

Über die Veresterung der Fettsäuren in Glycerin

Von

Anton Kailan und Hans Raupenstrauch

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Oktober 1924)

Bei der großen Verbreitung der Glycerinester der Fettsäuren in der Natur war es von besonderem Interesse zu erfahren, wie schnell die Veresterung dieser Säuren in Glycerin mit verschiedenen Mineralsäuren als Katalysatoren vor sich geht, wie die sogenannte direkte Esterbildung verläuft und welche Rolle dem Einfluß des Wassers, der ja bekanntlich bei Veresterungen von großer Bedeutung ist, in beiden Fällen zukommt.

Wertvolle Anhaltspunkte ergaben die Arbeiten von H. Goldschmidt und A. Thuesen über die Veresterungsgeschwindigkeit der Fettsäuren bis zur Laurinsäure in Methylalkohol,¹ von Goldschmidt über Veresterungen derselben Säuren in Äthylalkohol,² von A. Kailan über die Esterbildung der Benzoesäure in Glycerin³ und von A. Kailan und R. Obogi über die Veresterungsgeschwindigkeit der norm. Buttersäure in Glycerin.⁴

Nun ist die Löslichkeit der Fettsäuren in Glycerin eine beschränkte. Es ließ sich wohl bei 25° eine zirka $\frac{1}{3}$ norm. Kapronsäurelösung herstellen, dagegen nur mehr eine $\frac{1}{40}$ norm. Kaprylsäurelösung, bei 183·5 von letzterer auch eine $\frac{1}{20}$ norm., dagegen nur mehr eine $\frac{1}{80}$ norm. Laurinsäurelösung, während die Löslichkeit der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure eine noch beträchtlich geringere ist.

Der Gedanke, vegetabilische Öle und Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel anzuwenden, erwies sich gleichfalls als unausführbar, da die Löslichkeit von Glycerin darin eine zu geringe ist.

Es konnten daher nur die Veresterungsgeschwindigkeiten bis zur Kaprylsäure gemessen werden. Da nun von der Buttersäure bis zur Kaprylsäure die Veresterungsgeschwindigkeit in Glycerin, ebenso wie die in Äthylalkohol sich nicht mehr stark ändert, kann daraus der Schluß gezogen werden, daß dies ebenso wie für letzteren Alkohol auch für Glycerin noch bei weiterem Aufsteigen in der Fettsäurereihe gilt. Man vermag also auf die Weise die nicht direkt meßbare Veresterungsgeschwindigkeit der Palmitin- und Stearinsäure in Glycerin mit einiger Sicherheit zu erschließen.

¹ Z. Ph. Ch. LXXXI, 30 (1913).

² » » » LX, 228 (1907) (mit O. Udby) u. Z. f. Elektroch. 17 (1911), 684.

³ Rec. trav. chim. 41, 592 (1922).

⁴ » » » 43 (1924), 612.

Gemessen wurden die Veresterungsgeschwindigkeiten der norm. Butter-, *i*-Valerian-, norm. Valerian-, norm. Kapron- und der norm. Kaprylsäure mit Salzsäure, der norm. Valeriansäure auch mit Schwefelsäure als Katalysatoren in wasserarmem und bei der *i*-Valerian- und norm. Kapronsäure mit Salzsäure, bei der norm. Valeriansäure mit Salz- und Schwefelsäure auch in wasserreichem Glycerin bei 25°.

Da nun im Gegensatz zur glyzerinischen Salzsäure der Titer der glyzerinischen Schwefelsäure verhältnismäßig rasch abnimmt, mußte auch eine Reihe von Messungen über die Veresterung der Schwefelsäure in wasserarmem und wasserreichem Glycerin gemacht werden.

Die Veresterungsgeschwindigkeiten ohne Katalysatoren wurden bei der *i*-Valerian-, norm. Valerian-, Kapron- und der Kaprylsäure bei 183·5° ermittelt, bei der ersten und letzten nur in ursprünglich absolutem Glycerin, bei den beiden anderen auch in wasserhaltigem.

Das verwendete Glycerin war aus dem käuflichen »chemisch-reinen« durch doppelte Vakuumdestillation erhalten worden und praktisch säurefrei. Es wurde für die Versuche nur die Mittelfraktion benützt, die bei 12 mm Druck einen Siedepunkt von 175° zeigte und eine Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1\cdot25807$ ergab. Sowohl Siedepunkt als auch Dichte stimmen gut überein mit den Werten, die A. Kailan aus mit sehr großen Glycerinmengen angestellten Versuchen¹ abgeleitet hat. Nach der dort mitgeteilten Formel für die Temperaturabhängigkeit der Dichte von absolutem Glycerin erhält man $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1\cdot25781$.

Die Daten der verwendeten Fettsäuren (reinste synthetische Kahlbaum'sche Präparate) nach erfolgter Rektifikation, beziehungsweise Umkrystallisierung aus Alkohol (Kaprylsäure) waren folgende:

Buttersäure: Sie war das von A. Kailan und R. Obogi benützte Präparat.²

i-Valeriansäure: Siedepunkt 173·5 (745 mm); $\alpha_D = +2\cdot90$. Sie enthielt demnach 17·20% *d*-Methyläthyllessigsäure ($\alpha_D = 17\cdot85$). 0·1450 g erforderten zur Neutralisation 30·80 cm³ 0·04607 norm. Natronlauge (berechnet 30·83 cm³).

Valeriansäure: Siedepunkt 184·5° (743 mm); 0·1268 g benötigen zur Neutralisation 38·91 cm³ 0·03204 norm. Natronlauge (berechnet 38·77 cm³).

Kapronsäure: Siedepunkt 201·5° (750 mm); 0·2040 g benötigen zur Neutralisation 28·30 cm³ 0·06211 norm. Barytlauge (berechnet 28·28 cm³).

Kaprylsäure: Schmelzpunkt 16°; 0·2040 g erfordern zur Neutralisation 22·57 cm³ 0·06211 Barytlauge (berechnet 22·79 cm³). Diese Titration wurde in neu-krystallisiertem Alkohol ausgeführt.

Die Titrationsen bei den Versuchen wurden mit Baryt- oder Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator ausgeführt. Die Ziffern bei den Tabellennummern zeigen an, welche der folgenden Laugen für den betreffenden Versuch benützt wurde:

¹ Z. Anal. Chem. 51, 81 (1911).

² L. c.

I	0·04607	norm. Natronlauge
II	0·04288	» Barytlauge
III	0·06211	» »
IV	0·06198	» Natronlauge
V	0·03204	» »
VI	0·04926	» »

I. Die Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure.

1. bei 25°.

Die glyzerinische Salzsäure wurde durch halbstündiges Einleiten von mit Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoffgas in absolutes, eisgekühltes Glycerin in etwa 0·6 norm. Konzentration erhalten. Der Titer einer solchen Säure war bei Zimmertemperatur nach zwei Wochen unverändert, während der Titer einer zirka 0·6 norm. Lösung von Valeriansäure in Glycerin schon nach 5 bis 6 Tagen um ungefähr 3% abnimmt. Daher wurden die Fettsäurelösungen immer am Tage des Versuches selbst (höchstens 0·5 norm.) hergestellt. Diese Säurelösungen wurden im Thermostaten auf 25° vorgewärmt, sodann in benötigter Menge in gedämpfte, mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehene, weithalsige Kölbchen eingewogen und im gewünschten Verhältnis mit absolutem Glycerin verdünnt. Bei den Versuchen in wasserhaltigem Glycerin wurde die berechnete Wassermenge zugewogen. Nach erfolgter Einwage wurde mit einem gebogenen Glasstabe gut durchgerührt, die zur Kontrolltitration erforderliche Menge herausgewogen, der Kolben in den Thermostaten gebracht und die Probe rasch titriert. Zur Erleichterung der Durchmischung wurde bei den späteren Versuchen die Einwage in einem weiten eprovettenartigen, mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Wägerohr ausgeführt. Das Reaktionsvolumen wurde aus den von A. Kailan und R. Obogi für 0·15 norm. glyzerinische Buttersäure mit $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·258$ und für 0·2 norm. glyzerinische Salzsäure mit $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·259$ gefundenen Dichten ermittelt, wobei angenommen wurde, daß sich die Dichte linear mit dem Säuregehalt ändert. Bei den Versuchen mit wasserhaltigem Glycerin wurde der Prozentgehalt an Wasser bestimmt und die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$ des verwendeten Glycerins aus dem in den Tabellen von Landolt-Börnstein (5. Aufl., p. 459) angegebenen Ausdehnungskoeffizienten und den von Gerlach angegebenen Dichten wässriger Glycerinlösungen bei 15°¹ ermittelt. Die bei den Kontrollbestimmungen erhaltenen Werte geben hinlängliche Übereinstimmung mit dem berechneten Säuretiter, wenn man die Veresterung in Betracht zieht, die vom Moment des

¹ Z. f. Anal. Chem., 24, 110.

Einwägung der glyzerinischen Salzsäure bis zum Ausgießen der gewogenen Proben in Wasser — der praktischen Beendigung der Reaktion — vor sich geht.

Zur Überprüfung der Arbeitsmethode wurde ein Versuch mit norm. Buttersäure ausgeführt und $K/C = 1.60$ gefunden, gegenüber dem von A. Kailan und R. Obogi ermittelten $K/C = 1.59$.

In den folgenden Tabellen finden sich unter t die Zeiten in Stunden angegeben, die vom Augenblick, da die Hälfte der zuzusetzenden glyzerinischen Salzsäure zur Fettsäurelösung geflossen war, bis zum Ausgießen der betreffenden Probe in Wasser vergangen waren. Dabei wurde die Zeit von der Entnahme aus dem Thermostaten, der auf 25° eingestellt war, bis zum Ausgießen in Wasser — etwa 4 bis 6 Minuten wegen der vorzunehmenden Wägung — bei einer Zimmertemperatur von 15° halb, bei höherer Temperatur mit einem entsprechend größeren Bruchteil in Rechnung gestellt. Unter c , a , $a-x$ sind die cm^3 Lauge angeführt, die ursprünglich, beziehungsweise nach t Stunden zur Neutralisierung der in 5 g Gemisch enthaltenen Salz-, beziehungsweise Fettsäure erforderlich waren. C , A , X , w_0 sind die Konzentrationen der Salzsäure, der Fettsäure, des Esters und des ursprünglich vorhandenen Wassers in Molen pro Liter bei 25° ; die Konzentration des zur Zeit t seit Versuchsbeginn im Mittel vorhanden gewesenen Wassers, die sogenannte mittlere Wasserkonzentration w wurde gleich $w_0 + X/2$ gesetzt; unter k finden sich die für Brigg'sche Logarithmen geltenden monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten, unter k_m die mit Berücksichtigung des Gewichtes p einer jeden Einzelbestimmung gefundenen Mittelwerte der k . Dieses p ist proportional $t^2 (a-x)^2$, wenn die Zeitbestimmungen als fehlerfrei angenommen werden, was bei der großen Reaktionsgeschwindigkeit allerdings nicht mehr streng richtig ist, und die Titrationsfehler im ganzen Verlauf des gleichen Versuches als gleich groß. In gleicher Weise wie die k_m aus den k sind die w_m aus den einzelnen w berechnet. Die k ber. sind nach den für die jeweilig veresterte Fettsäure geltenden, später mitzuteilenden Formeln berechnet.

A.

Buttersäure.

Tabelle 1 (II).

$$a = 8.64, A = 0.0933, c = 6.98, C = 0.0754, w_0 = 0.$$

t	$a-x$	k
0.10	8.56	.
1.02	6.44	0.125
1.85	5.12	0.123
2.59	4.22	0.120
3.36	3.39	0.121
4.27	2.68	0.119

$$w_m = 0.025, k_m = 0.121, k_m/c = 1.60.$$

i-Valeriansäure.

a) Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin.

Tabelle 2 (I).

 $a = 9.20, A = 0.1066, c = 2.81,$
 $C = 0.0326, w_0 = 0.$

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
0.12	9.18	.
1.36	8.83	0.0131
5.91	7.74	0.0127
22.90	4.71	0.0127
29.58	3.90	0.0126
64.83	1.53	0.0120

 $k_m = 0.0125, k_m/C = 0.384,$
 $w_m = 0.032; k_{ber.} = 0.0125.$

Tabelle 3 (I).

 $a = 9.38, A = 0.1089, c = 6.88,$
 $C = 0.0799, w_0 = 6.$

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
0.15	9.40	.
1.50	8.39	0.0323
4.35	6.87	0.0311
5.19	6.46	0.0312
6.60	5.86	0.0310
11.71	4.20	0.0298
24.14	1.77	0.0300

 $k_m = 0.0305, k_m/C = 0.382,$
 $w_m = 0.028; k_{ber.} = 0.0306.$
Tabelle 4 (III).¹
 $a = 6.10, A = 0.0955, c = 5.32,$
 $C = 0.0833, w_0 = 0.$

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
0.10	6.07	.
1.85	5.29	0.0334
3.03	4.87	0.0323
8.25	3.34	0.0317
11.06	2.70	0.0320
22.28	1.20	0.0317

 $k_m = 0.0319, k_m/C = 0.383,$
 $w_m = 0.026; k_{ber.} = 0.0320.$

Tabelle 5 (I).

 $a = 8.50, A = 0.0988, c = 13.68,$
 $w_0 = 0, C = 0.1590.$

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
0.17	8.52	.
0.45	7.95	0.0646
1.47	6.86	0.0633
3.22	5.37	0.0619
4.38	4.56	0.0618
7.91	2.86	0.0598

 $k_m = 0.0612, k_m/C = 0.385,$
 $w_m = 0.024; k_{ber.} = 0.0612.$

Tabelle 6 (I).

 $a = 8.55, A = 0.0995, c = 28.62, C = 0.3331, w_0 = 0.$

<i>t</i>	<i>a-x</i>	<i>k</i>
0.20	8.54	.
0.46	7.40	0.136
0.81	6.69	0.132
1.16	6.05	0.130
2.04	4.58	0.133
3.36	3.25	0.125
21.58	0.06	.

 $k_m = 0.129, k_m/C = 0.388, w_m = 0.023;$
 $k_{ber.} = 0.128.$

¹ Die bei Versuch 4 verwendete *i*-Valeriansäure war anderer Herkunft als bei den übrigen Versuchen, zeigte aber trotzdem dieselben Konstanten; 0.2010 g dieser Säure verbrauchen zur Neutralisation 31.80 cm³ 0.06211 norm. Barytlauge (berechnet 31.70 cm³).

b) Versuche in wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 7 (II).

$a=9.29$, $A=0.1001$, $c=7.99$,
 $C=0.0861$, $w_0=0.653$.

t	$a-x$	k
0.13	9.32	.
4.77	7.40	0.0207
6.79	7.00	0.0181
8.83	6.30	0.0191
22.85	3.21	0.0202
26.71	2.65	0.0204

$k_m=0.0199$, $k_m/C=0.231$,
 $w_m=0.680$; $k_{ber.}=0.203$.

Tabelle 8 (II).

$a=9.51$, $A=0.1026$, $c=14.88$,
 $C=0.1606$, $w_0=0.704$.

t	$a-x$	k
0.07	9.48	.
2.50	7.65	0.0378
4.86	6.25	0.0375
8.60	4.58	0.0369
12.83	3.17	0.0372
24.01	1.30	0.0360

$k_m=0.0370$, $k_m/C=0.231$,
 $w_m=0.733$; $k_{ber.}=0.0366$.

Tabelle 9 (II).

$a=9.36$, $A=0.1012$, $c=30.78$,
 $c=0.3327$, $w_0=0.696$.

t	$a-x$	k
0.15	9.18	.
2.27	6.16	0.0800
3.24	5.22	0.0783
5.54	3.61	0.0747
6.90	2.80	0.0760
8.96	1.87	0.0781
47.50	-0.08	.

$k_m=0.0770$, $k_m/C=0.231$,
 $w_m=0.726$; $k_{ber.}=0.0762$.

Tabelle 10 (II).

$a=9.21$, $A=0.0991$, $c=7.71$,
 $c=0.0830$, $w_0=1.300$.

t	$a-x$	k
0.12	9.19	.
3.71	8.20	0.0136
8.32	7.13	0.0134
9.76	6.80	0.0135
22.88	4.57	0.0133
28.18	3.86	0.0134

$k_m=0.0134$, $k_m/C=0.162$,
 $w_m=1.323$; $k_{ber.}=0.0138$.

Tabelle 11 (II).

$a=9.40$, $A=0.1013$, $c=14.83$,
 $C=0.1598$, $w_0=1.414$.

t	$a-x$	k
0.08	9.35	.
3.57	7.60	0.0259
4.90	6.94	0.0269
6.87	6.26	0.0257
8.48	5.57	0.0268
23.92	2.32	0.0254

$k_m=0.0260$, $k_m/C=0.163$,
 $w_m=1.438$; $k_{ber.}=0.0251$.

Tabelle 12 (II).

$a=9.41$, $A=0.1015$, $c=31.00$,
 $C=0.3344$, $w_0=1.335$.

t	$a-x$	k
0.20	9.34	.
0.79	8.52	0.0546
3.30	6.17	0.0556
4.71	5.24	0.0540
7.69	3.68	0.0530
10.23	2.67	0.0535
72.30	0.10	.

$k_m=0.0538$, $k_m/C=0.161$,
 $w_m=1.364$; $k_{ber.}=0.0545$.

Ordnet man die Versuche mit gleichem Wassergehalt nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so ergibt sich folgende Übersicht:

$$w_0 = 0.$$

Versuch	2	3	4	5	6
<i>C</i>	0·0326	0·0799	0·0833	0·1590	0·3331
<i>w_m</i>	0·032	0·028	0·026	0·024	0·023
<i>km</i> / <i>C</i>	0·384	0·382	0·383	0·385	0·388

Mittel: 0·027, 0·384.

$$w_0 = 0·653—0·704.$$

Versuch	7	8	9
<i>C</i>	0·0861	0·1606	0·3327
<i>w_m</i>	0·680	0·733	0·726
<i>km</i> / <i>C</i>	0·231	0·231	0·231

Mittel: 0·713, 0·231.

$$w_0 = 1·300—1·414.$$

Versuch	10	11	12
<i>C</i>	0·0830	0·1598	0·3344
<i>w_m</i>	1·323	1·438	1·364
<i>km</i> / <i>C</i>	0·162	0·163	0·161

Mittel: 1·375, 0·162.

c) Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des Glycerins.

Die Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der *i*-Valeriansäure vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration läßt sich für Zeit in Stunden, Brigg'sche Logarithmen und 25° durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$k = \frac{C}{2·544 + 2·155w + 0·4126w^{3/2}}$$

Die Formel wurde aus den Mittelwerten der obigen Zusammenstellung abgeleitet und gilt somit für $w = 0·02—1·4$ und $C = 0·08—0·33$.

C.

Norm. Valeriansäure.

a) Versuche in absolutem Glycerin.

Tabelle 13 (IV).

$$a=6.38, A=0.0998, c=10.61, C=0.1659, w_0=0.$$

t	$a-x$	k
0.05	6.19	
0.37	5.04	0.277
0.58	4.45	0.270
0.83	3.80	0.271
1.19	3.07	0.267
1.80	2.17	0.260
2.55	1.42	0.256

$$k_m=0.265, k_m/C=1.59, w_m=0.027.$$

b) Versuche in wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 14 (IV).

Tabelle 15 (IV).

$$a=6.42, A=0.1002, c=10.73, C=0.1674, w_0=0.663.$$

$$a=6.45, A=0.1005, c=10.71, C=0.1668, w_0=1.326.$$

t	$a-x$	k
0.10	6.24	.
0.56	5.20	0.163
1.00	4.46	0.158
1.45	3.76	0.160
2.26	2.85	0.156
3.23	2.01	0.156

$$k_m=0.158, k_m/C=0.941, w_m=0.688.$$

t	$a-x$	k
0.10	6.35	.
0.98	5.00	0.113
2.75	3.19	0.111
3.14	2.87	0.112
3.73	2.51	0.110
5.13	1.78	0.109

$$k_m=0.111, k_m/C=0.663, w_m=1.355.$$

Ordnet man die Versuche 13 bis 15 nach steigendem Wassergehalt, so erhält man:

$$w_m=0.027-1.355.$$

Versuch	13	14	15
w_m	0.027	0.688	1.355
C	0.1659	0.1674	0.1668
k_m/C	1.59	0.941	0.663

c) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalt.

Analog zu der bei der *i*-Valeriansäure aufgestellten Formel erhält man für die norm. Valeriansäure:

$$k = \frac{C}{0.6115 + 0.6408w + 0.01804w^3/2}$$

Diese Formel wurde aus den drei obigen Versuchen abgeleitet und gilt für $w = 0.027 - 1.355$.

D.

Kaprionsäure.

a) Versuche in absolutem Glycerin.

Tabelle 16 (III).

Tabelle 17 (III).

$a = 6.40, A = 0.1001, c = 5.67, C = 0.0887, w_0 = 0.$

$a = 6.45, A = 0.1009, c = 10.71, C = 0.1674, w_0 = 0.$

	$a-x$	k	t	$a-x$	k
0.02	6.33	.	0.03	6.33	.
0.63	5.20	0.143	0.37	5.10	0.276
2.17	3.11	0.144	0.57	4.50	0.274
2.52	2.79	0.143	1.10	3.24	0.272
3.75	1.86	0.143	2.31	1.65	0.256
4.39	1.54	0.141	3.43	0.86	0.255

$k_m = 0.143, k_m/C = 1.61,$
 $w_m = 0.031; k_{ber.} = 0.143.$

$k_m = 0.267, k_m/C = 1.59,$
 $w_m = 0.030; k_{ber.} = 0.270.$

Tabelle 18 (III).

$a = 6.44, A = 0.1007, c = 21.48, C = 0.3357, w_0 = 0.$

t	$a-x$	k
0.10	6.17	.
0.52	3.25	0.571
0.59	2.99	0.565
0.93	2.02	0.542
1.28	1.35	0.530
67.00	-0.08	

$k_m = 0.551, k_m/C = 1.64, w_m = 0.032;$
 $k_{ber.} = 0.542.$

b) Versuche in wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 19 (III).

$a=6.51, A=0.1016, c=5.31,$
 $C=0.0829, w_0=0.667.$

t	$a-x$	k
0.08	6.38	.
1.35	5.09	0.0792
2.53	4.16	0.0769
3.53	3.53	0.0753
3.92	3.28	0.0759
5.55	2.50	0.0749

$k_m=0.0761, k_m/C=0.917,$
 $w_m=0.691; k_{ber.}=0.0776.$

Tabelle 20 (III).

$a=6.48, A=0.1013, c=10.72,$
 $C=0.1676, w_0=0.662.$

t	$a-x$	k
0.05	6.30	.
0.29	5.80	0.166
1.28	4.01	0.163
1.53	3.66	0.162
2.24	2.88	0.157
2.77	2.35	0.159

$k_m=0.161, k_m/C=0.958,$
 $w_m=0.687; k_{ber.}=0.157.$

Tabelle 21 (III).

$a=6.53, A=0.1022, c=21.15,$
 $C=0.3310, w_0=0.658.$

t	$a-x$	k
0.10	6.22	.
0.31	5.20	0.319
0.56	4.32	0.320
0.91	3.40	0.311
1.24	2.70	0.309
1.83	1.80	0.306

$k_m=0.311, k_m/C=0.938,$
 $w_m=0.685; k_{ber.}=0.311.$

Tabelle 22 (III).

$a=6.41, A=0.0999, c=5.30,$
 $C=0.0826, w_0=1.359.$

t	$a-x$	k
0.12	6.43	.
1.65	5.13	0.0586
3.62	3.99	0.0569
4.60	3.46	0.0532
5.28	3.27	0.0554
7.95	2.30	0.0560

$k_m=0.0566, k_m/C=0.685,$
 $w_m=1.383; k_{ber.}=0.0562.$

Tabelle 23 (III).

$a=6.43, A=0.1004, c=10.77,$
 $C=0.1681, w_0=1.321.$

t	$a-x$	k
0.10	6.25	.
0.41	5.75	0.118
1.30	4.50	0.119
1.78	4.01	0.115
2.93	3.02	0.112
3.93	2.29	0.114

$k_m=0.116, k_m/C=0.689,$
 $w_m=1.346; k_{ber.}=0.116.$

Tabelle 24 (III).

$a=6.44, A=0.1006, c=21.48,$
 $C=0.3357, w_0=1.347.$

t	$a-x$	k
0.12	6.20	.
0.51	4.92	0.229
0.82	4.15	0.233
1.12	3.57	0.229
1.42	3.10	0.224
1.85	2.45	0.227

$k_m=0.228, k_m/C=0.678,$
 $w_m=1.380; k_{ber.}=0.229.$

Eine Zusammenstellung der Versuche mit verschiedenen Salzsäurekonzentrationen bei gleichen Wassergehalten ergibt:

$$w_0 = 0.$$

Versuch	16	17	18
<i>C</i>	0·0887	0·1674	0·3370
<i>w_m</i>	0·031	0·030	0·032
<i>k_m/C</i>	1·61	1·60	1·63

Mittel: 0·031, 1·61.

$$w_0 = 0·658 - 0·667.$$

Versuch	19	20	21
<i>C</i>	0·0829	0·1676	0·3310
<i>w_m</i>	0·691	0·687	0·685
<i>k_m/C</i>	0·917	0·958	0·938

Mittel: 0·688, 0·938.

$$w_0 = 1·321 - 1·359.$$

Versuch	22	23	24
<i>C</i>	0·0826	0·1681	0·3357
<i>w_m</i>	1·383	1·346	1·380
<i>k_m/C</i>	0·685	0·689	0·678

Mittel: 1·369, 0·684.

c) Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeit vom Wassergehalt.

Analog wie bei den früheren Säuren erhält man für die Kapronsäure:

$$k = \frac{C}{0·5970 + 0·8035w - 0·1467w^2/2}$$

Diese Formel wurde aus den Mittelwerten obiger Zusammenstellung abgeleitet und gilt für $w = 0·03 - 1·4$ und $C = 0·08 - 0·34$.

E.

Kaprylsäure.

Tabelle 25 (III).¹

$$a=3.18, A=0.0249, c=10.46, C=0.0818, w_0=0.$$

t	$a-x$	k
0.07	3.15	
1.40	2.05	0.136
2.09	1.67	0.134
2.89	1.32	0.132

$$k_m=0.133, k_m/C=1.63, w_m=0.031.$$

2. bei 35°.

Es wurde ein Versuch mit norm. Valeriansäure bei 35° angesetzt, um den Temperaturkoeffizienten zu bestimmen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei 25°.

Die zur Ermittlung des Reaktionsvolumens erforderliche Dichte des Glycerins $d \frac{35^\circ}{4^\circ}$ wurde mit dem in Landolt-Börnstein's Tabellen (5. Aufl., p. 459) angegebenen Ausdehnungskoeffizienten zu 1.2515 extrapoliert.

Tabelle 26 (VI).

$$a=8.44, A=0.1040, c=7.83, C=0.0965, w_0=0.$$

t	$a-x$	k
0.05	8.03	
0.21	6.82	0.441
0.67	4.37	0.427
0.93	3.44	0.419
1.06	3.02	0.421
1.89	1.48	0.400

$$k_m=0.416, k_m/C=4.31, w_m=0.033.$$

Es wird somit $\frac{k_m}{C}=4.31$ gefunden gegenüber 1.58 beim gleichen Wassergehalte bei 25°. Eine Temperaturerhöhung um 10° erhöht also die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2.7fache.

Man erkennt, daß die Veresterungsgeschwindigkeit in allen Versuchen der Gesamtchlorwasserstoffkonzentration proportional ist, was mit den bisherigen Erfahrungen über Veresterungen in Glycerin

¹ Die $\frac{1}{40}$ norm. glyzerinische Kaprylsäurelösung wurde nach 24stündigem Stehen im Thermostaten erhalten. Die einzelnen Proben wurden zur Vermeidung des Ausfallens der Kaprylsäure in neutralisiertem Alkohol titriert. Die a und c beziehen sich hier auf 10 g des Reaktionsgemisches.

übereinstimmt. Dagegen wachsen bekanntlich bei der mit Salz- oder Schwefelsäure katalysierten Veresterung in Äthylalkohol bei größerem Wasserzusatz die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten rascher als die Katalysatorkonzentrationen.

In den einzelnen Versuchsreihen sieht man bei den Messungen in absolutem Glycerin das bekannte schwache Absinken der monomolekularen Konstanten, das vom verzögernden Einfluß des während der Reaktion entstandenen Wassers herrührt.¹ Dieser Gang ist bei den Versuchen in Glycerin, das $\frac{2}{3}$ Mole Wasser enthält, geringer, da das bei der Veresterung entstandene Wasser gegenüber dem ursprünglich vorhandenen fast gar nicht in Betracht kommt. In Glycerin mit $\frac{4}{3}$ Molen Wasser ist überhaupt kein Gang mehr vorhanden.

Die Reaktion ist eine praktisch vollständige, sowohl in absolutem als auch in wasserreichem Glycerin, wenigstens bis zu $w = 1.4$, wie man aus den Endwerten der Tabellen 6, 9 und 12 ersehen kann.

Da die k den Gesamtsalzsäurekonzentrationen innerhalb der verwendeten w und C proportional sind, konnte deren Abhängigkeit vom Wassergehalt bei der *i*-Valerian-, *n*-Valerian- und Kapronsäure, welche Säuren auch in wasserreichem Glycerin verestert wurden — für t in Stunden, Brigg'sche Logarithmen und 25° —, nach der

Formel $k = \frac{C}{\alpha + \beta w + \gamma w^{3/2}}$ ausgedrückt werden. Die berechneten Werte stimmen mit den gefundenen gut überein.

Ordnet man die k/C nach wachsender Kohlenstoffatomzahl der untersuchten Fettsäuren, so erhält man folgende Übersicht, worin die eingeklammerten Werte das Verhältnis des jeweiligen k/C , auf das bei dem kleinsten w_m erhaltene als Einheit bezogen, angeben:

w_m	Buttersäure ²	<i>i</i> -Valerian- säure	Valeriansäure	Kapronsäure	Kapryl- säure	k/C ber.
0.031	1.60 (1.000)	0.383 (1.000)	1.58 (1.000)	1.61 (1.000)	1.63	1.60
0.688	0.953 (0.596)	0.235 (0.613)	0.941 (0.596)	0.938 (0.583)	.	0.946
1.369	0.656 (0.410)	0.162 (0.424)	0.660 (0.423)	0.684 (0.415)	.	0.668

¹ Bei der *i*-Valeriansäure, die aus einem Gemenge von $83\frac{0}{10}$ *i*-Valeriansäure und $17\frac{0}{10}$ Methyläthyllessigsäure bestand, könnte ein absteigender Gang der k -Werte auch durch eine ungleiche Veresterungsgeschwindigkeit dieser beiden Säuren hervorgerufen werden. Doch ist ein großer diesbezüglicher Unterschied jedenfalls nicht vorhanden, sonst müßte der absteigende Gang stärker hervortreten als bei den reinen Säuren und auch noch in wasserreichem Glycerin deutlich vorhanden sein. Es muß also auch bei der *i*-Valeriansäure das Absinken der Konstanten praktisch nur auf den Wassereinfluß zurückgeführt werden.

² Die für die Buttersäure angegebenen k/C sind nach der von A. Kailan und R. Obogi für die Buttersäure aufgestellten Formel für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt ermittelt.

Während die *i*-Valeriansäure viermal langsamer verestert, ist, wie man sieht, für die normalen Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Kaprylsäure die Veresterungsgeschwindigkeit innerhalb der möglichen Versuchsfehler die gleiche. Man kann daher ihre *k*-Werte auch durch eine gemeinsame Intrapolationsformel ausdrücken, für

diese findet man $k = \frac{C}{0.6032 + 0.6787w - 0.2173w^{3/2}}$. Sie gilt für

$c = 0.08 - 0.34$ und $w = 0.01 - 1.4$; für $w = 5.59$ würde die Formel jedenfalls unbrauchbar, da sie von da ab für wachsende w steigende *k*-Werte liefern würde. Die nach dieser Formel ermittelten *k*/*C* sind in der obigen Zusammenstellung unter *k*/*C* berechnet angeführt. Man erkennt die befriedigende Übereinstimmung.

Goldschmidt,¹ beziehungsweise Goldschmidt und Thuesen² fanden in Äthylalkohol für die norm. Valeriansäure mit 0.1 norm. Salzsäure als Katalysator ein für $w = 0$ extrapoliertes $k = 0.776$, für die *i*-Valeriansäure $k = 0.16$, in Methylalkohol mit 0.05 norm. Salzsäure für erstere Säure $k = 2.24$ (Mittel aus den Werten der dort untersuchten norm. Fettsäuren), für letztere $k = 0.58$; die norm. Valeriansäure wird also in Äthylalkohol 4.85mal, in Methylalkohol 3.86mal und in Glycerin nach Obigem 4.14mal rascher verestert als die *i*-Valeriansäure. Genannte Forscher fanden in Methyl- und Äthylalkohol von der Butter- bis zur Laurinsäure dieselben Konstanten, was auch für Isobutylalkohol gilt. Diese Regelmäßigkeit wurde nunmehr auch für Glycerin bis zur Kaprylsäure bestätigt und man kann den Schluß ziehen, daß die höheren normalen Fettsäuren, wenigstens bis zur Laurinsäure, mit Salzsäure als Katalysator in Glycerin gleich rasch verestert werden wie die hier untersuchten.

Goldschmidt und seine Mitarbeiter stellten fest, daß die Veresterung der Fettsäuren in sehr wasserarmem Methylalkohol fast sechsmal rascher verläuft als in sehr wasserarmem Äthylalkohol.

A. Kailan und R. Obogi fanden andererseits, daß mit $\frac{1}{6}$ norm. Salzsäure bei einem Wassergehalt von 0.043 Gewichtsprozenten die Buttersäure in Äthylalkohol 4.2mal rascher verestert wird als in Glycerin. Die Veresterungsgeschwindigkeiten der norm. Fettsäuren mit etwa $\frac{1}{6}$ norm. Salzsäure als Katalysator in nahezu absolutem Glycerin, Äthyl- und Methylalkohol verhalten sich demnach ungefähr wie 1:4:24.

Der verzögernde Einfluß des Wassers bei der mit Salzsäure katalysierten Veresterung der Fettsäuren in Glycerin ist, wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, viel geringer als in Äthylalkohol. Dies haben A. Kailan und R. Obogi für die Buttersäure bereits gezeigt, bei der mit $\frac{1}{6}$ norm. Salzsäure als Katalysator in Alkohol die Veresterungsgeschwindigkeiten bei 1.94 Gewichtsprozenten Wasser 15.6%, in Glycerin 41.5% der bei 0.043

¹ L. c.

² L. c.

Gewichtsprozenten Wasser gefundenen betragen. Für die hier untersuchten Fettsäuren ergeben sich ganz ähnliche Verhältniszahlen.

II. Das Verhalten der Schwefelsäure bei der Esterbildung.

Da bei Veresterungen häufig Schwefelsäure als Katalysator benutzt wird, war es von Interesse, deren Wirksamkeit in wasserreichem und wasserarmem Glycerin mit der der Salzsäure zu vergleichen.

Die Versuche wurden mit der norm. Valeriansäure ausgeführt.

Da die Vorversuche ergaben, daß der Titer einer glyzerinischen Schwefelsäure ziemlich rasch abnimmt,¹ mußten auch über die Selbstveresterung der Schwefelsäure Messungen ausgeführt werden. Es war auch interessant, einen Vergleich mit dem Verhalten der Schwefelsäure in Äthylalkohol zu ziehen.²

1. Glycerinschwefelsäurebildung.

Die glyzerinische Schwefelsäure wurde in der Weise bereitet, daß man konzentrierte Schwefelsäure unter Eiskühlung und beständigem Umrühren zu Glycerin zutropfen ließ. Sie wurde vor jedem Versuch in der benötigten Konzentration bereitet, in den Thermostaten gebracht, titriert und in gewünschter Menge zur ebenfalls auf 25° vorgewärmten glyzerinischen Valeriansäurelösung eingewogen, worauf gut durchgemischt wurde. Im übrigen war die Versuchsanordnung dieselbe wie bei den Versuchen mit Salzsäure. Die verwendete Schwefelsäure enthielt 93·71 Gewichtsprocente Schwefelsäure. Die Dichte für eine 0·3172 norm. glyzerinische Schwefelsäure wurde $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·2644$ gefunden. Die Titrationen wurden mit Natronlauge und Phenolphthalein ausgeführt.

In den Tabellen bedeuten C die Konzentrationen der Schwefelsäure in Äquivalenten, c den Verbrauch an Lauge in cm^3 für 5 g des Gemisches bei Reaktionsbeginn, $c-z$ den nach t Stunden gemessenen Titer, $c-2z$ die Konzentration der Schwefelsäure in cm^3 verbrauchter Lauge, $C-X$ in Äquivalenten und $X/2$ die Konzentration des Reaktionsproduktes in Molen pro Liter für die Zeit t ;

$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c}{c-x}$, $k_{1/2} = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{C-X}} - \frac{1}{\sqrt{C}} \right)$, die von A. Kailan unter

der Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse für die Selbstveresterung einer schwachen Säure berechnete »sesquimolekulare« Konstante,³

$k_2 = \frac{1}{t \cdot C} \cdot \frac{X}{C-X}$ der Geschwindigkeitskoeffizient für bimolekulare Reaktionen, wobei $X = 2Z$;⁴ w_0 bedeutet die Summe des ursprünglich

¹ Eine 0·1805 norm. glyzerinische Schwefelsäure wird nach 16 Stunden bei 25° nur mehr 0·1727 norm. gefunden (Verbrauch für je 1 g 2·31 cm^3 , beziehungsweise 2·21 cm^3 0·06198 norm. Natronlauge).

² Sitz. b. Akad. Wiss. Wien II b, 117, 775 (1908).

³ » » » » » » 117, 513 (1908).

⁴ Z bedeutet somit die Titerabnahme in Äquivalenten pro Liter.

zugesetzten und des in der Schwefelsäure enthaltenen Wassers, $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$ gibt die Dichte des Reaktionsgemisches an. Die hier angeführten Mittel sind durchwegs arithmetische.

a) In absolutem Glyzerin.

Tabelle 27 (V).

$$c = 10.75, C = 0.0868, w_0 = 0.016, d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.260.$$

t	$c-z$	$C-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
15.67	10.46	0.08213	0.00354	0.0121	0.0419
40.75	9.99	0.07454	0.00375	0.0132	0.0465
94.75	9.10	0.06016	0.00387	0.0144	0.0538
193.5	7.93	0.04127	0.00385	0.0158	0.0650
216.0	7.76	0.03851	0.00376	0.0158	0.0673
281.5	7.23	0.02996	0.00378	0.0169	0.0777
449.75	6.67	0.02092	0.00315	0.0160	0.0807
714.0	6.10	0.01171	0.00281	0.0164	0.1035
1457.0	5.65	0.00444	0.00204	0.0201	.

Mittel aus den ersten acht Bestimmungen: 0.00356, 0.0151, 0.0671.

$$C_m = 0.0659, w_m = 0.026.$$

Tabelle 28 (IV).

$$c = 10.45, C = 0.1635, w^0 = 0.030, d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.262.$$

t	$c-z$	$C-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
16.17	10.01	0.1497	0.00543	0.0139	0.0349
41.5	9.25	0.1260	0.00629	0.0166	0.0439
93.5	8.34	0.0975	0.00484	0.0156	0.0443
194.0	7.11	0.0590	0.00515	0.0170	0.0559
215.75	6.88	0.0518	0.00532	0.0178	0.0611
281.75	6.42	0.0374	0.00523	0.0192	0.0732
713.5	5.52	0.00923	0.00403	0.0223	0.1433
1458	5.40	0.00548	0.00233	0.0152	.

Mittel aus den ersten sechs Bestimmungen: 0.00538, 0.0167, 0.0522.

$$C_m = 0.1252, w_m = 0.049.$$

Tabelle 29 (IV).

$$c = 21.02, C = 0.3294, w_0 = 0.060, d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.264.$$

t	$c-z$	$c-2z$	$C-X$	X	k_1	$k_{3/2}$	k_2
16.67	19.40	17.78	0.2786	0.0508	0.0100	0.0184	0.0332
42.41	17.84	14.66	0.2297	0.0997	0.00850	0.0163	0.0311
94.42	15.42	9.82	0.1539	0.1755	0.00806	0.0171	0.0367
194.67	13.02	5.02	0.0787	0.2507	0.00754	0.0187	0.0497
215.92	12.66	4.30	0.0674	0.2620	0.00735	0.0195	0.0547
285.67	11.03	2.84	0.0445	0.2849	0.00705	0.0212	0.0688
715.90	11.09	1.16	0.01818	0.3112	0.00407	0.0159	0.0729
1450	10.92	0.82	0.01285	0.3166	0.00223	0.0097	

Mittel aus den ersten sechs Bestimmungen: 0.00808, 0.0185, 0.0457.

$$C_m = 0.2358, w_m = 0.107.$$

b) In wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 30 (V).

$$c = 10.45, C = 0.0842, w_0 = 0.668 + 0.015, d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.255.$$

t	$c-z$	$c-2z$	$C-X$	X	k_1	$k_{3/2}$	k_2
22.00	10.81	9.91	0.07976	0.00439	0.00243	0.00782	0.0297
74.75	9.87	9.29	0.07477	0.00938	0.00158	0.00562	0.0200
195.5	9.40	8.35	0.06720	0.01695	0.00115	0.00421	0.0153
698.5	7.97	5.49	0.04418	0.03997	0.00092	0.00375	0.0154
1457	6.76	3.07	0.02471	0.05944	0.00085	0.00406	0.0199

Mittel aus den letzten vier Bestimmungen: 0.00113, 0.00441, 0.0177.

$$C_m = 0.0685, w_m = 0.691.$$

Tabelle 31 (IV).

$$c = 10.73, C = 0.1669, w_0 = 0.658 + 0.031.$$

t	$c-z$	$C-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
23.33	10.51	0.1602	0.00178	0.00437	0.0107
76.08	10.05	0.1458	0.00178	0.00447	0.0114
196.33	9.15	0.1178	0.00178	0.00474	0.0127
431.08	8.08	0.08452	0.00158	0.00460	0.0135
699.33	7.32	0.06086	0.00144	0.00459	0.0149
1438	6.42	0.03284	0.00113	0.00427	0.0170

Mittel aus den ersten fünf Bestimmungen: 0.00167, 0.00455, 0.0126.

$$C_m = 0.1404, w_m = 0.702.$$

Tabelle 32 (IV).

$$c = 21.55, C = 0.3354, w_0 = 0.652 + 0.061.$$

t	$c-z$	$C-X$	k_1	$k_{1/2}$	k_2
24.25	20.70	0.3090	0.00338	0.00594	0.0105
52.25	19.88	0.2834	0.00322	0.00578	0.0105
76.5	19.29	0.2651	0.00309	0.00562	0.0103
175.25	17.22	0.2006	0.00295	0.00578	0.0114
197.25	17.03	0.1947	0.00276	0.00547	0.0109
263.25	16.10	0.1658	0.00267	0.00554	0.0116
431.75	14.60	0.1191	0.00239	0.00543	0.0125
696.25	13.39	0.0814	0.00203	0.00511	0.0133
1440	12.54	0.0550	0.00126	0.00353	0.0106

Mittel aus den ersten acht Bestimmungen: 0.00281, 0.00558, 0.0114.

$$C_m = 0.2689, w_m = 0.746.$$

Tabelle 33 (V).

$$c = 10.32, C = 0.08286, w_0 = 1.328 + 0.015.$$

t	$c-z$	$C-X$	k_1	$k_{1/2}$	k_2
22.75	10.13	0.07981	0.00164	0.00580	0.0203
72.83	9.98	0.07742	0.000935	0.00330	0.0116
193.08	9.55	0.07051	0.000838	0.00303	0.0110
715.0	8.78	0.05814	0.000495	0.00188	0.0072
1434	7.72	0.04112	0.000488	0.00203	0.0085

Mittel: 0.00088, 0.00321, 0.0117.

$$C_m = 0.0741, w_m = 1.347.$$

Tabelle 34 (IV).

$$c = 10.93, C = 0.1698, w_0 = 1.336 + 0.031.$$

t	$c-z$	$C-X$	k_1	$k_{1/2}$	k_2
23.5	10.76	0.1645	0.00107	0.00332	0.00808
73.33	10.41	0.1539	0.00133	0.00333	0.00829
194.0	10.07	0.1430	0.000882	0.00224	0.00569
715.0	8.64	0.0986	0.000760	0.00232	0.00595
1435	7.64	0.0676	0.000647	0.00198	0.00621

Mittel: 0.00094, 0.00264, 0.00684.

$$C_m = 0.1477, w_m = 1.378.$$

Tabelle 35 (IV).

$$c = 21.27, C = 0.3304, w_0 = 1.268 + 0.061.$$

t	$c-z$	$C-X$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
24.42	20.84	0.3170	0.00169	0.00295	0.00524
49.5	20.44	0.3046	0.00164	0.00291	0.00518
74.25	20.01	0.2912	0.00170	0.00304	0.00549
194.25	18.53	0.2452	0.00154	0.00287	0.00541
429	16.77	0.1906	0.00128	0.00257	0.00518
697	15.31	0.1452	0.00118	0.00254	0.00554
1436	13.70	0.0952	0.00087	0.00209	0.00521

Mittel: 0.00143, 0.00271, 0.00532.

$$C_m 0.2787, w_m = 1.355.$$

Ordnet man die Versuche nach steigenden Schwefelsäurekonzentrationen, so erhält man folgende Übersicht:

$$w_m = 0.026 - 0.107.$$

C_m	w_m	k_1	$k_{3/2}$	k_2
0.0659	0.026	0.00355	0.0150	0.0667
0.1252	0.049	0.00538	0.0167	0.0522
0.2358	0.107	0.00808	0.0185	0.0457

Mittel: 0.061, 0.0167.

$$w_m = 0.691 - 0.746.$$

C_m	w_m	k_1	$k_{3/2}$	k_2
0.0685	0.691	0.00113	0.00441	0.0177
0.1404	0.702	0.00167	0.00455	0.0126
0.2689	0.746	0.00281	0.00558	0.0114

Mittel: 0.713, 0.00485.

$$w_m = 1.347 - 1.378.$$

C_m	w_m	k_1	$k_{3/2}$	k_2
0.0741	1.347	0.00088	0.00321	0.0117
0.1477	1.378	0.00094	0.00264	0.00684
0.2787	1.355	0.00143	0.00271	0.00532

Mittel: 1.360, 0.00285.

Die monomolekularen »Konstanten« nehmen mit steigender Schwefelsäurekonzentration zu, die bimolekularen dagegen ab, während die k_{s_2} bei den kleineren Wassergehalten mäßig ansteigen, beim größten aber keinen Gang zeigen. Wenn es sich auch hauptsächlich um Bildung von Monoglyzerinschwefelsäure handeln dürfte, so kann man doch sagen, daß der Reaktionsmechanismus ein komplizierter ist. Bei der Äthylschwefelsäurebildung war die Reaktion erster Ordnung, in wasserreicherem Alkohol war ein Abweichen in dem Sinne zu erkennen, daß man bei größeren Schwefelsäurekonzentrationen größere k_1 erhielt.¹

In absolutem Glycerin ist der Gang der Konstanten in den einzelnen Versuchsreihen bei den k_1 ein schwach sinkender, bei den k_2 ein stark ansteigender und bei k_{s_2} ein schwach ansteigender.

Aus den Endwerten, soweit sie sich auf weit vorgeschrittenen Umsatz beziehen, ersieht man, daß die Reaktion ganz oder nahezu ganz zu Ende geht.

c) Abhängigkeit vom Wassergehalt.

Die Abhängigkeit der »sesquimolekularen« Konstanten vom Wassergehalt ließ sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$1/k_{s_2} = 44 \cdot 90 + 247 \cdot 4 w - 25 \cdot 06 w^2.$$

Sie gilt für $w = 0 \cdot 03 - 1 \cdot 4$ und $C = 0 \cdot 07 - 0 \cdot 3$ und ist aus den Mittelwerten der obigen Zusammenstellung abgeleitet.

Ein Vergleich des verzögernden Wassereinflusses bei der Selbstveresterung der Schwefelsäure in Glycerin und Alkohol ergibt folgende Übersicht:

Glyzerinschwefelsäurebildung			Äthylschwefelsäurebildung	
$C_m = 0 \cdot 0659 - 0 \cdot 2787.$			$C_m = 0 \cdot 3.$	
$w_m = 0 \cdot 061$	$k_{s_2} = 0 \cdot 0167$	(1·000)	$w_m = 0 \cdot 105$	$k_1 = 0 \cdot 0197$
0·713	0·00485	(0·290)	0·733	0·0052
1·360	0·00285	(0·171)	1·339	0·0018
				(0·09)

Die Geschwindigkeit der Glyzerinschwefelsäurebildung sinkt bei Erhöhung des w_m von 0·06 auf 0·71 auf ungefähr ein Viertel, von 0·06 auf 1·36 auf ein Sechstel des bei $w_m = 0 \cdot 06$ erhaltenen k_{s_2} Wertes. In Alkohol erhält man bei $w_m = 0 \cdot 73$ ungefähr $1/4$, bei $w_m = 1 \cdot 34$ nur $1/11$ des bei $w_m = 0 \cdot 105$ gefundenen k_1 . Der verzögernde Wassereinfluß ist also bei zirka 0·7 Molen Wasser im Liter in Alkohol nur wenig größer, bei zirka $4/3$ Molen Wasser im Liter dagegen in Alkohol etwa doppelt so groß wie in Glycerin.

¹ L. c.

2. Die Veresterung mit glyzerinischer Schwefelsäure.

Im folgenden werden einige Versuche mitgeteilt, die über die Wirksamkeit der Schwefelsäure als Katalysator bei der Veresterung der norm. Valeriansäure in absolutem und wasserreichem Glycerin angestellt wurden.

Die Bedeutung der Buchstaben ist die gleiche geblieben. Die angegebenen Mittel sind durchwegs arithmetische, die $a-x$ korr. geben den Gehalt an Fettsäure in 5 g Reaktionsgemisch zur Zeit t in cm^3 Natronlauge an. Die k ber. sind nach der später mitzuteilenden Formel ermittelt.

Die Korrekturen für die Glycerinschwefelsäurebildung wurden in folgender Weise berechnet: Bei den Versuchen mit wasserreichem Glycerin wurde jene Konstante (k') für die Glycerinschwefelsäurebildung ermittelt, die sich nach der früher mitgeteilten Formel für den Anfangswassergehalt des betreffenden Versuches berechnen ließ, wogegen bei den Versuchen mit absolutem Glycerin durchwegs mit $k' = 0.0167$ gerechnet wurde. Der Schwefelsäureumsatz wurde dann nach der Formel $Y = k'.t.C_m^{0.5}$ berechnet. Wird die Hälfte der so erhaltenen Zahl auf cm^3 der verwendeten Natronlauge und 5 g Reaktionsgemisch bezogen und zu den $(a-x)$ gef. addiert, so erhält man die $(a-x)$ korr.

Bei den Endwerten am Schlusse der einzelnen Versuchsreihen wurden sowohl in absolutem als auch in wasserreichem Glycerin aus den gefundenen $a-x$ die entsprechenden w_m und C_m berechnet; dieses w_m wurde sodann in die Formel, die für die Wasserabhängigkeit bei der Glycerinschwefelsäurebildung aufgestellt wurde, eingesetzt und dann der Schwefelsäureumsatz nach der Formel $Y = k'.t.C_m^{0.5}$ berechnet. Die angeführten k_m/C_m sind durchwegs korrigiert.

a) Versuche in absolutem Glycerin.

Tabelle 36 (V).

$$a=12.17, A=0.0983, c=10.31, \\ C=0.0833, w_0=0.015, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2601.$$

t	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	k
0.46	11.18	11.19	0.0793
1.67	8.99	9.03	0.0776
2.62	7.50	7.56	0.0789
3.25	6.76	6.84	0.0770
3.93	5.99	6.09	0.0765
5.15	4.94	5.07	0.0738

$$w_m = 0.034, \quad C_m = 0.0827, \\ k_m = 0.0772, \quad k_m/C_m = 0.934; \\ k_{\text{ber.}} = 0.0798.$$

Tabelle 37 (V).

$$a=12.12, A=0.0980, c=20.84, \\ C=0.1686, w_0=0.031, \\ d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2622.$$

t	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	k
0.69	9.35	9.40	0.160
1.93	5.92	6.06	0.156
2.31	5.08	5.25	0.157
2.59	4.70	4.89	0.152
3.01	4.08	4.30	0.150

$$w_m = 0.057, \quad C_m = 0.1674, \\ k_m = 0.155, \quad k_m/C_m = 0.926; \\ k_{\text{ber.}} = 0.155.$$

Tabelle 38 (IV).

$$a = 6.41, A = 0.1005, c = 21.65, C = 0.3394, w_0 = 0.062,$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2644.$$

t	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	k
0.39	4.79	4.83	0.315
0.88	3.36	3.45	0.306
1.00	2.87	2.98	0.333
1.57	2.07	2.24	0.291
2.30	1.24	1.48	0.277
24.75	-1.37	0.50	.
90.42	-4.50	0.47	.

$$w_m = 0.090, C_m = 0.3374, k_m/C_m = 0.901, k_m = 0.304;$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.296.$$

b) Versuche in wasserhaltigem Glycerin.

Tabelle 39 (XV).

$$a = 12.44, A = 0.1002, c = 9.76,$$

$$C = 0.0786, w_0 = 0.678 + 0.014,$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2573.$$

t	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	k
0.48	11.92	11.92	0.0386
2.00	10.35	10.36	0.0397
4.53	8.20	8.23	0.0395
6.28	7.02	7.06	0.0392
7.30	6.46	6.51	0.0385
9.02	5.47	5.53	0.0390
23.33	1.88	2.04	(0.0337)

$$w_m = 0.718, C_m = 0.0784,$$

$$k_m = 0.0391, k_m/C_m = 0.499;$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.0388.$$

Tabelle 40 (V).

$$a = 12.12, A = 0.0918, c = 20.66,$$

$$C = 0.1667, w_0 = 0.661 + 0.031,$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2594.$$

t	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	k
2.66	7.26	7.31	0.0826
3.23	6.55	6.62	0.0813
3.90	5.91	5.99	0.0785
4.98	4.80	4.90	0.0790
18.83	0.68	1.07	(0.0560)

$$w_m = 0.716, C_m = 0.1661,$$

$$k_m = 0.0804, k_m/C_m = 0.484;$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.0824.$$

Tabelle 41 (VI).

$$a = 8.00, A = 0.0994, c = 26.24,$$

$$C = 0.3262, w_0 = 0.676 + 0.060,$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2616.$$

t	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	k
0.22	7.36	7.36	0.165
0.62	6.35	6.35	0.162

Tabelle 42 (V).

$$a = 12.11, A = 0.0974, c = 10.57,$$

$$C = 0.0850, w_0 = 1.332 + 0.016,$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2552.$$

t	$a-x$ gef.	$a-x$ korr.	k
3.42	9.28	9.30	0.0335
5.85	7.70	7.73	0.0333

(Tabelle 41 [VI]).

$a=8.00, A=0.0994, c=26.24,$
 $C=0.3262, w_0=0.676+0.060,$
 $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2616.$

<i>t</i>	<i>a-x</i> gef.	<i>a-x</i> korr.	<i>k</i>
1.17	5.14	5.18	0.161
1.40	4.74	4.78	0.160
2.03	3.67	3.74	0.163
3.00	2.61	2.72	0.156
96.42	-2.37	0.39	.
164.17	-3.79	0.50	.

$w_m=0.755, C_m=0.3256,$
 $k_m=0.161, k_m/C_m=0.494,$
 $k_{ber.}=0.158.$

(Tabelle 42 [V]).

$a=12.11, A=0.0974, c=10.57,$
 $C=0.0850, w_0=1.332+0.016,$
 $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2552.$

<i>t</i>	<i>a-x</i> gef.	<i>a-x</i> korr.	<i>k</i>
7.69	6.77	6.81	0.0325
8.73	6.18	6.22	0.0332
10.87	5.29	5.34	0.0327
24.70	2.15	2.27	(0.0294)

$w_m=1.368, C_m=0.0847,$
 $k_m=0.0331, k_m/C_m=0.391;$
 $k_{ber.}=0.0327.$

Tabelle 43 (XV).

$a=12.01, A=0.0968, c=20.46,$
 $C=0.1648, w_0=1.290+0.030,$
 $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2572.$

<i>t</i>	<i>a-x</i> gef.	<i>a-x</i> korr.	<i>k</i>
3.75	6.99	7.04	0.0619
4.93	5.82	5.89	0.0628
5.55	5.40	5.47	0.0616
6.03	5.00	5.08	0.0620
21.75	0.91	1.19	(0.0462)

$w_m=1.345, C_m=0.1642,$
 $k_m=0.0621, k_m/C_m=0.378;$
 $k_{ber.}=0.0639.$

Tabelle 44 (VI).

$a=7.71, A=0.0957, c=26.94,$
 $C=0.3343, w_0=1.347+0.061,$
 $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1.2594.$

<i>t</i>	<i>a-x</i> gef.	<i>a-x</i> korr.	<i>k</i>
1.72	4.58	4.62	0.129
2.22	3.87	3.92	0.132
2.67	3.44	3.50	0.128
3.12	3.05	3.12	0.126
4.03	2.25	2.34	0.128
97.20	-1.26	0.73	.
165.00	-2.23	0.96	.

$w_m=1.435, C_m=0.3336,$
 $k_m=0.129, k_m/C_m=0.387,$
 $k_{ber.}=0.127.$

Ordnet man die k/C_m nach steigenden Schwefelsäurekonzentrationen, so erhält man:

$w_m = 0.034-0.090.$

C_m	0.0827	0.1674	0.3374
w_m	0.034	0.057	0.090
k_m/C_m	0.934	0.926	0.901

Mittel: 0.060, 0.920.

$$w_m = 0.716 - 0.755.$$

C_m	0.0784	0.1661	0.3256
w_m	0.718	0.716	0.755
$k_m \cdot C_m$	0.499	0.484	0.494

Mittel: 0.730, 0.492.

$$w_m = 1.345 - 1.435.$$

C_m	0.0847	0.1642	0.3336
w_m	1.368	1.345	1.435
$k_m \cdot C_m$	0.391	0.378	0.387

Mittel: 1.383, 0.385.

Wie man sieht, ergibt sich bis zu einem Wassergehalt von zirka $\frac{4}{3}$ Molen Proportionalität zwischen Schwefelsäurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit. Dagegen zeigte sich bei der Veresterung der Hydrozimsäure¹ in äthylalkoholischer Schwefelsäure, daß diese Proportionalität in absolutem Alkohol wohl angenähert besteht, bei einem größeren Wassergehalt hingegen die Geschwindigkeitskoeffizienten rascher als die Katalysatorkonzentrationen zunehmen.

Die k in den einzelnen Versuchsreihen zeigen in absolutem Glycerin einen schwach absinkenden Gang, in wasserhaltigem dagegen behalten sie annähernd denselben Wert bei.

Die Endwerte in den Tabellen 38, 41 und 44 beweisen, daß die Veresterung nicht zu Ende geht.

Wenn man die katalytische Wirksamkeit der Schwefel- und Salzsäure bei der Veresterung der norm. Valeriansäure in Glycerin vergleicht, so findet man, daß die Salzsäure 1.67 mal so stark wirkt wie die Schwefelsäure, denn für $w_m = 0.060$ wurde für Salzsäure ein $k/C = 1.54$ gefunden, für Schwefelsäure hingegen $k/C_m = 0.920$. Hydrozimsäure wird in absolutem Äthylalkohol mit Salzsäure etwa 3 mal so schnell verestert wie mit Schwefelsäure.

c) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Schwefelsäurekonzentration.

Die Abhängigkeit der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten (k) für 25°, Stunden und Brigg'sche Logarithmen vom Wassergehalt und der Schwefelsäurekonzentration kann man darstellen durch

$$k = \frac{C}{0.9676 + 2.203 w - 0.8713 w^{3/2}}$$

¹ Sitz. d. Akad. Wiss. Wien II b, 116 (1055), 1907.

Diese Formel ist aus den Mittelwerten der oben mitgeteilten Versuche abgeleitet und gilt somit jedenfalls für $w = 0.03-1.4$ und $C = 0.08-0.34$. Die nach dieser Formel berechneten k haben für $w = 6.39$ ein Minimum, so daß die Formel höchstens bis zu diesem Wassergehalt gilt. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten k ist befriedigend.

Den verzögernden Wassereinfluß kann man aus folgender Zusammenstellung erkennen und mit dem bei der Veresterung mit Salzsäure gefundenen vergleichen:

Schwefelsäure als Katalysator:		Salzsäure als Katalysator:	
$w_m = 0.060$	$k/C_m = 0.920 (1.000)$	$w_m = 0.060$	$k/C = 1.54 (1.000)$
0.730	0.492 (0.535)	0.730	0.917 (0.595)
1.383	0.385 (0.418)	1.383	0.655 (0.425)

Die verzögernde Wirkung ist somit innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler mit Schwefelsäure als Katalysator ebenso groß wie mit Salzsäure. Bei der Veresterung der Hydrozimsäure in Alkohol hingegen setzt Wasserzusatz die Wirksamkeit der Schwefelsäure weniger herab als die der Salzsäure.

Wasserzusatz wirkt bei der Veresterung der Hydrozimsäure mit alkoholischer Schwefelsäure bedeutend stärker verzögernd als bei der Esterbildung der norm. Valeriansäure mit glyzerinischer Schwefelsäure. Bei der Hydrozimsäure in Alkohol findet man mit $\frac{1}{6}$ norm. Schwefelsäure bei $w_m = 0.733$ 29.4%, bei $w_m = 1.346$ 15.6% des bei $w_m = 0.065$ erhaltenen k/C_m , bei der norm. Valeriansäure in Glycerin dagegen, wie schon mitgeteilt, bei ähnlichen w_m 53.5%, beziehungsweise 41.8%.

III. Über die Selbstveresterung der Fettsäuren.

Die Versuchsanordnung war folgende: Ein weites, unten zugeschmolzenes Glasrohr wurde in ein zweites, um zirka 1 cm weiteres, unten zu einem Kolben von zirka 200 cm³ Inhalt ausgezogenes Glasrohr bis zur Kolbenmitte eingehängt. In diesem Kolben wurde Anilin im Luftbade zum Sieden erhitzt. Die Proberöhrchen befanden sich im inneren Rohre des Apparates bei der Temperatur des Dampfes des unter Atmosphärendruck siedenden Anilins. Zwecks besserer Wärmeverteilung wurde zwischen die Glaswände der beiden Rohre konzentrisch ein Kupferdrahtnetz eingelegt. Der ganze Apparat war von einer großen Asbesthülse umgeben. Die Temperatur war während der Versuchsdauer konstant und konnte durch ein Thermometer, das sich im inneren Rohre befand, kontrolliert werden. Sie betrug 183.5° und nur in zwei Fällen entsprechend einer Änderung des Barometerstandes 18.4°. Zum Zwecke eines besseren Vergleiches der Versuche wurde hier eine Korrektur unter der Voraussetzung vorgenommen, daß einer Temperaturerhöhung um 0.5° eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um 5% entspricht.

Tabelle 45 (Vf).
i-Valeriansäure in absolutem Glycerin.

Versuch	<i>d</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	$A - \frac{\bar{X}}{2}$	<i>a</i> - <i>v</i>	<i>n</i> ^m	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₂
1	1·107	0·05497	5·04	5·08	0·04983	4·10	0·00512	0·04064	0·182	0·823
				6·83	0·04886	3·92	0·00611	0·0368	0·166	0·761
				5·08	0·1649	12·16	0·0324	0·0783	0·195	0·487
2	1·107	0·1973	18·10	6·83	0·1580	10·89	0·0393	0·0744	0·191	0·491
				21·00	0·1276	5·32	0·0697	0·0583	0·181	0·579

Die Fettsäurelösungen befanden sich in mit Chromschwefelsäure gereinigten, gedämpften Eprouvetten, die nach der Einwaage zur Vermeidung einer Verdampfung zugeschmolzen wurden.

Wie Kailan und Obogi¹ in einer ähnlichen Versuchsordnung gefunden haben und hier durch einen Versuch bestätigt werden konnte, nehmen die glyzerinischen Fettsäurelösungen nach 20 Minuten die Versuchstemperatur an. Es wurden daher die Versuchszeiten vom Augenblick des Einhängens der Röhren in den Thermostaten bis zur Entnahme um diese 20 Minuten verkleinert in Rechnung gestellt. Der so bewirkte Fehler ist selbst bei der kürzesten Reaktionsdauer (3¹/₄ Stunden) sicher kleiner als 2% und kommt, da die Reaktionsdauer meist sehr viel länger war, gar nicht in Betracht.

Tabelle 46 (VI).

Norm. Valeriansäure in absolutem und wasserhaltigem Glycerin.

Ver- such	d	λ	a	l	$\lambda - \frac{X}{2}$	$a - X$	H^m	k_1	$k_{1/2}$	k_2
1	1·107	0·04079	4·57	5·40	0·03919	2·62	0·0106	0·105	0·530	2·76
				7·05	0·04005	2·78	0·00974	0·0705	0·358	1·83
2	1·107	0·09834	9·02	4·25	0·07700	5·10	0·02134	0·134	0·494	1·83
				8·08	0·07124	4·06	0·0271	0·0988	0·387	1·54
3	1·107	0·2034	18·64	83·17	.	0·09
				3·25	0·1625	11·13	0·0409	0·159	0·401	1·02
4	1·100	0·1001	9·24	5·40	0·1488	8·63	0·0546	0·146	0·386	1·06
				4·25	0·0802	5·56	1·982	0·119	0·429	1·55
4	1·100	0·1001	9·24	8·08	0·0677	3·25	1·994	0·129	0·537	2·28
				83·17	.	0·75	.	.	.	

Tabelle 47 (VI).

Norm. Valeriansäure mit Wasserzusatz bis zu 10 Molen.

Ver- such	d	A	a	t	$A - \frac{X}{2}$	$a-x$	w_m	$k_{1/2}$	k_2
11	1·095	0·1003	9·30	5·08	0·0753	4·66	3·383	0·513	1·95
				7·5	0·0678	3·27	3·391	0·578	2·45
2	1·089	0·09452	8·81	5·08	0·0694	4·14	4·828	0·587	2·35
				6·83	0·0628	2·90	4·835	0·706	3·15
3 ²	1·070	0·09758	9·18	5·08	0·0633	2·73	7·443	1·050	4·76
				7·5	0·0594	2·00	7·447	0·975	4·90
4 ³	1·069	0·09772	9·28	6·83	0·0681	3·65	9·967	0·557	2·31

In den Tabellen bedeuten a die Konzentration der Fettsäure in cm^3 verbrauchter Lauge für 5 g des Gemisches, A in Molen pro Liter bei Versuchsbeginn, $a-x$ in cm^3 Lauge zur Zeit t , w_m die Konzentration des im Mittel vorhandenen Wassers, $A - \frac{X}{2}$ die Konzentration der im Mittel vorhandenen Fettsäure in Molen für die Reaktionszeit t , d die Dichte des jeweiligen Reaktionsgemisches bei der

Versuchstemperatur. $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$, $k_{1/2}$ ist $\frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{A-X}} - \frac{1}{\sqrt{A}} \right)$, die »sesqui-
molekulare« Konstante, $k_2 = \frac{1}{t \cdot A} \frac{X}{A-X}$, die bimolekulare Konstante.

Die Mittelwerte der k_1 , $k_{1/2}$ und k_2 sind mit Berücksichtigung der relativen Gewichte der Einzelbestimmungen ermittelt. Die hierzu benützten Faktoren p sind bei Gleichungen für monomolekulare Reaktionen, wie bemerkt, $p_1 = t^2 (a-x)^2$, für sesquimolekulare $p_{1/2} = t^2 (A-X)^3$ und für bimolekulare $p_2 = t^2 (A-X)^4$. Die Mittelwerte der $X/2$ sind mit Verwendung der Faktoren $p_{1/2} = t^2 (A-X)^3$ gebildet; $w_m = w_0 + X/2$ bedeutet die mittlere Wasser-, $A - X/2$ die mittlere Fettsäurekonzentration des jeweiligen Versuches.

Zur Berechnung der Volumina wurde die Dichte des Glycerins $d \frac{182^\circ}{15^\circ} = 1 \cdot 107^4$ benützt und die geringe Änderung beim Auflösen der Fettsäure vernachlässigt. Bei den Versuchen mit Wasser wurde die Dichte unter der Annahme berechnet, daß sie sich bei gleichem prozentuellen Wassergehalt bei der Temperatur von 183° im gleichen Verhältnis ändert wie bei 15° .

¹ Die Versuchstemperatur war 184° . Die Proben wurden hier direkt in den Dampf von in einem Kupfergefäß zum Sieden erhitztem Anilin eingehängt.

² Dieser Versuch wurde ebenso wie Versuch 1 angestellt. Die Temperatur betrug 184° . Der Blindversuch ergab bei diesem Wassergehalt keine Alkaliaufnahme aus dem Glas.

³ Für das bei dieser Wasserkonzentration aus dem Glas gelöste Alkali ergibt sich, wie ein Blindversuch zeigte, eine Korrektur von $0 \cdot 21 \text{ cm}^3$.

⁴ l. c.

Tabelle 48 (VI)
 Kapronsäure in absolutem und wasserhaltigem Glycerin.

Ver- such	d	A	a	t	$A - \frac{\chi}{2}$	$a - v$	wm	k_1	$k_{1/2}$	k_2
1	1.107	0.06909	6.34	5.08	0.0562	3.98	0.01285	0.0917	0.392	1.69
				7.00	0.0544	3.64	0.01469	0.0793	0.347	1.53
				8.05	0.0509	3.00	0.01821	0.0930	0.429	2.00
2	1.107	0.08875	8.14	4.25	0.0714	4.95	0.01737	0.117	0.445	1.71
				8.08	0.0603	2.91	0.02849	0.127	0.571	2.50
				3.92	0.2029	11.84	0.0739	0.194	0.567	1.06
3	1.107	0.2768	25.38	5.08	0.1966	10.68	0.0802	0.170	0.404	0.978
				4.25	0.0704	4.88	1.773	0.120	0.461	1.78
				8.08	0.0594	2.85	1.784	0.130	0.574	2.60
4	1.100	0.0880	8.12	8.08	0.0594	2.85	1.784	0.130	0.574	2.60

Tabelle 49 (V).¹
 Kaprylsäure in absolutem Glycerin.

Ver- such	<i>d</i>	<i>A</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	$A - \frac{X}{2}$	<i>a-x</i>	<i>w_m</i>	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ² / ₂	<i>k</i> ₂
1	1·107	0·0460	6·49	5·75	0·0361	3·70	0·0099	0·0977	0·527	2·85
				7·92	0·0343	3·21	0·0117	0·0889	0·498	2·81
2	1·107	0·0464	6·54	5·50	0·0371	3·93	0·0093	0·0926	0·490	2·60
				7·58	0·0352	3·39	0·0112	0·0867	0·477	2·64

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Tabellen nach steigenden Fettsäurekonzentrationen, beziehungsweise steigenden Wassergehalten, so erhält man folgende Übersicht:

i-Valeriansäure in absolutem Glycerin.

Versuch	<i>A</i>	<i>w_m</i>	$A - \frac{X}{2}$	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ² / ₂	<i>k</i> ₂
Tab. 45, Nr. 1	0·0550	0·006	0·049	0·0382	0·174	0·788
Tab. 45, Nr. 2	0·1973	0·049	0·148	0·0658	0·188	0·509

Mittel: 0·181.

Norm. Valeriansäure in absolutem und wasserhaltigem Glycerin.

Versuch	<i>A</i>	<i>w_m</i>	$A - \frac{X}{2}$	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ² / ₂	<i>k</i> ₂
Tab. 46, Nr. 1	0·0498	0·010	0·040	0·0823	0·416	2·12
2	0·0983	0·025	0·073	0·109	0·425	1·66
3	0·2034	0·048	0·155	0·151	0·393	1·04
4 ²	0·1001	1·987	0·075	0·125	gef. <i>k</i> ² / ₂ · <i>f</i> 0·474 0·493	gef. <i>k</i> ₂ · <i>f</i> 1·77 1·84

Mittel aus Versuch 1, 2, 3: 0·411.

¹ Die Proben wurden in neutralisierten Alkohol ausgegossen und unter Durchleiten von kohlensäurefreier Luft titriert.

² Bei den Versuchen mit wasserhaltigem Glycerin wurden zum Zwecke eines besseren Vergleiches die *k* mit dem Faktor *f* multipliziert, der das Verhältnis der Anzahl der Mole Glycerin pro Liter im absoluten Glycerin zu der des jeweiligen Versuches wiedergibt.

Norm. Valeriansäure mit Wasserzusatz bis zu 10 Molen.

Versuch	A	w_m	$A - \frac{X}{2}$	f	$k_{1/2}^1$			k_2^1		
					gef.	$k_{1/2}$ korr.	$k_{1/2} \cdot f$	gef.	k_2 korr.	$k_2 \cdot f$
Tab. 46, Nr. 2	0·0983	0·025	0·073	1	0·425	.	.	1·66	.	.
4	0·1001	1·987	0·075	$\frac{12 \cdot 02}{11 \cdot 56}$	0·474	.	0·493	1·77	.	1·84
Tab. 47, Nr. 1	0·1003	3·386	0·072	$\frac{12 \cdot 02}{11 \cdot 24}$	0·542	0·515	0·551	2·12	2·01	2·15
2	0·0945	4·831	0·067	$\frac{12 \cdot 02}{10 \cdot 89}$	0·835	.	0·701	2·59	.	2·86
3	0·0976	7·445	0·062	$\frac{12 \cdot 02}{10 \cdot 27}$	1·02	0·969	1·13	4·87	4·63	5·42
4	0·0977	9·967	0·068	$\frac{12 \cdot 02}{9 \cdot 67}$	0·557	.	0·693	2·31	.	2·87

Kapronsäure in absolutem und wasserhaltigem Glycerin.

Versuch	A	w_m	$A - \frac{X}{2}$	k_1	$k_{1/2}$	k_2
Tab. 48, Nr. 1	0·0691	0·015	0·054	0·0873	0·384	1·70
2	0·0888	0·023	0·066	0·123	0·499	1·95
3	0·2768	0·077	0·200	0·181	0·476	1·02
4	0·0880	1·777	0·066	0·126	gef. 0·510 $k_{1/2} \cdot f$ 0·530	gef. 2·02 $k_2 \cdot f$ 2·10

Mittel aus 1, 2, 3: 0·453.

Kaprylsäure in absolutem Glycerin.

Versuch	A	w_m	$A - \frac{X}{2}$	k_1	$k_{1/2}$	k_2
Tab. 49, Nr. 1	0·0460	0·011	0·035	0·0937	0·510	2·82
2	0·0464	0·010	0·036	0·0891	0·483	2·62

Mittel: 0·497.

¹ Die k korr. beziehen sich auf 183·5°. $k \cdot f$ ist in diesem Fall das mit dem Faktor f multiplizierte k korr.

Aus den Zusammenstellungen der Tabellen 45, 46 und 48 ersieht man deutlich, daß die k_1 mit steigender Fettsäurekonzentration zunehmen, die bimolekularen Konstanten dagegen sinken, während die $k_{1/2}$ ungefähr ihren Wert behalten. A. Kailan und R. Obogi fanden ebenso bei der Selbstveresterung der Buttersäure in Glycerin für die »sesquimolekularen« Geschwindigkeitskoeffizienten einen annähernd konstanten Wert. Die Selbstveresterung der Fettsäuren in Glycerin verläuft demnach nach der Gleichung für »sesquimolekulare« Reaktionen.

Wenn man aus den Versuchen, die mit den einzelnen Fettsäuren in absolutem Glycerin bei verschiedenen Säurekonzentrationen ausgeführt wurden, die arithmetischen Mittel der $k_{1/2}$ bildet, erhält man:

<i>i</i> -Valeriansäure	0·18
Valeriansäure	0·43
Kaprönsäure	0·45
Kaprylsäure	0·50

Im Mittel beträgt also das $k_{1/2}$ für die drei hier untersuchten norm. Säuren 0·45. Der Wert bei der Buttersäure reduziert auf 183·5° war 0·46. Man kann also sagen, daß auch die Geschwindigkeit der Selbstveresterung bei den norm. Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Kaprylsäure wenigstens annähernd gleich groß ist.

Die *i*-Valeriansäure verestert mehr als doppelt so langsam wie die norm. Valeriansäure. Das Verhältnis ist somit kleiner als das bei der Esterbildung mit Salzsäure als Katalysator bei 25°.

Handelt es sich bei der direkten Esterbildung im wesentlichen um eine H⁺-Katalyse, so würde dies darauf hindeuten, daß die *i*-Valeriansäure in Glycerin von 183° wesentlich stärker dissoziiert ist als die norm. Valeriansäure. In wässriger Lösung bei 25° hat in der Tat die erstere Säure eine um etwa 10% größere Dissoziationskonstante als die letztere. Ein so kleiner Unterschied würde natürlich völlig unzureichend sein, um die beträchtliche Abweichung im Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der direkten und der indirekten Esterbildung erklären zu können. Man muß also entweder annehmen, daß der Unterschied in den Dissoziationskonstanten in Glycerin von 183° sehr viel größer als in Wasser von 25° ist oder daß die relative Vergrößerung der direkten Esterbildung auf Vergrößerung der Geschwindigkeit der nicht durch die eigenen H⁺ katalysierten Veresterung zurückzuführen ist.

Aus den Versuchen 4 der Tabelle 46 und 4 der Tabelle 48 ersieht man, daß Wasserzusatz von zirka 2 Molen bei der norm. Valerian- und Kaprönsäure eine deutliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft. Dies wurde auch bei der Buttersäure konstatiert. Die Endwerte in den Versuchen 2 und 4 der Tabelle 46 zeigen, daß die Reaktion, die in absolutem Glycerin eine praktisch vollständige ist, bei Wasserzusatz von zirka 2 Molen nicht zu Ende geht. Die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, die bei

Wasserzusatz gefunden wurde, kann man, da es sich hier wohl in der Hauptsache um eine Wasserstoffionenkatalyse handelt, in der Weise erklären, daß die Dissoziation der Fettsäure bei Wasserzusatz gesteigert wird und so die an sich verzögernde Wasserwirkung überkompensiert. Es war nun interessant festzustellen, bei welcher Wasserkonzentration das Maximum der Beschleunigung erreicht wird und wann sich die verzögernde Wasserwirkung wieder geltend macht. Das Resultat der diesbezüglich mit der norm. Valeriansäure angestellten Versuche kann man aus der Zusammenstellung der Mittelwerte der Tabelle 47 entnehmen. Korrigiert man auf die in einem Liter absoluten Glycerins vorhandene Molenzahl, so findet man bei $w_m = 4.8, 7.4, 10.0, k_{3/2} = 0.70, 1.1, 0.69$. Es liegt somit das Maximum der Geschwindigkeit der direkten Veresterung der norm. Valeriansäure in Glycerin bei 183° bei etwa 7.4 Molen Wasser pro Liter und ist hier zweieinhalbmal oder ohne Korrektur für die durch den Wasserzusatz bewirkte Verminderung der Glycerinkonzentration noch immer mehr als zweimal so groß als in absolutem Glycerin.

Zusammenfassung.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Kaprylsäure in absolutem, der *i*-Valerian-, norm. Valerian- und Kapronsäure auch in wasserhaltigem Glycerin mit Salzsäure und für die norm. Valeriansäure auch mit Schwefelsäure als Katalysator bei 25° gemessen und gezeigt, daß in allen Fällen die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten den Gesamtchlorwasserstoffkonzentrationen proportional sind im Gegensatz zur indirekten Veresterung in wasserreichem Alkohol.

Die Abhängigkeit der Konstanten der *i*-Valeriansäure, der norm. Valeriansäure, und zwar für letztere mit beiden Katalysatoren und der Kapronsäure vom Wassergehalt wird durch Formeln ausgedrückt.

Die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten der hier untersuchten norm. Fettsäuren zeigen mit dem gleichen Katalysator denselben Wert wie die norm. Buttersäure, der Koeffizient der *i*-Valeriansäure ist dagegen viermal kleiner.

Die verzögernde Wirkung des Wassers ist die gleiche wie bei der norm. Buttersäure und demnach wie bei letzterer viel geringer als in Äthylalkohol. Dies gilt für beide Katalysatorsäuren.

Mit $1/6$ norm. Chlorwasserstoff werden die genannten Fettsäuren bei einem mittleren Wassergehalte von etwa 0.03 Molen pro Liter in Äthylalkohol ungefähr viermal rascher verestert als in Glycerin, bei $1/3$ Molen Wasser pro Liter nur mehr gleich rasch. Eine Temperaturerhöhung von 25° auf 35° bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2.7fache.

Die Geschwindigkeit der Selbstveresterung der Schwefelsäure bei 25° in wasserarmem und wasserreicherem Glycerin ist ungefähr der Potenz $3/2$ ihrer Konzentration proportional. Die Abhängigkeit

der unter dieser Annahme errechneten Koeffizienten vom Wassergehalte wird durch eine Formel dargestellt.

Die norm. Valeriansäure wird unabhängig vom Wassergehalt und der Katalysatorkonzentration durch Salzsäure etwa 1·7mal rascher als durch Schwefelsäure verestert.

Es wird die Geschwindigkeit der Veresterung der *i*-Valerian-, norm. Valerian-, Kapron- und Kaprylsäure ohne Katalysator in absolutem Glyzerin und in solchem, das bis zu 2, bei der norm. Valeriansäure bis zu 10 Molen Wasser pro Liter enthält, bei 183·5° gemessen und für die drei letzteren Säuren praktisch gleich groß wie für die Buttersäure und wie für letztere proportional der Potenz $\frac{3}{2}$ der jeweilig vorhandenen Säuremengen gefunden, was für eine Wasserstoffionenkatalyse spricht. Wasserzusatz bis zu etwa 7 Molen pro Liter wirkt beschleunigend, darüber hinaus verzögernd.

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