

# Über die Veresterung der Malonsäure durch glyzerinische Salzsäure

Von

Anton Kailan und Josef Schroth

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1926)

Die Geschwindigkeit der Veresterung mehrbasischer Säuren in einem mehrwertigen Alkohol ist noch nicht gemessen worden. Es wurde daher bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen als erste derartige Messung die Veresterungsgeschwindigkeit der in absolutem und wasserhaltigem Glycerin leicht löslichen Malonsäure in diesen Medien mit Chlorwasserstoff als Katalysator bestimmt. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie bei den übrigen Arbeiten über Esterbildung in Glycerin.<sup>1</sup> Es wurde so wie dort und ebenso wie bei den Versuchen, die der eine von uns über die Veresterung zweibasischer Säuren mit alkoholischem Chlorwasserstoff angestellt hat<sup>2</sup>, monomolekular einstufig nach Äquivalenten gerechnet. Wie bei den zuletzt genannten Versuchen werden auch in Glycerin die  $A-X$ , d. h. die Äquivalente scheinbar noch nicht veresteter Säure, ausgedrückt in Kubikzentimetern Lauge, wenn man in der üblichen Weise titriert, selbst nach sehr langer Zeit nicht gleich Null, so daß auch hier die Gegenreaktion, beziehungsweise die Verseifung während der Titration nicht vernachlässigt werden darf. Bedingt nur letztere es, daß die  $A-X$  auch nach praktisch unendlich langer Zeit nicht gleich Null werden, dann wird, wie der eine von uns seinerzeit ausgeführt hat,<sup>2</sup> unter der Annahme, daß die während der Titration verseifte Estermenge der gebildeten proportional ist, die Korrektur, die erforderlich ist, um die zu großen  $A-X$  auf ihren wahren Wert zu bringen, gleich  $XD$  sein; statt  $A-X$  ist also  $A-X-XD$  zu setzen. Dabei ist der Proportionalitätsfaktor  $D$  so zu bestimmen, daß nach relativ sehr langer Zeit  $A-X_{\infty}-X_{\infty}D=0$  wird, also  $D = \frac{A-X_{\infty}}{X_{\infty}}$ .

Die Verseifung während der Titration läßt sich jedoch, wie der eine von uns seinerzeit gezeigt hat, praktisch vollständig dadurch vermeiden, daß man während des Titrierens darauf achtet, daß die Lösung an keiner Stelle auch nur wenige Sekunden lang

<sup>1</sup> Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas, 41, 592 (1922); 43, 512 (1924), Wien. Akad. Ber., II b, 133, 485 (1924).

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 85, 706 (1913).

alkalisch bleibt. Man erreicht dies, indem man die Lauge mitten in die stark bewegte Lösung einfließen läßt. Bei dem Versuche Nr. 2 wurde auf diese Weise titriert.

Bei den Versuchen in ursprünglich absolutem Glycerin erfolgt die Verseifung praktisch nur während der Titration. Es stellen daher hier die mit  $A-X-DX$  berechneten Werte nur die Veresterungskonstanten dar; sie sind in den Tabellen mit  $k$  korr. bezeichnet.

Bei den Versuchen mit ursprünglich wasserhaltigem Glycerin kommt jedoch nicht nur die Verseifung während der Titration in Betracht; denn wenn man auch in der angegebenen Weise titriert, bleiben die  $A-X$  auch nach relativ sehr langer Zeit immer größer als Null. Es kann sich daher im letzteren Falle nur um eine Verseifung während der Reaktion handeln.

In Glycerin, das so viel Wasser enthält, daß dessen Konzentration ( $w$  in Molen im Liter) während des Reaktionsverlaufes als praktisch konstant gelten kann, ist nun für einbasische, beziehungsweise zweibasische Säuren, bei denen die Geschwindigkeitskonstanten der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen proportional sind

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2wx. \quad (1)$$

Wird nun die während der Titration eintretende Verseifung vermieden, so kann man aus dem nach praktisch unendlich langer Zeit bestehenden Verhältnis zwischen den veresterten und den freien Karboxylgruppen die Lage des Gleichgewichtes bestimmen; es ist

$$\frac{k_1}{k_2w} = \frac{X_\infty}{A-X_\infty} = K.$$

Die Integration der Gleichung (1) zwischen den Grenzen 0 und  $t$  ergibt:

$$k_1 + k_2w = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-X-\frac{X}{K}}$$

Wird dagegen die während der Titration stattfindende Verseifung nicht vermieden, so sind, wie der eine von uns seinerzeit ausgeführt hat, bei der Analogie der für beide Fälle der Verseifung anzubringenden Korrektur zwar die  $k_1 + k_2w$ -Werte angenähert richtig, nicht aber die aus dem Verhältnis  $\frac{k_1}{k_2w}$  berechneten Einzelwerte für  $k_1$  und  $k_2w$ . Doch läßt sich aus den Versuchen mit ursprünglich absolutem Glycerin und angenähert gleicher Katalysatorkonzentration die während der Titration eintretende Verseifung schätzen und so das wahre Verhältnis  $\frac{k_1}{k_2w}$  korr. finden und daher auch die Einzel-

werte. Die bei den Versuchen mit wasserhaltigem Glycerin angegebenen »ungefähren Werte« der  $k_1$ , beziehungsweise  $k_2, v$  sind auf diese Weise ermittelt; die  $\frac{k_1}{c}$  ber. ebenso wie die  $\frac{k}{c}$  korr. ber. bei den Versuchen mit ursprünglich wasserfreiem Glycerin sind nach der später mitzuteilenden Formel berechnet.

### Versuchsordnung:<sup>1</sup>

Das käufliche »chemisch reine« Glycerin von 28 und 30 Bé wurde im Vakuum zweimal fraktioniert destilliert und die bei 12 mm Druck und 175° C. übergegangene Mittelfraktion für die Versuche verwendet, sie hatte die Säurezahl 0·024, die Estérszahl 0·35, enthielt also freie Fettsäuren und Fettsäureester nur in Mengen, die praktisch vernachlässigt werden konnten. Die Dichte  $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$  betrug im Mittel 1·2580, stimmte somit gut überein mit dem Werte 1·2578, der sich nach der von A. Kailan abgeleiteten Formel  $d \frac{t^\circ}{4^\circ} = 1·26413 t (15-t) 0·000632$  ergibt. Für die Berechnung der Volumkonzentrationen wurde für das Salz- und Malonsäure-, beziehungsweise esterhaltige Gemisch bei ursprünglich 0, 0·7, beziehungsweise 1·3 Molen Wasser pro Liter  $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 1·260, 1·257$ , beziehungsweise 1·255 und  $d \frac{35^\circ}{4^\circ} = 1·253, 1·250$ , beziehungsweise 1·248 angenommen.

Die verwendete Malonsäure war reinstes Kahlbaum'sches Präparat; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ergab die Titration einen Prozentgehalt von 99·99. Der Schmelzpunkt betrug 132° C. Es konnten weder Chloride noch Oxalate als Verunreinigung nachgewiesen werden.

Die glyzerinische Malonsäure wurde in 0·3 norm. Konzentration bereitet, und zwar wurde zu jedem Versuch eine frische Lösung verwendet, da der Titer einer zirka 0·3 norm. Lösung in ungefähr zehn Tagen bei Zimmertemperatur um 10% abnimmt.

Die glyzerinische Salzsäure wurde durch Einleiten von über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoff in eisgekühltes, wasserfreies Glycerin in zirka 0·6 norm. Konzentration hergestellt. Der Titer einer solchen Säure nimmt bei Zimmertemperatur nach zirka drei Wochen nur um etwa 0·3% ab.

Auch bei den ausgeführten Messungen kommt die Chlorhydrinbildung nicht in Betracht. Sie könnte ins Gewicht fallen bei den mit  $\frac{4}{3}$  Molen Wasser im Liter ausgeführten Versuchen bei der Bestimmung der A—X-Werte nach praktisch unendlicher Zeit, hier also zirka  $7\frac{1}{2}$  Tagen; doch wird die Geschwindigkeit der Chlorhydrinbildung ebenso wie die der Chloräthylbildung, wie noch nicht abgeschlossene Versuche zeigen, durch den Wasserzusatz so herabgesetzt, daß sie auch hier noch vernachlässigt werden kann.

Bei den Versuchen mit wasserreicherem Glycerin wurde die glyzerinische Salzsäure ebenso hergestellt; das Wasser wurde bei jedem dieser Versuche eingewogen.

Wegen der großen Viskosität des absoluten Glycerins und der dadurch erschweren Möglichkeit, rasch eine homogene Lösung herzustellen, erwies es sich als zweckmäßig, die Versuche auf folgende Art anzusetzen:

In eine mit eingeriebenem Stöpsel gut verschließbare Epruvette von 2 cm Durchmesser und 15 cm Länge wurden in den berechneten Mengen zuerst das Wasser und die glyzerinische Malonsäure, dann Glycerin und schließlich die Katalysatorsäure rasch eingewogen, sodann mit einem unten stempelförmigen Glasstab

<sup>1</sup> Der experimentelle Teil der Arbeit wurde von Josef Schroth ausgeführt.

durchgemischt und nun erst in das Versuchskölbchen umgegossen. Auch wurden die Flüssigkeiten vor dem Einwiegen immer auf die Versuchstemperaturen vorgewärmt, da zur Zeit, als die Versuche ausgeführt wurden, die Temperatur des Wägezimmers durchschnittlich  $+10\text{ C.}$  war, so daß eine Erwärmung auf die Versuchstemperaturen immerhin eine beträchtliche Abnahme der Viskosität und deshalb leichtere Durchmischung bewirkte. Nach dem Durchmischen wurde sofort eine Kontrolltitration bezüglich der Homogenität der Lösung gemacht.

Titriert wurden alle in dieser Arbeit ausgeführten Versuche mit kohlensäurefreier, aus metallischem Natrium hergestellter Lauge von der Normalität  $0\cdot05319$  unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator.

In den folgenden Tabellen bedeuten  $a$  und  $c$  die ursprünglichen Konzentrationen der Malon-, beziehungsweise Salzsäure, ausgedrückt in Grammäquivalenten im Liter,  $A$  und  $C$  die berechnete Anzahl Kubikzentimeter Natronlauge, die zu Versuchsbeginn, d. h. unmittelbar nach dem Zusatz des Katalysators, für  $5\text{ g}$  der Lösung verbraucht worden wären,  $A-X$  den Verbrauch an Lauge nach  $t$  Stunden für die angegebene Menge nach Abzug von  $C$ , der zur Neutralisation der Katalysatorsäure verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge. Durch  $x$ , beziehungsweise  $X$  werden dabei sowohl die veresterten Karboxylgruppen als auch die durch die Veresterung entstandenen Wassermolekeln in Grammäquivalenten pro Liter, beziehungsweise in Kubikzentimetern für  $5\text{ g}$  Lösung verbrauchter Lauge ausgedrückt.

Die Mittelwerte der Veresterungskoeffizienten sind unter Berücksichtigung des Gewichtes ( $p$ ) jeder Einzelbestimmung nach der Formel  $p = t^2 (A-X)^2$  berechnet, ebenso die mittleren Wasserkonzentrationen. Durch  $w_0$  wird der Wassergehalt zu Versuchsbeginn in Molen im Liter angegeben;  $w_m$  ist gleich  $w_0$ , vermehrt um den halben Betrag der im Mittel bei den Einzelbestimmungen durch die Reaktion bereits entstandenen Wassermenge.

Bei den Versuchen in ursprünglich absolutem Glycerin, bei denen während der Titration Verseifung erfolgte, war diese auch bei der Berechnung des  $w_m$  zu berücksichtigen.

Da vom Zeitpunkt der Probeentnahmen aus dem Reaktionskölbchen bis zum Ausgießen der gewogenen Lösung in den mit destilliertem Wasser versehenen Titrierkolben, das ist also bis zur praktischen Beendigung der Reaktion, durchschnittlich,  $3\cdot5$  Minuten vergingen, wurde unter der Annahme, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit pro  $10^\circ\text{ C.}$  um ungefähr das  $2\cdot5$ fache erhöht und die entnommene Probe sich nur auf höchstens  $15^\circ\text{ C.}$  abkühlt, diese Zeit bei den Versuchen bei  $25^\circ\text{ C.}$  nur zu  $\frac{1}{2}$ , bei den Versuchen, die bei  $35^\circ\text{ C.}$  ausgeführt wurden, nur zu  $\frac{1}{6}$  angerechnet.

Die Versuche wurden bei  $25$  und  $35^\circ\text{ C.}$  in einem Ostwaldschen Thermostaten ausgeführt. Die Temperaturschwankung betrug  $\pm 0\cdot02^\circ$ .

## A. Versuche bei $25^\circ$ .

### 1. Versuche mit absolutem Glycerin.

Tabelle 1.

$$a = 0\cdot1044; c = 0\cdot1674; A = 7\cdot79; C = 12\cdot49; D = 0\cdot047.$$

$t$	$A-X$	$A-X-D\cdot X$	$k$	$k$ korr.
0·32	6·43	6·37	0·260	0·273
0·63	5·41	5·30	0·251	0·265
1·07	4·21	4·04	0·250	0·266

$t$	$A-X$	$A-X-D.X$	$k$	$k$ korr.
1·86	2·83	2·60	0·236	0·256
2·90	1·75	1·47	0·224	0·250
45·52	0·35	0·00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 0·030$ ;  $k_{\text{korr.}} = 0·259$ ;

$$\frac{k}{c} \text{ korr., gef.} = 1·55; \text{ ber.} = 1·55_3.$$

Bei dem folgenden Versuch (Tab. 2) wurde während der Titration sorgfältig darauf geachtet, daß die Lösung an keiner Stelle auch nur für wenige Sekunden alkalisch blieb.

Tabelle 2.

$$a = 0·1024; c = 0·1643; A = 7·64; C = 12·26.$$

$t$	$A-X$			$k$
	gef.	ber. 1	gef.—ber.	
0·33	6·18	6·24	— 0·06	0·279
0·94	4·28	4·37	— 0·09	0·268
1·58	3·02	3·05	— 0·03	0·255
2·01	2·34	2·42	— 0·08	0·256
2·79	1·69	1·60	+ 0·09	0·235
3·98	0·96	0·86	+ 0·10	0·226
40·00	0·03	0·00	+ 0·03	—

Mittelwerte:  $w_m = 0·034$ ;  $k = 0·250$ .

$$\frac{k}{c} \text{ gef.} = 1·52, \text{ ber.} = 1·53_9.$$

Tabelle 3.

$$a = 0·0984; c = 0·0901; A = 7·34; C = 6·72; D = 0·0456.$$

$t$	$A-X$	$A-X-X.D$	$k^2$	$k$ korr. <sup>2</sup>
0·28	6·73	6·70	—	—
0·80	5·65	5·57	0·143	0·151
1·61	4·45	4·32	0·135	0·143
2·76	3·22	3·03	0·129	0·139
3·28	2·78	2·57	0·128	0·139
4·09	2·23	2·00	0·126	0·138
5·37	1·65	1·39	0·120	0·134
18·88	0·32	0·00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 0·035$ ;  $k_{\text{korr.}} = 0·139$ ;

$$\frac{k}{c} \text{ korr., gef.} = 1·55; \text{ ber.} = 1·53_6.$$

<sup>1</sup> Berechnet nach der später mitgeteilten Formel.

<sup>2</sup> Von  $t = 0·28$ ,  $A-X = 6·73$ , beziehungsweise 6·70 ab gerechnet.

Tabelle 4.

$$a = 0.0977; c = 0.0450; A = 7.29; C = 3.36; D = 0.0385.$$

$t$	$A-X$	$A-X-XD$	$k$	$k$ kor.
0.60	6.45	6.42	0.0885	0.0920
1.65	5.36	5.29	0.0808	0.0844
2.72	4.54	4.43	0.0756	0.0795
4.69	3.55	3.41	0.0666	0.0703
7.19	2.66	2.48	0.0609	0.0651
49.80	0.27	0.00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 0.026$ ;  $k_{\text{kor.}} = 0.0712$ ;

$$\frac{k}{c} \text{ kor., gef.} = 1.58; \text{ ber.} = 1.568.$$

## 2. Versuche mit wasserhaltigem Glycerin.

$$1. w_0 = 0.670 \text{ bis } 0.689.$$

Tabelle 5.

$$a = 0.0987; c = 0.1592; A = 7.38; C = 11.91, w_0 = 0.689;$$

$$k = 17.0; \frac{k_1}{k_2 w} = 91.2.$$

$t$	$A-X$	$A-X-\frac{x}{K}$	$k^1$	$k_1+k_2 w^1$
0.19	6.94	6.91	—	—
0.61	6.07	5.99	0.139	0.148
1.28	5.41	5.30	0.099	0.106
2.66	3.87	3.66	0.103	0.112
3.79	3.01	2.75	0.101	0.111
4.88	2.56	2.28	0.092	0.103
8.08	1.36	1.01	0.090	0.106
38.56	0.41	0.00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 0.726$ ;  $k_1+k_2 w = 0.108$ ;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 0.678.$$

Ungefähre Werte:  $k_1 = 0.107$ ,  $\frac{k_1}{c} = 0.671$ ,  $\frac{k_1}{c} \text{ ber.} = 0.654$ ,  $k_2 w = 0.0012$ ,

$$\frac{k_2 w}{c} = 0.0074.$$

<sup>1</sup> Von  $t = 0.19$ ,  $A-X = 6.94$ , beziehungsweise 6.91 ab gerechnet.

Tabelle 6.

$a = 0.0964$ ;  $c = 0.0906$ ;  $A = 7.21$ ;  $C = 6.78$ ;  $w_0 = 0.670$ ;

$$K = 16.6; \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 71.$$

$t$	$A-X$	$A-X \frac{x}{K}$	$k^1$	$k_1+k_2 w^1$
0.13	7.04	7.03	—	—
0.71	5.40	6.35	0.0714	0.0762
1.22	5.96	5.89	0.0664	0.0706
3.45	4.54	4.38	0.0574	0.0619
5.91	3.49	3.27	0.0527	0.0575
7.99	2.73	2.46	0.0523	0.0580
45.45	0.41	0.00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 0.698$ ;  $k_1+k_2 w = 0.0593$ ;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 0.655.$$

Ungefähre Werte:  $k_1 = 0.0585$ ,  $\frac{k_1}{c} = 0.646$ ,  $\frac{k_1}{c} \text{ ber.} = 0.667_6$ ,  $k_2 w = 0.0008$ ,

$$\frac{k_2 w}{c} = 0.0091.$$

Tabelle 7.

$a = 0.1015$ ;  $c = 0.0419$ ;  $A = 7.59$ ,  $C = 3.13$ ,  $w_0 = 0.677$ ;

$$K = 15.9; \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 43.6.$$

$t$	$A-x$	$k$	$k_1+k_2 w$
1.37	6.90	0.0302	0.0320
3.61	5.93	0.0297	0.0318
5.80	5.10	0.0298	0.0322
7.25	4.68	0.0290	0.0313
8.30	4.47	0.0277	0.0301
23.83	2.28	0.0219	0.0248
115.60	0.45	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 0.702$ ;  $k_1+k_2 w = 0.0286$ ;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 0.683.$$

Ungefähre Werte:  $k_1 = 0.0279$ ,  $\frac{k_1}{c} = 0.668$ ,  $\frac{k_1}{c} \text{ ber.} = 0.665_7$ ,  $k_2 w = 0.0007$ ,  $\frac{k_2 w}{c} = 0.0015$ .

1 Gerechnet ab  $t = 0.13$ ,  $A-X = 7.04$ , beziehungsweise 7.03.

2.  $w_0 = 1.310$  bis  $1.328$ .

Für  $\frac{k_1}{k_2 w}$  wurde bei den folgenden Versuchen aus den für  $A-X$  nach relativ sehr langer Zeit gefundenen Werten  $11.2$  ermittelt und mit dieser Zahl die Werte von  $k_1+k_2 w$  berechnet.

Tabelle 8.

$a = 0.0919$ ;  $c = 0.1572$ ;  $A = 6.89$ ;  $C = 11.78$ ;  $w_0 = 1.310$ ;

$$K = 11.1; \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 25.5.$$

$t$	$A-X$	$A-x-\frac{k}{K}$	$k^1$	$k_1+k_2 w^1$
0.14	5.82	5.72	—	—
0.93	5.07	4.91	0.0758	0.0839
2.11	4.20	3.96	0.0719	0.0811
2.94	3.66	3.37	0.0719	0.0821
4.44	2.97	2.62	0.0679	0.0785
39.30	0.57	0.00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 1.342$ ;  $k_1+k_2 w = 0.0803$ ;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 0.511.$$

Ungefähre Werte:  $k_1 = 0.0773$ ;  $\frac{k_1}{c} = 0.492$ ;  $\frac{k_1}{c}$  ber. =  $0.457_3$ ;  $k_2 w = 0.0030$ ;  $\frac{k_2 w}{c} = 0.019$ .

Tabelle 9.

$a = 0.1088$ ;  $c = 0.0813$ ;  $A = 8.15$ ;  $C = 6.09$ ;  $w_0 = 1.328$ ;

$$\frac{k_1}{k_2 w} = 11; \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 24.5.$$

$t$	$A-x$	$k$	$k_1+k_2 w$
1.56	7.22	0.0338	0.0369
4.33	5.84	0.0335	0.0371
6.50	4.98	0.0329	0.0369
8.52	4.26	0.0330	0.0375
10.42	3.73	0.0326	0.0373
95.74	0.68	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 1.352$ ;  $k_1+k_2 w = 0.0369$ ;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 0.454.$$

Ungefähre Werte:  $k_1 = 0.0355$ ;  $\frac{k_1}{c} = 0.436$ ;  $k_2 w = 0.0014$ ;  $\frac{k_2 w}{c} = 0.018$ ;  $\frac{k_1}{c}$  ber. =  $0.454_3$ .

1 Von  $t = 0.14$ ;  $A-X = 5.82$ , beziehungsweise  $5.72$  ab gerechnet.



Tabelle 10.

$a = 0.0983$ ;  $c = 0.0422$ ;  $A = 7.37$ ;  $C = 3.16$ ;  $w_0 = 1.326$ ;

$$\frac{k_1}{k_2 w} = 11.5; \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 22.$$

$t$	$A-x$	$k$	$k_1+k_2 w$
4.59	6.15	0.0171	0.0188
7.64	5.43	0.0174	0.0192
10.63	4.76	0.0179	0.0199
16.00	3.89	0.0174	0.0195
24.62	2.84	0.0168	0.0194
180.20	0.59	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 1.349$ ;  $k_1+k_2 w = 0.0194$ ;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 0.461.$$

Ungefähre Werte:  $k_1 = 0.0186$ ;  $\frac{k_1}{c} = 0.441$ ;  $k_2 w = 0.0008$ ;  $\frac{k_2 w}{c} = 0.020$ ;  $\frac{k_1}{c}$  ber. =  $0.455_8$ .

Ordnet man die Mittelwerte der  $\frac{k}{c}$  korr. der Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin, beziehungsweise der  $\frac{k_1}{c}$  der Versuche in Glycerin, das anfänglich etwa  $\frac{2}{3}$ , beziehungsweise  $\frac{4}{3}$  Mole Wasser im Liter enthalten hatte, nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

Für $w_0 = 0$					
$c$ .....	0.0450	0.0901	0.1643	0.1674	Mittelwerte
$\frac{k \text{ korr.}}{c}$ .....	1.58	1.55	1.52	1.55	1.55
$w_m$ .....	0.026	0.035	0.034	0.030	0.031

Für $w_0 = 0.670$ bis $0.689$					
$c$ .....	0.0419	0.0906	0.1592		Mittelwerte
$\frac{k_1}{c}$ .....	0.668	0.646	0.671		0.662
$w_m$ .....	0.702	0.698	0.726		0.709

Für $w_0 = 1.310$ bis $1.328$					
$c$ .....	0.0422	0.0813	0.1572		Mittelwerte
$\frac{k_1 c}{c}$ .....	0.441	0.436	0.492		0.456
$w_m$ .....	1.349	1.353	1.342		1.348

Wie man sieht, ist die Veresterungsgeschwindigkeit stets der Gesamtsalzsäurekonzentration proportional, da die auf einfach-normale Salzsäurekonzentration reduzierten Konstanten unregelmäßig um die angegebenen Mittelwerte schwanken.

Dies stimmt überein mit den bei der Veresterung einbasischer Säuren mit glyzerinischem Chlorwasserstoff gemachten Beobachtungen, steht dagegen im Widerspruche zum Verhalten einbasischer und zweibasischer Säuren bei der Esterbildung in Äthylalkohol mit Salz- oder Schwefelsäure als Katalysatoren, wo diese Proportionalität nur in nahezu absolutem Alkohol annähernd vorhanden ist, während in Äthylalkohol, der  $\frac{2}{3}$ , beziehungsweise  $\frac{4}{3}$  Mole Wasser im Liter enthält, die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten beträchtlich rascher als die Katalysatorsäurekonzentrationen ansteigen.

Bei rund  $\frac{4}{3}$  Molen Wasser und 0.1 Grammäquivalenten Malonsäure im Liter sind unabhängig von der Chlorwasserstoffkonzentration im Gleichgewicht etwa 96 Äquivalentprocente der Malonsäure verestert gegen rund 93% in Äthylalkohol.

### 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalte des Glycerins.

Aus den Mittelwerten der obigen Zusammenstellung läßt sich folgende Formel für die Abhängigkeit der monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration des Glycerins für 25°, Stunden und Briggsche Logarithmen ableiten:

$$k_1 = \frac{c}{0.5987 + 1.557 w - 0.3222 w^{3/2}}$$

Obige Formel gilt jedenfalls für  $w = 0.03-1.35$  und  $c = 0.04-0.2$ ; wie die gleich zu besprechende Rückrechnung von Versuch Nr. 2 zeigt, ist sie auch noch für  $w = 0.00-0.03$  brauchbar.

Die Rückrechnung des erwähnten Versuches erfolgte nach einer analogen Formel, wie sie Kailan und Obogi<sup>1</sup> für die Veresterung der Buttersäure in Glycerin abgeleitet haben. Wie dort,

ist nämlich nach obigen Ausführungen  $k_1 = \frac{c}{\alpha + \beta w + \gamma w^{3/2}}$  daher

$\frac{dx}{dt} = \frac{2.3026(a-x)c}{\alpha + \beta(w_0 + x) + \gamma(w_0 + x)^{3/2}}$ . Die Integration zwischen den Grenzen 0 und  $t$  für  $w_0 = 0$  ergibt:

$$ct = (\alpha + \beta a) \log \frac{a}{a-x} - 0.4343 \beta x - \gamma \left( (0.2895 x^{3/2} + 0.8686 a x^{1/2} + a^{3/2} \log \frac{a^{1/2} - x^{1/2}}{a^{1/2} + x^{1/2}}) \right).$$

<sup>1</sup> l. c.

Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den nach obiger Formel berechneten  $A-X$  übersteigen zwar nicht die möglichen Titrationsfehler, zumal die hier gemachte Annahme, daß die Zeiten absolut fehlerfrei sind, nicht streng zutrifft, doch ist ein allerdings schwacher Gang vorhanden: Die berechneten  $A-X$  sind anfangs zu groß, gegen Ende zu klein, d. h. die unter Berücksichtigung der verzögernden Wirkung des Wassers berechneten  $k$ -Werte sind anfangs kleiner, später größer als die gefundenen, so daß also das Absinken bei den letzteren etwas stärker als bei den ersteren ist, daher etwas stärker als sich durch die verzögernde Wirkung des Wassers erklären läßt.

Es muß somit bei gleich großer Äquivalentkonzentration die Geschwindigkeit der Bildung der Estersäure aus der Malonsäure etwas größer sein als die der Bildung des Neutralesters aus der ersteren.

Daß übrigens der diesbezügliche Unterschied nur gering sein kann, erkennt man auch daran, daß von den sechs Versuchen mit wasserreicherem Glycerin nur bei dreien ein deutliches Absinken der  $k_1 + k_2 w$  zu beobachten ist.

Bei der Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure verhält sich also die Malonsäure ähnlich wie bei der mit alkoholischer.<sup>1</sup> Auch mit letzterer ist das Absinken der einstufig nach Äquivalenten berechneten monomolekularen Konstanten meist etwas größer als sich dies aus der Zunahme des Wassergehaltes allein erklären ließe. Doch ist die diesbezügliche Abweichung so gering, daß die Malonsäure noch zu jenen Säuren gerechnet wurde, bei der die Veresterungsgeschwindigkeit proportional der Zahl der noch nicht veresterten Karboxylgruppen ist.

### Vergleich mit der Veresterungsgeschwindigkeit mit äthylalkoholischer Salzsäure.

Vor etwa 13 Jahren hat der eine von uns die Veresterungsgeschwindigkeit der Malonsäure mit äthylalkoholischer Salzsäure bei 25° gemessen.<sup>1</sup> Aus den diesbezüglichen Versuchen lassen sich die monomolekularen Koeffizienten der Veresterungsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration für Stunden und Brigg'sche Logarithmen durch nachstehende Formel darstellen:

$$\frac{1}{k} = 0.1062 + \frac{0.3148}{c} - \frac{0.01349}{c^2} + \left( -1.646 + \frac{1.380}{c} + \frac{0.06974}{c^2} \right) w + \left( -0.552 + \frac{0.9984}{c} - \frac{0.04147}{c^2} \right) w^2.$$

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, 85, 706 (1913).

Die Formel ist geprüft für Wassergehalte von 0·02 bis 1·4 Molen und für Salzsäurekonzentrationen von 0·16 bis 0·68 Molen pro Liter.

Bezeichnet man nun mit  $k_a$  die Veresterungskonstanten der Malonsäure in Äthylalkohol, mit  $k_g$  die in Glyzerin, in beiden Fällen für  $c = \frac{1}{6}$  und mit  $v_a$ , beziehungsweise  $v_g$  das Verhältnis dieser Konstanten, bezogen auf die bei der kleinsten Wasserkonzentration erhaltenen als Einheiten, ferner mit  $kb_{ua}$ ,  $kb_{ug}$ ,  $vb_{ua}$ ,  $vb_{ug}$ , beziehungsweise  $k_{bea}$ ,  $k_{beg}$ ,  $v_{bea}$ ,  $v_{beg}$  die entsprechenden Werte, wie sie sich aus den Messungen von H. Goldschmidt und O. Udby<sup>1</sup>, Kailan und Obogi<sup>2</sup> und Kailan<sup>3</sup> für die Buttersäure, beziehungsweise die Benzoesäure ergeben, so findet man:

$w$	$k_a$	$v_a$	$k_g$	$v_g$	$vb_{ug}$	$v_{beg}^4$	$\frac{k_a}{k_g}$
0·030	0·560	1·000	0·259	1·000	1·000	1·000	2·16
0·733	0·097	0·173	0·108	0·419	0·579	0·307	0·89
1·346	0·048	0·085	0·076	0·294	0·415	0·236	0·63

Wie es sich schon bei der Benzoesäure und bei den Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Kapronsäure gezeigt hat, ist die verzögernde Wirkung des Wassers auf die durch Salzsäure katalysierte Esterbildung in Glyzerin viel kleiner als in Äthylalkohol. Dies ist auch noch dann der Fall, wenn man nicht gleiche Wassermengen pro Liter, sondern pro Kilogramm, also Medien mit gleichem Wassergehalt in Gewichtsprozenten vergleicht:

Gewichts- prozent Wasser	entsprechend Mole Wasser im Liter		$k_a$	$v_a$	$vb_{ua}$	$v_{bea}$	$\frac{k_a}{k_g}$	$\frac{kb_{ua}}{kb_{ug}}$	$\frac{k_{bea}^4}{k_{beg}}$
	Glyzerin	Alkohol							
0·043	0·030	0·019	0·593	1·000	1·000	1·000	2·29	4·20	1·74
1·05	0·733	0·460	0·153	0·257	0·286	0·217	1·41	2·08	1·23
1·94	1·346	0·852	0·082	0·139	0·156	0·105	1·08	1·58	0·78

Katalysiert von  $\frac{1}{6}$  Mol Chlorwasserstoff pro Liter verestert somit die Malonsäure bei einem Gehalte von 0·043 Gewichtsprozenten Wasser in Äthylalkohol mehr als doppelt so rasch wie in Glyzerin, bei 1·94 Gewichtsprozenten nur mehr um 8%, rascher. Das Verhältnis der Veresterungsgeschwindigkeiten ändert sich also

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, 70, 728 (1907).

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> Wien. Akad. Ber., 115, II b, 341 (1906), beziehungsweise Rec. Trav. Chim. d. P. B., 41, 592 (1922).

<sup>4</sup> Rec. d. Trav. Chim., 43, 519 ist in der zweiten Zusammenstellung infolge eines Rechenfehlers für  $k_{ba}$  0·00256 statt 0·00246 und für  $kb_{g}$  0·00686 statt 0·00651 angegeben; mit den richtigen Werten erhält man die hier für  $v_{beg}$  und  $k_{bea}/k_{beg}$  angeführten Zahlen. Dementsprechend muß es dort Zeile 13 von unten 23·6% statt 22·4% und Zeile 15 von unten 10·5% statt 10·7% heißen.

zwischen diesen beiden Wasserkonzentrationen nur wenig langsamer als bei der Benzoesäure, nämlich wie 211:100, gegen 228:100, dagegen weit langsamer als bei der Buttersäure, wo es von 4·20 auf 1·58, also wie 266:100, sinkt. Genau so wie die letztere Säure verhalten sich, wie Kailan und Raupenstrauch<sup>1</sup> gezeigt haben, die normale und die iso-Valeriansäure und die Kapronsäure.

In bezug auf den Wassereinfluß auf die Esterbildung steht die Malonsäure sowohl in Alkohol als auch in Glycerin ungefähr in der Mitte zwischen der Benzoesäure und den oben genannten Fettsäuren. In beiden Medien ist der Wassereinfluß bei der Malonsäure kleiner als bei der ersteren und größer als bei den letzteren Säuren. Die diesbezüglichen Unterschiede sind zweifellos reell, denn sie überschreiten weitaus die Grenzen der möglichen Versuchsfehler. Die Unterschiede zwischen den Veresterungsgeschwindigkeiten in beiden Medien sind bei der Malonsäure größer als bei der Benzoesäure, dagegen — namentlich bei 0·043 Gewichtsprozenten Wasser — weitaus kleiner als bei den genannten Fettsäuren.

## B. Versuche bei 35° C.

### 1. Versuche mit absolutem Glycerin.

Tabelle 11.

$$a = 0\cdot1088; c = 0\cdot0810; A = 8\cdot16; C = 6\cdot08; D = 0\cdot038.$$

$t$	$A-x$	$A-X-DX$	$k^2$	$k$ korr. <sup>2</sup>
0·40	6·64	6·58	—	—
0·97	4·52	4·38	0·293	0·310
1·49	3·23	3·04	0·287	0·308
1·90	2·55	2·34	0·277	0·299
2·57	1·72	1·47	0·270	0·300
3·00	1·35	1·09	0·266	0·300
18·70	0·30	0·00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 0\cdot049$ ;  $k_{\text{korr.}} = 0\cdot303$ ;

$$\frac{k}{c} \text{ korr.} = 3\cdot74; \frac{k}{c} \text{ ber.} = 3\cdot69$$

Tabelle 12.

$$a = 0\cdot0998; c = 0\cdot0418; A = 7\cdot49; C = 3\cdot14; D = 0\cdot039.$$

$t$	$A-X$	$A-X-DX$	$k^1$	$k$ korr. <sup>3</sup>
0·19	7·05	7·03	—	—
0·67	5·82	5·75	0·174	0·182
1·15	4·81	4·71	0·173	0·181

<sup>1</sup> Wiener Akad. Ber., 133. II b, 485 (1924).

<sup>2</sup> Von  $t = 0\cdot40$ ;  $A-X = 6\cdot64$ , beziehungsweise 6·58 ab gerechnet.

<sup>3</sup> Von  $t = 0\cdot19$ ;  $A-X = 7\cdot05$ , beziehungsweise 7·03 ab gerechnet.

(Zu Tabelle 12.)

$t$	$A-X$	$A-X-DX$	$k_1$	$k$ korr. <sup>1</sup>
2·58	3·12	2·95	0·148	0·158
4·87	1·65	1·42	0·135	0·148
7·69	0·95	0·70	0·116	0·134
28·61	0·28	0·00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 0·036$ ;  $k_{\text{korr.}} = 0·156$ ; $\frac{k}{c}$  korr. = 3·73;  $\frac{k}{c}$  ber. 3·77.**2. Versuche mit wasserhaltigem Glyzerin.**1.  $w_0 = 0·682$  bis  $0·935$ .

Tabelle 13.

 $a = 0·0945$ ;  $c = 0·0870$ ;  $A = 7·11$ ;  $C = 6·54$ ;  $w_0 = 0·682$ ; $K = 13$ ;  $\frac{k_1}{k_2 w}$  korr. = 27·4.

$t$	$A-x$	$A-x-\frac{x}{K}$	$k^2$	$k_1+k_2 w^2$
0·30	6·58	6·54	—	—
0·80	5·36	5·22	0·178	0·196
1·63	4·20	3·98	0·147	0·162
2·10	3·63	3·36	0·144	0·161
2·85	2·91	2·58	0·139	0·158
5·71	1·34	0·89	0·128	0·160
29·84	0·51	0·00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 0·715$ ;  $k_1+k_2 w = 0·161$ ; $\frac{k_1+k_2 w}{c} = 1·85$ .Ungefähre Werte:  $k_1 = 0·156$ ;  $\frac{k_1}{c} = 1·785$ ;  $\frac{k_1}{c}$  ber. 1·785;  $k_2 w = 0·0057$ ; $\frac{k_2 w}{c} = 0·065$ .

Tabelle 14.

 $a = 0·0979$ ;  $c = 0·0608$ ;  $A = 7·36$ ;  $C = 4·57$ ;  $w_0 = 0·935$ ; $K = 12·4$ ;  $\frac{k_1}{k_2 w}$  korr. = 25·3.

$t$	$A-x$	$A-x-\frac{x}{K}$	$k^3$	$k_1+k_2 w^3$
0·20	7·16	7·14	—	—
0·74	6·37	6·29	0·0941	0·102

1 Von  $t = 0·19$ ,  $A-X = 7·05$ , beziehungsweise 7·03 ab gerechnet.2 Ab  $t = 0·30$ ,  $A-X = 6·58$ , beziehungsweise 6·54 gerechnet.3 Ab  $t = 0·20$ ,  $A-X = 7·16$ , beziehungsweise 7·14 gerechnet.

(Zu Tabelle 14.)

$t$	$A-x$	$A-x-\frac{x}{k}$	$k^1$	$k_1+k_2 w^1$
1.90	5.00	4.81	0.0917	0.101
2.80	4.24	3.98	0.0875	0.0976
3.58	3.69	3.39	0.0852	0.0957
5.66	2.54	2.15	0.0824	0.0955
60.80	0.55	0.00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 0.963$ ;  $k_1+k_2 w = 0.097$ ;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 1.59.$$

Ungefähre Werte:  $k_1 = 0.093$ ;  $\frac{k_1}{c} = 1.53$ ;  $\frac{k_1}{c}$  ber. = 1.50;  $k_2 w = 0.0037$ ;

$$\frac{k_2 w}{c} = 0.06.$$

2.  $w_0 = 1.346$  bis 1.350.

Tabelle 15.

$a = 0.0992$ ;  $c = 0.0865$ ;  $A = 7.47$ ;  $C = 6.51$ ;  $w_0 = 1.350$ ;

$$K = 10.7; \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 19.2.$$

$t$	$A-x$	$A-x-\frac{x}{K}$	$k^2$	$k_1+k_2 w^2$
0.12	7.28	7.26	—	—
0.55	6.41	6.31	0.128	0.142
1.52	5.10	4.88	0.110	0.123
1.96	4.67	4.41	0.105	0.118
3.14	3.78	3.43	0.094	0.108
4.91	2.89	2.46	0.084	0.098
52.60	0.64	0.00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 1.379$ ;  $k_1+k_2 w = 0.108$ ;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 1.24.$$

Ungefähre Werte:  $k_1 = 0.103$ ;  $\frac{k_1}{c} = 1.18$ ;  $\frac{k_1}{c}$  ber. 1.19;  $k_2 w = 0.005$ ;

$$\frac{k_2 w}{c} = 0.06.$$

1 Ab  $t = 0.20$ ,  $A-X = 7.16$ , beziehungsweise 7.14 gerechnet.

2 >  $t = 0.12$ ,  $A-X = 7.28$ , > 7.26 >

3 >  $t = 0.24$ ,  $A-X = 7.33$ , > 7.31 >

Tabelle 16.

$a = 0.0999$ ;  $c = 0.0433$ ;  $A = 7.52$ ;  $C = 3.26$ ;  $w_0 = 1.346$ ;

$$K = 10.6; \frac{k_1}{k_2 w} \text{ korr.} = 19.3.$$

$t$	$A-x$	$A-x-\frac{x}{K}$	$k^3$	$k_1+k_2 w^1$
0.24	7.33	7.31	—	—
1.84	5.90	5.75	0.0589	0.0651
4.13	4.58	4.30	0.0526	0.0594
6.13	3.83	3.48	0.0479	0.0547
8.22	3.15	2.74	0.0460	0.0534
10.04	2.65	2.19	0.0451	0.0534
10.64	2.54	2.07	0.443	0.0527
75.50	0.65	0.00	—	—

Mittelwerte:  $w_m = 1.378$ ;  $k_1+k_2 w = 0.0547$ ;

$$\frac{k_1+k_2 w}{c} = 1.26.$$

Ungefähre Werte:  $k_1 = 0.0520$ ,  $\frac{k_1}{c} = 1.20$ ,  $\frac{k_1}{c}$  ber. = 1.19,  $k_2 w = 0.0027$ ,

$$\frac{k_2 w}{c} = 0.06.$$

Ordnet man wieder die Mittelwerte der  $\frac{k}{c}$  korr. der Versuche in ursprünglich absolutem Glycerin, beziehungsweise der  $\frac{k_1}{c}$  der Versuche in Glycerin, das anfänglich etwa  $\frac{4}{3}$  Mole Wasser pro Liter enthalten hatte, nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

Für  $w_0 = 0$ .

$c$ .....	0.0418	0.0810	Mittelwerte
$\frac{k}{c}$ korr. ....	3.73	3.74	3.73 <sub>5</sub>
$w_m$ .....	0.036	0.049	0.042

Für  $w_0 = 1.346$  bis 1.350.

$c$ .....	0.0433	0.0865	Mittelwerte
$\frac{k_1}{c}$ .....	1.20	1.18	1.19
$w_m$ .....	1.378	1.379	1.379

<sup>1</sup> Ab  $t = 0.24$ ,  $A-X = 7.33$ , beziehungsweise 7.31 gerechnet.



Ebenso wie bei 25° ist also auch bei 35° die Veresterungsgeschwindigkeit nicht nur in ursprünglich absolutem Glycerin, sondern auch in solchem, das etwa  $\frac{4}{3}$  Mole Wasser im Liter enthält, der Gesamtchlorwasserstoffkonzentration proportional.

### 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalte des Glycerins.

Aus den Mittelwerten der obigen Zusammenstellung und denen des Versuches der Tab. 13  $\left(\frac{k_1}{c} = 1.785, w_m = 0.715\right)$  läßt sich nachstehende Formel für die Abhängigkeit der monomolekularen Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration des Glycerins für 35°, Stunden und Brigg'sche Logarithmen ableiten:

$$k_1 = \frac{c}{0.2490 + 0.4511 w - 0.01891 w^{3/2}}$$

Diese Formel gilt jedenfalls für  $w = 0.03 - 1.4$  und  $c = 0.04$  bis  $0.09$ . Der Versuch der Tabelle 14, der bei der Berechnung der Formel nicht berücksichtigt worden ist, wird sehr gut durch sie dargestellt, denn es ist  $\frac{k_1}{c}$  gef. = 1.53,  $\frac{k_1}{c}$  ber. = 1.50.

Ebenso wie bei 25° zeigt sich auch bei 35° in der Mehrzahl der Fälle ein stärkeres Absinken der  $k$  korr., beziehungsweise der  $k_1 + k_2 w$  in den einzelnen Versuchsreihen als sich durch den Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers allein erklären läßt, so daß also auch bei 35° bei gleichgroßer Äquivalentkonzentration die Bildung der Estersäure aus der Malonsäure etwas größer sein muß als die des Neutralestere aus der ersteren.

### C. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur.

Bezeichnet man mit  $k_{35}$ , beziehungsweise  $k_{25}$  die Koeffizienten der Veresterungsgeschwindigkeit der Malonsäure für  $c = \frac{1}{6}$ , Brigg'sche Logarithmen und 35°, beziehungsweise 25° bei den nachstehend angegebenen Wasserkonzentrationen und mit  $v_{35}$ , beziehungsweise  $v_{25}$  das Verhältnis dieser Koeffizienten, bezogen auf die bei der gleichen Temperatur und der niedrigsten Wasserkonzentration als Einheiten, so erhält man:

$w$	$k_{35}$	$k_{25}$	$\frac{k_{35}}{k_{25}}$	$v_{35}$	$v_{25}$	$\frac{v_{35}}{v_{25}}$
0.030	0.635	0.259	2.45	1.000	1.000	1.00
0.733	0.293	0.108	2.71	0.462	0.419	1.10
1.346	0.200	0.076	2.63	0.315	0.294	1.07

Eine Temperaturerhöhung um  $10^\circ$  bewirkt also bei  $w = 0.030$  eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2.45fache, bei  $w = 0.733$ , beziehungsweise 1.346 dagegen auf das 2.71-, beziehungsweise 2.63fache, da, wie auch ein Vergleich der  $v_{35}$  mit den  $v_{25}$  zeigt, der verzögernde Einfluß des Wassers bei  $35^\circ$  etwas kleiner als bei  $25^\circ$  ist. Sieht man davon ab, so findet man, daß im Mittel eine Temperaturerhöhung von  $25^\circ$  auf  $35^\circ$  eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf das 2.60fache bewirkt.

Bei der normalen Valeriansäure hatten Kailan und Raupenstrauch<sup>1</sup> für  $w = 0.033$  gleichfalls zwischen  $25^\circ$  und  $35^\circ$  einen Temperaturkoeffizienten von 2.73 gefunden, also einen etwas höheren Wert als sich hier für gleich wasserarmes Glycerin ergibt.

Als Grenze der Veresterung werden bei  $\frac{4}{3}$  Molen Wasser und 0.1 Grammäquivalenten Malonsäure unabhängig von der Chlorwasserstoffkonzentration bei  $35^\circ$  etwa 95 Äquivalentprocente gefunden, also innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler der gleiche Wert wie bei  $25^\circ$ .

### Zusammenfassung.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Malonsäure in glyzerinischer Salzsäure bei  $25^\circ$  und bei  $35^\circ$  in ursprünglich wasserfreiem Glycerin und in solchem, das  $\frac{2}{3}$  und  $\frac{4}{3}$  Mole Wasser im Liter enthielt, gemessen und stets proportional der Salzsäurekonzentration gefunden.

Die Abhängigkeit der einstufig nach Äquivalenten berechneten monomolekularen Veresterungsgeschwindigkeitskoeffizienten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration ( $w$  und  $c$  in Molen pro Liter) wird für  $25^\circ$  und  $35^\circ$  durch Intrapolationsformeln dargestellt, für  $25^\circ$  überdies noch für äthylalkoholischen Chlorwasserstoff auf Grund der seinerzeit von A. Kailan mit diesem Katalysator ausgeführten Versuche.

Wie sich schon bei den früher diesbezüglich untersuchten Säuren gezeigt hat, ist die verzögernde Wirkung des Wassers auf die durch Salzsäure katalysierte Veresterung der Malonsäure in Glycerin viel kleiner als in Äthylalkohol, so daß bei  $c = \frac{1}{6}$  die Malonsäure bei  $w = 0.03$  in Äthylalkohol mehr als doppelt so rasch verestert als in Glycerin, bei  $w = 1.35$  nur mehr kaum zwei Drittel so rasch. In beiden Medien ist der Wassereinfluß hier kleiner als bei der Benzoesäure und größer als bei den Fettsäuren. In Glycerin ist er bei  $35^\circ$  etwas kleiner als bei  $25^\circ$ , so daß Erhöhung der Temperatur von  $25^\circ$  auf  $35^\circ$  die Veresterungsgeschwindigkeit der Malonsäure bei  $w = 0.03$  auf das 2.45fache, bei  $w = 1.35$  auf das 2.63fache steigert.

Die Wiederverseifung des gebildeten Esters, die während der Versuchsdauer nur bei den Versuchen mit ursprünglich wasser-

<sup>1</sup> l. c.

haltigem Glyzerin in Betracht kommt, während der Titration jedoch auch bei denen mit ursprünglich wasserfreiem Glyzerin, wird in beiden Fällen berücksichtigt. Trotzdem zeigen die so erhaltenen »Konstanten« in den einzelnen Versuchsreihen einen absteigenden Gang, der meist stärker ist als sich durch die verzögernde Wirkung des während der Veresterung entstandenen Wassers erklären läßt. Es muß daher bei gleich großer Äquivalentkonzentration die Geschwindigkeit der Bildung der Estersäure aus der Malonsäure etwas größer sein als die des Neutralestere aus der ersteren.

Bei rund  $\frac{4}{3}$  Molen Wasser und 0·1 Grammäquivalenten Malonsäure im Liter Glyzerin sind im Gleichgewicht unabhängig von der Chlorwasserstoffkonzentration bei 25° etwa 96 und bei 35° etwa 95 Äquivalentprozent der Malonsäure verestert gegenüber 93 Äquivalentprozent in Äthylalkohol.

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