

Beiträge zur Thermochemie des Systems Ammoniak—Schwefelsäure.

Von W. A. ROTH und H. ZEUMER, Braunschweig.

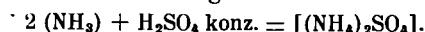
(Eingeg. 15. Mai 1931.)

I. Reines Ammoniak und reine Schwefelsäure.

Bei der technischen Herstellung von festem Ammonsulfat aus verdünntem Ammoniakgas und konzentrierter Schwefelsäure bzw. einer gesättigten Lösung von Ammonsulfat in einer etwa 10%igen Schwefelsäure herrschen zur Zeit noch starke Zweifel, ob der Prozeß (den man meist bei 40° oder 60° vor sich gehen läßt) ohne äußere Wärmezufuhr weiterläuft oder ob eine Zusatzheizung notwendig ist.

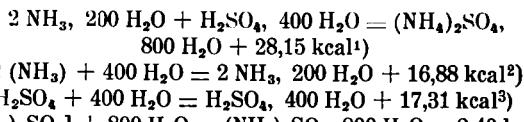
Wir erhielten aus der Industrie die Anregung, die vorliegenden thermochemischen Daten kritisch nachzuprüfen und die Wärmetönung unter möglichster Innehaltung der technischen Konzentrationen durch eigene Messungen genau zu bestimmen, da für die in der Praxis verwendeten NH₃-H₂O-CO₂-Gemische keinerlei sichere Daten vorliegen.

Zunächst maßen wir mit der größtmöglichen Genauigkeit die Wärmetönung der einfachen Reaktion:



Hier wie im folgenden bedeuten, wie in Landolt-Börnsteins Tabellen, runde Klammern Gas oder Dampf, eckige Klammern Kristall, klanimerlose Symbole Flüssigkeiten.

Berechnet man die obige Wärmetönung aus den vor unseren Messungen vorliegenden Zahlen, so kommt man, wenn man nur die von Thomasen gefundenen Werte ohne jede Korrektur benutzt, zu folgendem Ergebnis für 18° bis 20°:



Daraus ergibt sich die gesuchte Bildungswärme des festen Ammonsulfats aus Ammoniakgas und flüssiger 100%iger Schwefelsäure zu +64,74 kcal pro Mol. Setzt man jedoch für die Lösungswärme des Ammoniaks und für die Lösungswärme der Schwefelsäure die neueren und zuverlässigeren Werte von Rewsky und Sawaritzky bzw. von Grau und Roth ein, so erhält man in derselben Reihenfolge wie oben:

- a) + 28,15 kcal
 - b) + 16,74 kcal⁵⁾
 - c) + 18,12 kcal⁶⁾
 - d) — 2,40 kcal
-
- + 65,41 kcal.

Zufällig stimmt dieser zweite Wert mit den von uns direkter gemessenen fast genau überein, doch sei schon hier bemerkt, daß wir für die Lösungswärme des festen Ammonsulfats in Wasser einen um etwa 0,3 kcal kleineren Wert fanden als Thomasen. Es ergibt sich daraus, daß auch einer der anderen Werte, die in die Rechnung eingehen, um diesen Betrag anders sein muß. Die Lösungswärme der Schwefelsäure (Wert c) halten wir für sicher, da die Zahl mit den älteren, sehr ge-

nauen, aber ganz anders durchgeföhrten Messungen von Brönsted⁷⁾ vollkommen übereinstimmt. a und b haben wir nicht nachgemessen, da die Werte bei unserer direkteren Versuchsanordnung nicht benötigt werden.

Die Reaktion in einer einzigen Etappe durchzuführen, etwa durch Einleiten von (NH₃) in eine mit reiner Schwefelsäure beschickte calorimetrische Bombe, schien nicht ausführbar, da die Bildung von Bisulfat und Verstopfen des Zuleitungsrohres durch festes Salz zu befürchten war. Wir zogen es daher vor, die Reaktion in zwei Etappen vor sich gehen zu lassen. In einem mit Wasser gefüllten Calorimeter wurde eine Glasampulle, die mit einer bekannten Menge konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war, zerdrückt und sofort danach so lange Ammoniakgas eingeleitet, bis der zugesetzte Indikator Neutralität der Lösung anzeigen. In einem zweiten Versuch wurde die gleiche Menge festes Ammonsulfat, wie sich bei der ersten Reaktion gebildet hatte, in der angewandten Menge Wasser gelöst. So wurden die ersten drei Reaktionen des obigen Schemas in eine einzige zusammengezogen. Die dabei benutzte Apparatur war denkbar einfach.

Das Calorimeter bestand aus zwei ineinander gesetzten und mit Korkschneiden isolierten Bechergläsern, von denen das innere etwa 300 cm³ fasste, das äußere war bis auf zwei gegenüber liegende Ausschnitte mit Asbestpappe umhüllt. Die Ausschnitte dienten zur Erkennung des Farbumschlages des zugesetzten Indikators Parabromkresolpurpur. Das innere Becherglas war mit einem hermetisch schließenden Korkstopfen versehen, durch den das Beckmann-Thermometer, der rotierende Propellerrührer aus Glas, der Glasstab zum Zerbrechen der Kirsche, die Zuleitungen für den Heizwiderstand und ein in eine Capillare endendes Einleitungsrohr in das Innere führten. Da die Glaskirschen nicht auf dem Boden des Becherglases zerdrückt werden konnten, wurden sie an einem zu einer Öse umgebogenen Glasstab aufgehängt, ein zweiter Glasstab zerdrückte sie von oben. — Die Rührung wurde gut konstant gehalten; das sorgfältig kalibrierte Thermometer erlaubte eine Ablesegenauigkeit von 0,0005°. Die Eichung des Calorimeters erfolgte vor und nach jedem Versuch elektrisch unter Benutzung der Formel $e^2 \cdot t / w \cdot 4,184$. w war auf $1/20000$ genau bekannt, die Spannung wurde alle halbe Minute mit Hilfe eines Wolffschen Präzisionsrheostaten, eines auf 10^{-6} A genauen Zeigergalvanometers von Siemens & Halske und eines von der PTR geeichten Weston-Elementes gemessen. Die Eichungen vor und nach dem Versuch differierten wenig, gerechnet wurde mit dem Mittel.

Das Ammoniak wurde durch schwaches Erwärmen von konzentriertem Ammoniakkörper entwickelt. Um das Gas auf Zimmertemperatur zu bringen und von mitgerissenem Wasser zu befreien, wurde es durch ein mit Glasperlen gefülltes U-Rohr geleitet, dann in einem Kalkturm vollständig getrocknet. Beide Apparate standen in einem Thermostaten, dessen Temperatur etwa die mittlere Calorimetertemperatur war. Zum Einleiten diente ein System von Dreieghähnen, so daß es möglich war, das Einleiten zu einem ganz bestimmten Moment (nach Abschluß der Vorperiode) zu beginnen und nach Erreichen des Neutralpunktes sofort abzustoppen, sowie den kleinen im Einleitungsrohr verbliebenen Gasrest durch etwas Luft auszutreiben, so daß kein Zurücksteigen eintrat.

Der Gehalt der verwendeten Säure wurde auf das genaueste ermittelt. Die Schwefelsäure wurde im Vacuum in Glaskirschen eingefüllt, diese schnell abgeschmolzen, unter Wasser zerdrückt und mit Natronlauge titriert, deren Titer mit reinster Benzoesäure vom Bureau of Standards bestimmt war. Die zu den thermischen Versuchen benutzten Kirschen waren

¹⁾ Thomasen, Thermochemische Untersuchungen I, 314.

²⁾ Ebenda III, 86.

³⁾ Ebenda III, 44.

⁴⁾ Ebenda III, 88.

⁵⁾ Rewsky und Sawaritzky, Ztschr. physikal. Chem. 112, 94 [1924].

⁶⁾ Grau und Roth, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 188, 186 [1930]; Brönsted, Ztschr. physikal. Chem. 68, 693 [1910].

⁷⁾ Brönsted, Ztschr. physikal. Chem. 68, 693 [1910].

gleichzeitig gefüllt. Nach dem Umschlagen des Indikators trat noch eine sehr kleine Menge Ammoniak in die Lösung ein; dieser Überschuß wurde zurücktitriert. Es wurde die gleiche Lösungswärme angenommen wie in reinem Wasser (nach W re w s k y und S a w a r i z k y a. a. O.). Bei der geringen Größe der Korrektur liegt der Unterschied der Lösungswärme gegenüber reinem Wasser sicher innerhalb der Versuchsfehler. Hingegen wurde die erheblich größere Zusatzwärme, die Lösungswärme des festen Salzes, nicht in reinem Wasser, sondern in einer den Versuchsbedingungen entsprechenden sehr verdünnten Ammoniaklösung bestimmt. Sämtliche Versuche wurden bei etwa 20° ausgeführt. Die Schwefelsäure war stets 96,57%ig.

von Thomsens Angaben um etwa 0,3 kcal/Mol. differierten und 0,3 bis 0,5 Millimole Ammoniak in 17 Molen Wasser die Lösungswärme nicht merklich beeinflussen sollten, maßen wir die Lösungswärme in reinem Wasser nach, und zwar benutzten wir ein Kahlbaumsches Präparat und ein aus reinster Schwefelsäure und synthetischem Ammoniak von uns hergestelltes. (Dichte bei 20° 1,7659.) Beide Präparate gaben so gut wie übereinstimmende Werte^{a)}.

Abb. 1 gibt unsere und Thomsens Zahlen, wobei als Abszisse $\log_{10} N$ aufgetragen ist. Beide Kurven ver-

Neutralisationswärme $2(\text{NH}_3) + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{aq.}$

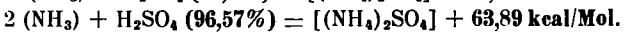
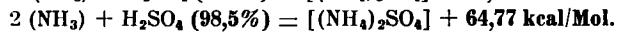
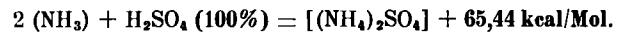
Versuch Nr.	Eichungen		Temp.- Erhöhung korr. °C	cal unkorr.	H_2SO_4	Millimole NH_3 - Übersch.	cal Lös.- Wärme für NH_3 - Übersch.	cal korr.	kcal/Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Lösung
	vorher	nachher		g	Millimole				
I	323,7	323,3	2,3870	772,2	1,2625	12,431	0,492	4,1	768,1
II	322,9	322,9	1,5750	508,6	0,82845	8,157	0,540	4,5	504,1
III	323,3	322,9	3,4025	1099,3	1,8037	17,759	0,331	2,8	1096,5

Lösungswärme von festem Ammonsulfat.

Versuch Nr.	Eichung beim Lösen	g Salz	Millimole	Mole H_2O pro Mol Salz	Temp.-Er- niedr. korr. °C	cal	cal/Mol	kcal Bildungsw./Mol $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$
I	323,6	1,6425	12,43	1340	0,0815	- 26,37	- 2,12	+ 63,91
II	323,1	1,0778	8,16	2040	0,0530	- 17,12	- 2,10	+ 63,90
III	323,0	2,3467	17,76	940	0,1170	- 37,79	- 2,13	+ 63,87

Mittel: $+ 63,89 \pm 0,01$ kcal.

Die mittlere Abweichung der Einzelwerte vom Mittel beträgt nur $1/4000$. Die Übereinstimmung ist sehr gut, obwohl sich die umgesetzten Mengen wie 1 : 2,2 verhalten. Zur Berücksichtigung der Schwefelsäurekonzentration wurde die Zahl mit Hilfe von Brönsted's Messungen auf die Bildungswärme aus Ammoniakgas und 100%iger sowie 98,5%iger Schwefelsäure umgerechnet. Es ergab sich eine Verdünnungswärme von 1,55 kcal/Mol. für eine Verdünnung von 100%iger Schwefelsäure auf 96,57% und von 0,88 kcal/Mol. für eine Verdünnung von 98,5%iger Schwefelsäure auf 96,57%. Wir erhalten also:



Da die von uns bei sehr kleinem Ammoniaküberschuß gefundenen Lösungswärmen des Ammonsulfates

Lösungswärme von festem Ammonsulfat in reinem Wasser*).

Ver- such Nr.	g Salz	Milli- mole	N-Mole H_2O p.Mol Ammon- sulfat	Temp.- Erniedr. korr. °C	cal	kcal/Mol Ammon- sulfat
1	22,004	166,51	100	0,9200	302,2	- 1,815
2	11,007	83,29	200	0,5210	169,1	- 2,030
3*	11,000	83,24	200	0,5090	167,8	- 2,017
4*	11,002	83,26	200	0,5155	170,0	- 2,042
5	9,532	72,13	231	0,4515	147,5	- 2,045
6	5,501	41,63	400	0,2635	86,53	- 2,074
7	5,501	41,63	400	0,2665	87,87	- 2,110
8*	5,501	41,63	400	0,2665	87,83	- 2,110
9*	5,501	41,63	400	0,2650	87,37	- 2,099
10	2,750	20,81	800	0,1355	43,83	- 2,107
11*	2,750	20,81	800	0,1330	43,85	- 2,107
12	1,375	10,41	1600	0,0665	21,91	- 2,105
13*	1,377	10,42	1600	0,0675	22,25	- 2,136

*) Die mit einem Stern versehenen Versuche sind mit selbsthergestelltem Ammonsulfat ausgeführt, die übrigen mit dem Kahlbaumschen Präparat.

laufen mit einer Spannung von etwa 0,3 kcal so gut wie parallel. Bei $N = 2000$ scheint die Verdünnungswärme wenigstens intermediär fast Null zu werden; die mit ammoniakhaltigem Wasser gefundenen Werte fallen innerhalb der Versuchsfehler, die bei der verdünnten Lösung 1–2% betragen können, mit den in rein wässrigen Lösungen von uns erhaltenen zusammen. Ob die große und konstante Differenz gegen Thomsen auf einem Meßfehler Thomsens oder auf Allotropie

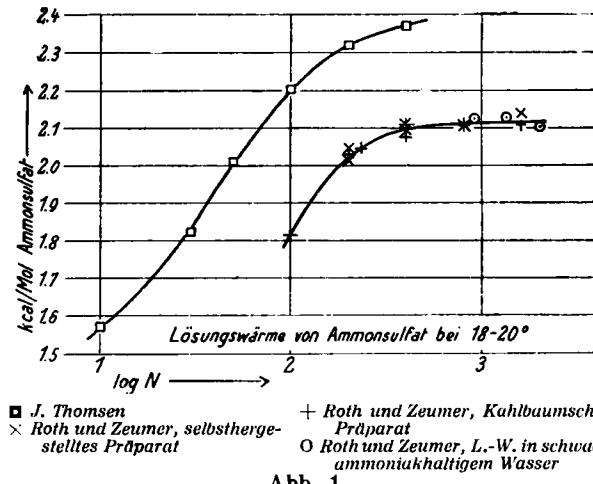


Abb. 1.

des festen Salzes zurückzuführen ist, läßt sich nicht entscheiden, da Thomsen über sein Präparat nichts aussagt. Weitere Zahlen haben wir zu unserem Erstaunen in der Literatur nicht finden können.

) Gelegentliche, systematische und zeitlich veränderliche Abweichungen und eine gewisse Streuung der Einzelwerte könnten zu der Vermutung führen, daß auch das feste Ammonsulfat allotrop ist. Wir haben das Problem nicht weiter verfolgt.

II. Bildungswärme von Ammonsulfat aus verdünntem Ammoniakgas und einer 10% freie Schwefelsäure enthaltenden, gesättigten Ammonsulfatlösung.

Es kam uns darauf an, den Verhältnissen in der Technik möglichst nahe zu kommen, um Zahlen zu erhalten, die direkt verwendbar sind. Statt reiner, fast 100%iger Schwefelsäure, wie in Abschnitt I, wurde die in der Industrie benutzte Lösung verwendet, eine gesättigte Ammonsulfatlösung mit etwa 10% freier Schwefelsäure. Es wurde somit bei jedem Versuch eine der eingeleiteten Ammoniakmenge fast genau entsprechende Menge Ammonsulfat ausgeschieden. Statt des 100%igen Ammoniaks wurde mit Luft, teilweise mit Wasserdampf und Kohlensäure verdünntes Ammoniak verwendet.

Da bei geringen Ammoniakkonzentrationen ein sehr großes Gasvolumen eingeleitet werden mußte und vor allem für vollständige Absorption des Ammoniaks und für Sättigung des Restvolumens mit Wasserdampf⁹⁾ gesorgt werden mußte, wurde ein besonders wirksames Absorptionsgefäß konstruiert. Das Gefäß war vollkommen aus Feinsilber gefertigt, um raschen Temperaturausgleich und Beständigkeit gegen Schwefelsäure zu erzielen, und bestand aus einer etwa 15 cm³ fassenden, schlanken Dose, die durch einen Silberdeckel fest zu verschließen war. In den Deckel waren das Zu- und Ableitungsrohr eingeschweißt. Das Zuleitungsrohr trug im Innern des Gefäßes vier übereinanderliegende Glocken, ähnlich den Solvay-Kolonnen. Diese Anordnung erlaubte eine relativ hohe Durchströmungsgeschwindigkeit und gewährleistete einen sehr schnellen Temperaturausgleich, gleichzeitig wurde ein Mitreißen von Wassertropfen wirksam verhindert.

Das Absorptionsgefäß befand sich in einem mit Wasser gefüllten Calorimetergefäß aus Nickel, das mit einem Korkstopfen verschlossen war, Abb. 2.

durch den das Thermometer, der rotierende Rührer, die Zu- und Ableitungsrohre des Absorptionsgefäßes und die Zuleitungsdrähte des Heizwiderstandes für die elektrische Eichung geführt waren. Das Calorimetergefäß stand, durch Korkschniden isoliert, ohne weitere Zwischenwand¹⁰⁾ in einem großen Wassermantel. In diesem war eine mehrere Meter lange Spirale aus Kupferrohr angebracht, die direkt unter dem Calorimetergefäß endigte. Durch das Rohr wurde Luft, die die Temperatur des Wassermantels angenommen hatte, hindurchgepreßt, so daß die Vor-

⁹⁾ Unvollständige Absorption des Ammoniaks und unvollständige Sättigung des Restgases mit Wasserdampf, ferner Mitreißen von Wassertropfen infolge von zu schnellem Durchleiten haben voraussichtlich die einzigen uns aus der Literatur bekannten Messungen (Dissertation Dipl.-Ing. Schröth, Braunschweig, Chemisch-Technisches Institut) gestört. Die Resultate dieser Arbeit werden am Schluß diskutiert.

¹⁰⁾ Es hatte sich gezeigt, daß bei kleinen Temperaturerhöhungen und langen Hauptperioden die besten Resultate erzielt werden, wenn nur ein einziger Luftmantel von etwa 6–7 mm Stärke vorhanden ist.

aussetzungen des Newtonschen Abkühlungsgesetzes $-d\vartheta/dt = k(\vartheta - \vartheta_\infty)$ bis auf eine kleine, durch die konstante Rührwärme bedingte Abweichung von ϑ_∞ und der Temperatur des Luftmantels erfüllt waren. Da diese Abweichung bei den Eichungen die gleiche war, fällt der Fehler heraus. Bei der Füllung des Calorimeters mit Wasser war der Wasserwert etwa 250 g. Mit steigender Verdünnung des Ammoniaks wurde naturgemäß die Temperaturerhöhung innerer geringer, da man die Gasmenge nicht beliebig vergrößern konnte, denn das hätte die Hauptperiode zu sehr verlängert. Es wurde daher das Wasser des Calorimeters durch Quecksilber, bei einigen Versuchen auch durch Petroleum ersetzt. Der Wasserwert ging dadurch auf 110 bzw. 95 g zurück. Bei der Verwendung von Quecksilber als Calorimeterflüssigkeit bestand der Mantel des Absorptionsgefäßes nicht aus Feinsilber, sondern aus Stahl, der innen verkupfert und versilbert worden war; der Silberdeckel wurde durch eine dicht schließende Stahlkappe geschützt.

Das Ammoniak wurde einer nur noch halb gefüllten Bombe entnommen und war in Zwischenräumen analysiert worden; es erwies sich stets als 100%ig. Die Apparatur zur Herstellung der verschiedenen Verdünnungen und Mischungen bestand aus zwei Büretten zum Abmessen der Gase, aus zwei großen übereinander stehenden Glaskugeln und einem System von Röhren und Hähnen, das gestattete, die jeweils abgemessenen Gase

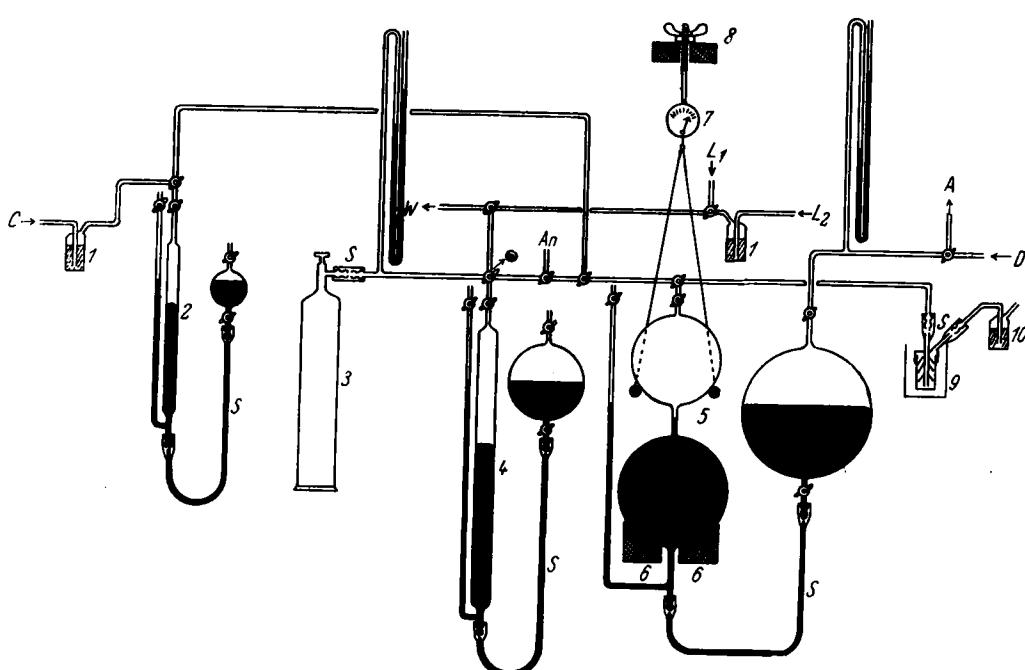


Abb. 3.

- 1 Waschflaschen mit Versuchslösung.
2 Bürette zum Abmessen von Kohlensäure.
3 Ammoniak-Bombe.
4 Bürette zum Abmessen von Ammoniak.
5 Gasometer zum Mischen der Gase.
6 Holzauflage der unteren Kugel.
7 Federwaage.
8 Schraube mit Widerlager.
9 Calorimeter.
10 Blasenzähler mit Indikator auf Ammoniak.
C Kohlensäure-Zuführung.
S Schlauchverbindung.
W Zur Wasserstrahlpumpe.
L₁ Zu den Absorptionsgefäßen für Analyse.
L₂ Zuführung von gereinigter Luft.
A Atmosphäre.
D Zuführung von Druckluft.

verlustfrei in die beiden Kugeln und nach der Mischung von dort in das Calorimeter zu bringen, da sämtliche Verbindungen zusammengeblasen und nirgends Gummischläuche verwendet worden waren. Die Büretten sowie die beiden Glaskugeln standen in je einem Gefäß mit Wasser. Besondere Schwierigkeiten bereitete zunächst die Aufstellung der Glaskugeln, da als Absperrflüssigkeit stets Quecksilber verwendet wurde. Wir halfen uns durch einen kleinen Kunstgriff, die untere Kugel wurde fest aufgestellt, die obere hing in einem Ring, der mit einigen Drähten an einer Federwaage aufgehängt war. Die Federwaage konnte mit einer Schraube so verstellt werden, daß der Zug, der auf die Kugel wirkte, verändert werden konnte. Befand sich kein Quecksilber in der Kugel, so wurde die Federwaage auf Null gestellt. Wurde aber Quecksilber in die Kugel gedrückt, so wurde die Schraube so weit angezogen, daß die Waage das annähernde Gewicht des Quecksilbers anzeigen und somit sicher war, daß die obere Kugel nicht auf der

unteren lastete, was ein sofortiges Zerbrechen des Verbindungsrohres zur Folge gehabt hätte.

Die Absorptionslösung enthielt 9,46% freie Schwefelsäure und war bis zur Sättigung mit Ammonsulfat geschüttelt worden. Sie enthielt stets etwas Ammonsulfat als Bodenkörper, auch im Absorptionsgefäß während eines Versuches.

Der Gang der Versuche war der, daß zunächst das Ammoniak aus der Bombe in die Bürette geleitet und nach einiger Zeit Druck, Temperatur und Volumen genau bestimmt wurde¹¹⁾. Dann wurde das Gas in die Kugeln gedrückt und hier mit vollkommenen trockener oder mit Wasserdampf gesättigter Luft verdünnt, dann folgte eventuell noch ein Zusatz von Kohlensäure, die in einer besonderen kleinen Bürette vorher ebenfalls genau abgemessen war. Durch mehrmaliges Komprimieren der Gase mittels der Sperrflüssigkeit wurde eine genügende Durchmischung erreicht und darauf Temperatur und Druck genau abgelesen. Zu Beginn der Hauptperiode wurde das gut temperierte Gas in das Calorimeter geleitet. Während der Vor- und Nachperiode wurde temperiert, mit Wasserdampf derselben Spannung wie über der Versuchslösung beladene Luft durch das Absorptionsgefäß geleitet, um so eine stete vollständige Sättigung zu Beginn jedes Versuches zu erzielen. Aus demselben Grunde wurde, wie leicht einzusehen, auf eine Vorrechnung verzichtet und nur Nacheichungen vorgenommen. Da am Ende der Hauptperiode die Konzentration der Versuchslösung an Ammonsulfat infolge der Temperaturerhöhung eine größere war als zu Beginn, wurde beim Einleiten von Ammoniak eine etwas kleinere Menge Ammonsulfat ausgeschieden, als dem stöchiometrischen Verhältnis entsprach. Da jedoch auch bei den Eichungen Luft durch das Absorptionsgefäß geleitet wurde, die wie bei den Hauptversuchen mit Wasserdampf beladen war, trat prozentual dieselbe Erhöhung der Konzentration mit der Temperatur ein, und dieser kleine Fehler fällt heraus.

1. Ammoniak + trockene Luft.

Wir begannen unsere Versuche, die sämtlich bei 19,5 bis 20° ausgeführt wurden, mit der Messung der Bildungswärme von Ammonsulfat aus der Versuchslösung und etwa 99%igem Ammoniak und erhielten als Mittelwert + 26,76 kcal/Mol Ammoniak (mit 100%iger H₂SO₄ nach I 32,72 kcal!). Dann verdünnten wir das Ammoniak mit vollkommen trockener Luft, und zwar maßen wir verschiedene Verdünnungen bis hinunter zu 7,5% Ammoniakgehalt. Wie zu erwarten war, erhielten wir innerhalb der Versuchsfehler genau denselben Wert wie bei reinem Ammoniak (+ 26,87 kcal). Es mußte natürlich für die Wasserverdampfung aus der Versuchslösung eine Korrektur eingesetzt, also ihre Verdampfungswärme bestimmt werden. Eine direkte Messung im Calorimeter gelang nicht, da bei Zimmertemperatur zuwenig Wasser verdampfte und die Hauptperiode für die kleinen Temperaturerhöhungen viel zu lang wurde. Da man sich aber die Verdampfungswärme der Lösung in die sehr genau bekannte Verdampfungswärme des Wassers und in eine gleichzeitige Konzentrationswärme der Lösung zerlegt denken kann, maßen wir einfach die Verdünnungswärme der Lösung, indem wir im Calorimeter eine kleine Menge Wasser zu der Lösung fügten. Da es sich nur um eine Korrektur handelt, gibt diese Methode genügend genaue Zahlen. Der Versuch ergab — 8 cal/g Wasser. Die Verdampfungswärme der Lösung betrug somit bei 20°

¹¹⁾ Bei unseren ersten Versuchen wurde die kleine eingeleitete Menge Ammoniak durch Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes bestimmt, daher erklären sich die ziemlich starken Schwankungen der Einzelwerte. Diese Versuche sind in den Tabellen mit einem Stern versehen. Bei allen übrigen Versuchen wurde in der oben beschriebenen Weise (Volumenmessung des Ammoniaks) gearbeitet. Als Spannungskoeffizient des Ammoniaks wurde 0,003802 eingesetzt, als Litergewicht (0°, 760 mm) 0,7708 g.

— 585 cal + 8 cal = — 577 cal/g Wasser. Die bei jedem Versuch verdampfte Menge Wasser war zu klein, als daß sie durch Wägung hätte festgestellt werden können, es wurde deshalb mehrmals eine genau gemessene große Menge trockener Luft durch das Absorptionsgefäß geleitet und durch Differenzwägung die jetzt erheblich größere verdampfte Wassermenge bestimmt.

Tabelle 1.
Reines Ammoniak, Rest trockene Luft.

Ver- such Nr.	mg NH ₃	% NH ₃	Ei- chun- gen	Temp.- Erhöhung korr. °C.	kcal/ Ammoniak unkorr.	kcal/Mol Ammoniak f.verdampf- tes H ₂ O, korr.
1	79,40	98,17	{207,7 208,0}	0,5925	26,42	26,42
2	64,65	98,11	{217,8 216,9}	0,4722	27,03	27,03
3	64,65	98,59	{212,7 212,5}	0,4715	26,40	26,40
4	68,85	98,79	{224,0 224,8}	0,4800	27,03	27,03
5	79,00	99,42	{221,8 221,4}	0,5625	26,88	26,88
		Mittel: 98,62				26,76 ± 0,14
6	72,20	49,59	{219,7 219,4}	0,5160	26,72	26,84
7	74,30	51,30	{207,3 207,4}	0,5630	26,79	26,93
8	75,80	51,41	{220,9 220,4}	0,5405	26,79	26,93
9	75,90	51,86	209,8	0,5655	26,62	26,76
		Mittel: 51,20				26,86 ± 0,26
10	50,90	24,55	{211,1 211,3}	0,3735	26,40	26,79
11	57,90	27,84	{212,0 212,7}	0,4240	26,48	26,88
12	60,10	28,09	{209,6 209,3}	0,4520	26,83	27,18
13	62,40	29,98	{205,7 205,8}	0,4680	26,28	26,64
		Mittel: 27,81				26,88 ± 0,12
14	37,62	7,46	{211,5 —}	0,2515	25,04	26,91
15	38,40	7,43	{211,4 211,2}	0,2660	24,93	26,81
		Mittel: 7,45				26,86 ± 0,05

Gesamtmittel für Wasserverdampfung korrigiert:
26,88 ± 0,05 kcal/Mol Ammoniak.

2. Ammoniak + feuchte Luft.

Bei dieser Versuchsreihe verdünnten wir das Ammoniak mit Luft, die dieselbe Wasserdampfspannung hatte wie die Versuchslösung, so daß diesmal die Korrektur für die Wasserverdampfung nicht eingesetzt zu werden brauchte. Wir maßen Verdünnungen von 50,1 bis 1,8% Ammoniak, was einem Verhältnis von Ammoniak zu Wasserdampf von 74 : 1 bis 1,3 : 1 entsprach. Auch bei allen diesen Versuchen erhielten wir innerhalb der Versuchsfehler die gleichen Werte wie bei reinem Ammoniak (+ 26,88 kcal). Es folgt daraus, daß in der Gasphase kein NH₄OH vorhanden ist, was trotz gelegentlicher Annahme fast selbstverständlich ist.

3. Ammoniak + trockene Luft + Kohlensäure.

Nunmehr versetzten wir das mit trockener Luft auf etwa 2% verdünnte Ammoniak mit 1% trockener Kohlensäure, so daß eine Bildung von Ammoncarbamat ermöglicht wurde. Es zeigte sich jedoch, daß wir auch hier wieder die gleichen Zahlen erhielten wie bei reinem

Tabelle 2.

Versuch Nr.	mg NH ₃	% NH ₃	% Was- ser- dampf	Mole NH ₃ : Mole H ₂ O	Eichun- gen	Temp.- Erhöhung korr. °C	kcal/Mol Am- moniak
1	73,55	50,85	0,69	74 : 1	211,8, 211,6, 211,7	0,5505	26,98
2	74,85	51,36	0,68	76 : 1	211,7	0,5600	26,96
	Mittel:	51,11	0,69	75 : 1	211,7		26,97
3	70,35	33,10	0,93	36 : 1	211,7	0,5310	27,20
4	77,80	36,92	0,88	42 : 1	211,7	0,5818	26,90
	Mittel:	35,00	0,91	39 : 1			27,05
5	29,15	13,74	1,20	11 : 1	211,7	0,2230	27,57
6	35,30	16,84	1,16	15 : 1	211,7	0,2610	26,66
	Mittel:	15,29	1,18	13 : 1			27,12
7	37,28	7,25	1,29	5,7 : 1	211,5	0,2765	26,72
8	37,08	7,38	1,29	5,8 : 1	211,5	0,2740	26,62
9	37,48	7,51	1,29	5,9 : 1	211,5	0,2780	26,71
	Mittel:	7,38	1,29	5,8 : 1			26,69
10	20,27	3,89	1,34	2,9 : 1	211,5	0,1510	26,84
11	19,93	3,89	1,34	2,9 : 1	211,5	0,1460	26,40
	Mittel:	3,89	1,34	2,9 : 1			26,72
12	20,55	1,73	1,37	1,3 : 1	211,5	0,1510	26,47
13	20,43	1,77	1,37	1,3 : 1	211,5	0,1515	26,71
14	20,48	1,80	1,37	1,3 : 1	211,5	0,1520	26,71
15	10,34	2,04	1,37	1,5 : 1	211,5	0,0770	26,83
	Mittel:	1,84	1,37	1,3 : 1			26,68

Gesamtmittel: 26,88 ± 0,07 kcal/Mol Ammoniak.

Ammoniak (+ 26,81 kcal), also ist auch Ammoncarbamat im Gasraum nicht vorhanden. Als Korrektur hätte bei diesen sowie auch den folgenden Messungen die Lösungswärme der Kohlensäure in unserer Versuchslösung in Frage kommen können. Es wurde deshalb durch die vorher kohlensäurefrei gemachte Lösung Kohlensäure geleitet, doch erhielten wir bei mehreren Versuchen keinerlei Wärmetönung, auch wenn bedeutend größere Mengen Lösung verwandt wurden, als in dem Absorptionsgefäß vorhanden war.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	mg NH ₃	% NH ₃	% CO ₂	Mole NH ₃ : Mole CO ₂	Eichun- gen	Temp.- Erhöhung korr. °C	kcal/Mol Am- moniak f.ver- dampftes H ₂ O korr.
1	10,24	1,89	1,00	1,9 : 1	211,5 (211,3)	0,0530	26,77
2	10,49	1,56	0,79	2,0 : 1	211,4 (211,3)	0,0560	26,62
3	10,44	1,97	0,91	2,2 : 1	211,4 (211,3)	0,0545	27,03
	Mittel:	1,81	0,90	2,0 : 1	211,4		26,81 ± 0,12

4. Ammoniak + Kohlensäure
+ feuchte Luft.

Schließlich verdünnten wir das Ammoniak mit feuchter Luft und fügten dann wechselnde Mengen Kohlensäure hinzu, die ebenfalls vorher durch die Versuchslösung geleitet worden war und somit dieselbe Wasserdampfspannung hatte. Eine eingehendere Diskussion der Ergebnisse versuchen wir nach der Aufführung der Experimentaldaten zu geben.

Im Gasraum könnte sich nach den stöchiometrischen Verhältnissen bei Versuch I Ammoncarbonat, bei den übrigen Ammonbicarbonat bilden, denen stets wechselnde Mengen der Dissoziationsprodukte (NH₃, CO₂, H₂O) beigemengt wären. Besteht etwas undissoziiertes Salz im Gasraum, so muß bei der positiven Bildungswärme des Salzdampfes aus den Komponenten die Bildungswärme von Ammonsulfat kleiner sein als bei Zusatz von nur Wasserdampf oder nur Kohlensäure zum Ammoniak, und zwar muß nach dem Massenwirkungsgesetz die Bildungswärme um so niedriger ausfallen, je größer das Konzentrationsprodukt der überschüssigen Komponenten ist. Bei der geringen und langsamen Temperaturerhöhung ist eine quantitative Behandlung der Meßresultate an Hand des Massenwirkungsgesetzes nicht möglich, nur eine qualitative. Darum ist die vereinfachte Annahme zulässig, daß bei Versuch II bis IV nur Ammonbicarbonat, kein Carbonat vorhanden ist.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	mg NH ₃	% NH ₃	% CO ₂	% H ₂ O	Mole NH ₃ :CO ₂ :H ₂ O	Eichungen	Temp.-Erh. korr. °C	kcal/Mol Ammoniak
1	10,45	1,79	0,84	1,37	2 : 0,94 : 1,53	211,5	0,0727	25,05
2	10,27	1,99	0,92	1,37	2 : 0,92 : 1,38	211,3	0,0730	25,60
3	10,21	1,96	1,02	1,37	2 : 1,04 : 1,40	211,4	0,0725	25,57
4	10,36	2,03	1,07	1,37	2 : 1,05 : 1,35	211,3	0,0760	26,42
5	10,32	1,99	0,89	1,37	2 : 0,89 : 1,38		0,0725	25,29
I. Mittel:	1,95	0,95	1,37	2 : 0,97 : 1,41			25,59 ± 0,24
6	10,44	1,99	3,77	1,37	1 : 1,9 : 0,7		0,0730	25,18
7	10,31	1,98	3,67	1,37	1 : 1,9 : 0,7		0,0705	24,63
8	10,51	2,06	4,05	1,37	1 : 2,0 : 0,7	211,4	0,0735	24,99
9	10,49	2,03	3,97	1,37	1 : 2,0 : 0,7		0,0735	25,24
II. Mittel:	2,02	3,87	1,37	1 : 1,9 : 0,7			25,01 ± 0,14
10 ¹⁾	5,63	1,10	0,52	1,37	2 : 0,95 : 2,5	{ 96,77 97,18 }	0,0888	26,04
11 ²⁾	5,36	1,05	0,53	1,37	2 : 1,0 : 2,6	{ 118,3 117,5 }	0,0660	24,71
12	6,00	1,17	0,57	1,37	2 : 0,98 : 2,3	117,2 ³⁾	0,0765	25,46
III. Mittel:	1,11	0,54	1,37	2 : 0,97 : 2,5			25,40 ± 0,40
13	5,44	1,07	2,58	1,37	1 : 2,4 : 1,3	117,6	0,0685	25,14
14	5,16	1,02	2,49	1,37	1 : 2,4 : 1,3	116,9	0,0630	24,37
15	5,31	1,04	2,43	1,37	1 : 2,3 : 1,3	116,2	0,0660	24,82
16	5,32	1,06	2,53	1,37	1 : 2,4 : 1,3	118,0	0,0662	24,88
IV. Mittel:	1,05	2,51	1,37	1 : 2,4 : 1,3	117,2		24,80 ± 0,15

¹⁾ Petroleum als Calorimeterflüssigkeit. ²⁾ Versuche 11–16 Quecksilber als Calorimeterflüssigkeit. ³⁾ Mittel aus den unter 13–16 angeführten Eichwerten.

Verteilt man die Gase so, daß nur ein Salz entsteht, und rechnet alle Zahlen auf ein Mol Ammoniak um, so ergibt sich folgendes Schema:

Vers. Nr.	Mole Salz	Überschuß			kcal/Mol Ammoniak
		Mole NH ₃	Mole CO ₂	Mole H ₂ O	
I	0,49 „(NH ₄) ₂ CO ₃ “	0,02	—	0,22	25,6 ± 0,2
II	0,68 „(NH ₄)HCO ₃ “	0,32	1,24	—	25,0 ± 0,1
III	0,49 „(NH ₄)HCO ₃ “	0,51	—	0,74	25,4 ± 0,4
IV	1,00 „(NH ₄)HCO ₃ “	—	1,40	0,30	24,8 ± 0,2

Vergleichbar sind nur Versuch II bis IV. zieht man bei „überschüssigem“ Ammoniak die Neutralisationswärme des „freien“ Ammoniaks ab und rechnet die restierende Wärmetönung auf ein Mol Ammonbisulfat um, berechnet ferner das Produkt aus den Konzentrationen der „überschüssigen Komponenten“ pro Mol Ammonbisulfat, so ergibt sich folgendes Bild:

Versuch Nr.	Konzentrationsprodukt der übersch. Komponenten pro Mol „NH ₄ HCO ₃ “	Bildungswärme von 1/2 (NH ₄) ₂ SO ₄ pro Mol „NH ₄ HCO ₃ “	
		24,8 ± 0,2	24,6 ± 0,1
IV	0,42	24,8 ± 0,2	
II	0,86	24,6 ± 0,1	
III	1,57	23,9 ± 0,4	

Die Bildungswärme von einem Mol Ammonsulfat pro (NH₃ + CO₂ + H₂O = „NH₄HCO₃“) nimmt also nach unseren Versuchen, trotz der zum Teil nicht unerheblichen Unsicherheit um so mehr ab, je größer das Produkt aus den Konzentrationen der „überschüssigen Komponenten“ ist, entsprechend den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes. Eine quantitative Auswertung der Zahlenreihe ist aus verschiedenen Gründen nicht möglich: erstens reicht die Meßgenauigkeit nicht aus, zweitens ist die Massenwirkungskonstante des Gasgleichgewichts und die Bildungswärme des dampfförnigen Ammonbicarbonats unbekannt.

In der Praxis wird die bei der Bildung von Ammonsulfat verbrauchte Schwefelsäure dauernd wieder ersetzt, so daß der Prozeß vollkommen kontinuierlich verläuft. Ein solches Arbeiten war im Calorimeter nicht durchzuführen. Um den Verhältnissen in der Praxis näherzukommen, bedurfte es daher noch einer Korrektur. War eine bestimmte Menge Ammoniak in die stets gleiche Menge Versuchslösung geleitet worden, so entstand eine Endlösung, deren Gehalt an Schwefelsäure rechnerisch zu ermitteln war. Wurde jetzt eine solche Lösung hergestellt und im Calorimeter mit soviel etwa 95%iger Schwefelsäure versetzt, daß wieder die Versuchslösung, 9,46% freie Schwefelsäure und Ammonsulfat gesättigt, entstand, so ist die hierbei erhaltene Wärmetönung die Korrektur, die, zu den bei den Hauptversuchen gemessenen und auf ein Mol Ammonsulfat umgerechneten Werten addiert, der Wärmetönung des kontinuierlichen

kcal/Mol Schwefelsäure mit der zugefügten Schwefelsäremenge. Die Kurve weist bei dem Punkt, der 10 mg eingeleitetem Ammoniak entspricht, eine starke Richtungsänderung auf. Eine Erklärung hierfür fanden wir nicht, doch glauben wir nicht, daß der Knickpunkt auf Versuchsfehlern beruht, da die verschiedensten Messungen stets dieselben Werte ergaben.

Die folgende Tabelle gibt die auf ein Mol Ammonsulfat umgerechneten Bildungswärmen plus den aus der Kurve entnommenen Korrekturen.

Tabelle 5.

mg NH ₃	% NH ₃	% CO ₂	% H ₂ O	kcal/Mol Ammonsulfat*	Mittel kcal
71,3	98,62	—	—	61,80	62,00
74,6	51,20	—	—	62,04	
57,8	27,81	—	—	62,09	
38,0	7,45	—	—	62,06	
74,2	51,11	—	0,69	62,26	
74,1	35,00	—	0,91	62,42	62,08
32,2	15,29	—	1,18	62,58	
37,3	7,38	—	1,29	61,72	
20,1	3,89	—	1,34	61,79	
18,0	1,84	—	1,37	61,71	
10,4	1,18	0,90	—	61,98	61,98
10,3	1,95	0,95	1,37	59,54	58,38
10,3	2,02	3,87	1,37	58,38	
5,7	1,11	0,54	1,37	59,26	
5,3	1,05	2,51	1,37	58,07	

* Bei Gasgemischen ohne Wasserdampfgehalt ist für Wasserverdampfung korrigiert.

Als Gesamtmittel der ersten drei Versuchsreihen ergibt sich $62,04 \pm 0,1$ kcal, beim Mitteln nach Wert $62,08 \pm 0,1$ kcal, es macht also nichts aus, ob man alle Einzelversuche gleich bewertet oder denen mit größerer Temperaturerhöhung einen höheren Wert beilegt. Berücksichtigt man die Gesamtunsicherheit, so ergibt sich die Wärmetönung für den kontinuierlichen Prozeß bei 20°:

$$+ 62,0 - 62,1 \pm 0,1 \text{ kcal/Mol Ammonsulfat.}$$

Aus der letzten Versuchsreihe erhält man für Gasgemische mit dem technischen Gehalt an Kohlensäure als Mittelwert + 58 bis 59 kcal/Mol.

H. Schröth hat ähnliche Messungen wie wir in einem größeren Temperatur- und Konzentrationsbereich angestellt (Dissertation Braunschweig, 1929). Seine Resultate weichen erheblich von den unsrigen ab. Wir haben nur die bei 20° angestellten Versuche zu diskutieren. Für reines Ammoniak findet Schröth + 32,4 kcal pro Mol Ammoniak, also 21% mehr als wir. Wasserdampfzusatz erniedrigt bei Schröth die Bildungswärme bis auf 17 bis 18 kcal, während wir bei zahlreichen Einzelversuchen keinen Einfluß konstatieren konnten. (NH₃) und (H₂O) bestehen also nach unseren Messungen in der Gasphase unverbunden nebeneinander. Das starke Absinken der Bildungswärme bei Verwendung von trockenem Ammoniak-Kohlensäure-Gemisch, das Schröth beobachtet, beruht auf der Nutzung eines um 21% zu hohen Wertes für reines Ammoniak. Nach unseren Messungen ist in der Gasphase Ammoncarbamid nicht vorhanden. Schröths Kurven für Ammoniak-Wasser-Kohlensäure-Gemische, die teils ein Maximum, dann ein Absinken, teils abwechselnde Maxima und Minima zeigen, scheinen uns aus verschiedenen Gründen indiskutabel zu sein. Wir stimmen aber mit ihm darin überein, daß etwas undissoziertes Carbonat oder Bicarbonat in der Gasphase vorhanden

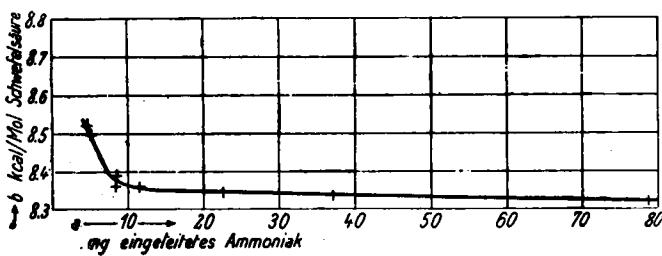


Abb. 4.

Prozesses entspricht. Abb. 4 zeigt die Änderung der Wärmetönung: Versuchslösung, in die (a) mg Ammoniak eingeleitet waren, + Schwefelsäure = Anfangslösung mit 9,46% Schwefelsäure + (b)

ist. Unsere Werte lassen sich durch das Massenwirkungsgesetz erklären, was namentlich bei der Zickzakkurve von Schröth (1,1% Ammoniak, 2,0% Wasser, 0 bis 10% Kohlensäure) nicht der Fall ist.

Zusammenfassung.

Die Bildungswärme von kristallisiertem Ammonsulfat aus gasförmigem Ammoniak und 100 bis 96,6%iger Schwefelsäure bei 20° sowie die Lösungswärme von Ammonsulfat in einem großen Konzentrationsbereich ebenfalls bei etwa 20° werden bestimmt; hierbei ergeben sich gegen Thomas merkliche Unterschiede. Verdünntes und mit Wasserdampf und Kohlensäure gemischtes Ammoniak wird bei etwa 20° in der technischen Ammoniak

sulfat-Schwefelsäure-Lösung absorbiert. Zusatz von Wasserdampf oder Kohlensäure allein ändern die Wärmetönung des reinen Ammoniaks nicht. Hingegen wird die Wärmetönung bei Zusatz beider Gase erniedrigt. Das weist darauf hin, daß NH₃OH sowie Ammoncarbamid im Dampfraum nicht vorhanden sind, wohl aber gewisse Mengen von Bicarbonat oder Carbonat. Der Gang der Wärmetönungen mit steigenden Zusätzen bestätigt bei Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes obige Annahme.

Aus Hilfsmessungen wird die Wärmetönung bei kontinuierlichem Betrieb (Zufüßen von konzentrierter Schwefelsäure) abgeleitet. [A. 68.]

Beitrag zur Erforschung der alkalischen Verseifung der Fette in alkoholischer Lösung in bezug auf die Bestimmung des Unverseifbaren.

Von Dr. J. DAVIDSOHN und Dipl.-Ing. E. J. BETTER,
Chemisches Laboratorium für die Öl-, Fett- und Seifen-Industrie, Berlin-Schöneberg.

(Eingeg. 18. April 1931.)

Über den Chemismus der bei der Bestimmung des Unverseifbaren bzw. der Verseifungszahl üblichen Verseifung durch alkoholische Alkalien war schon in früheren Zeiten viel die Rede. Daß bei der alkoholischen Verseifung als Zwischenprodukt Alkoholester der Fettsäuren entstehen, wurde wohl schon durch Untersuchungen festgestellt, die von dem Kreise Chevreuls ausgingen. Im Jahre 1852 stellt Duffy¹⁾ Versuche an mit Stearin, das er mit wechselnden Mengen Natriumalkoholat verseift, und findet, daß zwischen der Menge des zur Verseifung angewendeten Natriumalkoholats und der Menge des entstehenden Fettsäureesters Beziehungen bestehen.

Bouïs²⁾ äußert sich wie folgt: Aus verschiedenen Versuchen ersehe ich, daß in Fällen, wo man das Fett mit einer zur vollkommenen Verseifung unzulänglichen Menge alkoholischer Kalilauge verseift, Ester der Fettsäuren entstehen.

Einen geringen Rückschlag in der richtigen Erkenntnis des Vorganges bezeichnet die Mitteilung Geiteles³⁾, der der Meinung war, ein Gemisch erhalten zu haben, das Abbauprodukte der Triglyceride in Form von Di- und Monoglyceriden darstelle, die bei der alkoholischen Verseifung entstehen.

Erst die Untersuchungen von Henriques⁴⁾ brachten vollständige Klärung. Die Zusammenfassung dessen, was er feststellen konnte, lautet wie folgt: Die Hydrolyse der Triglyceride verläuft beim Einmischen von alkoholischen Laugen immer so, daß stets in erster Phase das ganze Glycerin abgespalten und durch den Äthylrest ersetzt wird; es gelingt auch unter bestimmten Bedingungen, dieses Zwischenstadium glatt zu erreichen, bevor die wirkliche Verseifung weit vorgeschritten ist.

Henriques führte Verseifungen aus auf kaltem und heißem Wege und konnte zeigen, daß bei Tribenzoin, Tripalmitin, Leinöl, Mandel-, Rüb-, Oliven- und Rizinusöl schon bei Anwendung von 15% der nach Berechnung notwendigen alkoholischen Kalilauge Petrolätherextrakt entsteht, der leicht alkohollöslich ist und somit kein Neutralöl sein kann. Er stellt dann einwandfrei fest, daß der Rückstand Äthylester der Fettsäuren darstellt, und daß das Glycerin sich völlig abgespalten hat. Je konzen-

trierter die Lauge war, desto schneller ging der Vorgang der Umesterung vor sich. Wie schnell diese Umesterung verläuft im Gegensatz zur eigentlichen alkalischen Verseifung, die die zweite Stufe des Vorganges darstellt, kann aus folgender Tabelle von Henriques ersehen werden. Die Versuche, über die die Tabelle berichtet, wurden in folgender Weise ausgeführt: Das Öl wurde in einem Kolben mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Lauge versetzt und schnell durchgeschüttelt. Nachdem die Mischung sich klärte, wurde die überschüssige Lauge mit $\frac{1}{2}$ HCl neutralisiert, wobei gleichzeitig auch die Verseifungszahl bestimmt wurde. Nachdem der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt war, wusch man die gebildeten Seifen aus. Der Rest konnte dann nur unzersetzes und umgeestertes Glycerid sein. Durch die Destillationsmethode von Henriques wurden die Glyceride von den Fettsäureestern getrennt, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Ein- gewo- genes Fett in g	cm ³ $\frac{1}{2}$ KOH	Proz. der theor. erford. Menge	Dauer der Vers. i. min	Ge- funde- ne V.-Z.	Ver- seift i. Proz. d. Ein- waage	Das Unverseifbare
48	360	110	3	19,1	10	kein Glycerid, also nur Fettsäureester
48	150	47	3	19,75	10,41	kein Glycerid, also nur Fettsäureester
48	75	23,5	3,5	20,11	10,6	3 g Glycerid, Rest Fettsäureester
48	60+60 Alkohol	19	6,5	18,2	9,6	4,5 g Glycerid, Rest Fettsäureester

Die Tabelle zeigt, daß unabhängig von der Menge der Lauge nur ein ganz kleiner Teil (etwa 10%) des Fettes nach einigen Minuten der Reaktionsdauer als richtige Seife vorliegt; der Rest des Fettes jedoch, abgesehen von kleinen Mengen in den beiden letzten Fällen, verwandelte sich fast sofort in den entsprechenden Äthylester der Fettsäuren. Es ist also so, daß im allgemeinen die Reaktion der Umesterung mit großer Geschwindigkeit geschieht, demgegenüber die eigentliche alkalische Verseifung nun unvergleichlich langsamer erfolgt. Ist die Menge des Alkalins nicht viel größer als die äquivalente Menge, so stellt sich am Ende der Reaktion eine Art Gleichgewicht zwischen dem Fettsäureäthylester-

¹⁾ Liebigs Jahresberichte 1852, 513.

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 1857, 35, 45.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 1897, 429.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 1898, 338, 697.