

Die Veresterungsgeschwindigkeiten von Fettsäuren mit äthylenglykolischer Salzsäure

Von

Anton Kailan und Adolfine Schachner

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1929)

I. Versuchsanordnung¹.

Verestert wurden: normale Valerian-, Kapron-, Kapryl-, Isobutter- und Isovaleriansäure. Mit der bereits von Melkus² gemessenen *n*-Buttersäure wurden einige Kontrollversuche in absolutem Glykol und einer in Glykol, das 1·3 Mole Wasser im Liter enthielt, angestellt.

Die für die Versuche verwendeten Säuren waren mit Ausnahme der *n*-Butter- und der *n*-Valeriansäure, die von der Firma Kahlbaum bezogen waren, durchwegs reinste Merck-Präparate. Sie zeigten folgende Siedepunkte: *n*-Valeriansäure 184° bei 740 mm, Kapronsäure 201° bei 740 mm, Isobuttersäure 155° bei 740 mm, *n*-Buttersäure 162° bei 742 mm und Isovaleriansäure 174° bei 749 mm.

Bei der Kaprylsäure war die Reinigung über das Bleisalz und Destillation im Vakuum notwendig. Die für die Versuche verwendete Fraktion zeigte bei 12 mm den Siedepunkt 124°.

Zu den Titrationsanalysen wurden die Kaprylsäure in neutralisiertem Alkohol, die übrigen Säuren in Wasser gelöst. Dabei verbrauchten 0·1226 g *n*-Valeriansäure 18·54 cm³ 0·06496 normaler Barytlauge (ber. 18·49) 0·1455 g Kapronsäure 23·62 cm³ 0·05285 normaler Barytlauge (ber. 23·71), 0·1353 g Kaprylsäure 17·71 cm³ (ber. 17·76) 0·05285 normaler Barytlauge, während an 0·07370 normaler Barytlauge 0·1696 g normaler Buttersäure 26·00 cm³ (ber. 26·13), 0·1640 g Isobuttersäure 25·18 cm³ (ber. 25·26) 0·1702 g Isovaleriansäure 22·63 cm³ (ber. 22·61) verbrauchten.

Der Gehalt der Isovaleriansäure an Methyläthyllessigsäure berechnet sich aus dem Drehungswinkel von $[\alpha]_D = +3·41^\circ$ bei 20°, dem Werte für reine Methyläthyllessigsäure $[\alpha]_D = 17·85^\circ$ ³ und dem spezifischen Gewichte bei 20° von 0·934 zu 20·5%.

¹ Der experimentelle Teil wurde durchwegs von Adolfine Schachner ausgeführt.

² Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 9, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 9.

³ Diesen Wert finden Schütz und Marckwald (Ber. D. ch. G. 29, S. 53) für die linksdrehende Form, während für die rechtsdrehende Form Marckwald im 5-cm-Rohr $[\alpha]_D = +8·75$ (Ber. D. ch. G. 37, S. 1045) und Taverna (R. 13, 195, zit. nach Beilstein, 4. A., Bd. II, S. 304) $[\alpha]_D = +17·30^\circ$ finden. Es wurde für obige Berechnung der für die linksdrehende Form erhaltene Wert als der wahrscheinlichste benutzt.

Das für die Versuche verwendete Mercksche Glykol wurde einer Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Die bei 195° und 740 mm übergegangene Fraktion erwies sich nach 14tägigem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd als vollkommen wasserfrei. Für die Dichte wurde $d_{40}^{25} = 1.11009$ gefunden. Die Konstanten eines mit solchem Glykol und Benzoesäure ausgeführten Kontrollversuches stimmten mit den von Melkus gefundenen gut überein.

Die für die Untersuchungen nötige glykolische Salzsäure wurde durch Einleiten eines über konz. Schwefelsäure getrockneten Chlorwasserstoffstromes in eisgekühltes Glykol bereitet.

Die Versuchslösungen wurden in Meßkölbchen mit eingeschliffenen Stopfen eingewogen und gut durchgeschüttelt, worauf die Kölbchen in den auf 25° eingestellten Thermostaten gebracht wurden. Von der Zeit, die vom Zusetzen der Salzsäure bis zum Einstellen in den Thermostaten verfloß (zirka 3—4 Minuten), wurde bei einer Raumtemperatur von 15° die Hälfte, bei höherer Temperatur ein entsprechend größerer Bruchteil berechnet. Sämtliche Titrationsen wurden mit Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator ausgeführt.

Die neben den Tabellennummern in Klammern gesetzten römischen Ziffern geben die dabei verwendete Barytlauge an. Es war (I)0.06496, (II)0.07930, (III)0.07877, (IV)0.07830, (V)0.05285, (VI)0.07355, (VII)0.07370, (VIII)0.05126 und (IX)0.09877 normal.

Bei den Berechnungen wurden für die Dichten folgende Werte für $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{12}$ und $\frac{1}{24}$ normale Salzsäure benützt: bei ursprünglich absolutem Glykol: 1.120, 1.118, 1.117 und 1.116; bei solchem mit etwa $\frac{2}{3}$ Molen Wasser: 1.119, 1.117 und 1.116; bei solchem mit etwa $\frac{4}{3}$ Molen Wasser: 1.118, 1.116 und 1.115.

In den Tabellen bezeichnen A und C die berechnete Anzahl cm^3 Barytlauge, die zur Neutralisierung der zu Versuchsbeginn in 5.105 g Reaktionsgemisch enthaltenen Fettsäure (A), beziehungsweise Salzsäure (C) erforderlich waren, $A - X$, die für die in der gleichen Gewichtsmenge nach t -Stunden noch vorhandene Fettsäure verbrauchten cm^3 derselben Lauge, a , c , w_0 die Anfangskonzentrationen der Fettsäure, der Salzsäure und des Wassers in Molen pro Liter bei 25°. Unter k sind die für Briggische Logarithmen und Zeiten in Stunden geltenden monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten angeführt,

unter $\frac{k_m}{c}$ und die unter Berücksichtigung des Gewichtes jeder Einzelbestimmung — das proportional $t^2 (A - X)^2$ angenommen wurde — berechneten Mittelwerte der $\frac{k}{c}$ und des im Mittel vorhandenen Wassers. Die $k_{\text{ber.}}$ sind nach den jeweils für die betreffende Säure geltenden, später mitgeteilten Formeln, die k_b nach der für alle normalen Fettsäuren von der Butter- bis zur Kaprylsäure gemeinsamen Formel berechnet. Die Fehler der k_b in Prozenten der gefundenen Konstanten sind unter $f\%$ angegeben und unter v das Verhältnis dieser Fehler zu den zulässigen prozentischen Fehlern der Geschwindigkeitskonstanten. Nimmt man die Zeitbestimmungen als praktisch fehlerfrei an und die eben noch möglichen Titrationsfehler mit 0.2 cm^3 und berücksichtigt man, daß letztere bei einem Umsatze von 63.2% den geringsten Einfluß auf die k -Werte haben, so wird der zulässige prozentische Fehler $\frac{54.37}{A} \%$.

⁴ Vgl. Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 372, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 115, 1906, S. 372.

Benzoessäure-Kontrollversuch.

Tabelle 1. (I.)

$$A = 6.82, \quad C = 12.31$$

$$a = 0.0970, \quad c = 0.1751$$

t	$A - X$	$k \cdot 10^5$
0.15	6.80	—
23.95	4.18	888
51.00	2.46	868
70.41	1.67	868
76.98	1.58	825
97.85	1.00	852
123.9	0.52	902

$$w_m = 0.034, \quad k_m = 862 \cdot 10^{-5},$$

$$\frac{k_m}{c} = 492 \cdot 10^{-4}, \quad k_{\text{ber.}} = 824 \cdot 10^{-5}.$$

II. *n*-Valeriansäure.

1. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 2. (II.)

$$A = 6.18, \quad C = 2.06$$

$$a = 0.1072, \quad c = 0.0358$$

t	$A - X$	k
0.58	5.04	0.153
2.01	2.85	0.167
2.33	2.60	0.161
2.80	2.15	0.164
3.38	1.85	0.155
4.38	1.22	0.161
7.18	0.42	0.163

$$w_m = 0.035, \quad k_m = 0.161, \quad \frac{k_m}{c} = 4.50,$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.161, \quad k_b = 0.161_4,$$

$$f\% = -0.25, \quad v = 0.03.$$

Tabelle 3. (II.)

$$A = 5.74, \quad C = 2.92$$

$$a = 0.0994, \quad c = 0.0506$$

t	$A - X$	k
0.98	3.45	0.226
2.00	1.98	0.231
2.26	1.72	0.232
2.50	1.50	0.233
3.11	1.08	0.233
3.86	0.84	0.216
25.00	0.07	—

$$w_m = 0.035, \quad k_m = 0.229, \quad \frac{k_m}{c} = 4.53,$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.228, \quad k_b = 0.228_2,$$

$$f\% = +0.34, \quad v = 0.04.$$

Tabelle 4. (II.)

$$A = 5.59, \quad C = 4.96$$

$$a = 0.0970, \quad c = 0.0860$$

t	$A - X$	k
0.50	3.63	0.375
0.88	2.57	0.383
1.33	1.67	0.395
1.73	1.19	0.389
2.58	0.61	0.373
20.00	0.00	—

$$w_m = 0.031, \quad k_m = 0.385, \quad \frac{k_m}{c} = 4.48,$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.389, \quad k_b = 0.390_2,$$

$$f\% = -1.35, \quad v = 0.14.$$

Tabelle 5. (II.)

$$A = 6.17, \quad C = 5.46$$

$$a = 0.1071, \quad c = 0.0947$$

t	$A - X$	k
0.28	4.70	0.422
0.50	3.81	0.419
0.70	3.06	0.435
0.93	2.45	0.431
1.36	1.70	0.412
1.66	1.26	0.416
18.1	0.00	—

$$w_m = 0.032, \quad k_m = 0.423, \quad \frac{k_m}{c} = 4.47,$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.428, \quad k_b = 0.429_1,$$

$$f\% = -1.45, \quad v = 0.16.$$

Tabelle 6. (II.)

$$A = 5.63, \quad C = 7.74$$

$$a = 0.0977, \quad c = 0.1344$$

t	$A - X$	k
0.26	3.96	0.588
0.68	2.14	0.618
0.88	1.69	0.594
1.13	1.20	0.594
1.32	0.93	0.592

Tabelle 7. (I.)

$$A = 7.31, \quad C = 14.36$$

$$a = 0.1040, \quad c = 0.2042$$

t	$A - X$	k
0.36	3.43	0.913
0.55	2.36	0.893
0.63	1.79	0.970
0.80	1.26	0.954
1.16	0.58	0.949
1.45	0.33	0.927

$$w_m = 0.033, \quad k_m = 0.599, \quad \frac{k_m}{c} = 4.46, \quad w_m = 0.037, \quad k_m = 0.929, \quad \frac{k_m}{c} = 4.55,$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.605, \quad k_b = 0.609_1, \quad k_{\text{ber.}} = 0.916, \quad k_b = 0.921_7,$$

$$f\% = -1.69, \quad v = 0.17. \quad f\% = +0.79, \quad v = 0.11.$$

2. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$w_0 = 0.630 - 0.692$$

Tabelle 8. (III.)

$$A = 6.02, \quad C = 2.65$$

$$a = 0.1037, \quad c = 0.0457$$

t	$A - X$	k
2.35	3.45	0.103
3.95	2.27	0.107
4.45	1.96	0.110
7.55	0.92	0.108
9.13	0.70	0.102

Tabelle 9. (III.)

$$A = 6.62, \quad C = 2.85$$

$$a = 0.1140, \quad c = 0.0490$$

t	$A - X$	k
1.05	4.97	0.119
1.63	4.33	0.113
2.33	3.57	0.115
2.83	3.20	0.112
3.95	2.32	0.115
6.01	1.36	0.114

$$w_0 = 0.671, \quad w_m = 0.705, \quad k_m = 0.106, \quad w_0 = 0.652, \quad w_m = 0.683, \quad k_m = 0.114,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.32, \quad k_{\text{ber.}} = 0.105, \quad k_b = 0.107_7, \quad \frac{k_m}{c} = 2.33, \quad k_{\text{ber.}} = 0.115, \quad k_b = 0.117_5,$$

$$f\% = -1.60, \quad v = 0.18. \quad f\% = -3.07, \quad v = 0.37.$$

Tabelle 10. (III.)

$$A = 6.35, \quad C = 4.03$$

$$a = 0.1093, \quad c = 0.0694$$

t	$A - X$	k
0.83	4.61	0.168
1.20	4.09	0.159
1.80	3.16	0.168
2.70	2.29	0.164
5.13	0.99	0.157
5.70	0.81	0.157

Tabelle 11. (IV.)

$$A = 5.55, \quad C = 5.25$$

$$a = 0.0950, \quad c = 0.0899$$

t	$A - X$	k
0.58	4.19	0.211
2.30	1.82	0.211
2.58	1.61	0.208
2.85	1.43	0.207

$$w_0 = 0.630, \quad w_m = 0.663, \quad k_m = 0.162, \quad w_0 = 0.680, \quad w_m = 0.711, \quad k_m = 0.209,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.33, \quad k_{\text{ber.}} = 0.166, \quad k_b = 0.170_7, \quad \frac{k_m}{c} = 2.33, \quad k_{\text{ber.}} = 0.209, \quad k_b = 0.213_0,$$

$$f\% = -5.37, \quad v = 0.63. \quad f\% = -1.91, \quad v = 0.20.$$

Tabelle 12. (IV.)

$$A = 6.05, \quad C = 6.02 \\ a = 0.1035, \quad c = 0.1030$$

t	$A - X$	k
1.01	3.45	0.242
1.58	2.53	0.240
1.93	2.04	0.245
2.26	1.69	0.245
3.56	0.90	0.233

Tabelle 13. (I.)

$$A = 7.21, \quad C = 7.91 \\ a = 0.1023, \quad c = 0.1123$$

t	$A - X$	k
0.75	4.60	0.260
1.56	2.72	0.271
1.88	2.22	0.272
2.15	1.90	0.270
3.13	1.04	0.269
3.63	0.81	0.262
4.26	0.58	0.257
73.00	0.09	—

$$w_0 = 0.692, \quad w_m = 0.725, \quad k_m = 0.242, \\ \frac{k_m}{c} = 2.35, \quad k_{\text{ber.}} = 0.239, \quad k_b = 0.242_6, \\ f\% = -0.25, \quad v = 0.03.$$

$$w_0 = 0.666, \quad w_m = 0.702, \quad k_m = 0.268, \\ \frac{k_m}{c} = 2.39, \quad k_{\text{ber.}} = 0.265, \quad k_b = 0.269_4, \\ f\% = -0.52, \quad v = 0.07.$$

Tabelle 14. (III.)

$$A = 6.08, \quad C = 8.10 \\ a = 0.1047, \quad c = 0.1395$$

t	$A - X$	k
0.53	3.99	0.345
0.73	3.44	0.339
1.01	2.77	0.338
1.31	2.26	0.328
1.66	1.66	0.340
1.96	1.40	0.325

$$w_0 = 0.683, \quad w_m = 0.714, \quad k_m = 0.335, \\ \frac{k_m}{c} = 2.40, \quad k_{\text{ber.}} = 0.329, \quad k_b = 0.333_8, \\ f\% = +0.36, \quad v = 0.04.$$

Tabelle 15. (III.)

$$A = 5.53, \quad C = 8.16 \\ a = 0.0952, \quad c = 0.1405$$

t	$A - X$	k
0.61	3.37	0.353
0.85	2.89	0.332
1.18	2.17	0.344
1.38	1.86	0.343
1.73	1.42	0.341

$$w_0 = 0.659, \quad w_m = 0.687, \quad k_m = 0.340, \\ \frac{k_m}{c} = 2.42, \quad k_{\text{ber.}} = 0.338, \quad k_b = 0.342_6, \\ f\% = -0.76, \quad v = 0.08.$$

Tabelle 16. (III.)

$$A = 6.24, \quad C = 9.20 \\ a = 0.1074, \quad c = 0.1583$$

t	$A - X$	k
0.15	5.44	0.397
0.55	3.37	0.398
1.01	2.63	0.372
1.21	2.14	0.384
1.46	1.73	0.382
1.68	1.49	0.370
2.43	0.77	0.374

$$w_0 = 0.669, \quad w_m = 0.704, \quad k_m = 0.380, \\ \frac{k_m}{c} = 2.40, \quad k_{\text{ber.}} = 0.379, \quad k_b = 0.380_4, \\ f\% = -0.11, \quad v = 0.01.$$

Tabelle 17. (I.)

$$A = 7.48, \quad C = 13.30 \\ a = 0.1063, \quad c = 0.1890$$

t	$A - X$	k
0.53	4.31	0.452
0.85	3.01	0.465
1.10	2.35	0.457
1.45	1.58	0.466
1.90	1.05	0.449
2.88	0.44	0.427

$$w_0 = 0.667, \quad w_m = 0.703, \quad k_m = 0.457, \\ \frac{k_m}{c} = 2.42, \quad k_{\text{ber.}} = 0.457, \quad k_b = 0.460_8, \\ f\% = -0.83, \quad v = 0.11.$$

$$w_0 = 1.305 - 1.339.$$

$$w_0 = 1.305 - 1.339.$$

Tabelle 18. (I.)

$$A = 6.98, \quad C = 2.69$$

$$a = 0.0990, \quad c = 0.0381$$

t	$A - X$	k
2.66	4.83	0.0602
5.16	3.29	0.0633
7.35	2.42	0.0626
8.95	1.96	0.0617
11.46	1.35	0.0623

Tabelle 19. (I.)

$$A = 7.06, \quad C = 4.08$$

$$a = 0.1001, \quad c = 0.0579,$$

t	$A - X$	k
0.71	6.02	0.0975
2.20	4.31	0.0974
6.06	1.96	0.0918
7.40	1.39	0.0954
9.35	1.00	0.0908
25.3	0.07	—

$$w_0 = 1.320, w_m = 1.351, k_m = 0.0622, w_0 = 1.331, w_m = 1.366, k_m = 0.0937,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.63, k_{\text{ber.}} = 0.0622, k_b = 0.0614, \frac{k_m}{c} = 1.62, k_{\text{ber.}} = 0.0945,$$

$$f\% = +1.29, v = 0.17. k_b = 0.0931, f\% = +0.63, v = 0.08,$$

Tabelle 20. (I.)

$$A = 7.19, \quad C = 7.37$$

$$a = 0.1019, \quad c = 0.1046$$

t	$A - X$	k
0.75	5.32	0.173
1.55	3.87	0.174
2.58	2.62	0.170
3.73	1.64	0.172
5.73	0.76	0.170
32.7	0.03	—

Tabelle 21. (I.)

$$A = 6.93, \quad C = 7.52$$

$$a = 0.0982, \quad c = 0.1066$$

t	$A - X$	k
0.65	5.34	0.174
1.66	3.47	0.181
2.30	2.76	0.174
2.68	2.37	0.174
3.60	1.57	0.179

$$w_0 = 1.321, w_m = 1.353, k = 0.172, w_0 = 1.319, w_m = 1.349, k_m = 0.177,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.64, k_m = 0.175, k_b = 0.171_4, \frac{k_m}{c} = 1.66, k_{\text{ber.}} = 0.178, k_b = 0.175_4,$$

$$f\% = +0.35, v = 0.05. f\% = +0.90, v = 0.12.$$

Tabelle 22. (I.)

$$A = 7.08, \quad C = 10.04$$

$$a = 0.1005, \quad c = 0.1426$$

t	$A - X$	k
0.48	5.49	0.230
0.78	4.62	0.238
1.63	2.96	0.232
2.05	2.38	0.231
2.63	1.70	0.236

Tabelle 23. (I.)

$$A = 6.61, \quad C = 11.65$$

$$a = 0.0938, \quad c = 0.1655$$

t	$A - X$	k
0.83	3.79	0.291
1.16	3.18	0.274
1.66	2.31	0.275
2.18	1.67	0.274
2.71	1.16	0.279

$$w_0 = 1.339, w_m = 1.368, k_m = 0.233, w_0 = 1.305, w_m = 1.335, k_m = 0.278,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.63, k_{\text{ber.}} = 0.240, k_b = 0.235_1, \frac{k_m}{k} = 1.68, k_{\text{ber.}} = 0.285, k_b = 0.279_3,$$

$$f\% = -0.90, v = 0.12. f\% = -0.47, v = 0.06.$$

Tabelle 24. (I.)

$A = 6.99,$	$C = 13.69$
$a = 0.0992,$	$c = 0.1943$

Zu Tabelle 24. (I.)

t	$A - X$	k
0·65	4·31	0·323
1·23	2·57	0·353
1·43	2·27	0·342
1·65	1·97	0·333
1·98	1·46	0·344
2·61	1·04	0·317

$$w_0 = 1·314, w_m = 1·348, k_m = 0·336, \frac{k_m}{c} = 1·73, k_{\text{ber.}} = 0·336, k_b = 0·328_6, \\ f\% = +2·20, v = 0·28.$$

III. Kapronsäure.

A. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 25. (I.)

$$A = 7·25, C = 2·82 \\ a = 0·1029, c = 0·0400$$

t	$A - X$	k
0·91	4·89	0·188
1·66	3·58	0·185
2·31	2·79	0·180
2·66	2·48	0·175
2·93	2·19	0·177

Tabelle 26. (V.)

$$A = 8·25, C = 5·57 \\ a = 0·0976, c = 0·0644$$

t	$A - X$	k
0·31	6·71	0·290
0·53	5·75	0·296
0·93	4·43	0·291
1·51	3·00	0·291
1·75	2·59	0·288
1·95	2·25	0·289

$$w_m = 0·030, k_m = 0·180, \frac{k_m}{c} = 4·50, w_m = 0·028, k_m = 0·290, \frac{k_m}{c} = 4·50, \\ k_{\text{ber.}} = 0·180, k_b = 0·181_7, f\% = -0·94, v = 0·13, \\ k_{\text{ber.}} = 0·291, k_b = 0·293_3, f\% = -1·14, v = 0·17.$$

Tabelle 27. (I.)

$$A = 7·22, C = 6·87 \\ a = 0·1026, c = 0·0976$$

t	$A - X$	k
0·50	4·40	0·430
0·75	3·27	0·459
1·00	2·60	0·444
1·16	2·15	0·454
1·36	1·88	0·430
1·63	1·41	0·435
2·58	0·54	0·436
45·0	0·00	—

Tabelle 28. (I.)

$$A = 7·31, C = 7·31 \\ a = 0·1038, c = 0·1038$$

t	$A - X$	k
0·33	5·12	0·485
0·78	3·10	0·478
1·06	2·24	0·485
1·23	1·94	0·468
1·48	1·44	0·477
1·93	1·05	0·437

$$w_m = 0·034, k = 0·442, \frac{k_m}{c} = 4·53, w_m = 0·035, k_m = 0·472, \frac{k_m}{c} = 4·55, \\ k_{\text{ber.}} = 0·438, k_b = 0·440_8, f\% = +0·27, v = 0·04, \\ k_{\text{ber.}} = 0·465, k_b = 0·468_6, f\% = +0·72, v = 0·10.$$

Tabelle 29. (I.)

$$A = 6.95, \quad C = 13.41$$

$$a = 0.0988, \quad c = 0.1905$$

t	$A - X$	k
0.23	4.42	0.855
0.38	3.27	0.862
0.55	2.39	0.843
0.66	1.75	0.908
0.91	1.06	0.898
1.16	0.70	0.859

Tabelle 30. (I.)

$$A = 7.24, \quad C = 13.44$$

$$a = 0.1030, \quad c = 0.1911$$

t	$A - X$	k
0.46	2.84	0.883
0.63	1.98	0.894
0.73	1.64	0.883
0.88	1.12	0.921
1.36	0.50	0.854

$$w_m = 0.032, \quad k_m = 0.869, \quad \frac{k_m}{c} = 4.56,$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.860, \quad k_b = 0.865_8,$$

$$f\% = +0.37, \quad v = 0.05.$$

$$w_m = 0.038, \quad k_m = 0.890, \quad \frac{k_m}{c} = 4.66,$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.857, \quad k_b = 0.860_4,$$

$$f\% = +3.33, \quad v = 0.44.$$

Tabelle 31. (I.)

$$A = 7.17, \quad C = 21.76$$

$$a = 0.1022, \quad c = 0.3100$$

t	$A - X$	k
0.15	4.48	1.361
0.28	2.77	1.475
0.41	1.91	1.402
0.50	1.34	1.456
0.75	0.70	1.347

Tabelle 32. (I.)

$$A = 7.04, \quad C = 23.76$$

$$a = 0.1002, \quad c = 0.3386$$

t	$A - X$	k
0.16	3.99	1.545
0.25	2.96	1.505
0.33	2.21	1.525
0.41	1.62	1.556
0.50	1.14	1.581
0.58	0.99	1.469
0.73	0.50	1.574
21.0	0.00	—

$$w_m = 0.034, \quad k_m = 1.417, \quad \frac{k_m}{c} = 4.57,$$

$$k_b = 1.407, \quad k_{\text{ber.}} = 1.405,$$

$$f\%^2 = +0.71, \quad v = 0.09.$$

$$w_m = 0.035, \quad k_m = 1.531, \quad \frac{k_m}{c} = 4.52,$$

$$k_{\text{ber.}} = 1.534, \quad k_b = 1.537,$$

$$f\% = -0.39, \quad v = 0.05.$$

B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$w_0 = 0.620 - 0.674.$$

Tabelle 33. (I.)

$$A = 6.89, \quad C = 3.09$$

$$a = 0.0977, \quad c = 0.0439$$

t	$A - X$	k
1.63	4.74	0.100
3.08	3.33	0.103
3.55	2.91	0.105
4.33	2.46	0.103
4.58	2.26	0.106

Tabelle 34. (I.)

$$A = 6.78, \quad C = 5.85$$

$$a = 0.0962, \quad c = 0.0830$$

t	$A - X$	k
0.55	5.29	0.196
1.28	3.78	0.198
2.08	2.65	0.196
2.31	2.35	0.199
2.46	2.23	0.196
3.10	1.76	0.189

$$w_0 = 0.658, \quad w_m = 0.686, \quad \frac{k_m}{c} = 2.37,$$

$$k_m = 0.104, \quad k_{\text{ber.}} = 0.104,$$

$$k_b = 0.104_9, \quad f\% = -0.87, \quad v = 0.11.$$

$$w_0 = 0.665, \quad w_m = 0.698, \quad \frac{k_m}{c} = 2.36,$$

$$k_m = 0.196, \quad k_{\text{ber.}} = 0.197,$$

$$k_b = 0.198_3, \quad f\% = -1.17, \quad v = 0.15.$$

Tabelle 35. (I.)

$$A = 6.66, \quad C = 6.07$$

$$a = 0.0945, \quad c = 0.0862$$

t	$A - X$	k
0.53	5.17	0.208
1.16	3.78	0.212
1.58	3.05	0.215
2.23	2.30	0.207
3.25	1.47	0.202
5.53	0.54	0.197

$$w_0 = 0.620, \quad w_m = 0.649, \quad k_m = 0.208,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.41, \quad k_{\text{ber.}} = 0.212,$$

$$k_b = 0.213_6, \quad f\% = -2.69, \quad v = 0.33.$$

Tabelle 36. (I.)

$$A = 6.76, \quad C = 7.55$$

$$a = 0.0959, \quad c = 0.1071$$

t	$A - X$	k
0.38	5.40	0.257
0.70	4.48	0.255
1.10	3.43	0.268
1.40	3.04	0.248
1.81	2.22	0.267
2.58	1.51	0.252

$$w_0 = 0.644, \quad w_m = 0.671, \quad k_m = 0.258,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.41, \quad k_{\text{ber.}} = 0.260,$$

$$k_b = 0.262_2, \quad f\% = -1.63, \quad v = 0.20.$$

Tabelle 37. (I.)

$$A = 6.87, \quad C = 7.86$$

$$a = 0.0975, \quad c = 0.1116$$

t	$A - X$	k
0.51	5.06	0.260
1.03	3.63	0.269
1.41	2.89	0.267
1.70	2.44	0.264
1.88	2.21	0.262
3.05	1.15	0.255

$$w_0 = 0.668, \quad w_m = 0.698, \quad k_m = 0.263,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.36, \quad k_{\text{ber.}} = 0.266,$$

$$k_b = 0.267_7, \quad f\% = -1.79, \quad v = 0.23.$$

Tabelle 38. (I.)

$$A = 7.37, \quad C = 9.07$$

$$a = 0.1047, \quad c = 0.1289$$

t	$A - X$	k
0.56	4.91	0.315
0.80	4.07	0.322
1.13	3.24	0.316
1.63	2.27	0.314
1.83	2.02	0.307
2.43	1.30	0.310

$$w_0 = 0.674, \quad w_m = 0.706, \quad k_m = 0.314,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.44, \quad k_{\text{ber.}} = 0.307,$$

$$k_b = 0.309_5, \quad f\% = +1.43, \quad v = 0.19.$$

Tabelle 39. (I.)

$$A = 6.70, \quad C = 10.86$$

$$a = 0.0952, \quad c = 0.1543$$

t	$A - X$	k
0.53	4.12	0.399
0.81	3.26	0.386
1.20	2.37	0.376
1.31	2.14	0.378
1.38	2.08	0.368
1.73	1.39	0.395
1.96	1.31	0.362
2.45	0.87	0.362

$$w_0 = 0.660, \quad w_m = 0.692, \quad k_m = 0.378,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.45, \quad k_{\text{ber.}} = 0.373,$$

$$k_b = 0.376_2, \quad f\% = +0.48, \quad v = 0.06.$$

Tabelle 40. (VIII.)

$$A = 9.26, \quad C = 15.70$$

$$a = 0.1039, \quad c = 0.1762$$

t	$A - X$	k
0.33	6.59	0.448
0.65	4.82	0.436
0.88	3.90	0.427
1.15	2.99	0.427
1.86	1.54	0.419

$$w_0 = 0.655, \quad w_m = 0.686, \quad k_m = 0.429,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.44, \quad k_{\text{ber.}} = 0.429,$$

$$k_b = 0.433_5, \quad f\% = -1.05, \quad v = 0.18.$$

Tabelle 41. (I.)

$$A = 7.49, \quad C = 19.21$$

$$a = 0.1067, \quad c = 0.2734$$

t	$A - X$	k
0.35	4.31	0.686
0.55	3.07	0.704
0.70	2.43	0.698
0.81	2.03	0.700
0.88	1.89	0.680
1.13	1.31	0.670
1.45	0.74	0.693
25.5	0.00	—

$$w_0 = 0.665, \quad w_m = 0.701, \quad k_m = 0.691,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.53, \quad k_{\text{ber.}} = 0.671,$$

$$k_b = 0.681_3, \quad f\% = +1.40, \quad v = 0.19.$$

Tabelle 42. (I.)

$$A = 6.59, \quad C = 21.54$$

$$a = 0.0939, \quad c = 0.3066$$

t	$A - X$	k
0.25	4.24	0.766
0.53	2.58	0.769
0.66	1.97	0.795
0.75	1.71	0.781
0.98	1.14	0.778
1.26	0.68	0.783

$$w_0 = 0.643, \quad w_m = 0.675, \quad k_m = 0.779$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.54, \quad k_{\text{ber.}} = 0.772,$$

$$k_b = 0.783_0, \quad f\% = -0.51, \quad v = 0.06.$$

$$w_0 = 1.280 - 1.340$$

Tabelle 43. (VIII.)

$$A = 7.98, \quad C = 8.17$$

$$a = 0.0894, \quad c = 0.0915$$

t	$A - X$	k
0.70	6.19	0.158
1.98	3.90	0.157
2.30	3.59	0.151
3.05	2.77	0.151
3.36	2.50	0.150
4.10	2.09	0.142

$$w_0 = 1.340, \quad w_m = 1.367, \quad k_m = 0.150,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.64, \quad k_{\text{ber.}} = 0.148,$$

$$k_b = 0.148_6, \quad f\% = +0.93, \quad v = 0.14.$$

Tabelle 44. (I.)

$$A = 7.09, \quad C = 9.73$$

$$a = 0.1007, \quad c = 0.1381$$

t	$A - X$	k
1.03	4.17	0.224
1.76	2.69	0.239
2.15	2.35	0.223
2.68	1.76	0.226
3.03	1.41	0.232

$$w_0 = 1.329, \quad w_m = 1.362, \quad k_m = 0.231,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.67, \quad k_{\text{ber.}} = 0.227,$$

$$k_b = 0.227_9, \quad f\% = +1.34, \quad v = 0.18.$$

Tabelle 45. (I.)

$$A = 7.10, \quad C = 11.54$$

$$a = 0.1009, \quad c = 0.1639$$

t	$A - X$	k
0.68	4.53	0.287
1.48	2.75	0.278
1.70	2.38	0.279
1.86	2.28	0.265
1.96	2.07	0.273

$$w_0 = 1.320, \quad w_m = 1.352, \quad k_m = 0.275,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.68, \quad k_{\text{ber.}} = 0.272,$$

$$k_b = 0.274_1, \quad f\% = +0.33, \quad v = 0.05.$$

Tabelle 46. (VIII.)

$$A = 8.95, \quad C = 18.25$$

$$a = 0.1003, \quad c = 0.2045$$

t	$A - X$	k
0.61	5.31	0.372
0.93	4.14	0.360
1.31	3.08	0.354
1.70	2.29	0.348
2.03	1.80	0.343
2.63	1.15	0.339

$$w_0 = 1.319, \quad w_m = 1.352, \quad k_m = 0.353$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.73, \quad k_{\text{ber.}} = 0.342,$$

$$k_b = 0.345_8, \quad f\% = +2.04, \quad v = 0.34.$$

Tabelle 47. (I.)

$$A = 6.78, \quad C = 22.93 \\ a = 0.0964, \quad c = 0.3260$$

t	$A - X$	k
0.30	4.58	0.568
0.46	3.58	0.603
0.80	2.25	0.599
0.88	2.06	0.588
1.30	1.18	0.584
1.73	0.69	0.574

Tabelle 48. (I.)

$$A = 6.72, \quad C = 26.78 \\ a = 0.0955, \quad c = 0.3808$$

t	$A - X$	k
0.35	3.87	0.685
0.68	2.27	0.693
0.90	1.67	0.672
1.08	1.29	0.664
1.41	0.79	0.660

$$w_0 = 1.281, \quad w_m = 1.312, \quad k_m = 0.588, \quad w_0 = 1.305, \quad w_m = 1.338, \quad k_m = 0.677,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.80, \quad k_{\text{ber.}} = 0.573, \quad \frac{k_m}{c} = 1.78, \quad k_{\text{ber.}} = 0.670,$$

$$k_b = 0.584_1, \quad f\% = +0.66, \quad v = 0.08. \quad k_b = 0.686_0, \quad f\% = -1.33, \quad v = 0.16.$$

Tabelle 49. (I.)

$$A = 6.85, \quad C = 29.92 \\ a = 0.0974, \quad c = 0.4255$$

t	$A - X$	k
0.16	5.20	0.748
0.48	2.91	0.775
0.65	2.18	0.765
0.91	1.35	0.775
1.15	0.95	0.746

$$w_0 = 1.280, \quad w_m = 1.312, \quad k_m = 0.765,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.80, \quad k_{\text{ber.}} = 0.767,$$

$$k_b = 0.787, \quad f\% = -2.88, \quad v = 0.36.$$

IV. Kaprylsäure.

A. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 50. (V.)

$$A = 3.89, \quad C = 3.88 \\ a = 0.0449, \quad c = 0.0448$$

t	$A - X$	k
0.41	3.18	0.213
0.91	2.50	0.211
1.16	2.23	0.208
1.70	1.72	0.208
1.96	1.50	0.211
2.56	1.16	0.205

Tabelle 51. (V.)

$$A = 4.22, \quad C = 7.49 \\ a = 0.0488, \quad c = 0.0866$$

t	$A - X$	k
0.28	3.27	0.396
0.48	2.68	0.411
0.70	2.27	0.385
1.11	1.47	0.413
1.26	1.29	0.409
1.63	0.96	0.395

$$= 0.012, \quad k_m = 0.209, \quad \frac{k_m}{c} = 4.67, \quad w_m = 0.014, \quad k_m = 0.402, \quad \frac{k_m}{c} = 4.64,$$

$$k_b = 0.208_5, \quad f\% = +0.24, \quad v = 0.02. \quad k_b = 0.402_1, \quad f\% = -0.02, \quad v = 0.002.$$

B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$w_0 = 0.643 - 0.673.$$

Tabelle 52. (V.)

$$A = 4.43, \quad C = 6.87 \\ a = 0.0512, \quad c = 0.0794$$

t	$A - X$	k
0.50	3.54	0.195
0.85	3.06	0.189
1.73	2.14	0.183
2.41	1.55	0.189
2.70	1.37	0.189

Tabelle 53. (V.)

$$A = 4.11, \quad C = 7.70 \\ a = 0.0475, \quad c = 0.0889$$

t	$A - X$	k
0.50	3.21	0.215
1.13	2.37	0.212
2.05	1.51	0.212
2.33	1.31	0.213
2.68	1.15	0.206

$$w_0 = 0.670, \quad w_m = 0.684, \quad k_m = 0.189, \quad w_0 = 0.643, \quad w_m = 0.657, \quad k_m = 0.211,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.38, \quad k_b = 0.195_8,$$

$$f\% = -3.60, \quad v = 0.29.$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.37, \quad k_b = 0.219_0,$$

$$f\% = -3.79, \quad v = 0.29.$$

Tabelle 54. (VIII.)

$$A = 4.30, \quad C = 9.82 \\ a = 0.0482, \quad c = 0.1100$$

t	$A - X$	k
0.48	3.19	0.270
1.33	1.89	0.268
2.00	1.24	0.270
2.36	1.07	0.256
2.81	0.83	0.254

$$w_0 = 0.673, \quad w_m = 0.689, \quad k_m = 0.263,$$

$$\frac{k_m}{c} = 2.39, \quad k_b = 0.266_3,$$

$$f\% = -1.25, \quad v = 0.10.$$

$$w_0 = 1.273 - 1.292$$

Tabelle 55. (VIII.)

$$A = 4.60, \quad C = 5.36 \\ a = 0.0515, \quad c = 0.0599$$

t	$A - X$	k
1.03	3.56	0.108
1.98	2.84	0.106
3.15	2.23	0.100
4.38	1.65	0.102
4.88	1.51	0.099

Tabelle 56. (VIII.)

$$A = 4.14, \quad C = 7.78 \\ a = 0.0463, \quad c = 0.0870$$

t	$A - X$	k
1.06	2.88	0.149
1.51	2.44	0.152
2.18	2.04	0.141
3.18	1.44	0.144
3.55	1.27	0.145

$$w_0 = 1.273, \quad w_m = 1.287, \quad k_m = 0.102, \quad w_0 = 1.292, \quad w_m = 1.306, \quad k_m = 0.145,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.70, \quad k_b = 0.100_3,$$

$$f\% = +1.67, \quad v = 0.14.$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.67, \quad k_b = 0.145_4,$$

$$f\% = -0.28, \quad v = 0.02.$$

V. Isobuttersäure.

A. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 57. (VI.)

$$A = 6.32, \quad C = 4.74$$

$$a = 0.1016, \quad c = 0.0764$$

t	$A - X$	k
0.91	3.61	0.267
1.75	2.20	0.262
2.08	1.89	0.252
3.01	1.17	0.243

$$w_m = 0.033, \quad k_m = 0.256,$$

$$\frac{k_m}{c} = 3.35, \quad k_{\text{ber.}} = 0.253.$$

Tabelle 58. (VII.)

$$A = 6.17, \quad C = 4.98$$

$$a = 0.0995, \quad c = 0.0802$$

t	$A - X$	k
0.50	4.52	0.270
0.91	3.44	0.279
1.40	2.62	0.266
1.68	2.21	0.266
1.95	1.83	0.271
2.40	1.43	0.265

$$w_m = 0.030, \quad k_m = 0.269,$$

$$\frac{k_m}{c} = 3.36, \quad k_{\text{ber.}} = 0.267.$$

Tabelle 59. (VII.)

$$A = 6.29, \quad C = 5.12$$

$$a = 0.1014, \quad c = 0.0826$$

t	$A - X$	k
0.43	4.78	0.277
1.15	2.88	0.295
1.55	2.40	0.270
1.75	2.07	0.276
2.08	1.75	0.267
2.50	1.35	0.267

$$w_m = 0.033, \quad k_m = 0.275,$$

$$\frac{k_m}{c} = 3.33, \quad k_{\text{ber.}} = 0.274.$$

Tabelle 60. (VII.)

$$A = 5.92, \quad C = 9.95$$

$$a = 0.0955, \quad c = 0.1604$$

t	$A - X$	k
0.23	4.39	0.565
0.46	3.31	0.549
0.63	2.80	0.516
0.83	2.16	0.527
0.96	1.89	0.516
1.20	1.43	0.514
26.0	0.05	—

$$w_m = 0.028, \quad k_m = 0.526,$$

$$\frac{k_m}{c} = 3.28, \quad k_{\text{ber.}} = 0.536.$$

Tabelle 61. (VII.)

$$A = 6.30, \quad C = 11.58$$

$$a = 0.1017, \quad c = 0.1869$$

t	$A - X$	k
0.23	4.47	0.648
0.43	3.43	0.614
0.65	2.46	0.628
0.81	1.97	0.623
0.96	1.59	0.623
1.20	1.19	0.603

$$w_m = 0.032, \quad k_m = 0.621,$$

$$\frac{k_m}{c} = 3.32, \quad k_{\text{ber.}} = 0.620.$$

Tabelle 62. (VII.)

$$A = 6.11, \quad C = 21.23$$

$$a = 0.0989, \quad c = 0.3434$$

t	$A - X$	k
0.20	3.69	1.095
0.36	2.37	1.142
0.50	1.67	1.127
0.60	1.28	1.131
0.73	0.94	1.114

$$w_m = 0.037, \quad k_m = 1.124,$$

$$\frac{k_m}{c} = 3.27, \quad k_{\text{ber.}} = 1.128.$$

Tabelle 63. (IX.)

$$A = 4.37, \quad C = 16.35$$

$$a = 0.0948, \quad c = 0.3542$$

t	$A - X$	k
0.28	2.00	1.213
0.43	1.38	1.164
0.55	0.97	1.189
0.65	0.77	1.160
0.81	0.51	1.152

$$w_m = 0.029, \quad k_m = 1.178, \quad \frac{k_m}{c} = 3.33,$$

$$k_{\text{ber.}} = 1.177.$$

B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$w_0 = 0.645 - 0.704.$$

Tabelle 64. (IX.)

$$A = 4.09, \quad C = 4.20$$

$$a = 0.0884, \quad c = 0.0907$$

t	$A - X$	k
0.55	3.37	0.153
1.65	2.32	0.149
3.05	1.45	0.148
3.33	1.35	0.145
4.65	0.86	0.146

Tabelle 65. (IX.)

$$A = 4.09, \quad C = 4.54$$

$$a = 0.0884, \quad c = 0.0981$$

t	$A - X$	k
0.53	3.34	0.166
1.16	2.60	0.170
2.05	1.90	0.162
2.80	1.49	0.157
3.10	1.35	0.155
3.63	1.10	0.157

$$w_0 = 0.645, \quad w_m = 0.672, \quad k_m = 0.147, \quad w_0 = 0.653, \quad w_m = 0.679, \quad k_m = 0.159,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.62, \quad k_{\text{ber.}} = 0.148.$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.62, \quad k_{\text{ber.}} = 0.159.$$

Tabelle 66. (IX.)

$$A = 4.76, \quad C = 4.70$$

$$a = 0.1028, \quad c = 0.1015$$

t	$A - X$	k
0.48	3.95	0.169
1.60	2.54	0.171
2.83	1.64	0.164
3.45	1.28	0.165
4.51	0.89	0.161

Tabelle 67. (IX.)

$$A = 4.67, \quad C = 7.44$$

$$a = 0.1008, \quad c = 0.1608$$

t	$A - X$	k
0.36	3.72	0.275
1.05	2.42	0.272
1.65	1.68	0.269
2.13	1.29	0.262
2.58	0.98	0.263
2.70	0.96	0.255

$$w_0 = 0.704, \quad w_m = 0.737, \quad k_m = 0.165, \quad w_0 = 0.671, \quad w_m = 0.704, \quad k_m = 0.265,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.63, \quad k_{\text{ber.}} = 0.158.$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.65, \quad k_{\text{ber.}} = 0.261.$$

Tabelle 68. (IX.)

$A = 4.55, C = 7.54$
 $a = 0.0982, c = 0.1629$

t	$A - X$	k
0.41	3.51	0.275
0.91	2.60	0.267
1.48	1.82	0.269
1.83	1.48	0.267
2.40	1.05	0.265
2.98	0.79	0.255

$$w_0 = 0.686, w_m = 0.717, k_m = 0.266,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.63, k_{\text{ber.}} = 0.263.$$

Tabelle 69. (IX.)

$A = 4.95, C = 14.87$
 $a = 0.1070, c = 0.3218$

t	$A - X$	k
0.35	3.22	0.533
0.71	2.00	0.554
0.88	1.59	0.560
1.11	1.34	0.511
1.38	0.91	0.533

$$w_0 = 0.697, w_m = 0.732, k_m = 0.538,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.67, k_{\text{ber.}} = 0.541.$$

Tabelle 70. (IX.)

$A = 4.61, C = 16.55$
 $a = 0.0999, c = 0.3583$

t	$A - X$	k
0.30	3.01	0.617
0.68	1.70	0.637
0.85	1.34	0.631
1.03	1.05	0.624
1.18	0.91	0.597
71.0	0.09	—

$$w_0 = 0.664, w_m = 0.698, k_m = 0.622,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.74, k_{\text{ber.}} = 0.623.$$

Tabelle 71. (IX.)

$A = 4.67, C = 4.64$
 $a = 0.1006, c = 0.1000$

t	$A - X$	k
0.91	3.61	0.123
1.83	2.83	0.119
4.01	1.64	0.113
5.13	1.22	0.114

$$w_0 = 1.294, w_m = 1.323, k_m = 0.116,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.16, k_{\text{ber.}} = 0.114.$$

$$w_0 = 1.252 = 1.350.$$

Tabelle 72. (IX.)

$A = 4.60, C = 5.09$
 $a = 0.0992, c = 0.1098$

t	$A - X$	k
1.35	3.09	0.128
2.56	2.18	0.127
3.76	1.49	0.130
4.05	1.41	0.127
5.63	0.94	0.123

$$w_0 = 1.300, w_m = 1.331, k_m = 0.127,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.16, k_{\text{ber.}} = 0.125.$$

Tabelle 73. (IX.)

$A = 4.40, C = 6.64$
 $a = 0.0950, c = 0.1433$

t	$A - X$	k
0.61	3.42	0.180
1.63	2.28	0.175
2.28	1.77	0.174
3.21	1.32	0.163
3.48	1.18	0.164
4.21	0.91	0.163

$$w_0 = 1.264, w_m = 1.295, k_m = 0.168,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.17, k_{\text{ber.}} = 0.168.$$

Tabelle 74. (IX.)

$A = 4.46, C = 6.99$
 $a = 0.0962, c = 0.1509$

t	$A - X$	k
0.70	3.33	0.181
1.11	2.77	0.186
1.95	1.99	0.180

Tabelle 75. (IX.)

$A = 4.23, C = 7.53$
 $a = 0.0913, c = 0.1626,$

t	$A - X$	k
0.45	3.43	0.202
0.85	2.90	0.193
2.31	1.57	0.186

Zu Tabelle 74. (IX.)

t	$A - X$	k
2·76	1·50	0·172
3·01	1·33	0·175
3·50	1·12	0·172

$$w_0 = 1·265, w_m = 1·294, k_m = 0·177,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1·17, k_{\text{ber.}} = 0·178.$$

Zu Tabelle 75. (IX.)

t	$A - X$	k
2·40	1·40	0·200
2·70	1·30	0·190

$$w_0 = 1·252, w_m = 1·279, \frac{k_m}{c} = 1·18,$$

$$k_m = 0·192, k_{\text{ber.}} = 0·194.$$

Tabelle 76. (IX.)

$$A = 4·35 \quad C = 14·76$$

$$a = 0·0940, c = 0·3191$$

t	$A - X$	k
0·45	2·85	0·408
0·70	2·31	0·393
0·88	1·91	0·406
1·06	1·68	0·390
1·26	1·39	0·393
1·46	1·21	0·381
1·81	0·91	0·375

$$w_0 = 1·287, w_m = 1·316, \frac{k_m}{c} = 2·13, w_0 = 1·350, w_m = 1·386, \frac{k_m}{c} = 1·26,$$

$$k_m = 0·391, k_{\text{ber.}} = 0·404.$$

$$k_m = 0·440, k_{\text{ber.}} = 0·437.$$

Tabelle 77. (IX.)

$$A = 4·81, \quad C = 16·12$$

$$a = 0·1041, c = 0·3484$$

t	$A - X$	k
0·63	2·36	0·454
1·00	1·68	0·457
1·20	1·45	0·434
1·48	1·11	0·430
1·83	0·77	0·423

VI. Isovaleriansäure.

A. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 78. (VI.)

$$A = 6·27, \quad C = 5·00$$

$$a = 0·1009, c = 0·0804,$$

t	$A - X$	k
1·68	4·41	0·0910
2·53	3·72	0·0896
3·33	3·22	0·0869
4·40	2·64	0·0854
5·33	2·20	0·0854
6·10	1·84	0·0873

$$w_m = 0·028, k_m = 0·0871,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1·08, k_{\text{ber.}} = 0·0852.$$

Tabelle 79. (VI.)

$$A = 6·19, \quad C = 5·12$$

$$a = 0·0996, c = 0·0824$$

t	$A - X$	k
1·05	4·97	0·0908
2·25	3·89	0·0897
3·75	2·95	0·0858
5·28	2·23	0·0840
5·78	2·04	0·0834
5·98	1·94	0·0843

$$w_m = 0·029, k_m = 0·0853,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1·04, k_{\text{ber.}} = 0·0873.$$

Tabelle 80. (VI.)

$$A = 6·02, \quad C = 5·21,$$

$$a = 0·0969, c = 0·0839$$

t	$A - X$	k
1·40	4·51	0·0896
2·23	3·68	0·0959
3·13	3·13	0·0908
4·65	2·35	0·0878
6·16	1·77	0·0863

Tabelle 81. (VI.)

$$A = 5·97, \quad C = 9·11$$

$$a = 0·0961, c = 0·1468$$

t	$A - X$	k
1·60	3·28	0·163
2·15	2·71	0·160
2·90	2·10	0·157
3·20	1·85	0·159
3·61	1·66	0·154
4·10	1·46	0·149

Zu Tabelle 80. (IX.)

$$w_m = 0.026, k_m = 0.0894, \\ \frac{k_m}{c} = 1.07, k_{\text{ber.}} = 0.0893.$$

Zu Tabelle 81. (IX.)

$$w_m = 0.031, k_m = 0.157, \\ \frac{k_m}{c} = 1.07, k_{\text{ber.}} = 0.155.$$

Tabelle 82. (IX.)

$$A = 4.16, C = 7.32 \\ a = 0.090, c = 0.1582$$

t	$A - X$	k
0.58	3.29	0.176
1.50	2.23	0.168
2.78	1.46	0.164
3.03	1.33	0.164
29.00	0.05	—

$$w_m = 0.026, k_m = 0.166, \\ \frac{k_m}{c} = 1.05, k_{\text{ber.}} = 0.168.$$

Tabelle 83. (IX.)

$$A = 4.29, C = 7.85 \\ a = 0.0928, c = 0.1697$$

t	$A - X$	k
0.50	3.51	0.174
1.18	2.62	0.182
2.31	1.65	0.180
2.71	1.37	0.183
3.13	1.21	0.176

$$w_m = 0.028, k_m = 0.180, \\ \frac{k_m}{c} = 1.06, k_{\text{ber.}} = 0.0180.$$

Tabelle 84. (VI.)

$$A = 5.71, C = 11.03 \\ a = 0.0920, c = 0.1776$$

t	$A - X$	k
1.20	3.28	0.201
1.80	2.57	0.193
2.48	1.95	0.188
2.71	1.74	0.190
3.08	1.56	0.183
23.00	0.11	—

$$w_m = 0.029, k_m = 0.190, \\ \frac{k_m}{c} = 1.07, k_{\text{ber.}} = 0.188.$$

Tabelle 85. (VI.)

$$A = 6.00, C = 12.29 \\ a = 0.0966, c = 0.1979$$

t	$A - X$	k
1.10	3.48	0.215
1.46	2.94	0.212
2.00	2.29	0.209
2.45	1.90	0.204
2.71	1.64	0.208
3.58	1.18	0.197
30.00	0.06	—

$$w_m = 0.031, k_m = 0.207, \\ \frac{k_m}{c} = 1.05, k_{\text{ber.}} = 0.209.$$

Tabelle 86. (IX.)

$$A = 4.62, C = 14.37 \\ a = 0.1000, c = 0.3115$$

t	$A - X$	k
0.38	3.45	0.334
0.95	2.21	0.337
1.43	1.62	0.318
1.83	1.18	0.324
2.25	0.93	0.309

$$w_m = 0.032, k_m = 0.323, \\ \frac{w_m}{c} = 1.04, k_{\text{ber.}} = 0.328.$$

Tabelle 87. (IX.)

$$A = 4.63, C = 15.61 \\ a = 0.1002, c = 0.3381$$

t	$A - X$	k
0.36	3.40	0.373
0.76	2.41	0.373
1.18	1.74	0.360
1.58	1.30	0.349
2.23	0.82	0.337

$$w_m = 0.031, k_m = 0.356, \\ \frac{k_m}{c} = 1.05, k_{\text{ber.}} = 0.357.$$

Tabelle 88. (IX.)

$$A = 4.19, \quad C = 18.31$$

$$a = 0.0907, \quad c = 0.3968$$

t	$A - X$	k
0.22	3.35	0.442
0.40	2.82	0.430
0.60	2.37	0.413
0.85	1.87	0.412
1.11	1.44	0.418
1.58	1.00	0.394

$$w_m = 0.025, \quad k_m = 0.413,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.04, \quad k_{\text{ber.}} = 0.422.$$

B. Versuche in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

$$w_0 = 0.632 - 0.694.$$

Tabelle 89. (VIII.)

$$A = 7.27, \quad C = 7.21$$

$$a = 0.0815, \quad c = 0.0808$$

t	$A - X$	k
1.65	6.22	0.0410
4.25	4.77	0.0431
8.06	3.37	0.0414
9.73	2.89	0.0412
11.13	2.53	0.0412

$$w_0 = 0.686, \quad w_m = 0.708, \quad k_m = 0.0415,$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.514, \quad k_{\text{ber.}} = 0.0410.$$

Tabelle 90. (IX.)

$$A = 4.47, \quad C = 4.55$$

$$a = 0.0966, \quad c = 0.0982$$

t	$A - X$	k
1.33	3.81	0.0522
5.55	2.32	0.0513
8.13	1.74	0.0504
9.55	1.50	0.0497
10.80	1.32	0.0491

$$w_0 = 0.649, \quad w_m = 0.678, \quad k_m = 0.0501,$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.510, \quad k_{\text{ber.}} = 0.0511.$$

Tabelle 91. (IX.)

$$A = 4.33, \quad C = 7.52$$

$$a = 0.0936, \quad c = 0.1625$$

t	$A - X$	k
1.03	3.52	0.0875
3.28	2.23	0.0879
4.38	1.83	0.0854
5.36	1.62	0.0797
6.03	1.42	0.0803

$$w_0 = 0.632, \quad w_m = 0.659, \quad k_m = 0.0831,$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.511, \quad k_{\text{ber.}} = 0.0867.$$

Tabelle 92. (VIII.)

$$A = 8.85, \quad C = 14.97$$

$$a = 0.0992, \quad c = 0.1679$$

t	$A - X$	k
1.21	6.83	0.0930
5.10	3.25	0.0853
5.63	2.77	0.0896
6.30	2.55	0.0858
7.45	2.04	0.0855

$$w_0 = 0.674, \quad w_m = 0.707, \quad k_m = 0.0869,$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.518, \quad k_{\text{ber.}} = 0.0870.$$

Tabelle 93. (IX.)

$$A = 4.61, \quad C = 7.84$$

$$a = 0.0995, \quad c = 0.1693$$

t	$A - X$	k
0.75	3.93	0.0924
2.33	2.85	0.0897

Tabelle 94. (IX.)

$$A = 4.42, \quad C = 17.19$$

$$a = 0.0957, \quad c = 0.3720$$

t	$A - X$	k
0.53	3.47	0.198
1.41	2.25	0.208

Zu Tabelle 93. (IX.)

t	$A - X$	k
2·58	2·71	0·0894
5·15	1·68	0·0851
6·06	1·42	0·0844
7·01	1·21	0·0829

$$w_0 = 0·684, w_m = 0·713, k_m = 0·0859, \\ \frac{k_m}{c} = 0·507, k_{\text{ber.}} = 0·0873.$$

Zu Tabelle 94. (IX.)

t	$A - X$	k
2·56	1·36	0·200
2·91	1·17	0·198
3·40	0·93	0·199
4·45	0·65	0·187

$$w_0 = 0·694, w_m = 0·727, k_m = 0·199, \\ \frac{k_m}{c} = 0·535, k_{\text{ber.}} = 0·199.$$

$$w_0 = 1·270 - 1·368$$

Tabelle 95. (VIII.)

$$A = 7·88, C = 6·65 \\ a = 0·0882, c = 0·0745$$

t	$A - X$	k
2·91	6·45	0·0299
5·38	5·47	0·0295
8·71	4·50	0·0279
9·80	4·20	0·0279
10·05	4·09	0·0283

$$w_0 = 1·303, w_m = 1·322, k_m = 0·0283, \\ \frac{k_m}{c} = 0·380, k_{\text{ber.}} = 0·0283.$$

Tabelle 96. (VIII.)

$$A = 8·97, C = 7·43 \\ a = 0·1005, c = 0·0831$$

t	$A - X$	k
6·98	5·28	0·0330
7·73	5·13	0·0314
9·08	4·70	0·0309

$$w_0 = 1·333, w_m = 1·355, k_m = 0·0317, \\ \frac{k_m}{c} = 0·382, k_{\text{ber.}} = 0·0313.$$

Tabelle 97. (VIII.)

$$A = 8·97, C = 6·76 \\ a = 0·1005, c = 0·0757$$

t	$A - X$	k
15·03	3·37	0·0283
16·88	3·01	0·0281
17·73	2·92	0·0275
19·53	2·64	0·0272

$$w_0 = 1·368, w_m = 1·402, k_m = 0·0278, \\ \frac{k_m}{c} = 0·367, k_{\text{ber.}} = 0·0280.$$

Tabelle 98. (VIII.)

$$A = 9·33, C = 7·84 \\ a = 0·1044, c = 0·0877$$

t	$A - X$	k
13·85	3·27	0·0329
15·05	3·02	0·0326
16·28	2·83	0·0318
17·15	2·66	0·0318

$$w_0 = 1·343, w_m = 1·379, k_m = 0·0323, \\ \frac{k_m}{c} = 0·368, k_{\text{ber.}} = 0·0328.$$

Tabelle 99. (VIII.)

$$A = 8·88, C = 16·55 \\ a = 0·0995, c = 0·1855$$

t	$A - X$	k
2·15	6·07	0·0769
4·86	3·91	0·0733
5·15	3·72	0·0734
6·16	3·24	0·0711
6·61	3·03	0·0707
7·80	2·56	0·0693

$$w_0 = 1·345, w_m = 1·375, k_m = 0·0719, \\ \frac{k_m}{c} = 0·388, k_{\text{ber.}} = 0·0710.$$

Tabelle 100. (VIII.)

$$A = 7·50, C = 20·01 \\ a = 0·0840, c = 0·2242$$

t	$A - X$	k
2·05	4·85	0·0924
2·33	4·51	0·0932
5·18	2·61	0·0885
5·68	2·39	0·0875
6·45	2·12	0·0851

$$w_0 = 1·270, w_m = 1·295, k_m = 0·0886, \\ \frac{k_m}{c} = 0·395, k_{\text{ber.}} = 0·0890.$$

Tabelle 101. (VIII.)

$$A = 7.36, \quad C = 29.61$$

$$a = 0.0826, \quad c = 0.3323$$

t	$A - X$	k
1.15	5.07	0.141
2.51	3.37	0.135
3.51	2.55	0.131
4.01	2.27	0.128
4.38	2.05	0.127

$$w_0 = 1.320, \quad w_m = 1.346, \quad k_m = 0.131.$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.394, \quad k_{\text{ber.}} = 0.133.$$

Tabelle 102. (VIII.)

$$A = 8.95, \quad C = 29.86$$

$$a = 0.1004, \quad c = 0.3352$$

t	$A - X$	k
1.36	5.69	0.145
2.23	4.42	0.137
3.60	3.00	0.132
3.95	2.43	0.143
4.78	2.15	0.130

$$w_0 = 1.305, \quad w_m = 1.337, \quad k_m = 0.136,$$

$$\frac{k_m}{c} = 0.406, \quad k_{\text{ber.}} = 0.135.$$

VII. *n*-Buttersäure.

A. Versuche in ursprünglich absolutem Glykol.

Tabelle 103. (VII.)

$$A = 6.29, \quad C = 2.58$$

$$a = 0.1013, \quad c = 0.0415$$

t	$A - X$	k
0.35	5.38	0.194
1.13	3.79	0.195
1.65	3.00	0.195
1.85	2.72	0.197
2.66	1.92	0.194
3.13	1.58	0.192

$$w_m = 0.030, \quad k_m = 0.195, \quad \frac{k_m}{c} = 4.70,$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.190, \quad k_b = 0.188_1,$$

$$f\% = +3.38, \quad v = 0.39.$$

Tabelle 104. (VII.)

$$A = 5.65, \quad C = 4.68$$

$$a = 0.0911, \quad c = 0.0754$$

t	$A - X$	k
0.31	4.47	0.328
1.51	1.73	0.340
1.68	1.53	0.339
2.16	1.00	0.348

$$w_m = 0.031, \quad k_m = 0.340, \quad \frac{k_m}{c} = 4.51,$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.346, \quad k_b = 0.342_0,$$

$$f\% = -0.59, \quad v = 0.06.$$

Tabelle 105. (VII.)

$$A = 6.22, \quad C = 10.00$$

$$a = 0.1003, \quad c = 0.1614$$

t	$A - X$	k
0.30	3.77	0.725
0.48	2.74	0.742
0.65	2.05	0.742
0.73	1.76	0.751
1.05	1.09	0.720

$$w_m = 0.032, \quad k_m = 0.737, \quad \frac{k_m}{c} = 4.57,$$

$$k_{\text{ber.}} = 0.739, \quad k_b = 0.731_8,$$

$$f\% = +0.73, \quad v = 0.08.$$

Tabelle 106. (VIII.)

$$A = 9.61, \quad C = 28.13$$

$$a = 0.1080, \quad c = 0.3163$$

t	$A - X$	k
0.26	4.10	1.422
0.40	2.53	1.449
0.60	1.28	1.459
0.66	1.03	1.470

$$w_m = 0.039, \quad k_m = 1.444, \quad \frac{k_m}{c} = 4.57,$$

$$k_{\text{ber.}} = 1.433, \quad k_b = 1.46_1,$$

$$f\% = -1.18, \quad v = 0.21.$$

B. Versuch in ursprünglich wasserhaltigem Glykol.

Tabelle 107. (IX.)

$$A = 4.64, \quad C = 14.56$$

$$a = 0.1002, \quad c = 0.3149$$

t	$A - X$	k
0.31	3.08	0.574
0.88	1.44	0.578
1.11	1.09	0.567
1.36	0.82	0.554
1.63	0.60	0.545

$$w_0 = 1.281, \quad w_m = 1.317, \quad k_m = 0.565,$$

$$\frac{k_m}{c} = 1.80, \quad k_{\text{ber.}} = 0.560, \quad k_b = 0.560_8,$$

$$f\% = +0.74, \quad v = 0.06.$$

VIII. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Ordnet man die Versuche mit annähernd gleichem mittlerem Wassergehalte nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

Normale Valeriansäure.

$$w_m = 0.031 - 0.037.$$

Tabelle Nr.	2	3	4	5	6	7
c	0.0358	0.0506	0.0860	0.0947	0.1344	0.2042
w_m	0.035	0.035	0.031	0.032	0.033	0.037
$\frac{k_m}{c}$	4.50	4.53	4.48	4.47	4.46	4.55

$$\text{Mittel: } 0.034, \quad 4.50.$$

$$w_m = 0.663 - 0.725.$$

Tabelle Nr.	8	9	10	11	12	13
c	0.0457	0.0490	0.0694	0.0899	0.1030	0.1123
w_m	0.705	0.683	0.663	0.711	0.725	0.702
$\frac{k_m}{c}$	2.32	2.33	2.33	2.33	2.35	2.39

Tabelle Nr.	14	15	16	17
c	0.1395	0.1405	0.1583	0.1890
w_m	0.714	0.687	0.704	0.703
$\frac{k_m}{c}$	2.40	2.42	2.40	2.42

$$\text{Mittel: } 0.700, \quad 2.37.$$

$$w_m = 1.335 - 1.368.$$

Tabelle Nr.	18	19	20	21	22	23	24
c	0.0381	0.0579	0.1046	0.1066	0.1426	0.1655	0.1943
w_m	1.351	1.366	1.353	1.349	1.368	1.335	1.348
$\frac{k_m}{c}$	1.63	1.62	1.64	1.66	1.63	1.68	1.73

$$\text{Mittel: } 1.353, 1.66.$$

Kapronsäure.

$$w_m = 0.028 - 0.038.$$

Tabelle Nr.	25	26	27	28	29	30	31	32
	0.0400	0.0644	0.0976	0.1038	0.1905	0.1911	0.3100	0.3386
w_m	0.030	0.028	0.034	0.035	0.032	0.038	0.034	0.035
$\frac{k_m}{c}$	4.50	4.50	4.53	4.55	4.56	4.66	4.57	4.52

$$\text{Mittel: } 0.033, 4.55.$$

$$w_m = 0.649 - 0.706.$$

Tabelle Nr.	33	34	35	36	37	38	39
	0.0439	0.0830	0.0862	0.1071	0.1116	0.1289	0.1543
w_m	0.686	0.698	0.649	0.671	0.698	0.706	0.692
$\frac{k_m}{c}$	2.37	2.36	2.41	2.41	2.36	2.44	2.45

Tabelle Nr.	40	41	42
	0.1762	0.2734	0.3066
w_m	0.686	0.701	0.675
$\frac{k_m}{c}$	2.44	2.53	2.54

$$\text{Mittel: } 0.686, 2.43.$$

$$= 1.312 - 1.367.$$

Tabelle Nr.	43	44	45	46	47	48	49
c	0.0915	0.1381	0.1639	0.2045	0.3260	0.3808	0.4255
w_m	1.367	1.362	1.352	1.352	1.312	1.338	1.312
$\frac{k_m}{c}$	1.64	1.67	1.68	1.73	1.80	1.78	1.80

$$\text{Mittel: } 1.342, 1.73.$$

Kaprylsäure.

$$w_m = 0.012 - 0.014.$$

Tabelle Nr.	50	51	Mittel
c	0.0448	0.0866	—
w_m	0.012	0.014	0.013
$\frac{k_m}{c}$	4.67	4.64	4.64

$$w_m = 0.657 - 0.689.$$

Tabelle Nr.	52	53	54	Mittel
c	0.0794	0.0889	0.1100	—
w_m	0.684	0.657	0.689	0.677
$\frac{k_m}{c}$	2.38	2.37	2.39	2.38

$$= 1.287 - 1.306.$$

Tabelle Nr.	55	56	Mittel
c	0.0599	0.0870	—
w_m	1.287	1.306	1.297
$\frac{k_m}{c}$	1.70	1.67	1.69

Isobuttersäure,

$$= 0.029 - 0.037.$$

Tabelle Nr.	57	58	59	60	61	62	63
	0.0764	0.0802	0.0826	0.1604	0.1869	0.3434	0.3542
w_m	0.033	0.030	0.033	0.028	0.032	0.037	0.029
$\frac{k_m}{c}$	3.35	3.36	3.33	3.28	3.32	3.27	3.33

Mittel: 0.032, 3.32,

$$w_m = 0.672 - 0.737.$$

Tabelle Nr.	64	65	66	67	68	69	70
c	0.0907	0.0981	0.1015	0.1608	0.1629	0.3218	0.3583
w_m	0.672	0.679	0.737	0.704	0.717	0.732	0.698
$\frac{k_m}{c}$	1.62	1.62	1.63	1.65	1.63	1.67	1.74

Mittel: 0.706, 1.65.

$$w_m = 1.279 - 1.386.$$

Tabelle Nr.	71	72	73	74	75	76	77
	0.1000	0.1098	0.1433	0.1509	0.1626	0.3191	0.3484
w_m	1.323	1.331	1.295	1.294	1.279	1.316	1.386
$\frac{k_m}{c}$	1.16	1.16	1.17	1.17	1.18	1.23	1.26

Mittel: 1.318, 1.19.

Isovaleriansäure.

$$w_m = 0.026 - 0.032.$$

Tabelle Nr.	78	79	80	81	82	83
c	0.0804	0.0824	0.0839	0.1468	0.1582	0.1697
w_m	0.028	0.029	0.026	0.031	0.026	0.028
$\frac{k_m}{c}$	1.08	1.04	1.07	1.07	1.05	1.06

Tabelle Nr.	84	85	86	87	88
c	0.1776	0.1979	0.3115	0.3381	0.3968
w_m	0.029	0.031	0.032	0.031	0.025
$\frac{k_m}{c}$	1.07	1.05	1.04	1.05	1.04

Mittel: 0.029, 1.06.

$$= 0.659 - 0.727.$$

Tabelle Nr.	89	90	91	92	93	94
c	0.0808	0.0982	0.1625	0.1679	0.1693	0.3720
w_m	0.708	0.678	0.659	0.707	0.713	0.727
$\frac{k_m}{c}$	0.514	0.510	0.511	0.518	0.507	0.535

Mittel: 0.699, 0.516.

$$w_m = 1.295 - 1.402.$$

Tabelle Nr.	95	96	97	98	99	100	101	102
c	0.0745	0.0757	0.0831	0.0877	0.1855	0.2242	0.3323	0.3352
w_m	1.322	1.402	1.355	1.379	1.375	1.295	1.346	1.337
$\frac{k_m}{c}$	0.380	0.367	0.382	0.368	0.388	0.395	0.394	0.406

Mittel: 1.351, 0.385.

Normale Buttersäure.

Eine Zusammenstellung der von Melkus — mit* bezeichnet — und der hier erhaltenen Mittelwerte ergibt:

$$w_m = 0.031 - 0.039, w_m \text{ ber.} = 0.112 - 0.122$$

Tabelle Nr.	51*	47*	48*	50*	Mittel
c	0.0418	0.0576	0.0832	0.1647	—
w_m	0.034	0.039	0.036	0.031	0.036*
$\frac{k_m}{c}$	4.03	4.01	4.08	4.04	4.04*
$w_m \text{ ber.}^5$	0.122	0.121	0.112	0.122	0.119

⁵ Die $w_m \text{ ber.}$ wurden aus den gefundenen k_m und der für normale Buttersäure geltenden, später mitgeteilten Formel berechnet.

$$w_m = 0.030 - 0.039.$$

Tabelle Nr.	103	104	105	106	Mittel
	0.0415	0.0754	0.1614	0.3163	—
w_m	0.030	0.031	0.032	0.039	0.033
k_m	4.70	4.51	4.57	4.57	4.59

$$w_m = 0.701 - 0.712.$$

Tabelle Nr.	52*	53*	54*	55*	Mittel
	0.0420	0.0876	0.1656	0.3258	—
w_m	0.712	0.707	0.709	0.701	0.707*
k_m	2.30	2.28	2.34	2.45	2.34*
$\frac{k_m}{c}$ ber.	2.29	2.32	2.36	2.45	—

$$w_m = 1.317 - 1.370.$$

Tabelle Nr.	56*	57*	58*	59*	107	Mittel
	0.0410	0.0817	0.1628	0.3286	0.3149	—
w_m	1.357	1.370	1.349	1.366	1.317	1.352
$\frac{k_m}{c}$	1.65	1.65	1.67	1.75	1.80	1.70
$\frac{k_m}{c}$ ber.	1.65	1.65	1.70	1.75	1.78	—

Wie aus den Zusammenstellungen ersichtlich ist, kann die schon von Melkus beobachtete Erscheinung, daß in sehr wasserarmem Glykol die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzsäurekonzentration proportional ist, bei allen hier gemessenen Säuren bestätigt werden. Bei der *n*-Buttersäure ist aber der Mittelwert um etwa 12% höher als der von Melkus gefundene. Es kann also das von letzterem für diese Versuche verwendete Glykol nicht völlig wasserfrei gewesen sein, muß vielmehr, wie aus der für *n*-Buttersäure aufgestellten Formel folgt, einen Anfangswassergehalt von $w_0 = 0.083$ Molen pro Liter gehabt haben.

Bei den von Melkus mit ursprünglich wasserhaltigem Glykol ausgeführten Versuchen ist der Wassergehalt, wie der hier mitgeteilte Versuch Nr. 107 zeigt, richtig. Es wurde daher aus diesem und jenen von Melkus mit wasserreichem Glykol und den hier mitgeteilten mit ursprünglich wasserfreiem Glykol die später angeführte Formel für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration abgeleitet.

In ursprünglich wasserreicherem Glykol nehmen die Veresterungskonstanten der normalen Valerian-, Kapron-, Isobutter- und Isovaleriansäure wie die der *n*-Buttersäure etwas rascher als die Salzsäurekonzentration zu. Der verzögernde Einfluß des Wassers ist bei sämtlichen hier gemessenen Säuren innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit gleich groß: Bei 2/3 Molen Wasser pro Liter

sinken die Geschwindigkeitskonstanten auf etwa die Hälfte, bei 4/3 Molen Wasser auf ein Drittel der in ursprünglich absolutem Glykol gemessenen.

Unter den Versuchsbedingungen findet praktisch vollständige Veresterung statt.

IX. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration.

Die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k) lassen sich für 25°, Stunden und Briggs'sche Logarithmen bei der n -Butter-, n -Valerian-, Kapron-, Isobutter- und Isovaleriansäure durch Gleichungen nachstehender Form als Funktionen vom Wassergehalt und der Chlorwasserstoffkonzentration des Glykols für $w = 0.01-1.4$ darstellen:

$$\frac{1}{k} = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{c} + \left(\beta_1 + \frac{\beta_2}{c} \right) w + \left(\gamma_1 + \frac{\gamma_2}{c} \right) w^2.$$

Die Werte von α_1 bis γ_2 und den Gültigkeitsbereich der Formeln ersieht man aus nachstehender Zusammenstellung:

Säure	α_1	α_2	β_1	β_2
n -Valerian-	0.010	0.2100	-0.237	0.3484
n -Butter-	0.0055	0.207	-0.171	0.3607
Kapron-	-0.0060	0.2132	-0.1166	0.3113
Isobutter-	0.0125	0.2831	-0.275	0.5569
Isovalerian-	0.023	0.8923	-0.780	1.816

Säure	γ_1	γ_2	c
n -Valerian-	0.0494	-0.03234	0.03-0.20
n -Butter-	0.0544	-0.04627	0.04-0.32
Kapron-	0.01187	-0.004164	0.04-0.42
Isobutter-	-0.0268	-0.05759	0.07-0.36
Isovalerian-	0.2225	-0.3494	0.07-0.39

Die Geschwindigkeitskonstanten der normalen Fettsäuren von der n -Buttersäure bis zur Kaprylsäure lassen sich gleichfalls für 25°, Stunden und Briggs'sche Logarithmen für $w = 0.01-1.4$ und $c = 0.04-0.4$ durch folgende gemeinsame Formel darstellen:

$$\frac{1}{k} = \frac{0.2112}{c} + \left(\frac{0.3082}{c} - 0.1346 \right) w$$

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, stimmen die danach ermittelten k_b mit den gefundenen Konstanten durchschnittlich ebensogut überein wie die $k_{\text{ber.}}$, die aus den obigen bloß aus den Mittelwerten der Konstanten der betreffenden Säuren gewonnenen Einzelgleichungen berechnet sind.

Man kann die gemeinsame Formel auch in erster Annäherung zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Isobutter- und der Isovaleriansäure benützen, wenn man die erhaltenen k -Werte mit 0·7015 bzw. 0·2236 multipliziert. Die so sich ergebenden Konstanten sind im Mittel für die Isobuttersäure für $w = 0·03$ um 4·2% zu klein, für $w = 0·7$ bzw. 1·3 um 3·4%, bzw. 0·7% zu groß, für die Isovaleriansäure für $w = 0·03$ um 3·5% zu klein, für $w = 0·7$ um 6·2% zu groß und für $w = 1·3$ um 2·6% zu klein. Man ersieht daraus, daß der Wassereinfluß bei den beiden Iso-säuren etwas größer ist als bei den normalen, doch übersteigen die Abweichungen nicht die Grenzen der möglichen Fehler. Auch bei der Veresterung mit methyl- und äthylalkoholischer Salzsäure finden Goldschmidt und seine Mitarbeiter bei diesen beiden Iso-säuren einen ähnlichen Wassereinfluß wie bei den normalen Fett-säuren. Gleiches gilt für die Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure.

X. Vergleich mit der Veresterungsgeschwindigkeit in Äthylalkohol und Glycerin.

Der Vergleich zwischen den mit Chlorwasserstoff als Katalysator erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der normalen Buttersäure in Äthylalkohol, Äthylenglykol und Glycerin findet sich bereits in der Arbeit, die der eine von uns gemeinsam mit K. Melkus⁶ veröffentlicht hat. Die dort mitgeteilten Zahlen für das Verhältnis der Konstanten der n -Buttersäure — und damit auch der höheren normalen Fettsäuren mindestens bis zur Kapronsäure — in Äthylalkohol zu jenen in Glykol (k_a/k_γ) sind für $w_m = 0·733$ und 1·346 richtig, dagegen sind sie für $w_m = 0·065$ und 0·030 um 10 bis 12% zu verkleinern, da, wie oben erwähnt, die von Melkus in wasserarmem Glykol gefundenen Werte für den angegebenen Wassergehalt um diesen Betrag zu klein sind. Die dort für das Verhältnis der Konstanten der n -Buttersäure in Glykol und Glycerin angegebenen Werte sind gleichfalls etwas zu verkleinern, da, wie noch unveröffentlichte, im hiesigen Institut auf Veranlassung des einen von uns von Herrn Ostermann und Herrn Dr. Obogi in Glycerin ausgeführte Versuchsreihen gezeigt haben, die von letzterem seinerzeit mit Chlorwasserstoff als Katalysator erhaltenen Konstanten⁷ um etwa 15—20% zu klein für den angegebenen Wassergehalt sind. Die dort gefundene Reihenfolge zwischen den Geschwindigkeitskonstanten in den drei Medien wird durch diese verhältnismäßig kleinen Korrekturen nicht berührt: Bei sehr geringem Wassergehalt sind die Konstanten in Alkohol um 30—40% größer als in Glykol, in letzterem aber etwa 2½mal so groß wie in Glycerin. Das letztere Verhältnis bleibt auch bei größerem Wassergehalte

⁶ L. c.

⁷ Rec. trav. chim. 43, 1924, S. 512.

bestehen, da der Wassereinfluß in Glykol und Glycerin ungefähr gleich groß ist. Dagegen sind schon bei $w = 0.733$ für $c = \frac{1}{6}$ die Konstanten in Äthylalkohol nur mehr halb so groß wie in Glykol und nur mehr wenig größer als in Glycerin, da Wasser bekanntlich in Äthylalkohol eine sehr viel stärker verzögernde Wirkung ausübt als in Glykol und Glycerin.

Diese Befunde gelten, soweit vergleichbare Messungen vorliegen, auch für die Isovalerian- und die Isobuttersäure, deren Geschwindigkeitskonstanten in Glykol erst hier mitgeteilt werden, ebenso gelten sie, wenigstens was die Reihenfolge der Konstanten in den drei Medien anbelangt, bei den meisten, in bezug auf die Größe des Wassereinflusses bei allen bisher untersuchten Säuren.

Wie in Äthyl-⁸ und Methylalkohol⁹ und Glycerin haben auch in Glykol die normalen Fettsäuren von der Buttersäure aufwärts mindestens bis einschließlich der Kapronsäure innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit bei der Veresterung mit Chlorwasserstoff als Katalysator die gleichen Geschwindigkeitskonstanten.

Die hier und bei den Versuchen mit Glycerin¹⁰ verwendete Isovaleriansäure bestand zu etwa 80% aus Isopropylelessigsäure und zu rund 20% aus Methyläthylelessigsäure. In keinem der beiden Medien tritt der absteigende Gang der Konstanten mit fortschreitendem Umsatze stärker hervor, als sich durch den Einfluß des bei der Veresterung entstandenen Wassers erklären ließe, Es kann daher, selbst wenn man berücksichtigt, daß die Messungen sich auf einen höchstens 85%igen Umsatz beziehen, wie schon seinerzeit¹¹ hervorgehoben wurde, kein sehr großer Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Isopropyl- und der Methyläthylelessigsäure bestehen.

Während nun die Geschwindigkeitskonstanten der Isovaleriansäure sowohl in Glykol als auch in Glycerin und — nach den Versuchen von H. Goldschmidt und A. Thuesen¹² — in Methylalkohol kaum ein Viertel so groß sind wie die der normalen Valeriansäure, erreichen die der Isobuttersäure in Glykol und — nach den eben genannten Autoren — in Methylalkohol rund 70% von denen der normalen Buttersäure. Wie noch nicht veröffentlichte, von Herrn Ostermann ausgeführte Versuchsreihen zeigen, besteht ungefähr das gleiche Verhältnis auch bei der Veresterung mit glyzerinischer Salzsäure¹³.

⁸ Nach H. Goldschmidt, Z. Elektrochem. 17, 1911, S. 684.

⁹ Nach H. Goldschmidt und A. Thuesen, Z. physikal. Chem. 81, 1913, S. 30.

¹⁰ Monatsh. Chem. 45, 1924, 485, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 485.

¹¹ Ebenda S. 497.

¹² L. c.

¹³ Ebenso nach H. Goldschmidt bei der Veresterung mit äthylalkoholischer Salzsäure (Z. Elektrochem. 17, 1911, S. 684), denn J. Andersen bzw. L. Svendsen finden, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Isobutter- bzw. Isovaleriansäure 56% bzw. 21% von der *n*-Buttersäure betragen.

Es wäre wohl auffallend, wenn die Verzweigung der Kohlenstoffkette beim β -Kohlenstoffatom um so viel stärker verzögernd wirkte als die beim α -Kohlenstoffatom, so daß die Isovaleriansäure dreimal langsamer verestert wird als die Isobuttersäure. Auch sollte man annehmen, daß dann die Methyläthyllessigsäure wesentlich rascher verestern würde als die Isopropyllessigsäure, wogegen aber, wie erwähnt, der Befund bei der zu $\frac{4}{5}$ aus letzterer und zu $\frac{1}{5}$ aus ersterer bestehenden Isovaleriansäure spricht. Die verhältnismäßig hohe Veresterungsgeschwindigkeit der Isobuttersäure muß daher auf die Verkürzung der unverzweigten Kohlenstoffatomkette von vier auf drei Kohlenstoffatome zurückzuführen sein, wodurch die durch die Verzweigung bewirkte Verkleinerung der Veresterungsgeschwindigkeit zum größten Teile kompensiert wird. Daß aber letztere durch eine Verkürzung der Kette von vier auf drei C-Atome erhöht wird, ergibt sich daraus, daß die Propionsäure rascher verestert wird als die normale Buttersäure. So sind die mit glyzerinischem Chlorwasserstoff erhaltenen Konstanten bei der ersteren Säure ungefähr doppelt so groß wie bei der letzteren, wie noch nicht veröffentlichte Versuche von Emma Macku gezeigt haben, und fast dasselbe Verhältnis ergibt sich aus den Messungen von H. Goldschmidt und A. Thuesen¹⁴ bzw. H. Goldschmidt und O. Udby¹⁵ für die Veresterungsgeschwindigkeiten mit methyl- bzw. äthylalkoholischer Salzsäure.

Dagegen wirkt eine Verkürzung der C-Kette von fünf auf vier C-Atome nicht mehr erhöhend, woraus sich die kleine Konstante der Isovaleriansäure erklärt, da bei dieser die durch die Verzweigung bewirkte Erniedrigung unkompensiert zum Ausdrucke kommt.

XI. Zusammenfassung.

Die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten für die durch Chlorwasserstoff katalysierte Veresterung der *n*-Valerian-, Kapron- und Kaprylsäure in Äthylenglykol zeigen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit die gleichen Werte wie die der *n*-Buttersäure und lassen sich durch die gleiche Formel als Funktionen der Wasser- und Salzsäurekonzentrationen darstellen. Nahezu unabhängig von diesen erreichen im Mittel die Konstanten der Isovaleriansäure 22·4%, die der Isobuttersäure dagegen rund 70% von denen der *n*-Buttersäure. Bei allen Säuren sind sie in wasserarmem Glykol durchwegs, in wasserreicherem nur bis zu etwa $\frac{1}{6}$ normaler Salzsäurekonzentration dieser proportional; bei höherer steigen sie in wasserreicherem Glykol rascher als erstere. Übereinstimmend mit früheren Messungen wird die verzögernde

¹⁴ L. c.

¹⁵ Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 728.

Wirkung des Wassers in Glykol ungefähr ebenso groß wie in Glyzerin und viel kleiner als in Äthylalkohol gefunden.

Bei 0·03—0·06 Molen Wasser im Liter sind die Geschwindigkeitskonstanten in Äthylalkohol um 30—40% größer als in Glykol, in diesem aber rund zweieinhalbmals so groß wie in Glyzerin. Dagegen sind sie schon bei $w=0\cdot7$ für $c=\frac{1}{6}$ in ersterem nur mehr halb so groß wie in Glykol und nur mehr wenig größer als in Glyzerin.

Unter den Versuchsbedingungen findet praktisch vollständige Veresterung statt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Kailan Anton, Schachner Adolfine

Artikel/Article: [Die Veresterungsgeschwindigkeiten von Fettsäuren mit äthylenglykolyser Salzsäure. 191-220](#)