

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

Protokoll

Versuch 13

Substituenteneinfluss auf die Kinetik
der Methanolyse von Benzoylchloriden

Betreuer: Dr. Jan Griebel

Praktikanten: Sebastian Blanke
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: (12.12.2013)

Tag der Protokollabgabe: 20.12.2013

1 Einleitung

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion hängt neben Größen wie der Temperatur, den Ausgangskonzentrationen und dem Druck auch von den genauen Eigenschaften der Reaktanden ab. Im folgenden Versuch soll der Einfluss eines Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Der Substituent beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit dabei über sterische Wechselwirkungen, übt aber auch über induktive und mesomere Effekte einen Einfluss aus. Im Falle mehrerer Substituenten mit mesomeren Effekten kommt es zu einer komplexen Gesamtwirkung, die sich von der Summe der Einzelwirkungen unterscheiden kann.

Im Rahmen dieses Versuches sollen insbesondere der induktive und der einfache mesomere Effekt eines Substituenten als Einflussparameter der Geschwindigkeit einer Reaktion am Aromaten untersucht werden. Diese Einflüsse wurden bereits 1937 von BURKHARDT und HAMMETT untersucht und mit der empirischen HAMMETT-Gleichung

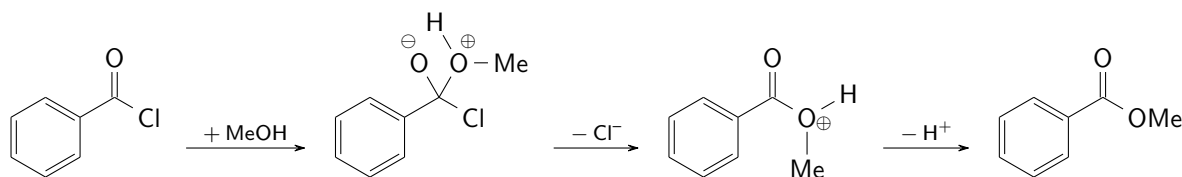
$$\lg \frac{k_X}{k_H} = \sigma_X \cdot \rho_r \quad (1)$$

beschrieben. In der Gleichung ist k_X die Reaktionsgeschwindigkeit des substituierten, k_H die des unsubstituierten Aromaten; σ_X ist ein von der Substitution und ρ_r ein von der Reaktion abhängiger Faktor.

2 Theorie

2.1 Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Bei der zu untersuchenden Reaktion eines Benzoylchlorids mit Methanol handelt es sich um eine nucleophile Substitution, die nach dem für Carbonylverbindungen typischen Additionseliminierungsmechanismus verläuft:



Bei Benzoylchloriden mit unterschiedlichen Substituenten und/oder unterschiedlichen Substitutionsmustern unterscheidet sich dabei die Geschwindigkeitskonstante. Ein erheblicher Anteil dieses Einflusses auf die Geschwindigkeitskonstante ist auf mesomere und induktive Effekte zurückzuführen. Aufgrund der Tatsache, dass nur *meta*- und *para*-Substituenten untersucht werden, kommen sterische Wechselwirkungen nicht zum Tragen.

2.2 Mesomere und induktive Effekte

Der induktive Effekt ist eine Folge unterschiedlicher Elektronegativitätswerte zwischen einem Substituenten und seinem Bindungspartner und beschreibt die Fähigkeit des Substituenten, die Elektronendichte am Bindungspartner zu verändern. Substituenten werden unterschieden in solche mit einem positiven induktiven Effekt

(+I-Effekt), die die Elektronendichte am Bindungspartner des Substituenten erhöhen, und solche mit einem negativen induktiven Effekt (−I-Effekt), die die Elektronendichte verringern.

Der mesomere Effekt beschreibt die Fähigkeit eines Substituenten die Elektronendichte in einem π -System zu verändern. Analog zum induktiven Effekt wird in einen positiven (Erhöhung der Elektronendichte im π -System) und einen negativen (Verringerung der Elektronendichte im π -System) mesomeren Effekt unterschieden. +M-Substituenten weisen direkt am bindenden Atom freie Elektronenpaare auf, die in das angrenzende π -System delokalisiert werden können; −M-Substituenten weisen in α -Position eine Doppelbindung auf, die die Delokalisation von Elektronen aus dem π -System in den Substituenten ermöglicht.

2.3 Einfluss des Substituenten auf die Reaktivität eines Benzoylchlorides

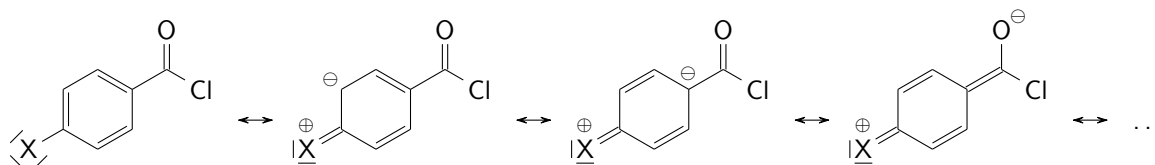
In diesem Versuch werden *meta*- oder *para*-halogensubstituierte Benzoylchloride untersucht. Halogene als Substituenten weisen einen −I- und einen +M-Effekt auf.

Der −I-Effekt verursacht am Bindungspartner des Substituenten eine positive Partialladung und begünstigt damit nucleophile Angriffe. Die Stärke dieses Effektes nimmt aufgrund sinkender Elektronegativitätsdifferenz mit steigender Periode ab.

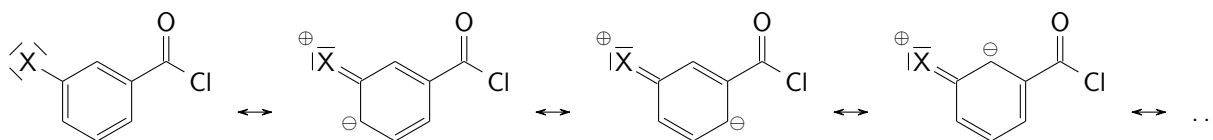
Der +M-Effekt wirkt dem −I-Effekt entgegen und ist umso größer, je geringer die Differenzen der Orbitalgröße und der Elektronegativität zwischen dem Substituenten und seinem Bindungspartner sind. Innerhalb der homologen Reihe der Halogene fällt der mesomere Effekt aufgrund der rasch wachsenden Größe der Halogenorbitale stark ab.

Da der induktive Effekt mit steigender Halogenmasse langsamer abnimmt als der mesomere, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Reihe der Halogene zu.

Neben der Art des Substituenten spielt seine Position im Ring eine Rolle: Für *para*-Substituenten existieren mesomere Grenzformeln, in denen die negative Ladung in direkter Nachbarschaft zum reaktiven Zentrum liegt:



Beim *meta*-Substituenten liegt die negative Ladung in allen Grenzformeln weiter weg:



Damit erschwert der Halogensubstituent in *para*-Stellung den nucleophilen Angriff stärker. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist deshalb bei *meta*-halogenierten Benzoylchloriden höher.

2.4 Reaktion von Benzoylchloriden

Sei c_{BzCl} die Konzentration des substituierten Benzoylchlorides und c_{HCl} die Konzentration der Salzsäure. Dann lautet das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion

$$\frac{dc_{\text{BzCl}}}{dt} = -k \cdot c_{\text{BzCl}} \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (2)$$

Bei großem MeOH-Überschuss ist die MeOH-Konzentration nahezu konstant und kann mit der Geschwindigkeitskonstante k zu einer Konstante k' zusammengefasst werden

$$k' = k \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (3)$$

Die daraus resultierende Gleichung

$$\frac{dc_{\text{BzCl}}}{dt} = -k' \cdot c_{\text{BzCl}} \quad (4)$$

lässt sich nach Separation der Variablen einfach integrieren und liefert

$$\ln \frac{c_{\text{BzCl}}(t)}{c_{\text{BzCl},0}} = k' \cdot (t_0 - t) \quad (5)$$

2.5 Messung des Reaktionsfortschritts

Zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts wird die Tatsache genutzt, dass das Koppelprodukt HCl eine sehr hohe Leitfähigkeit aufweist, während die anderen an der Reaktion beteiligten Komponenten kaum zur Leitfähigkeit beitragen.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit werden zwei Elektroden in die Lösung getaucht und an eine Serienschaltung dieser Elektroden mit einem Vorwiderstand R° eine definierte Spannung U° angelegt. Die Spannung U über den Elektroden wird abgegriffen und als Zeitreihe aufgezeichnet. Aus der Spannung über den Elektroden kann die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt werden. Für beide Teilkreise gilt das OHMSche Gesetz

$$R(t) = \frac{U}{I} \quad (6)$$

$$R(t) + R^\circ = \frac{U^\circ}{I} \quad (7)$$

Daraus folgt

$$\frac{R^\circ}{R(t)} = \frac{U^\circ}{U} - 1 \quad (8)$$

oder ausgedrückt mit dem Reziproken des Widerstandes, der Leitfähigkeit L :

$$L(t) = L^\circ \cdot \left(\frac{U^\circ}{U} - 1 \right) \quad (9)$$

Die Leitfähigkeit ist annähernd proportional zur HCl-Konzentration. Da die HCl- und die BzCl-Konzentration über die Stöchiometrie linear verbunden sind, ist die Leitfähigkeit auch proportional zur BzCl-Konzentration:

$$L(t) = L_\infty + l \cdot c_{\text{BzCl}}(t) \quad (10)$$

Dabei ist L_∞ die Leitfähigkeit nach unendlich langer Zeit (unter der Annahme, dass die Reaktion irreversibel ist) und l ein Proportionalitätsfaktor, der sich als Differenz der Leitfähigkeit der Edukte und der der Produkte beschreiben lässt. Damit folgt aus Gleichung 5 der Zusammenhang

$$\ln \frac{L_\infty - L(t)}{L_\infty - L_0} = k' \cdot (t_0 - t), \quad (11)$$

der mit Gleichung 9 in die Form

$$\ln \frac{\frac{1}{U_\infty} - \frac{1}{U(t)}}{\frac{1}{U_\infty} - \frac{1}{U_0}} = k' \cdot (t_0 - t) \quad (12)$$

beziehungsweise

$$U(t) = \left(\frac{1}{U_\infty} - \left(\frac{1}{U_\infty} - \frac{1}{U_0} \right) \cdot \exp \left(k' \cdot (t_0 - t) \right) \right)^{-1} \quad (13)$$

gebracht werden kann.

3 Durchführung

Aufgrund eines technischen Defekts konnte das Experiment nicht durchgeführt werden. Die Durchführung ist in der Versuchsbeschreibung erklärt. Ausgewertet werden die Messwerte einer anderen Versuchsgruppe (Hill, 2011) unter der Annahme, dass es sich bei der untersuchten Substanz um *para*-Chlorbenzoylchlorid (4-Chlorbenzoesäurechlorid) handelt.

4 Messwerte

Tabelle 1: Gegebene Messwerte

Vergangene Zeit			Vergangene Zeit		
$\frac{t}{s}$	Gemessene Spannung $\frac{U_1}{V}$	Gemessene Spannung $\frac{U_2}{V}$	$\frac{t}{s}$	Gemessene Spannung $\frac{U_1}{V}$	Gemessene Spannung $\frac{U_2}{V}$
2	3,438	3,434	22	1,153	3,422
4	3,437	3,431	24	0,247	3,422
6	3,438	3,430	26	0,135	3,420
8	3,439	3,429	28	0,099	3,420
10	3,439	3,429	30	0,079	3,419
12	3,439	3,427	32	0,067	3,417
14	3,438	3,428	34	0,059	3,416
16	3,434	3,425	36	0,053	3,415
18	3,435	3,426	38	0,048	3,414
20	3,423	3,424	40	0,044	3,416

Zeit			Spannung			Zeit			Spannung		
t	U_1	U_2	t	U_1	U_2	t	U_1	U_2	t	U_1	U_2
s	V	V	s	V	V	s	V	V	s	V	V
42	0,041	3,410	112	0,019	0,047	182	0,015	0,041			
44	0,039	3,409	114	0,019	0,046	184	0,015	0,041			
46	0,036	3,407	116	0,019	0,046	186	0,015	0,041			
48	0,035	3,413	118	0,019	0,046	188	0,015	0,041			
50	0,033	3,407	120	0,018	0,045	190	0,015	0,041			
52	0,032	3,407	122	0,018	0,045	192	0,014	0,041			
54	0,031	0,578	124	0,018	0,045	194	0,014	0,041			
56	0,029	0,213	126	0,018	0,045	196	0,014	0,041			
58	0,028	0,143	128	0,018	0,044	198	0,014	0,041			
60	0,028	0,114	130	0,018	0,044	200	0,014	0,041			
62	0,027	0,098	132	0,018	0,044	202	0,014	0,041			
64	0,026	0,086	134	0,018	0,044	204	0,014	0,040			
66	0,026	0,080	136	0,017	0,044	206	0,014	0,040			
68	0,025	0,074	138	0,017	0,044	208	0,014	0,040			
70	0,025	0,070	140	0,017	0,043	210	0,014	0,040			
72	0,024	0,066	142	0,016	0,043	212	0,014	0,040			
74	0,024	0,064	144	0,016	0,043	214	0,014	0,040			
76	0,023	0,062	146	0,016	0,043	216	0,014	0,040			
78	0,023	0,060	148	0,016	0,043	218	0,014	0,040			
80	0,022	0,059	150	0,016	0,043	220	0,014	0,040			
82	0,022	0,057	152	0,016	0,043	222	0,014	0,040			
84	0,022	0,056	154	0,016	0,043	224	0,014	0,040			
86	0,022	0,055	156	0,016	0,042	226... 254	–	0,040			
88	0,021	0,054	158	0,016	0,042	256... 302	–	0,039			
90	0,021	0,053	160	0,015	0,042	304... 334	–	0,038			
92	0,021	0,052	162	0,015	0,042	336	–	0,035			
94	0,021	0,051	164	0,015	0,042	338	–	0,026			
96	0,020	0,050	166	0,015	0,042	340	–	0,023			
98	0,020	0,050	168	0,015	0,042	342	–	0,022			
100	0,020	0,049	170	0,015	0,042	344... 354	–	0,021			
102	0,020	0,049	172	0,015	0,042	356... 554	–	0,020			
104	0,020	0,048	174	0,015	0,042						
106	0,019	0,048	176	0,015	0,041						
108	0,019	0,047	178	0,015	0,041						
110	0,019	0,047	180	0,015	0,041						

5 Auswertung

5.1 Nicht-linearer Fit

Eine Auftragung der Messdaten ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Abbildung enthält außerdem einen nichtlinearen Fit für beide Kurven. Die Fitgleichung entspricht Gleichung 13 mit dem Unterschied, dass t durch $\max(t, t_0)$ ersetzt ist, um auch die Werte vor der Benzoylchloridzugabe einzuschließen. Die Fit-Parameter sind in Tabelle 2 gegeben.

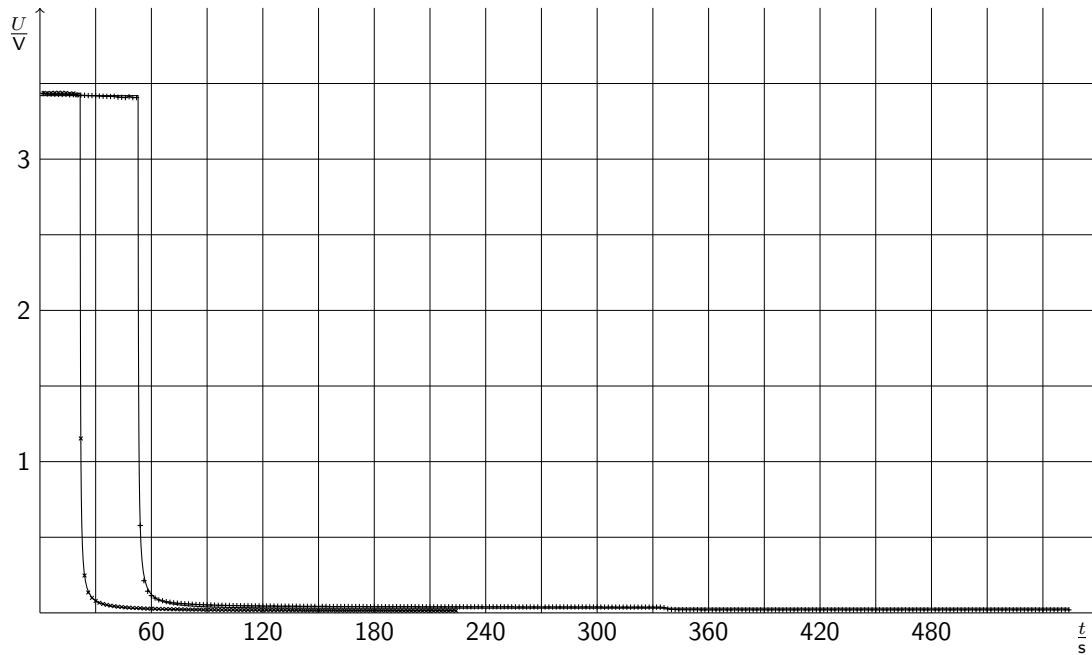


Abbildung 1: Auftragung der zeitlichen Abhängigkeit der gemessenen Spannung, Messreihe 1 als Kreuze, Messreihe 2 als Pluszeichen.

Tabelle 2: Fit-Parameter und Korrelationskoeffizienten des Fits nach Gleichung 13.

Parameter	Werte		Einheit
	Messreihe 1	Messreihe 2	
U_0	$3,4360 \pm 0,0008$	$3,4199 \pm 0,0021$	V
U_∞	$0,0161 \pm 0,0003$	$0,0310 \pm 0,0007$	V
k'	$2,65 \pm 0,07$	$3,98 \pm 0,21$	10^{-2} s^{-1}
t_0	$21,65 \pm 0,01$	$52,83 \pm 0,07$	s
R^2	0,999994	0,99989	1

5.2 Linearer Fit

Die in Tabelle 2 angegebenen Werte für k' weichen relativ stark voneinander ab. Der Grund dieser Abweichung ist jedoch aus der Auftragung in Abbildung 1 schwer zu erkennen. Es wird deshalb auch eine linearisierte Auftragung gefittet, wobei U_0 als Mittelwert der Spannung vor Zugabe der Probe und U_∞ als kleinste gemessene Spannung angenommen wird. Die linearisierte Kurve ist in Abbildung 2 zu sehen.

Die Anpassung einer Kurve nach Gleichung 12 an Messreihe 1 im Intervall 22 s. . . 90 s liefert die in Tabelle 3 angegebenen Parameter. Eine lineare Anpassung an Messreihe 2 ist aufgrund der Kurvenform nicht sinnvoll.

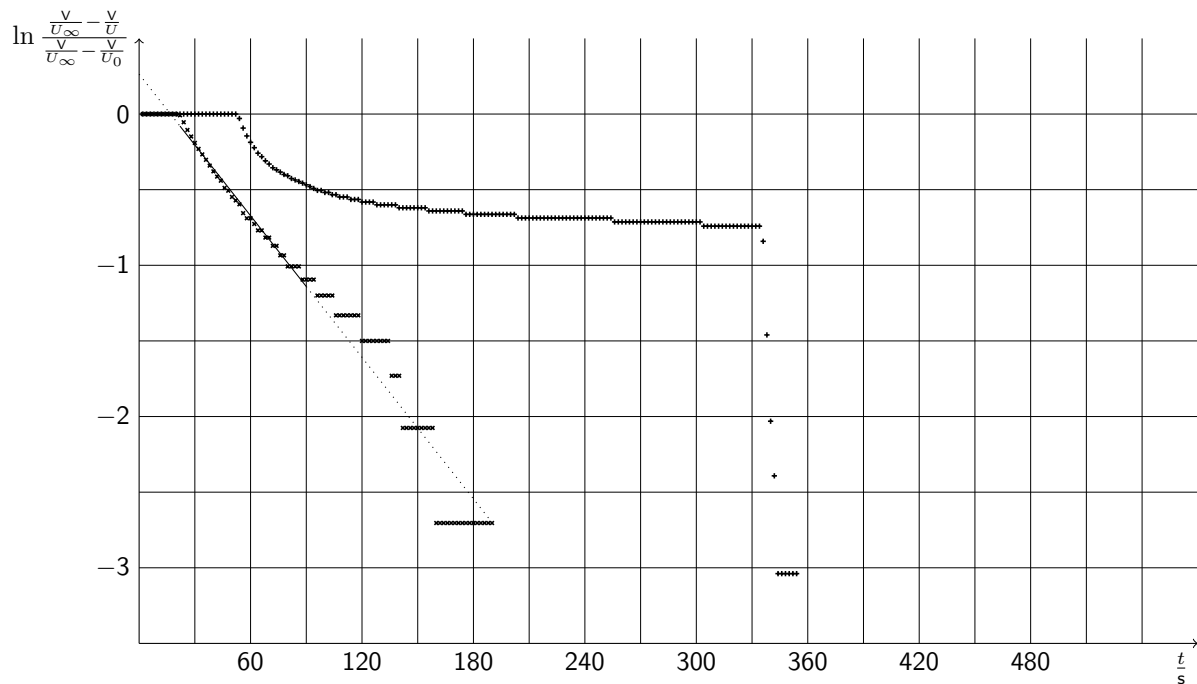


Abbildung 2: Linearisierte Auftragung der zeitlichen Abhängigkeit der gemessenen Spannung, Messreihe 1 als Kreuze, Messreihe 2 als Pluszeichen mit Fitgerade (Fitintervall durchgezogen, Extrapolation gepunktet).

Tabelle 3: Fit-Parameter und Korrelationskoeffizienten des Fits nach Gleichung 12 an Messreihe 1.

Parameter	Wert	Einheit
k'	$1,56 \pm 0,03$	10^{-2} s^{-1}
t_0	$16,9 \pm 0,8$	s
R^2	0,9907	1

Werden von der zweiten Messreihe nur die ersten vier Minuten ausgewertet, so ergibt sich U_∞ zu 0,040 V. Auf dieser Grundlage ist die Kurve einigermaßen linear. Ein Fit im Intervall 60 s...100 s liefert dann die in Tabelle 4 angegebenen Parameter.

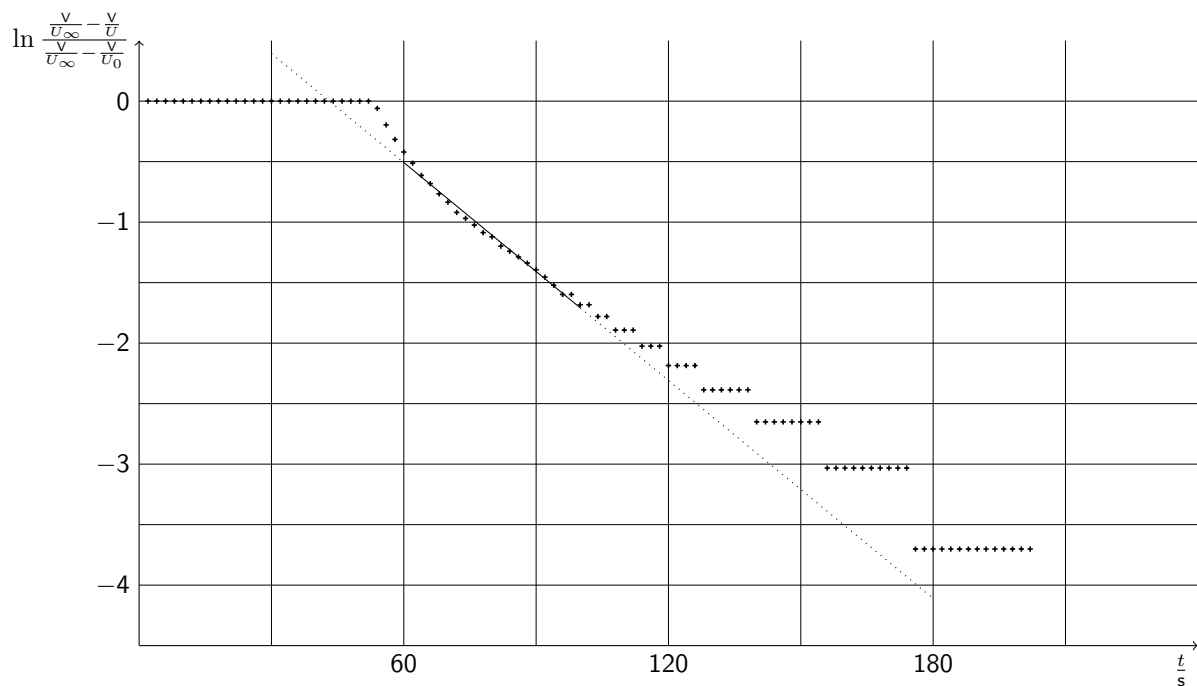


Abbildung 3: Linearisierte Auftragung der zeitlichen Abhängigkeit der gemessenen Spannung, nur Messreihe 2 als Pluszeichen mit Fitgerade (Fitintervall durchgezogen, Extrapolation gepunktet).

Tabelle 4: Fit-Parameter und Korrelationskoeffizienten des Fits nach Gleichung 12 an Messreihe 2.

Parameter	Wert	Einheit
k'	$3,00 \pm 0,07$	10^{-2} s^{-1}
t_0	$43,1 \pm 0,9$	s
R^2	0,9913	1

Insgesamt ergibt sich für die durch lineare Regression bestimmte Geschwindigkeitskonstante ein Mittelwert von $2,28 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

5.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung

Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung ergibt sich nach Gleichung 3. Die Methanol-Konzentration berechnet sich dabei unter der Annahme, dass die Zugabe des untersuchten Benzoylchlorids unter Erhaltung des Gesamtvolumens erfolgt, nach

$$c_{\text{MeOH}} = \frac{n_{\text{MeOH}}}{V_{\text{MeOH}} + V_{\text{BzCl}}} \quad (14)$$

Dabei ist die Stoffmenge an MeOH zugänglich über den Zusammenhang

$$n_{\text{MeOH}} = \frac{\rho_{\text{MeOH}} \cdot V_{\text{MeOH}}}{M_{\text{MeOH}}} \quad (15)$$

Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung ist damit

$$\begin{aligned}
 k &= k' \cdot \frac{M_{\text{MeOH}} \cdot (V_{\text{MeOH}} + V_{\text{BzCl}})}{\varrho_{\text{MeOH}} \cdot V_{\text{MeOH}}} & (16) \\
 &= 2,28 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot \frac{32,042 \text{ g mol}^{-1} \cdot (3,5 \text{ mL} + 0,1 \text{ mL})}{0,792 \text{ g mL}^{-1} \cdot 3,5 \text{ mL}} \\
 &= 9,49 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

5.4 Anwendung der empirischen Formel von Hammett

Für die Geschwindigkeit der Reaktion eines substituierten Aromaten gilt die empirische Gleichung 1. Bei der untersuchten Reaktion ist X ein Cl-Substituent in *para*-Stellung, die Geschwindigkeitskonstante sei im folgenden als $k_{p\text{Cl}}$ bezeichnet. Laut Aufgabenstellung ist die Geschwindigkeitskonstante $k_{m\text{F}}$ des Derivats mit einem F-Substituenten in *meta*-Stellung zu berechnen. Die σ_X -Werte für beide Substituenten sowie ϱ_r sind in der Aufgabenstellung [1] gegeben. Aufstellen von Gleichung 1 für beide Substituenten und Subtraktion der erhaltenen Gleichungen ergibt den Zusammenhang

$$\begin{aligned}
 \lg \frac{k_{m\text{F}}}{k_{\text{H}}} - \lg \frac{k_{p\text{Cl}}}{k_{\text{H}}} &= \sigma_{m\text{F}} \cdot \varrho_r - \sigma_{p\text{Cl}} \cdot \varrho_r \\
 \lg \frac{k_{m\text{F}}}{k_{p\text{Cl}}} &= (\sigma_{m\text{F}} - \sigma_{p\text{Cl}}) \cdot \varrho_r \\
 k_{m\text{F}} &= k_{p\text{Cl}} \cdot 10^{(\sigma_{m\text{F}} - \sigma_{p\text{Cl}}) \cdot \varrho_r} \\
 &= 9,49 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 10^{(0,337 - 0,227) \cdot 1,47} \\
 &= 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

6 Fehler

6.1 Fehlerquellen

Die größte experimentelle Fehlerquelle ist die Tatsache, dass der Abfall der Spannung sehr schnell stattfand – innerhalb von fünf Messwerten von 3,5 V auf unter 0,100 V –, sodass der relative Messfehler schnell ansteigt. Der rasche Abfall der Spannung hängt damit zusammen, dass der Vorwiderstand in der Größenordnung mehrerer 100 Ω liegt und damit sehr groß ist. Da der reine MeOH praktische keine Eigenleitfähigkeit besitzt, ist der Widerstand sehr hoch. Kleinste Mengen HCl, die schnell gebildet werden, führen zu einem starken Abfall des Widerstandes und damit zu einem schnell sinkenden Spannungsabfall über den Elektroden.

Dass der Abfall der Spannung innerhalb weniger Sekunden stattfindet, ist insbesondere auch deshalb problematisch, weil diese kurze Zeit vermutlich nicht ausreicht, um eine homogene Reaktionslösung zu erhalten. An den Elektroden ist die HCl-Konzentration höher als im Rest der Lösung, sodass die Spannung über den Elektroden kurz nach Zugabe des BzCl-Derivats schneller abfällt und erst langsam in einen weniger starken Abfall übergeht.

6.2 Fehlerrechnung

Eine statistische Fehlerauswertung ist aufgrund des Mangels an Messwerten nicht möglich. Eine Größtfehlerabschätzung wäre aufgrund der Komplexität des Experiments sehr aufwendig und muss deshalb entfallen.

Es wird angenommen, dass der Fehler die doppelte Abweichung der Messwerte vom Mittelwert ist. Damit ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung ein Wert von $\pm 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, für die 2. Ordnung (entsprechend Gleichung 16) $\pm 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7 Zusammenfassung

Bestimmt wurde die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung der Methanolyse von *para*-Chlorbenzoylchlorid zu

$$k = (9,5 \pm 6,3) \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Nach der empirischen Formel von HAMMETT wurde die Geschwindigkeitskonstante Methanolyse von *meta*-Fluorbenzoylchlorid zu

$$k = (1,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

abgeschätzt.

8 Diskussion

8.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Wert der Geschwindigkeitskonstante ist extrem ungenau. Lediglich die Größenordnung konnte abgeschätzt werden. Durch Verringerung des Vorwiderstandes ließe sich möglicherweise der experimentelle Fehler verringern, was jedoch auch mit einer Verlängerung der Messzeit einherginge.

Alternativ könnte statt der etwas antiquierten Schaltung, mit der die Leitfähigkeit nur indirekt bestimmt wird, ein Konduktometer verwendet werden. Damit wäre zusätzlich das Problem beseitigt, dass eine Größe gemessen wird, die umgekehrt proportional zur interessierenden Größe ist. Selbst wenn der Versuch nicht bis zur Einstellung des Gleichgewichts verfolgt werden könnte, wäre eine Auswertung mit einem Schätzwert für L_{∞} noch wesentlich genauer als die Auswertung der in diesem Experiment erhaltenen Messwerte.

8.2 Vergleich mit anderen Werten

In einem anderen Protokoll (Barnes/Hofmann, Versuch durchgeführt am 06.12.2012, Protokoll eingereicht am 03.01.2013) findet sich für die Methanolyse von Benzoylchlorid ein Wert von $(5,98 \pm 1,18) \cdot 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist mit dem aus den gegebenen experimentellen Daten ermittelten verträglich. Barnes/Hofmann

geben einen wesentlich geringeren experimentellen Fehler an, was einerseits mit einer geringeren Abweichung der beiden experimentellen Werte bei der Gruppe Barnes/Hofmann und andererseits mit einer konservativeren Fehlerabschätzung unsererseits zusammenhängt.

9 Literatur

- [1] Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Leipzig: Grundpraktikum Physikalische Chemie. Versuch 13: Kinetische Untersuchungen zum Substituenteneinfluss auf die Reaktivität von Benzoylchloriden, Fassung vom 13.09.2010.
- [2] John SHORTER: Die HAMMETT-Gleichung – und was daraus in fünfzig Jahren wurde.
<http://dx.doi.org/10.1002%2Fciuz.19850190604> (abgerufen am 15.12.2013, 15:51)