher gemessen worden sind.

Die Wiederverseifung des entstandenen Neutrallesters braucht in wasserarmem Alkohol nirgends, in wasserreicherem nur bei der Phthaläthylestersäure berücksichtigt zu werden.

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, Antropp Wilhelm

Artikel/Article: [Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Chlor- und Fluorbenzoesäuren, der Phthaläthylestersäure und der Abietinsäure mit äthylalkoholischer Salzsäure. 433-474](#)