

Über Esterbildung in Glycerin und Äthylalkohol

Von

ANTON KAILAN und PAULA ULICNY

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1932)

Vor zwei Jahren hat AD. OSTERMANN¹ gezeigt, daß die von H. RAUPENSTRAUCH² gemessenen Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeiten der *n*-Buttersäure und der *n*-Valeriansäure in ursprünglich wasserfreier glyzerinischer Salzsäure um etwa 20% zu klein sind. Es war daher wünschenswert, auch die übrigen Messungen von H. RAUPENSTRAUCH zu überprüfen. Zu diesem Zwecke wurden die nachstehend mitgeteilten Versuchsreihen über die Veresterungsgeschwindigkeiten der *n*-Butter-, der *n*- und der *i*-Valerian-, der Kapron- und der Kaprylsäure mit glyzerinischer Salzsäure und der *n*-Valeriansäure mit glyzerinischer Schwefelsäure sowie über die Bildungsgeschwindigkeit der Glycerinschwefelsäure angestellt. Außerdem wurden die wenigen von K. HEIDRICH³ ausgeführten Versuchsreihen über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure mit glyzerinischer Salzsäure überprüft und ergänzt und Messungen über die Veresterungsgeschwindigkeiten der *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäuren mit alkoholischer Salzsäure angestellt. Alle Versuche wurden bei 25° ausgeführt⁴.

A. Versuche mit glyzerinischer Salzsäure.

I. Versuchsanordnung.

Die eigentliche Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Versuchen von OSTERMANN.

Das wasserfreie Glycerin wurde durch dreimalige Destillation des käuflichen „chemisch reinen“ Glycerins im Vakuum gewonnen. — Für die Versuche wurde nur die bei 12 *mm* Druck und 175° übergangene Mittelfraktion benützt. Sie hatte die Dichte $d_{40}^{25} = 1.2580$.

Für jede Versuchsreihe wurde die organische Säure in die Re-

¹ Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 98, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 14.

² Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 485, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 485.

³ Vgl. A. KAILAN, Über die direkte und die indirekte Esterbildung in wasserarmem und wasserreichem Glycerin. Rec. trav. chim. 41, 1922, S. 592.

⁴ Durchwegs von Frau PAULA ULICNY.

aktionsgefäße eingewogen, in wenig Glycerin gelöst, hierauf die glyzerinische Salzsäure zugewogen, gut durchgeschüttelt und das Reaktionsgefäß in den Thermostaten gehängt. Die Zeit wurde bei den langsam veresternden Säuren vom Moment der Zuwaage der glyzerinischen Salzsäure gerechnet.

Bei den rasch veresternden Säuren wurde zur Vermeidung des Zeitfehlers in der von A. KAILAN und AD. OSTERMANN beschriebenen Weise verfahren: Die glyzerinische Salzsäure wurde in einem eigenen Wäggläschen gewogen und dieses dann in das Reaktionsgefäß, worin sich die organische Säure in Glycerin gelöst befand, so gebracht, daß die beiden Lösungen nicht in Berührung kommen konnten. Erst nachdem sie im Thermostaten die Temperatur von 25° angenommen hatten, wurden sie durch kräftiges Schütteln vermischt und dieser Zeitpunkt als Beginn der Reaktion betrachtet.

In den folgenden Tabellen ist t die, wie oben angegeben, bestimmte Reaktionszeit in Stunden; a , c , w_0 sind die Anfangskonzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers in Molen pro Liter; A , $A-X$, C sind der für 5 g Reaktionsgemisch für Versuchsbeginn berechnete, bzw. zur Zeit t gefundene Verbrauch an Lauge für die organische Säure bzw. Salzsäure; k die nach der Formel für monomolekulare Reaktionen und Briggsche Logarithmen berechneten Koeffizienten; k_m deren unter Berücksichtigung des Gewichtes $p = t^2 (A-X)^2$ jeder Einzelbestimmung sich ergebende Mittelwert; k_b die nach den später angeführten Formeln berechneten Werte; w_m die ebenso wie die k_m berechneten Mittelwerte des während der Reaktion vorhandenen Wassers.

In den auszugsweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter t bzw. $A-X$ die Zeit bzw. der Laugenverbrauch für die erste und die letzte Bestimmung angegeben, unter k die höchste und die niedrigste Konstante, wobei f einen fallenden, st einen steigenden Gang derselben anzeigt, unter Z die Zahl der Einzelbestimmungen der betreffenden Versuchsreihe.

Die Siedepunkte (Kp.) der verwendeten Fettsäuren, der Schmelzpunkt (Fp.) der Benzoesäure (reinste synthetische Kahlbaumsche Präparate) nach erfolgter Rektifikation und die von den angegebenen Mengen zur Neutralisation mit Phenolphthalein als Indikator benötigten cm^3 Barytlauge waren folgende:

Buttersäure: Kp.₇₄₂ = 162°⁵. 0·1823 g 40·20 cm^3 ($N = 0·05150$ (ber. 40·23 cm^3); *n-Valeriansäure*: Kp.₇₄₃ = 184°⁶.

⁵ Kp.₇₄₈₋₇: 163·2 (LIEBEN, ROSSI, Ann. 158, S. 146); Kp.₇₅₃₋₂: 161·5 bis 162·5 (BRÜHL, Ann. 203, 19); Kp. korr.: 162·4 (ZANDER, Ann. 224, S. 63); Kp. korr.: 162·5 (LINNEMANN, Ann. 160, S. 228).

⁶ Kp.₇₆₀: 185·4 (ZANDER, Ann. 224, S. 65); Kp.₇₅₀: 186—186·4 (korr.) (FÜRTH, Monatsh. Chem. 9, 1888, S. 310); bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 97, 1888, S. 310; Kp.₇₃₆: 184—185 (LIEBEN, ROSSI, Ann. 159, S. 60).

0·2015 g 38·33 cm³ ($N = 0·05150$) (ber. 38·36 cm³); *Kaprönsäure*: Kp.₇₅₀ = 204⁷. 0·1968 g 33·16 cm³ ($N = 0·05119$) (ber. 33·14 cm³). *Kaprylsäure*: Kp.₇₄₂ = 236⁸. 0·2124 g 28·78 cm³ ($N = 0·05119$) (ber. 28·80 cm³). *i-Valeriansäure*: Kp.₇₄₅ = 173⁹ $\alpha_D = + 3·27$. Sie enthielt demnach etwa 18% *d*-Methyläthyllessigsäure. ($\alpha_D = 17·85$) 0·1896 g 36·33 cm³ ($N = 0·05119$) (ber. 36·32 cm³). *Benzoesäure* Fp. 121°, 0·2365 g 24·73 cm³ ($N = 0·07823$) (ber. 24·78).

Die Normalitäten der verwendeten Barytlaugen waren: 0·05119 bei Nr. 27—61, 0·05150 bei Nr. 25, 26, 0·07422 bei Nr. 64—85, 90, 91, 94, 96, 97, 0·07454 bei Nr. 86—89, 92, 93, 95, 98, 99, 0·07823 bei Nr. 1, 3, 5, 11, 15, 22, 24, 0·07830 bei Nr. 2, 8—10, 12—14, 16, 18, 20, 21, 23, 62, 63, 100, 101, 103, 105, 106, 108, 113, 0·07834 bei Nr. 102, 104, 107, 109—112, 114—118, 0·09772 bei Nr. 4, 6, 7, 17, 19.

II. Versuchsreihen.

a) Versuche mit Benzoesäure.

1. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen.

Nr. 1.			Nr. 2.		
$w_0 = 0.$			$w_0 = 0.$		
$A = 5·03$	$C = 8·74$		$A = 4·06$	$C = 11·05$	
$a = 0·0991$	$c = 0·1722$		$a = 0·0801$	$c = 0·2184$	
t	$A-X$	$k \cdot 10^5$	t	$A-X$	$k \cdot 10^5$
19·5	3·66	707	24·0	2·46	907
38·3	2·71	684	42·2	1·70	896
43·0	2·56	682	48·5	1·50	892
68·9	1·71	679	66·3	1·07	874
70·0	1·69	676	122·5	0·33	890
88·0	1·27	679			
110·5	0·92	659			
$10^5 k_m = 682$	$10^4 k_m/c = 396$		$10^5 k_m = 891$	$10^4 k_m/c = 408$	
$w_m = 0·0305$	$10^5 k_b = 690$		$w_m = 0·025$	$10^5 k_b = 885$	

⁷ Kp.₇₄₆: 205 (LIEBEN, Ann. 170, S. 92); Kp.₇₅₅: 204·6—205·6 (LIEBEN, JANECEK, Ann. 187, S. 127).

⁸ Kp. korr. 237·5 (KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, S. 42); Kp._{761·7}: 236—237 (korr.) (VAN RENESSE, Ann. 171, S. 380).

⁹ Kp. korr. 177 (PAGENSTECHEK, Ann. 195, S. 118); Kp.: 173—174 (SCHÜTZ, MARCKWALD, Ber. D. ch. G. 29, S. 56); Kp.: 175 (CONRAD, BISCHOFF, Ann. 204, S. 151); Kp.: 174·5—176 (SUDBOROUGH, DAVIS, Soc. 95, S. 978).

2. Auszugsweise mitgeteilte Versuchsreihen.

Nr.	$w_0 \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	t	A	$A-X$	$k \cdot 10^4$	$k_m \cdot 10^4$	$k_b \cdot 10^4$	$w_m \cdot 10^3$	Z.	
3	0	3309	969	20.5	64.0	4.91	2.51	0.67	142	135/	138	33
4		3755	804	13.0	37.4	3.26	2.04	0.87	157	154/	154	23
5		6479	972	1.0	23.8	4.92	4.63	1.17	264	262/	268	26
6		6645	992	9.5	27.0	3.88	2.10	0.72	281	271/	278	29
7		1379	909	143.9	342.0	3.70	1.79	0.77	21.9	19.9/	21.2	21.6
8		825	1530	881	48.6	240.5	4.47	3.43	1.36	23.7	21.5/	22.4
9	791	1997	612	23.0	162.0	3.10	2.57	0.99	35.7	30.6/	31.3	31.6
10	666	3184	997	48.0	173.4	5.05	2.73	0.55	55.7	55.5/	55.9	58.4
11	715	3340	1079	43.0	141.0	5.47	3.12	0.93	56.8	54.6/	56.7	59.3
12	866	3504	710	48.0	142.5	3.51	1.87	0.61	57.1	53.4/	55.5	56.7
13	806	4884	1085	4.3	71.0	5.49	4.97	1.21	100	92.5/	92.5	88.4
14	855	6412	630	17.2	65.3	3.19	1.94	0.56	125	116/	120	875
15	801	6719	1064	15.4	72.0	5.39	3.34	0.60	135	132/	134	884
16	1572	1552	919	165.0	381.0	4.68	2.66	1.33	14.9	14.3/	14.7	14.8
17	1570	1681	973	142.0	433.0	3.97	2.26	0.88	17.2	15.1/	16.1	16.2
18	1615	1868	688	72.1	340.0	3.50	2.58	0.92	18.4	17.0/	17.6	17.9
19	1261	3294	784	48.2	217.2	3.19	2.08	0.45	38.5	39.2 st	39.0	41.1
20	1593	3402	900	47.0	213.2	4.57	2.95	0.72	40.5	37.7/	38.7	36.1
21	1732	4962	1178	6.2	121.5	5.97	5.49	1.37	59.0	52.6/	54.4	55.3
22	1510	5154	1080	23.1	162.8	5.49	3.94	0.58	62.3	60.0/	61.0	63.8
23	1609	6503	651	24.9	113.5	3.30	1.96	0.36	90.8	84.8/	86.9	86.3
24	1374	6522	982	21.2	116.9	4.99	3.24	0.44	88.3	90.2 st	89.8	95.8

b) Versuche mit Fettsäuren.

Nr.	$w_0 \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	t	A—X			$k \cdot 10^3$	$k_m \cdot 10^3$	$k_b \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	Z.	
					A	7-24	1-83						
nB^{1-25}	0	1253	1263	0.48	2.95	9.73	7.24	266	246f	253	—	40	
n-Valeriansäure	0	1069	1323	0.62	1.90	10.20	6.26	344	330f	339	335	41	
		975	881	0.60	4.55	6.84	5.14	207	194f	199	202	27	
		2885	880	0.35	1.50	6.81	4.20	601	586f	594	596	29	
		966	849	1.63	8.35	6.60	4.37	110	99.2f	102	99.9	647	
		1841	949	1.00	5.25	7.36	4.82	184	175f	177	187	65	
		3124	864	0.47	2.92	6.70	4.63	343	318f	328	321	660	
		967	925	1.35	11.85	7.20	5.63	79.3	75.0f	76.3	78.0	1252	
		2282	831	1.50	4.85	6.47	3.37	189	179f	182	184	1257	
		4236	905	0.53	4.00	7.03	4.60	348	342f	348	337	1310	
		1719	374	0.68	2.65	2.09	1.64	365	342f	356	353	13	
Kapyrsäure	0	1726	405	0.35	2.10	3.14	2.34	666	342f	353	355	12	
		1953	299	1.26	3.90	2.32	1.15	241	205f	219	218	571	
		2527	284	0.73	2.30	2.20	1.28	320	294f	304	306	474	
		1133	311	2.20	6.13	2.48	1.50	99.4	91.6f	94.6	94.5	999	
		1462	380	2.00	6.98	2.96	1.76	113	107f	110	111	1167	
		1707	1003	0.40	2.76	7.77	5.43	389	339f	358	354	33	
		3038	899	0.23	1.58	6.96	4.92	644	600f	625	634	28	
		2431	904	0.70	3.56	7.02	4.36	294	255f	266	279	623	
		2773	867	0.40	2.40	6.72	4.68	393	328f	344	328	578	
		1553	937	1.40	4.85	7.30	4.77	132	121f	125	126	1229	
Kapponsäure	0	2736	971	0.65	3.00	7.55	5.36	229	217f	220	217	1278	
		1007	1098	2.40	22.80	8.52	6.65	44.9	42.0f	43.2	43.0	35	
		1773	1078	1.53	11.37	8.36	6.33	78.7	73.9f	76.3	76.1	32	
		3456	1040	0.93	5.70	8.05	5.83	151	138f	147	148	34	
		724	1052	6.8	44.7	8.17	6.22	17.5	15.8f	16.6	17.3	650	
		1791	992	4.45	17.00	7.70	4.97	42.7	39.4f	40.9	41.4	707	
		8274	1121	1.50	11.40	8.69	6.43	87.3	75.1f	79.0	75.1	720	
		927	1087	7.80	46.00	8.47	6.09	1.58	13.3	15.9f	16.5	16.9	1325
		1840	914	2.36	21.00	7.12	5.90	34.5	31.7f	33.1	33.5	1371	
		3016	1005	17.90	7.81	4.34	0.92	60.7	51.9f	55.0	54.2	1310	

¹ nB = n-Buttersäure.

III. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Ordnet man die auf normale Chlorwasserstoffkonzentration reduzierten Mittelwerte der Konstanten der Versuchsreihen mit annähernd gleichem Wassergehalt nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

a) Benzoesäure.

$$w_m = 0.023-0.033$$

Nr.	1	2	3	4	5	6
c	0.1722	0.2181	0.3309	0.3755	0.6479	0.6645
w_m	0.031	0.025	0.033	0.023	0.026	0.029
$10^2 k_m/c$	3.96	4.08	4.18	4.10	4.14	4.18

$$w_m = 0.750-0.887$$

Nr.	7	8	9	10	11
c	0.1379	0.1530	0.1997	0.3184	0.3340
w_m	0.787	0.849	0.811	0.697	0.750
$10^2 k_m/c$	1.54	1.48	1.57	1.76	1.70

$$w_m = 0.750-0.887$$

Nr.	12	13	14	15
c	0.3514	0.4884	0.6412	0.6719
w_m	0.887	0.836	0.875	0.835
$10^2 k_m/c$	1.58	1.89	1.87	1.99

$$w_m = 1.286-1.760$$

Nr.	16	17	18	19	20
c	0.1552	0.1681	0.1868	0.3294	0.3402
w_m	1.601	1.601	1.635	1.286	1.621
$10^2 k_m/c$	0.945	0.958	0.944	1.18	1.14

$$w_m = 1.286-1.760$$

Nr.	21	22	23	24
c	0.4962	0.5154	0.6503	0.6522
w_m	1.760	1.549	1.629	1.404
$10^2 k_m/c$	1.10	1.18	1.34	1.38

Während die k_m/c der Versuchsreihen mit $w_0 = 0$ (Nr. 1—6) noch keinen Gang mit Sicherheit erkennen lassen, sondern unregelmäßig um den Mittelwert 0.0411 für $w_m = 0.028$ schwanken, ohne daß die Abweichungen der äußersten Werte (0.0396 und 0.0418) die Grenzen der möglichen Versuchsfehler übersteigen würden, wachsen bei höherem Wassergehalt die k_m/c langsam, aber unverkennbar mit steigendem Salzsäuregehalt. Der obige Mittelwert stimmt auch mit

dem von AD. OSTERMANN¹⁰ gefundenen 0·0386 für $w_m = 0·026$ ($c = 0·1670$) und dem von K. HEIDRICH¹¹ beobachteten 0·0371 für $w_m = 0·041$ noch innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit überein.

b) *n*-Valeriansäure.

Nr.	27	26	28	Mittelwerte
c	0·0975	0·1669	0·2885	—
w_m	0·027	0·041	0·029	0·032
k_m/c	2·04	2·04	2·06	2·05

Obige Mittelwerte stimmen mit dem von OSTERMANN¹² (mit $c = 0·1644$) gefundenen $k_m/c = 2·08$ für $w_m = 0·026$ ausgezeichnet überein.

$$w_m = 0·647-0·679$$

Nr.	29	30	31	Mittelwerte
c	0·0966	0·1841	0·3124	—
w_m	0·647	0·679	0·660	0·662
k_m/c	1·06	0·964	1·05	1·03

$$w_m = 1·252-1·310$$

Nr.	32	33	34	Mittelwerte
c	0·0967	0·2282	0·4236	—
w_m	1·252	1·257	1·310	1·273
k_m/c	0·789	0·796	0·822	0·802

c) Kapronsäure.

$$w_m = 0·028-0·033$$

Nr.	41	42	Mittelwerte
c	0·1707	0·3038	—
w_m	0·033	0·028	0·031
k_m/c	2·10	2·06	2·08

$$w_m = 0·579-0·623$$

Nr.	43	44	Mittelwerte
c	0·2431	0·2773	—
w_m	0·623	0·579	0·601
k_m/c	1·09	1·24	1·17

$$w_m = 1·229-1·278$$

Nr.	45	46	Mittelwerte
c	0·1553	0·2736	—
w_m	1·229	1·278	1·254
k_m/c	0·801	0·805	0·803

¹⁰ l. c.¹¹ Rec. trav. chim. 41, 1922, S. 592.¹² l. c.

d) Kaprylsäure.

$$w_m = 0.012-0.013$$

Nr.	35	36	Mittelwerte
c	0.1719	0.1726	—
w_m	0.013	0.012	0.012
k_m/c	2.07	2.04	2.06

$$w_m = 0.474-0.571$$

Nr.	37	38	Mittelwerte
c	0.1953	0.2527	—
w_m	0.571	0.474	0.523
k_m/c	1.12	1.20	1.16

$$w_m = 0.999-1.167$$

Nr.	39	40	Mittelwerte
c	0.1133	0.1462	—
w_m	0.999	1.167	1.083
k_m/c	0.835	0.754	0.795

e) *i*-Valeriansäure.

$$w_m = 0.032-0.035$$

Nr.	47	48	49	Mittelwerte
c	0.1007	0.1773	0.3456	—
w_m	0.035	0.032	0.034	0.034
k_m/c	0.429	0.430	0.424	0.428

$$w_m = 0.650-0.720$$

Nr.	50	51	52	Mittelwerte
c	0.0724	0.1791	0.3274	—
w_m	0.650	0.707	0.720	0.692
k_m/c	0.230	0.228	0.241	0.233

$$w_m = 1.271-1.325$$

Nr.	53	54	55	Mittelwerte
c	0.0927	0.1840	0.3016	—
w_m	1.325	1.271	1.310	1.302
k_m/c	0.178	0.180	0.182	0.180

IV. Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Chlorwasserstoffkonzentration.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeiten der Fettsäuren sind, wie aus obiger Zusammenstellung und den Messungen von AD. OSTERMANN¹³ mit *n*- und *i*-Buttersäure und von H. RAUPENSTRAUCH mit den auch hier gemessenen Fettsäuren hervorgeht, sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Glycerin der

¹³ l. c.

Chlorwasserstoffkonzentration innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit proportional und daher durch Gleichungen von der Form $k = \frac{c}{\alpha + \beta w + \gamma w^{3/2}}$ darstellbar.

Die Werte für α , β , γ (für Stunden, Briggsche Logarithmen und 25°) und die Grenzen für c und w gibt die nachstehende Zusammenstellung.

Säure	α	β	γ	c	w
<i>n</i> -Valeriansäure . .	0·4515	1·226	— 0·5328	0·09—0·42	0·01—1·3
Kapronsäure . . .	0·4581	0·7537	— 0·1119	0·15—0·30	0·01—1·3
Kaprylsäure . . .	0·4771	0·7709	— 0·4782	0·11—0·25	0·01—1·2
<i>i</i> -Valeriansäure . .	2·204	4·212	— 1·437	0·07—0·35	0·01—1·3
„Gemeins.“ Formel	0·4598	1·035	— 0·3890	0·1 —0·4	0·01—1·3

RAUPENSTRAUCH fand bei *n*-Valerian-, Kapron- und Kaprylsäure in wasserarmem Glycerin um 20%, in wasserreicherem um etwa 10% niedrigere Konstanten, wohl hauptsächlich deshalb, weil bei seinen Versuchen der Reaktionsbeginn nicht scharf genug definiert war. Dies geht aus der geringeren Abweichung bei den langsamer verlaufenden Versuchen in wasserreicherem Glycerin hervor sowie daraus, daß bei der viel langsamer veresternden Isovaleriansäure RAUPENSTRAUCH in wasserreicherem bzw. in ursprünglich wasserfreiem Glycerin Konstanten fand, die mit den hier beobachteten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, bzw. nur um 10% zu tief sind¹⁴.

Die Veresterungskonstanten der normalen Fettsäuren in glyzerinischer Salzsäure von der Buttersäure bis zur Kaprylsäure lassen sich auch durch obige „gemeinsame“ Formel darstellen.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure, die, wie schon erwähnt, in wasserreichem Glycerin schneller ansteigen als die Salzsäurekonzentrationen, lassen sich (gleichfalls für Stunden, Briggsche Logarithmen und 25°) durch folgende, innerhalb der Grenzen $c = 0·14 - 0·7$ und $w = 0·01 - 1·8$ geltende Gleichung wiedergeben: $\frac{1}{k} = \frac{23·43}{c} + \left(\frac{56·66}{c} - 38·13 \right) w$.

Sie wurde bereits in der Arbeit mit Ad. OSTERMANN mitgeteilt.

B. Versuche in glyzerinischer Schwefelsäure.

I. Glycerinschwefelsäurebildung.

In den folgenden Tabellen bedeuten: c und $c - x$ bzw. C und $C - 2Z$ die Konzentration der Schwefelsäure in Äquivalenten,

¹⁴ 0·384 für $w_m = 0·027$ gegenüber obigem Mittelwerte von 0·428 für $w_m = 0·034$.

bzw. in cm^3 Lauge für 5 g des Gemisches bei Reaktionsbeginn und nach t Stunden, $C-Z$ den Laugenverbrauch nach t Stunden, k_1 die monomolekularen Konstanten $= \frac{1}{t} \ln \frac{c}{c-x}$ (also mit natürlichen Logarithmen), $k_{3/2}$ die von dem einen von uns unter Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse für die Selbstveresterung einer schwachen Säure berechneten „sesquimolekularen“ Konstanten $= \frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{c-x}} - \frac{1}{\sqrt{c}} \right)$, endlich $k_2 = \frac{1}{tc} \cdot \frac{x}{c-x}$ die Geschwindigkeitskonstanten für bimolekulare Reaktionen.

Die hier angeführten Mittel sind durchwegs arithmetische.

Nr. 56.

$C = 9.32$		$c = 0.1203$		$w_0 = 0.005, w_m = 0.018$		
t	$C-Z$	$C-2Z$	$c-x$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
22.0	8.82	8.33	0.1075	0.00511	0.0152	0.0449
45.9	8.55	7.78	0.1005	0.00392	0.0149	0.0357
118.0	7.27	5.23	0.0675	0.00490	0.0164	0.0551
170.0	6.79	4.26	0.0550	0.00461	0.0163	0.0580
284.0	6.43	3.53	0.0456	0.00341	0.0127	0.0479
670.0	5.59	1.87	0.0241	0.00240	0.0106	0.0495
Mittelwerte				0.00406	0.0143	0.0485

Nr. 57.

$C = 15.70$		$c = 0.2032$		$w_0 = 0.008, w_m = 0.037$		
t	$C-Z$	$C-2Z$	$c-x$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
21.7	14.23	12.76	0.1650	0.00959	0.0224	0.0522
45.5	13.28	10.86	0.1405	0.00812	0.0198	0.0482
118.8	10.92	6.14	0.0794	0.00791	0.0224	0.0645
163.0	10.30	4.90	0.0634	0.00715	0.0215	0.0665
283.0	9.65	3.60	0.0466	0.00521	0.0171	0.0485
694.0	8.68	1.66	0.0211	0.00327	0.0135	0.0611
Mittelwerte				0.00687	0.0194	0.0585

Die hier für die mittlere Schwefelsäurekonzentration $c_m = 0.094$ bzw. 0.145 gefundenen $k_{3/2m} = 0.0143$ bzw. 0.0194 und $k_{2m} = 0.0485$ bzw. 0.0585 stimmen mit den von RAUPENSTRAUCH für einen ähnlichen mittleren Wassergehalt und $c_m = 0.1252$ beobachteten $k_{3/2m} = 0.0167$ und $k_{2m} = 0.0522$ genügend überein, ebenso mit den $k_{3/2b} = 0.0203$ bzw. 0.0185 , die sich aus der aus den RAUPENSTRAUCHSCHEN Versuchen abgeleiteten Formel $1/k_{3/2} = 44.90 + 247.4w - 25.06w^2$ ergeben. Daß der erstere Wert etwas stärker abweicht, läßt sich dadurch erklären, daß für den Wassergehalt

$w_m = 0.018$ die Formel schon etwas extrapoliert ist. Hinsichtlich der „Ordnung“ der Reaktion sei auf die Ausführungen des einen von uns in der Arbeit mit RAUPENSTRAUCH verwiesen.

II. Veresterungsgeschwindigkeit der *n*-Valeriansäure mit glyzerinischer Schwefelsäure.

Die Korrekturen wegen der Glycerinschwefelsäurebildung wurden in gleicher Weise wie bei RAUPENSTRAUCH nach der Formel $y = k_{3/2} t c^{3/2}$ berechnet, aber mit dem Mittelwert aus den sesquimolekularen Konstanten der Versuche Nr. 56 und 57 $k_{3/2} = 0.0169$.

Wird die Hälfte des so erhaltenen Wertes auf cm^3 der verwendeten Lauge und 5 g Reaktionsgemisch bezogen und zu den gefundenen $(a-x)$ addiert, so erhält man die korrigierten $(a-x)$, die somit den Gehalt an *n*-Valeriansäure zur Zeit t angeben.

Die angeführten k_m/C_m sind durchwegs korrigiert, ebenso die k und k/c der Einzelbestimmungen. Die angegebenen Mittelwerte sind stets arithmetische. Die Bedeutung der Buchstaben ist die gleiche wie bei den Versuchen mit glyzerinischer Salzsäure.

Die k_b sind nach der aus den RAUPENSTRAUCHSCHEN Versuchen abgeleiteten Formel $k = \frac{C_m}{0.9676 + 2.203w - 0.8713w^{3/2}}$ berechnet. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den so berechneten Werten ausgezeichnet, was wieder für die oben gegebene Erklärung für die Abweichungen bei den RAUPENSTRAUCHSCHEN Versuchen mit glyzerinischer Salzsäure spricht.

Es war daher auch überflüssig, die RAUPENSTRAUCHSCHEN Versuche über die Selbstveresterung der Fettsäuren zu wiederholen, da hier weder die möglichen Zeitfehler noch kleinere Unterschiede im Wassergehalte des verwendeten Glycerins, die die RAUPENSTRAUCHSCHEN Konstanten bei Anwendung von Chlorwasserstoff als Katalysator herabgedrückt hatten, eine Rolle spielen.

Vergleicht man die katalytische Wirkung der Schwefelsäure mit der der Salzsäure bei der Veresterung der *n*-Valeriansäure in Glycerin, so findet man für $w_m = 0.060$ für Salzsäure $k/c = 1.93$, für Schwefelsäure dagegen $k/c_m = 0.920$, erstere Säure wirkt somit bei den untersuchten Konzentrationen 2.1mal stärker als letztere.

Den verzögernden Wassereinfluß erkennt man aus folgender Zusammenstellung, bei der für Schwefelsäure als Katalysator wieder die mit den hier gemessenen praktisch identischen Werte von RAUPENSTRAUCH eingesetzt wurden:

	Schwefelsäure als Katalysator	Salzsäure als Katalysator
$w_m = 0.060$	$k/c_m = 0.920$ (1.000)	$k/c = 1.93$ (1.000)
$w_m = 0.730$	$k/c_m = 0.492$ (0.535)	$k/c = 0.986$ (0.510)
$w_m = 1.383$	$k/c_m = 0.385$ (0.418)	$k/c = 0.781$ (0.404)

Wie schon in der Arbeit von RAUPENSTRAUCH erwähnt, ist somit die verzögernde Wirkung des Wassers mit Schwefelsäure als Katalysator praktisch ebenso groß wie mit Salzsäure.

Nr. 58.

	$A = 7.57$	$w_0 = 0.008$	$a = 0.0978$	
	$C = 14.44$	$w_m = 0.038$	$c = 0.1866$	
t	$A-X$ gef.	$A-X$ korr.	k	k/c
1.00	4.88	4.93	0.186	1.000
2.10	3.14	3.25	0.175	0.945
2.50	2.66	2.79	0.174	0.939
3.15	2.04	2.21	0.170	0.921
3.60	1.68	1.87	0.169	0.916
	$k_m = 0.175$	$k_m/c_m = 0.946$	$c_m = 0.1849$	
	$k_b = 0.177$			

Nr. 59.

	$A = 7.78$	$w_0 = 0.010$	$a = 0.1008$	
	$C = 19.54$	$w_m = 0.041$	$c = 0.2529$	
t	$A-X$ gef.	$A-X$ korr.	k	k/c
0.58	5.58	5.63	0.243	0.962
1.20	3.91	4.01	0.240	0.954
1.80	2.79	2.94	0.235	0.936
2.45	1.90	2.10	0.232	0.928
3.45	0.99	1.28	0.227	0.912
	$k_m = 0.235$	$k_m/c_m = 0.937$	$c_m = 0.2508$	
	$k_b = 0.239$			

Nr. 60.

	$A = 7.66$	$w_0 = 0.010$	$a = 0.0991$	
	$C = 19.71$	$w_m = 0.050$	$c = 0.2551$	
t	$A-X$ gef.	$A-X$ korr.	k	k/c
1.6	2.96	3.09	0.246	0.972
3.0	1.28	1.53	0.233	0.926
3.8	0.76	1.08	0.224	0.892
4.6	0.32	0.71	0.224	0.894
	$k_m = 0.232$	$k_m/c_m = 0.922$	$c_m = 0.2515$	
	$k_b = 0.235$			

Nr. 61.

	$A = 6.18$	$w_0 = 0.011$	$a = 0.0800$	
	$C = 20.55$	$w_m = 0.038$	$c = 0.2662$	
t	$A-X$ gef.	$A-X$ korr.	k	k/c
0.60	4.18	4.23	0.274	1.03
0.95	3.47	3.55	0.253	0.957
2.00	1.86	2.04	0.241	0.913
3.43	0.58	0.89	0.245	0.937
5.00	0.00	0.45	0.228	0.875
	$k_m = 0.248$	$k_m/c_m = 0.942$	$c_m = 0.2632$	
	$k_b = 0.252$			

C. Versuche mit äthylalkoholischer Salzsäure.

I. Versuchsanordnung.

Die *o*-Toluylsäure wurde durch Diazotierung von *o*-Toluidin mit Kupferzyanürlösung und darauffolgende Verseifung des Nitrils mit 70%iger Schwefelsäure dargestellt¹⁵. — Sie schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus einem Alkohol-Wassergemisch unter Zusatz von Tierkohle bei 102°¹⁶.

Die *m*-Toluylsäure wurde ebenfalls durch Verseifung des durch Diazotierung von *m*-Toluidin gewonnenen Nitrils dargestellt¹⁷.

Die aus heißem Wasser und wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisierte Säure schmolz bei 109°¹⁸.

Die *p*-Toluylsäure wurde auf dieselbe Art wie die vorhergehenden Säuren dargestellt¹⁹. — Die aus stark verdünntem Alkohol erhaltenen Kristalle schmolzen bei 177°²⁰.

Mit Phenolphthalein als Indikator verbrauchten an 0.07422 normaler Barytlauge 0.1567 g *o*-Toluylsäure 15.52 cm³ (ber. 15.52), 0.2660 g *m*-Toluylsäure 26.35 cm³ (ber. 26.36), 0.1766 g *p*-Toluylsäure 17.49 cm³ (ber. 17.50).

¹⁵ CAHN, Ber. D. ch. G. 19, S. 756; LIEBERMANN, KONSTANECKI, Ann. 240, S. 280.

¹⁶ Schmelzpunkt 105° (KALLE & Co., FRIEDLÄNDER, RÜDT); 104° (JAKOBSEN); 103.5—104° (KELLAS, Ph. Ch. 24, S. 221); 102.5—103° (VAN SCHERPENZEEL, Rec. trav. chim. 20, S. 169); 102° (FITTING, BIEBER).

¹⁷ BUSCHKA, SCHACHTEBECK, Ber. D. ch. G. 22, S. 841.

¹⁸ Schmelzpunkt 110—111° (BERKEN JUN., SIMONSEN); 110.5° (JAKOBSEN); 110° (VAN SCHERPENZEEL); 108—109° (KELLAS, Ph. Ch. 24, S. 222).

¹⁹ HERB, Ann. 258, S. 10.

²⁰ Schmelzpunkt 176° (HIRZEL); 176—177° (YSSSEL DE SCHEPPER, Beilstein); 177—178° (ADOR, CRAFTS); 178—178.5° (KELLAS, Ph. Ch. 24, 222); 179° (VAN SCHERPENZEEL); 180° (FISCHLI, Ber. D. ch. G. 12, S. 615).

Der absolute Alkohol wurde zunächst zur Entfernung der Aldehyde mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt, einige Tage stehen gelassen, dann 7—8 Stunden über 400 g Kalk je Liter gekocht und abdestilliert²¹. — Schließlich wurden noch 10 g Kalzium auf je 1 Liter hinzugefügt, mäßig erwärmt und nochmals destilliert.

Die mit einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer bestimmte Dichte des lufthaltigen Alkohols betrug (reduziert auf den luftleeren Raum): $d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.78506$. Außerdem wurden zur Kontrolle des Wassergehaltes zwei Veresterungsversuche mit Benzoesäure (Nr. 62, 63) und Chlorwasserstoff als Katalysator ausgeführt. Die k_b der Tabelle sind nach der Formel von GOLDSCHMIDT²² $k/c = \frac{0.15 k_0/c}{0.15 + w_m}$ berechnet mit $k_0/c = 0.0722$.

Die eigentliche Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie in der Arbeit von A. KAILAN über die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure in äthylalkoholischer Salzsäure²³.

Die organische Säure wurde in 100-cm³-Kolben eingewogen, aufgelöst und in die einzelnen Versuchskolben pipettiert.

Die als Katalysator dienende alkoholische Salzsäure wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eisgekühlten Alkohol bereitet. Darauf wurde sie in der erforderlichen Menge in die bei 25° geeichten Versuchskolben von 35 cm³ Inhalt pipettiert. Dann wurden diese mit Alkohol bis knapp unterhalb der Marke aufgefüllt, zur Temperaturangleichung in den Thermostaten gehängt, nach zirka fünf Minuten genau auf die Marke nachgefüllt, nach gutem Durchschütteln abermals in den Thermostaten gebracht und kurz darauf eine Probe zur Kontrolle entnommen.

Die Titrationsen wurden mit Barytlauge und Phenolphthalin als Indikator ausgeführt. Wegen der geringen Löslichkeit der Toluylsäuren in kaltem Wasser wurden die entnommenen Proben in ein Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser ausfließen gelassen, das vorher mit Phenolphthalein und Barytlauge bis zur schwachen Rosafärbung versetzt worden war.

²¹ A. KAILAN, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 972, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 116, 1907, S. 972.

²² Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 728.

²³ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 543, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 115, 1906, S. 543.

Bei den Versuchen Nr. 62 und 64—118 wurden 4.956 cm^3 des Reaktionsgemisches titriert. Bei Nr. 63 (Benzoesäure) 5.009 cm^3 . Die A und $A-X$ beziehen sich auf den Laugenverbrauch für diese Mengen.

Die Bedeutung der übrigen Buchstaben ist die gleiche wie bei den Versuchen mit glyzerinischer Salzsäure. Die nach den später angegebenen Formeln berechneten Konstanten sind mit k_b bezeichnet.

Bei den Versuchen in ursprünglich wasserfreiem Alkohol mußte außer bei der Benzoesäure die Chloräthylbildung berücksichtigt werden, die nach den Messungen des einen von uns²⁴ mit 6.10^{-5} Ct angenommen wurde. Die hier in den Tabellen enthaltenen $A-X$ sind bereits diesbezüglich korrigiert, auch die angegebenen Konstanten sind hier aus den korrigierten $A-X$ berechnet.

Zur genaueren Bestimmung des Salzsäuregehaltes wurde bei einigen Versuchen mit 0.1 normaler Silbernitratlösung titriert u. zw. bei Nr. 65 und 69 (*o*-Toluylsäure), Nr. 83 und 85 (*m*-Toluylsäure), Nr. 102 (*p*-Toluylsäure). Die so erhaltenen Werte sind nicht angegeben, da sie mit den wie oben aus der Chloräthylbildung berechneten innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit übereinstimmten.

Die Veresterung war in allen Fällen eine praktisch vollständige.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

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

<i>o</i>-Toluylsäure.							
$w_m = 0.029-0.036$							
Versuch	64	65	66	67	68	69	Mittelwerte
c	0.1543	0.1552	0.3141	0.3145	0.6658	0.6659	—
w_m	0.033	0.029	0.036	0.036	0.036	0.033	0.034
$10^4 k_m/c$	153	156	155	156	151	151	154
$w_m = 0.703-0.708$							
Versuch	70	71	72	73	74	75	
c	0.1558	0.1559	0.3297	0.3299	0.6651	0.6651	0.6651
w_m	0.708	0.703	0.707	0.708	0.703	0.703	0.706
$10^4 k_m/c$	26.9	27.0	35.5	35.1	62.2	61.3	61.3
$w_m = 1.367-1.381$							
Versuch	76	77	78	79	80	81	
c	0.1552	0.1556	0.3147	0.3300	0.6661	0.6673	0.6673
w_m	1.367	1.372	1.375	1.373	1.377	1.381	1.381
$10^4 k_m/c$	10.9	11.1	14.0	13.9	23.1	22.9	22.9

²⁴ Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 495, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 116, 1907, S. 459.

Nr.	$w_0 \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	t	A	$A-X$	$k \cdot 10^4$	$k_m \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^4$	$w_m \cdot 10^3$	Z.				
62	0	1646	1027	24.0	65.8	4.58	2.60	1.02	103	99.2	101	97.9	32	6	
63		1601	1390	14.2	99.4	6.20	4.47	0.69	100	96.0	97.9	90.3	42	6	
64	0	1543	1073	48.0	360.0	5.06	3.83	0.75	25.2	23.0	23.6	23.6	33	6	
65		1352	1049	47.6	215.0	5.00	3.78	1.55	25.6	23.7	24.3	24.2	29	6	
66		3141	1073	15.0	191.0	5.06	4.21	0.67	53.2	46.0	48.6	48.7	36	6	
67		3145	1075	16.0	190.0	5.06	4.17	0.68	52.8	45.9	48.9	48.8	36	6	
68		6658	1111	6.0	121.0	5.24	4.51	0.35	108	97.1	101	101	36	6	
69		6659	1112	21.6	70.3	5.24	3.09	1.09	106	96.9	101	101	33	6	
70		672	1558	1077	148.0	1730	5.07	4.38	0.98	4.29	4.13	4.19	4.17	708	6
71		668	1559	1078	150.0	1900	5.07	4.38	0.84	4.25	4.11	4.20	4.21	703	6
72	669	3297	1113	44.0	887.0	5.24	4.64	0.50	12.0	11.5	11.7	11.6	707	6	
73	670	3299	1114	45.0	740.0	5.24	4.64	0.77	11.8	11.3	11.6	11.6	708	6	
74	670	6651	1109	42.0	739.0	5.23	3.47	1.11	42.4	40.8	41.4	41.2	703	6	
75	671	6651	1109	23.0	333.0	5.23	4.17	0.52	42.8	39.7	40.8	41.0	706	6	
76	1335	1552	1069	190.0	4800	5.05	4.66	0.84	1.83	1.62	1.69	1.70	1368	6	
77	1339	1556	1075	171.0	4200	5.06	4.72	1.00	1.79	1.68	1.72	1.70	1372	6	
78	1341	3147	1076	96.0	1860	5.07	4.59	1.06	4.49	4.36	4.39	4.29	1375	5	
79	1341	3300	1115	164.0	2710	5.24	4.40	0.31	4.65	4.53	4.57	4.60	1373	6	
80	1339	6661	1113	43.0	546.0	5.24	4.45	0.80	16.4	15.0	15.4	15.4	1377	6	
81	1343	6673	1116	43.0	385.0	5.25	4.46	1.37	16.4	15.1	15.3	15.4	1380	6	
82	0	1617	1233	22.0	143.7	5.80	3.71	0.46	88.3	76.6	81.9	81.2	40	6	
83		1607	1200	14.0	143.4	5.73	4.33	0.46	86.7	76.4	81.1	82.8	35	6	
84		3363	1233	5.0	95.1	5.80	4.70	0.17	183	161	166	160	40	6	
85		3501	1228	21.0	65.4	5.79	2.46	0.47	177	167	173	165	43	6	
86		6342	1317	3.1	35.7	6.19	4.82	0.44	351	321	336	336	43	6	
87		6345	1318	2.8	36.0	6.19	4.94	0.43	351	322	336	336	41	6	
88		1658	1326	60.0	901.0	6.21	5.03	0.34	15.3	14.0	14.7	14.7	710	6	
89		665	1315	36.0	647.0	6.19	5.45	0.72	15.3	14.4	14.6	14.6	710	6	
90		666	3302	25.5	260.0	5.78	4.56	0.63	40.3	37.0	38.0	38.0	706	6	
91	668	3395	1227	25.0	168.0	5.79	4.55	1.30	41.8	38.6	39.3	39.3	710	6	

Benzoës.

o-Tolylsäure

m-Tolylsäure

Nr.	$w_0 \cdot 10^3$	$c \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	t	A	$A-X$	$k \cdot 10^4$	$k_m \cdot 10^4$	$k_b \cdot 10^4$	$w_m \cdot 10^3$	Z.	
92	666	6539	1316	12·7	6·19	4·26	0·86	128	119/	124	708	6
93	667	6569	1328	13·0	6·22	4·21	0·41	130	123/	124	714	6
94	1336	1616	1232	143·0	5·80	4·75	0·43	6·07	5·62/	5·80	1376	6
95	1329	1651	1315	66·0	6·19	5·63	0·87	6·23	5·83/	6·07	1361	6
96	1339	3264	1230	43·2	5·80	4·91	1·51	16·7	15·2/	15·6	1376	6
97	1338	3341	1228	43·6	5·79	4·87	0·84	17·3	15·2/	15·9	1376	6
98	1326	6510	1305	20·0	6·16	4·75	0·72	56·6	50·1/	51·7	1365	6
99	1327	6521	1309	10·0	6·17	5·43	0·54	55·7	49·9/	51·5	1365	6
100		1875	1350	19·0	6·04	4·03	1·62	92·6	83·7/	86·1	42	6
101		1893	1268	18·6	5·65	3·83	1·40	90·8	878/	88·4	40	6
102		3454	1236	3·5	5·52	4·82	1·95	168	159/	160	43	6
103	0	3744	1228	14·8	5·50	2·99	0·80	179	168/	174	40	6
104		6327	1277	2·2	33·3	4·89	0·64	309	286/	298	52	6
105		6736	1288	15·7	5·77	1·87	0·35	312	294/	309	48	6
106		6747	1191	16·4	5·33	1·57	0·33	324	298/	315	46	6
107	662	1693	1249	144·0	5·65	3·76	0·60	12·3	11·3/	12·0	702	6
108	670	1674	1363	46·5	6·10	5·37	0·98	12·0	11·4/	11·8	715	6
109	672	3145	1306	51·0	5·82	3·92	0·94	33·6	30·0/	31·2	714	6
110	668	3162	1281	46·0	5·73	4·00	1·80	33·9	30·0/	31·3	708	6
111	669	6340	1282	16·5	5·73	3·70	0·96	115	108/	112	707	6
112	669	6352	1287	16·3	5·74	3·73	1·72	115	110/	113	705	6
113	1338	1678	1353	71·0	6·04	5·53	0·90	5·39	4·86/	5·11	1383	6
114	1338	1716	1282	145·0	5·72	4·73	0·90	5·68	4·99/	5·19	1380	6
115	1330	3125	1275	51·3	739·0	4·89	0·70	13·2	12·3/	12·6	1370	6
116	1332	3460	1277	46·0	525·0	4·91	1·11	14·2	13·5/	14·0	1375	6
117	1336	6331	1278	17·5	5·72	4·73	2·38	47·2	42·4/	43·1	1369	6
118	1339	6349	1286	17·4	5·74	4·75	0·40	47·1	41·3/	43·3	1376	6

***m*-Toluylsäure.**

$$w_m = 0.035-0.043$$

Versuch	83	82	84	85	86	87	Mittelwerte
<i>c</i>	0.1607	0.1617	0.3363	0.3501	0.6542	0.6545	—
<i>w_m</i>	0.035	0.040	0.040	0.043	0.043	0.041	0.040
10 ⁴ <i>k_m</i> / <i>c</i>	504	506	495	496	514	514	505

$$w_m = 0.706-0.714$$

Versuch	89	88	90	91	92	93	Mittelwerte
<i>c</i>	0.1651	0.1658	0.3302	0.3395	0.6539	0.6569	—
<i>w_m</i>	0.710	0.711	0.706	0.710	0.708	0.714	0.714
10 ⁴ <i>k_m</i> / <i>c</i>	88.7	88.5	11.5	11.6	18.8	19.1	19.1

$$w_m = 1.361-1.376$$

Versuch	94	95	96	97	98	99	Mittelwerte
<i>c</i>	0.1616	0.1651	0.3264	0.3341	0.6510	0.6521	—
<i>w_m</i>	1.376	1.361	1.376	1.376	1.365	1.365	1.365
10 ⁴ <i>k_m</i> / <i>c</i>	36.3	36.5	47.8	47.6	79.8	78.9	78.9

***p*-Toluylsäure.**

$$w_m = 0.040-0.052$$

Versuch	100	101	102	103	104	105	106	Mittelwerte
<i>c</i>	0.1875	0.1883	0.3454	0.3744	0.6327	0.6736	0.6747	—
<i>w_m</i>	0.042	0.040	0.043	0.040	0.052	0.048	0.046	0.044
10 ⁴ <i>k_m</i> / <i>c</i>	459	469	465	465	471	458	469	465

$$w_m = 0.702-0.715$$

Versuch	108	107	109	110	111	112	Mittelwerte
<i>c</i>	0.1674	0.1693	0.3145	0.3162	0.6340	0.6352	—
<i>w_m</i>	0.715	0.702	0.714	0.708	0.707	0.705	0.705
10 ⁴ <i>k_m</i> / <i>c</i>	70.5	70.8	99.2	98.7	11.7	17.7	17.7

$$w_m = 1.369-1.383$$

Versuch	113	114	115	116	117	118	Mittelwerte
<i>c</i>	0.1678	0.1716	0.3125	0.3460	0.6331	0.6349	—
<i>w_m</i>	1.383	1.380	1.370	1.375	1.369	1.376	1.376
10 ⁴ <i>k_m</i> / <i>c</i>	30.4	30.2	40.3	40.4	68.1	68.2	68.2

Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt.

Die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten (*k*) bei 25° lassen sich für die Rechnung mit Stunden und Briggschen Logarithmen als Funktionen des mittleren Wassergehaltes (*w*) und der Salzsäure-

konzentrationen (c) zwischen den Grenzen $c = 0.15 - 0.7$ und $w = 0.02 - 1.4$ durch Gleichungen von folgender Form darstellen:

$$\frac{1}{k} = \alpha + \frac{\beta}{c} + \frac{\gamma}{c^2} + (\delta + \frac{\varepsilon}{c} + \frac{\zeta}{c^2}) w + (\eta + \frac{\theta}{c} + \frac{\iota}{c^2}) w^2.$$

Die Werte der Konstanten sind nachstehend zusammengestellt:

Säure	α	β	γ	δ	ε	ζ
<i>o</i> -Toluyl-.....	23.00	50.03	0.4242	-368.3	221.6	14.82
<i>m</i> -Toluyl-.....	-5.524	23.93	-1.046	-83.04	62.53	4.944
<i>p</i> -Toluyl-.....	2.991	20.34	-0.7678	-75.68	24.36	18.95

Säure	η	θ	ι
<i>o</i> -Toluyl-.....	-153.4	298.6	-1.289
<i>m</i> -Toluyl-.....	-51.85	76.40	2.027
<i>p</i> -Toluyl-.....	-71.46	115.3	-4.821

Wie die k_b zeigen, stellen die Formeln die Versuche gut dar.

In der folgenden Zusammenstellung der Veresterungsgeschwindigkeitskonstanten der Toluylsäuren mit jenen der Benzoesäure bedeuten: k/c (T) das arithmetische Mittel der k/c aus den Versuchen mit den Toluylsäuren in absolutem Alkohol, k/c (B) die nach der GOLDSCHMIDTSCHEM Formel mit $k_0/c = 0.0722$ berechneten Werte für die Benzoesäure, b die Konstanten in Vielfachen der Konstanten der Benzoesäure.

Säure	$10^3 w_m$	$10^4 k/c$ (T)	$10^4 k/c$ (B)	b
<i>o</i> -Toluyl-.....	34	154	588	0.262
<i>m</i> -Toluyl-.....	40	505	570	0.886
<i>p</i> -Toluyl-.....	44	465	558	0.833

In Ortho-Stellung bewirkt somit die Methylgruppe die größte, in Meta-Stellung die kleinste Verzögerung. Die Geschwindigkeitskonstanten der *o*-, *m*- und *p*-Toluylsäuren verhalten sich wie

$$1 : 3.28 : 3.02.$$

Aus den b — also nach praktischer Ausschaltung des Unterschiedes der w_m — findet man das Verhältnis $1 : 3.38 : 3.18$.

Zusammenfassung.

Es werden die Geschwindigkeitskonstanten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Benzoesäure, der *n*-Valerian-, Kapron-, Kapryl- und *i*-Valeriansäure in Glycerin (der *n*-Valeriansäure auch mit Schwefelsäure als Katalysator) und der Toluylsäuren in Äthylalkohol bei 25° gemessen.

Die nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten werden in ursprünglich wasserfreien Medien für alle Säuren proportional den Salzsäurekonzentrationen gefunden, in wasserreicheren dagegen nur für die untersuchten Fettsäuren in Glyzerin, bei der Benzoesäure in Glyzerin dagegen rascher anwachsend ebenso wie bei allen bisher untersuchten Säuren in wasserhaltiger äthylalkoholischer Salzsäure.

Die Abhängigkeit der Konstanten vom Wassergehalt und der Konzentration der Katalysatorsäure wird durch Intrapolationsformeln ausgedrückt.

Die Veresterungsgeschwindigkeit der hier untersuchten normalen Fettsäuren mit Salzsäure ist die gleiche wie bei der normalen Buttersäure, dagegen 4·8mal größer als bei der *i*-Valeriansäure und etwa 2·1mal größer als bei den Veresterungen mit Schwefelsäure als Katalysator.

Unter den Versuchsbedingungen findet praktisch vollständige Veresterung statt.