

308. N. Schlesinger: Gleichgewichts-Verschiebungen durch Stoffe, die gleichzeitig (katalytisch) reaktionsbeschleunigend wirken.

[Aus d. Laborat. für Anorgan. u. physikal. Chemie d. Universität Saratow.]

(Eingegangen am 12. Juli 1926.)

Die Frage nach der Möglichkeit einer Gleichgewichts-Verschiebung durch Katalysatoren, speziell durch Lösungsmittel, bietet großes Interesse sowohl in chemischer als auch in physiologischer Hinsicht. Von thermodynamischer Seite stößt ihre Behandlung wohl kaum auf prinzipielle Schwierigkeiten, es handelt sich aber darum, wann und weshalb solche Gleichgewichts-Verschiebungen tatsächlich stattfinden. Zweifellose Gleichgewichts-Verschiebungen durch Lösungsmittel findet man im Falle der elektrolytischen Dissoziation; sieht man aber von diesen eigentümlichen Dissoziations-Erscheinungen und den ihnen im gewissen Sinne vielleicht verwandten Desmotropie-Gleichgewichten ab, so findet man unter den gewöhnlichen umkehrbaren Reaktionen nur wenige Beispiele für die Verschiebung eines Gleichgewichts durch Katalysatoren oder Lösungsmittel. Hierher gehört z. B. die Verseifung von Amylbutyrat durch Pankreas-Lipase¹⁾ oder die Bildung von Mandelsäurenitril durch Emulsin²⁾.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen sind bestimmte Vorstellungen über den Reaktions-Mechanismus der Katalyse geschaffen worden, welche dahin auslaufen, daß der Katalysator sich mit einem Teil der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe verbindet und so das Gleichgewicht stört. Es wäre offenbar wichtig, einfachere Fälle solcher Art aufzufinden, insbesondere auch solche, in welchen die Fermente durch chemisch genau definierte Katalysatoren ersetzt wären und der einfachste Fall einer homogenen Katalyse vorläge. Tatsächlich findet man denn auch in der Literatur Angaben darüber, daß Neutralsalze nicht nur die Ester-Verseifung und -Bildung beschleunigen, sondern auch das Gleichgewicht verschieben. Auf solche Gleichgewichts-Verschiebungen schließen z. B. G. Poma und G. Albonico³⁾ auf Grund ihrer Untersuchungen über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Verseifungs-Geschwindigkeit. Diese Schlußfolgerung scheint aber keine allgemeinere Anerkennung gefunden zu haben; so findet man in dem bekannten Werke von Rudolf Höber „Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe“ (1922) eine ausführliche Besprechung der Frage nach der Möglichkeit einer Gleichgewichts-Verschiebung durch Fermente, aber von derjenigen durch Salze wird überhaupt nichts erwähnt. Zum Teil erklärt sich dies vielleicht dadurch, daß, soweit mir bekannt³⁾, die italienischen Forscher keinen direkten Beweis für die Gleichgewichts-Verschiebung erbracht haben und sich mit einem indirekten Schluß auf Grund kinetischer Messungen begnügen. Es schien mir aus diesem Grunde erwünscht, die Frage nach der Möglichkeit einer Gleichgewichts-Verschiebung durch Salz-Zusatz einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen.

¹⁾ Dietz, Ph. Ch. **52**, 279 [1907]; Bodenstein und Dietz, Z. El. Ch. **12**, 605 [1906].

²⁾ Rosenthaler, Bio. Z. **14**, 238 [1908].

³⁾ G. Poma und G. Albonico, C. **1915**, II 300 und **1916**, I 1138. — Die in den Atti R. Acad. dei Lincei Roma abgedruckten interessanten Arbeiten sind mir leider nur aus dem Chem. Zentralblatt bekannt, da die italienischen Zeitschriften für die Kriegsjahre mir gänzlich unzugänglich sind.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß von Lithium-, Natrium-, Calcium- und zum Teil auch von Kalium-Salzen (Chloriden) auf das Gleichgewicht zwischen Äthylacetat und seinen Verseifungs-Produkten in wäßriger Lösung bei 100° behandelt. Als Katalysator diente verdünnte (ca. 0.2-norm.) Salzsäure.

Untersuchungsmethode.

Da, wie man sich durch Nachrechnen leicht überzeugen kann, die Gleichgewichts-Konstante $K = 10^4 \cdot \frac{S \cdot A}{E \cdot W}^4$ von Versuchsfehlern stark beeinflusst wird, so wurde, um die Genauigkeit zu steigern, von Volum-Messungen der zu verwendenden und zu analysierenden Lösungen grundsätzlich abgesehen und nur mit durch Wägung erhaltenen Größen gerechnet. Auch wurde darauf geachtet, daß die für die Titration verwendete Natronlauge die nötige Temperatur (15°) hatte.

Es wurde wie folgt verfahren: In einen gewogenen Meßkolben von 100 ccm Inhalt mit gut (!) eingeschliffenem Glasstopfen wurden nacheinander mittels Pipetten die in den Versuchs-Beschreibungen angegebenen Mengen der Reagenzien gegeben und gewogen. Aus diesen Daten und den Dichten (bei 15°) konnten die genauen, auf 15° bezogenen Volumina bestimmt werden, und aus letzteren wurde dann die Zusammensetzung der resultierenden Mischung berechnet. Bei der Flüchtigkeit des Esters mußte besondere Sorgfalt auf die Überführung der Mischung in die Reaktionsgefäße verwendet werden. Als Gefäße dienten Glasröhren von ca. 12 mm Durchmesser, 2 mm Wandstärke und der nötigen Länge, die, wie üblich, mit Chromsäure-Gemisch gewaschen und mindestens 24 Stdn. mit Dampf behandelt worden waren. An dem einen Ende wurden die Röhren zugeschmolzen, an dem anderen zu einer langen Capillare ausgezogen. Zwecks Füllung wurden 5—7 solcher Röhren in Eiswasser gebracht, mit dem Reaktionsgemisch aus dem gewogenen Kolben mittels einer einfachen Vorrichtung gefüllt und rasch zugeschmolzen. Die erwähnte Vorrichtung bestand in einem Glasstopfen mit zwei Glasröhren, deren eine (kurze) zum Einblasen von Luft diente, die andere (bis zum Boden reichende) aber umgebogen war und in einer Capillare endete, die ihrerseits durch das capillar ausgezogene Ende der Reaktionsröhre direkt in letztere eingeführt wurde. Auf diese Weise konnte jeglicher Verlust an Ester während des Übergießens vermieden werden. Da das Gleichgewicht in der Gasphase verschieden von demjenigen in der flüssigen Phase sein konnte⁵⁾, so wurde der von der Flüssigkeit freie Raum in den Röhren möglichst klein gelassen. Die zugeschmolzenen Röhren wurden in ein mit Rückflußkühler versehenes, hohes Wasserbad (Blechzylinder) gebracht und letzteres ununterbrochen Tag und Nacht im Sieden erhalten. Von Zeit zu Zeit wurde ein Rohr aus dem Bad genommen, abgekühlt, das capillare Ende abgebrochen, der Röhren-Inhalt rasch in ein gewogenes Gläschen mit sehr gut (!) eingeschliffenem Deckel gebracht und gewogen. Hierauf wurde das Wägegäschen in ein Glas entleert, mit kohlsäure-freiem Wasser sorgfältig nachgespült und das Ganze mit $\frac{1}{10}$ -normaler, kohlsäure-freier Natronlauge gegen Phenol-phthalein titriert. Durch Parallelversuche konnte ich mich davon überzeugen, daß man bei dieser Arbeitsweise sehr genau stimmende Analysen erzielt (siehe die analytischen Belege).

Aus der bekannten Zusammensetzung der Lösung und der, wie angegeben, bestimmten Säure-Menge am Schlusse des Versuchs konnte die Gleichgewichts-Konstante leicht berechnet werden.

⁴⁾ Hier und überall im Folgenden bedeuten die Buchstaben S, A, E, W die in Millimolen ausgedrückten Mengen Essigsäure, Alkohol, Ester und Wasser.

⁵⁾ vergl. hierüber: Graham Edgar und William H. Schuyler, Am. Soc. **46**, 64 [1924]

Um sicher zu sein, daß der schließlich erreichte Zustand wirklich dem Gleichgewicht entsprach, mußte er von beiden Seiten erreicht werden, wozu genügend langes Erhitzen der Röhren erforderlich wäre. Es stellte sich aber bald heraus, daß es nicht zweckmäßig ist, die Reaktionsdauer allzusehr zu verlängern, denn nicht nur im Falle der Verseifung, sondern unerwarteterweise auch im Falle der Veresterung beginnt schließlich der Säure-Gehalt langsam zu steigen. Dieses zunächst auffallende Verhalten erklärt sich ungezwungen daraus, daß neben der Hauptreaktion (Ester-Bildung) sich eine Nebenreaktion (Äther-Bildung aus dem Alkohol) abspielt. Da nun durch letztere die aktive Masse des Alkohols vermindert wird, so muß, dem Massenwirkungs-Gesetze zufolge, eine Neubildung von Essigsäure aus früher gebildetem Ester einsetzen, wodurch der beobachtete Zuwachs an Acidität verursacht wird. Tatsächlich konnte nach 5-tägigem Erhitzen eines Gemisches⁶⁾ von 12.0 ccm Alkohol, 2.0 ccm Wasser und 22.0 ccm Natriumchlorid-Lösung ($3.600 \times \frac{1}{1-n}$) mit verd. Salzsäure (10.8 ccm Säure $0.885 \times \frac{1}{1-n}$) ein sehr deutlicher Äther-Geruch wahrgenommen werden. Aus der Geschwindigkeit des erwähnten Zuwachses an Acidität (vergl. analytische Belege) kann man aber berechnen, daß die durch die Äther-Bildung verursachte Verminderung des Alkohol-Gehalts bei nicht zu langem Erhitzen von nur ganz untergeordnetem Einfluß auf die Gleichgewichts-Konstante sein kann. Das Erhitzen wurde dementsprechend solange fortgesetzt, bis beim Veresterungs-Versuch ein Minimum der Säure-Konzentration und mithin auch der Gleichgewichts-Konstante eingetreten war, was gewöhnlich nach wenigen Tagen der Fall war. Für die Berechnung wurde dieser Minimalwert der Gleichgewichts-Konstante einerseits und ihr Maximalwert im Verseifungs-Versuch andererseits genommen und der Mittelwert aus beiden als wahre Gleichgewichts-Konstante betrachtet. Aus den analytischen Belegen ist ersichtlich, daß in den meisten Fällen dieser Mittelwert von den Einzelwerten sich nur um 0.5—2% unterscheidet und demgemäß der Wert der Konstante als bis auf mindestens 2% sicher (in Wirklichkeit gewiß als noch viel sicherer) betrachtet werden darf.

Besprechung der Versuchs-Ergebnisse.

Die Hauptergebnisse vorliegender Untersuchung können kurz in den Tabellen auf S. 1968 zusammengefaßt werden.

Man findet in den Tabellen folgende Kolonnen: I: Laufende Nummer; II: Salzsäure-Konzentration, ausgedrückt in Millimolen, auf 1 Mol Wasser im Gleichgewichtszustand bezogen, und zwar IIa: für den Veresterungs-Versuch, IIb: für den Verseifungs-Versuch, IIc: Mittel aus beiden; IIIa, b, c: dasselbe für das Salz (bei Calciumchlorid wurde mit dem Äquivalent- und nicht mit dem Molekulargewicht gerechnet); IVa: Gleichgewichts-Konstante K, aus dem Veresterungs-Versuch berechnet, IVb: dieselbe Größe aus dem Verseifungs-Versuch berechnet, IVc: Mittel aus beiden; V: Differenz zwischen dem Einzel- und dem Mittelwert der Konstante in Prozenten des Mittelwertes ausgedrückt, also ein Maß für die Genauigkeit der Konstanten-Bestimmung; VI: Aus der Formel $K = 3045 - 21.217c$ berechneter Wert der Konstante (c bedeutet die unter IIIc angegebene Salz-Konzentration); VII: Unterschied zwischen diesem Wert und dem experimentell gefundenen Mittelwert, in Prozenten des berechneten Wertes ausgedrückt; VIII: Depression der Gleichgewichts-Konstante durch den Salz-Zusatz (in Prozenten von

⁶⁾ Der Gehalt an Natriumchlorid, Salzsäure und Alkohol in dieser wäßrigen Lösung entspricht der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei Versuch 6 und 7.

3045, also $3045 - K/3045 \times 100$), wie sie experimentell gefunden wurde; IX: Dieselbe Größe, nach der Formel $K = 3045 - 21.217c$ berechnet; X: Unterschied zwischen der gefundenen und der berechneten Depression.

Tabelle I.
Versuche mit Natriumchlorid.

I	IIa	IIb	IIc	IIIa	IIIb	IIIc	IVa	IVb	IVc	V	VI	VII	VIII	IX	X	
1	5.52			6.26			2894				2912	-0.6	4.9	4.4	+0.5	
2	5.52			12.45			2751									
3		5.96		5.74		12.95		2742		2746	0.16	2770	-0.8	9.8	9.0	+0.8
4	5.12			24.91			2558			2525	1.31	2512	+0.5	17.1	17.5	-0.4
5		5.61		5.36		25.32		2493								
6	5.11			41.21			2256			2201	2.49	2163	+1.7	27.7	28.96	-1.3
7		5.60		5.36		41.92		2146								
8	5.42			52.22			2015			1972	2.17	1929	+2.2	35.2	36.7	-1.5
9		5.50		5.46		53.02		1930								

Tabelle II.
Versuche mit Lithiumchlorid.

10	5.58			11.89			2805									
11		5.75		5.66		12.06		2783		2794	0.39	2789	+0.2	8.2	8.4	-0.2
12	5.15			38.50		12.24		2300								
13		5.20		5.18		38.68		2203		2251	3.02	2226	+1.1	26.1	26.9	-0.8
14	5.68			69.79			1484									
15		5.75		71.00			1482		1483	0.06	1552	-4.4	51.3	49.05	+2.25	

Tabelle III.
Versuche mit Calciumchlorid.

16	5.04			29.18			2465									
17		5.11		5.08		29.38		2347		2406	2.42	2422	-0.6	20.9	20.5	+0.4
18	5.24			75.00		29.58		1505								
19		5.32		5.28		75.99		1399		1452	3.65	1433	+1.3	52.3	52.95	-0.6

Tabelle IV.
Versuche mit Kaliumchlorid.

20	5.17			25.97			2647									
21		5.24		5.21		26.16		2601		2624	0.88	2490	+5.4	13.8	18.2	-4.4
22	5.31			38.91			2431									
23		5.41		5.36		39.31		2401		2416	0.62	2211	+9.2	20.7	27.4	-7.3

Bei der Betrachtung der Tabellen findet man Folgendes:

1. Die Werte der Gleichgewichts-Konstante, aus dem Veresterungs- und Verseifungs-Versuch bestimmt, stimmen, wie gesagt, meistens gut überein. Der Unterschied wird bedingt zum Teil durch nicht vollständiges Erreichen des Gleichgewichts (siehe oben), zum Teil durch nicht vollständig gleichen Salz- und Salzsäure-Gehalt der beiden Lösungen. Die unvermeidlichen Versuchsfehler sind diesen Einflüssen gegenüber wohl zu vernachlässigen (vergl. die analytischen Belege).

2. Die Gleichgewichts-Konstante sinkt mit zunehmendem Salz-Gehalt.

3. Der Wert der Gleichgewichts-Konstante wird beim Natrium-, Lithium- und Calciumchlorid mit genügender Genauigkeit durch die lineare Interpolationsformel $K = 3045 - 21.217 c$ (c = Salz-Gehalt in Milli-Molen, für Calciumchlorid in Milli-Äquivalenten, Salz auf ein Mol Wasser) ausgedrückt. Die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Nur für sehr konzentrierte LiCl-Lösungen scheint vielleicht eine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichung zu bestehen.

4. Kaliumchlorid erniedrigt die Gleichgewichts-Konstante schwächer.

5. Die Erniedrigung der Gleichgewichts-Konstante ist somit beim Natrium-, Lithium- und Calciumchlorid dem Salz-Gehalt proportional (dasselbe gilt übrigens auch für Kaliumchlorid) und erreicht für die höchsten, bisher untersuchten Konzentrationen 52.95 % des ursprünglichen Wertes, d. h. die Gleichgewichts-Konstante wird unter den halben normalen Wert herabgedrückt.

6. Aus der (nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Werten der Tabellen I, II, III berechneten) Formel $K = 3045 - 21.217 c$ folgt für das Gleichgewicht in Abwesenheit von Salzen für die Konstante der Wert 3045. Folgende Tabelle V beweist die Richtigkeit dieses Schlusses:

Tabelle V.
Durch Salze ungestörtes Gleichgewicht.

I	IIa	IIb	IIc	IIIa	IIIb	IIIc	IVa	IVb	IVc	V	VI	VII	VIII	IX	X
24	5.53						3077								
25	5.52						3091								
26		5.60	5.56					3020	3052	1.0	3045	0.2			

Die Einrichtung der Tabelle V ist dieselbe, wie die der ersten vier Tabellen.

Theoretisches.

Faßt man nun das allgemeine Ergebnis der Untersuchung ins Auge, so findet man eine völlige Bestätigung der Ansicht, daß Katalysatoren nicht nur die Erreichung des Gleichgewichts fördern, sondern in gewissen Fällen auch seine Lage, und zwar sehr beträchtlich, verschieben können. In physiologischer Hinsicht ist es gewiß besonders interessant, daß vorliegender Fall einer Gleichgewichts-Verschiebung in homogener wäßriger Lösung durch anorganische Salze, also der denkbar einfachste Fall, gerade diejenige Reaktion (Ester-Verseifung) betrifft, für die auch eine Gleichgewichts-Verschiebung durch Enzyme beobachtet worden ist (Dietz, l. c.).

Was die Theorie der von mir beobachteten Gleichgewichts-Verschiebung betrifft, so muß vor allem hervorgehoben werden, daß sie in keinerlei Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz steht: Die Konstruktion eines „Perpetuum mobile“ bleibt ausgeschlossen, weil die Entfernung des Katalysators (Salz) endlichen Arbeitsaufwand erfordert und diese Arbeit nur mit unendlich abnehmender Salzmenge verschwindet, dann aber auch die Gleichgewichts-Verschiebung unendlich klein wird, wie sofort aus der von mir gefundenen linearen Interpolationsformel zu ersehen ist.

Man könnte nun geneigt sein, die Gleichgewichts-Verschiebung auf eine Verminderung des Wasser-Gehalts durch Hydrat-Bildung zurückzuführen. Es ist leicht einzusehen, daß in diesem Sinne die Größe $\frac{K_0 - K}{K_0} \frac{1000}{c}$ ($K_0 = 3045$, die Bedeutung von c ist dieselbe wie früher) ein Maß für die Zahl derjenigen Wasser-Moleküle ist, die von einem Mol (beim Calciumchlorid von einem Äquivalent) Salz als Hydrat-Wasser gebunden sind. Der Durchschnittswert jener Größe ist offenbar gleich $\frac{21.217}{3045} \cdot 1000$, also gleich 6.97 oder abgerundet 7, wie ohne weiteres aus der Interpolationsformel $K = 3045 - 21.217 c$ folgt. Ich glaube jedoch nicht, daß eine Erklärung in dieser Form richtig sein kann, vor allem schon deshalb nicht, weil sich aus ihr beim Calciumchlorid für die Zahl der gebundenen Wasser-Moleküle (Hydrat-Wasser) pro Mol Calciumchlorid die wenig wahrscheinliche Zahl 14 ergibt. Auch müßte man von diesem Standpunkt aus erwarten, daß vom Calciumchlorid nicht nur Wasser, sondern auch Alkohol gebunden wird, wodurch die Gleichgewichts-Konstante im entgegengesetzten Sinne beeinflußt (erhöht) wird. Dann aber bliebe unbegreiflich, weshalb trotzdem auch beim Calciumchlorid sich die Gleichgewichts-Konstante nach derselben einfachen linearen Gleichung berechnen läßt, wie beim Natriumchlorid, welches letzteres doch wohl nur Wasser bindet.

Am wichtigsten aber scheint mir der Umstand zu sein, daß man bei der Berechnung der Versuche mit Calciumchlorid nicht mit Mol-, sondern mit Äquivalent-Gewichten zu rechnen hat, um Anschluß an die Formel zu erhalten. Dies weist unzweideutig auf die große Bedeutung der Ionen-Ladungen hin, und so kommen wir auf eine Erklärung der Gleichgewichts-Verschiebung durch Salz-Zusatz im Sinne der modernen physikalischen Auffassung, wie sie von P. Debye und J. Mc Aulay⁷⁾ für die Neutralsalz-Wirkung entwickelt worden ist. Ein näheres Eingehen auf diese Frage möchte ich aber einer folgenden Arbeit vorbehalten, wenn die im Gange befindlichen diesbezüglichen Versuche abgeschlossen sein werden.

Beschreibung der Versuche.

Analytische Belege.

Es wurde möglichste Sorgfalt auf die Reinheit der zu verwendenden Stoffe verwendet. Der für die Versuche benutzte Alkohol wurde in üblicher Weise über reinstem Kalk entwässert. Auf Grund der mittels eines Pyknometers wiederholt bestimmten Dichte⁸⁾ $d_4^{15} = 0.7947$ wurde sein Wasser-Gehalt für die nachfolgenden Berechnungen zu 0.4% angenommen. Die Essigsäure-

⁷⁾ P. Debye und J. Mc Aulay, Physikal. Ztschr. **26**, 22 [1924].

⁸⁾ Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, IV. Aufl., S. 301.

Lösung (aus Kahlbaum'schem Eisessig für Molekulargewichts-Bestimmungen dargestellt) war $1.9944 \times \frac{1}{1}$ -normal, was einer Dichte⁹⁾ $d_4^{15} = 1.0168$ entspricht. Das Äthylacetat wurde aus obigem Alkohol und Kahlbaum'scher reiner Essigsäure bereitet, mit Calciumchlorid getrocknet und einer sorgfältigen, oft wiederholten Fraktionierung unterworfen. Die für die Versuche verwendete Fraktion (200 g) siedete bei $76.6-77.1^0$ (753 mm) und hatte die Dichte $d_4^{18.2} = 0.9022$, während Linebarger¹⁰⁾ $d_4^{18.15} = 0.90286$ angibt. Der Ester wurde in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt, die ihrerseits über Chlorcalcium im Exsiccator stand. Von den Salzen war das Kaliumchlorid ein Kahlbaum'sches Präparat „zur Analyse“. Das Natriumchlorid, ein russisches Präparat „chemisch rein“, wurde vor dem Gebrauch aus Wasser umkrystallisiert und bei 100^0 getrocknet. Einer Chlor-Bestimmung gemäß, war es vollkommen rein. Das Lithiumchlorid wurde aus reinem Carbonat dargestellt und aus Wasser umkrystallisiert. Eine Analyse zeigte, daß es keine nennenswerte Beimengung anderer Salze enthielt. Das Calciumchlorid war reines Hexahydrat (russischen Ursprungs).

Um Raum zu sparen, werden die Versuche nur kurz wiedergegeben und ausschließlich die für die Berechnungen notwendigen experimentellen Daten angeführt, alle Berechnungen aber fortgelassen; nur ein einziger Versuch ist als Beispiel der Arbeits- und Berechnungsweise vollständig mitgeteilt.

Es muß hier betont werden, daß bei allen Versuchen die relativen Mengen an Wasser, Alkohol, Salzsäure und Essigsäure (freie plus als Ester vorhandene) soweit als möglich gleich genommen wurden, und zwar ungefähr in folgendem molaren Verhältnis: Wasser 4000, Alkohol 430, Salzsäure 20, Essigsäure 50. Die einzelnen Versuche unterschieden sich somit wesentlich nur im Salz-Gehalt. Bei der Bereitung des Reaktionsgemisches wurde zwecks Vermeidung jeglichen Verlustes an Ester und Alkohol der Ester als letzter, der Alkohol als letzter oder vorletzter eingewogen.

Versuch 4. Veresterung in Gegenwart von Natriumchlorid.

Datum (1926)	20. III.	23. III.		24. III.	26. III.		30. III.
		I.	II.		I.	II.	
Analysierte Substanz in g		3.8221	4.2476	8.1494	3.7312	3.4991	5.6370
Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -N.							
NaOH		21.205 ¹¹⁾	23.587	44.469	20.792	19.379	31.389
dasselbe pro 1 g Lösung		5.5481	5.5531	5.5241	5.5721	5.5382	5.5684
dasselbe für 101.3283 g		5.5506 \pm 0.05%			5.5557 \pm 0.05%		
Lösung		562.43		559.76	562.90		564.24
Salzsäure (MM.)	20.536	20.536		20.536	20.536		20.536
Essigsäure (MM.)	49.717	35.797		35.440			35.888
Alkohol (MM.)	427.89	413.88		413.61			414.06
Ester (MM.)	—	14.010		14.277			13.829
Wasser (MM.)	3999.8	4013.8		4014.1			4013.6
$K = 10^6 \frac{\text{Alkohol} \times \text{Essigsäure}}{\text{Ester} \times \text{Wasser}}$		2628		2558			2677

HCl = 5.12 MM. pro Mol. Wasser; NaCl = 24.91 MM. pro Mol. Wasser (beides aus der Analyse vom 24. III. 1926 berechnet).

⁹⁾ *ibid.*, S. 296. ¹⁰⁾ zitiert nach Beilstein, III. Aufl., Ergänzbd. I, 144.

¹¹⁾ Die Natronlauge wurde bis auf 0.01 ccm gemessen, die dritte Dezimale stammt von der Umrechnung auf streng dezinormale Lauge.

Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (20. III. 1926): Alkohol 19.7818 g = 24.890 ccm ($d_{15}^0 = 427.89$ MM. Alkohol + 0.079 g Wasser. — Essigsäure 25.3857 g = 24.967 ccm ($d_{15}^0 = 49.717$ MM. Essigsäure + 22.401 g Wasser. — Salzsäure 50.3158 g = 49.991 ccm ($d_{15}^0 = 20.536$ MM. Salzsäure + 49.580 g Wasser. — Natriumchlorid 5.8450 g = 99.982 MM. NaCl. — Gesamtgewicht 101.3283 g. — Gesamt- H_2O -Menge = 72.060 g = 3.9998 Mol.

(Anmerkung: Die Salzsäure war $4.1079 \times 1/10$ -n. und hatte die Dichte $d_4^{15} = 1.0065$).

Aus diesem Versuch ersieht man, daß 1. die einzelnen Analysen von zwei Proben aus zwei gleichzeitig geöffneten Röhren bis auf 0.05% übereinstimmen, 2. der durch die Äther-Bildung aus Alkohol, wie oben dargestellt, verursachte Rückgang der Veresterung sehr deutlich zu merken ist, 3. die Konstante gegen Versuchsfehler sehr empfindlich ist: einem Unterschied im Säure-Gehalt von 0.8% (24. III. und 30. III.), also von 0.2–0.3 ccm NaOH, ein Unterschied in der Konstante von 4.4% entspricht: der Fehler steigt also auf den $5\frac{1}{2}$ -fachen Wert. In der folgenden abgekürzten Beschreibung der Versuche findet man die angewendeten Substanzmengen in Gramm, daneben (eingeklammert) die hieraus und aus den Dichten berechneten Volumina in ccm, weiterhin die Analysen von Proben, welche nach der angegebenen Erhitzungsdauer (in Tagen) entnommen worden sind, und schließlich die aus diesen Daten berechneten Gehalte der resultierenden Gleichgewichts-Lösung an Salz und Salzsäure, sowie die Gleichgewichts-Konstante.

Versuche mit Natriumchlorid.

Versuch 1: Salzsäure [$1.1082 \times 1/10$ -n.; $d_4^{15} = 1.0073$] 50.3501 g (49.985 ccm), Alkohol 19.7890 g (24.900 ccm), Essigsäure 25.3702 g (24.951 ccm), Natriumchlorid 1.4643 g (25. III. 26.).

Analysen: 6.6746 g Sbst.: 40.503 ccm $1/10$ -n. NaOH (28. III.); 6.4515 g Sbst.: 39.090 ccm (30. III.); 6.0768 g Sbst.: 36.940 ccm (1. IV.); 8.1235 g Sbst.: 59.587 ccm (2. IV.).

HCl = 5.525, NaCl = 6.264, K = 2894 (30. III. 26.).

Versuch 2: Dieselbe Salzsäure wie im vorigen Versuch, 50.3862 g (50.021 ccm), Alkohol 19.8454 g (24.970 ccm), Essigsäure 25.4228 g (25.010 ccm), Natriumchlorid 2.9220 g (22. III. 1926).

Analysen: 9.7188 g Sbst.: 57.584 ccm $1/10$ -n. NaOH (24. III. 1926); 3.2466 g Sbst.: 19.308 ccm und 5.7370 g Sbst.: 33.993 ccm (25. III.); 9.3506 g Sbst.: 55.511 ccm (28. III.); 9.9000 g Sbst.: 58.821 ccm (1. IV.).

HCl = 5.522, NaCl = 12.45, K = 2751 (24. III. 26.).

Versuch 3: Dieselbe Salzsäure wie bei Versuch 1, 50.3612 g (49.997 ccm); Alkohol 19.8379 g (24.962 ccm), Ester 3.4733 g, Wasser¹²⁾ 17.8240 g, Natriumchlorid 2.9227 g (16. IV. 26.).

Analysen: 8.8881 g Sbst.: 46.326 ccm $1/10$ -n. NaOH (18. IV.); 6.2385 g Sbst.: 32.500 ccm (19. IV.).

HCl = 5.962, NaCl = 13.45, K = 2742 (18. IV. 26.).

Versuch 4: siehe oben.

Versuch 5: Dieselbe Salzsäure wie beim ersten Versuch 40.2970 g (40.005 ccm), Alkohol 15.8914 g (19.996 ccm), Ester 3.5948 g, Wasser 17.7278 g, Natriumchlorid 4.6780 g (7. IV. 26.).

¹²⁾ Bei den Verseifungs-Versuchen mußte Wasser zugesetzt werden, um dieselben Konzentrationen, wie bei den entsprechenden Veresterungs-Versuchen im Gleichgewicht zu erzielen.

Analysen: 7.3616 g Sbst.: 40.675 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (8. IV.); 6.3386 g Sbst.: 35.073 ccm (13. IV.).

HCl = 5.610, NaCl = 25.32, K = 2493 (13. IV.).

Versuch 6: Salzsäure ($1.0270 \times 4\frac{1}{10}$ -n.; $d_4^{15} = 1.0065$) 50.3637 g (50.039 ccm), Alkohol 19.8446 g (24.971 ccm), Essigsäure 25.4248 g (25.004 ccm), Natriumchlorid 9.6844 g (17. III. 26.).

Analysen: 8.1418 g Sbst.: 42.542 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (20. III.); 7.2635 g Sbst.: 37.798 ccm (21. III.); 5.5880 g Sbst.: 29.109 und 5.2425 g Sbst.: 27.322 ccm (22. III.); 5.7514 g Sbst.: 30.118 ccm und 4.1155 g Sbst.: 21.559 ccm (26. III.); 5.2245 g Sbst.: 27.554 ccm (4. IV.).

HCl = 5.113, NaCl = 41.21, K = 2256 (21. III. 26.).

Versuch 7: Salzsäure (dieselbe wie beim ersten Versuch) 40.2344 g (39.943 ccm), Alkohol 15.8466 g (19.940 ccm), Ester 3.5812 g, Wasser 17.7686 g, Natriumchlorid 7.7466 g (9. IV. 26.).

Analysen: 7.3280 g Sbst.: 37.728 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (11. IV.); 7.0760 g Sbst.: 36.588 ccm (12. IV.); 4.8826 g Sbst.: 25.232 ccm (13. IV.).

HCl = 5.602, NaCl = 41.92, K = 2146 (12. IV.).

Versuch 8: Natriumchlorid-Lösung (NaCl = $3.9616 \times \frac{1}{1}$ -n.; HCl = $4.1078 \times \frac{1}{10}$ -n.; $d_4^{15} = 1.1570$) 57.8089 g (49.964 ccm), Alkohol 19.7944 g (24.907 ccm), Essigsäure 25.3920 g (24.972 ccm) (11. IV. 26.).

Analysen: 6.7684 g Sbst.: 34.821 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (13. IV.); 7.5208 g Sbst.: 38.636 ccm (14. IV.).

HCl = 5.415, NaCl = 52.22, K = 2015 (14. IV. 26.).

Versuch 9: Natriumchlorid-Lösung (dieselbe wie beim vorigen Versuch) 46.2523 g (39.976 ccm), Ester 3.4939 g, Alkohol 15.8614 g (19.958 ccm), Wasser 17.7860 g (6. IV. 26.).

Analysen: 7.7902 g Sbst.: 37.980 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (7. IV.); 7.4358 g Sbst.: 36.215 ccm (12. IV.).

HCl = 5.498, NaCl = 53.02, K = 1930 (7. IV. 26.).

Versuche mit Lithiumchlorid.

Versuch 10: Lithiumchlorid-Lösung¹³⁾ (LiCl = $0.9426 \times \frac{1}{1}$ -n.; HCl = 4.4237 $\times \frac{1}{10}$ -n.; $d_4^{15} = 1.03044$) 51.3992 g (49.879 ccm); Alkohol 19.7964 g (24.910 ccm); Essigsäure 25.3496 g (24.932 ccm) (24. IV. 26.).

Analysen: 8.5801 g Sbst.: 51.778 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (27. IV.); 6.8420 g Sbst.: 41.290 ccm (28. IV.); 5.8917 g Sbst.: 35.598 ccm (29. IV.).

HCl = 5.579, LiCl = 11.89, K = 2805 (27. IV.).

Versuch 11: Lithiumchlorid-Lösung (dieselbe wie im vorigen Versuch) 41.1262 g (39.911 ccm), Ester 3.5864 g, Alkohol 15.8440 g (19.936 ccm), Wasser 17.6892 g (26. IV. 26.).

Analysen: 6.4019 g Sbst.: 37.536 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (27. IV. 26.); 7.5134 g Sbst.: 44.147 ccm (29. IV.).

HCl = 5.747, LiCl = 12.24, K = 2783 (29. IV.).

Versuch 12: Lithiumchlorid-Lösung (LiCl = $2.9721 \times \frac{1}{1}$ -n.; HCl = $3.9786 \times \frac{1}{10}$ -n.; $d_4^{15} = 1.07488$) 53.6372 g (49.901 ccm); Alkohol 19.8472 g (24.973 ccm), Essigsäure 25.4014 g (24.981 ccm) (11. III. 26.).

Analysen: 10.1294 g Sbst.: 55.130 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (17. III.); 5.9564 g Sbst.: 32.489 ccm (19. III.); 3.5179 g Sbst.: 19.247 ccm und 6.1352 g Sbst.: 33.599 ccm (21. III.).

HCl = 5.154, LiCl = 38.50, K = 2300 (17. III. 26.).

¹³⁾ Da Lithiumchlorid nicht bequem zu wägen ist, wurde es in Salzsäure gelöst, eine gewogene Menge (ca. 10 g) der Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegen Phenol-phthalein titriert und dann der Gesamtchlor-Gehalt nach Mohr (nach Verdünnen auf 250 ccm) bestimmt. Hieraus läßt sich der LiCl-Gehalt berechnen.

Versuch 13: Lithiumchlorid-Lösung (dieselbe wie im vorigen Versuch) 42.9046 g (39.916 ccm), Ester 3.5693 g, Alkohol 15.8508 g (19.945 ccm), Wasser 18.1187 g (27. IV. 26.).

Analysen: 6.3631 g Subst.: 33.246 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (28. IV.); 7.0330 g Subst.: 36.658 ccm (29. IV.).

HCl = 5.201, LiCl = 38.85, K = 2203 (28. IV. 26.).

Versuch 14: Lithiumchlorid-Lösung (LiCl = $5.1977 \times \frac{1}{10}$ -n.; HCl = $4.2229 \times \frac{1}{10}$ -n, $d_4^{15} = 1.11873$) 56.0727 g (50.122 ccm), Alkohol 19.8236 g (24.944 ccm), Essigsäure 25.4005 g (24.981 ccm) (29. III. 26.).

Analysen: 7.8940 g Subst.: 38.836 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (31. III.); 5.6015 g Subst.: 28.058 ccm (I. IV.).

HCl = 5.681, LiCl = 69.791, K = 1484 (31. III. 26.).

Versuch 15: Lithiumchlorid-Lösung (dieselbe wie beim vorigen Versuch) 44.7690 g (40.018 ccm), Ester 3.5750 g, Alkohol 15.8506 g (19.945 ccm), Wasser 17.7790 g (16. IV.).

Analysen: 6.7004 g Subst.: 31.137 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (18. IV.); 4.6010 g Subst.: 21.821 ccm (19. IV.); 7.5820 g Subst.: 36.033 ccm (20. IV.).

HCl = 5.768, LiCl = 71.00, K = 1482 (20. IV. 26.).

Versuche mit Calciumchlorid¹⁴⁾.

Versuch 16: Calciumchlorid-Lösung ($\text{CaCl}_2/2 = 2.2969 \times \frac{1}{10}$ -n.; HCl = $3.9685 \times \frac{1}{10}$ -n.; $d_4^{15} = 1.10475$) 55.2232 g (49.989 ccm), Alkohol 19.7400 g (24.839 ccm), Essigsäure 25.3890 g (24.970 ccm) (7. VI. 26.).

Analysen: 6.2760 g Subst.: 34.285 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (11. VI.); 5.4634 g Subst.: 29.826 ccm (12. VI.).

HCl = 5.042, $\text{CaCl}_2/2 = 29.18$, K = 2465 (12. VI. 26.).

Versuch 17: Calciumchlorid-Lösung (dieselbe wie beim vorigen Versuch) 44.1216 g (39.938 ccm), Alkohol 15.7656 g (19.838 ccm), Ester 3.5510 g, Wasser 17.8396 g (9. VI. 26.).

Analysen: 7.3115 g Subst.: 38.347 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (11. VI. 26.); 6.7340 g Subst.: 35.326 ccm (12. VI.).

HCl = 5.110, $\text{CaCl}_2/2 = 29.58$, K = 2347 (12. VI. 26.).

Versuch 18: Calciumchlorid-Lösung ($\text{CaCl}_2/2 = 5.7384 \times \frac{1}{10}$ -n.; HCl = $3.9665 \times \frac{1}{10}$ -n.; $d_4^{15} = 1.24132$) 61.9915 g (49.940 ccm), Alkohol 15.7648 g (19.837 ccm), Essigsäure 25.3602 g (24.941 ccm) (29. V. 26.).

Analysen: 7.3022 g Subst.: 36.537 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (1. VI.); 5.4760 g Subst.: 27.373 ccm (4. VI.).

HCl = 5.238, $\text{CaCl}_2/2 = 75.00$, K = 1505 (4. VI. 26.).

Versuch 19: Calciumchlorid-Lösung (dieselbe wie beim vorigen Versuch) 49.5024 g (39.879 ccm), Alkohol 15.7542 g (19.821 ccm), Ester 3.4504 g, Wasser 17.6474 g (29. V. 26.).

Analysen: 6.3818 g Subst.: 27.010 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (1. VI. 26.); 6.3520 g Subst.: 27.049 ccm (4. VI. 26.).

HCl = 5.321, $\text{CaCl}_2/2 = 76.98$, K = 1399 (4. VI. 26.).

Versuche mit Kaliumchlorid.

Versuch 20: Kaliumchlorid-Lösung (KCl = $2.020 \times \frac{1}{10}$ -n.; HCl = $3.9847 \times \frac{1}{10}$ -n.; $d_4^{15} = 1.09658$) 54.7758 g (49.950 ccm), Alkohol 19.7868 g (24.898 ccm), Essigsäure 25.4168 g (24.998 ccm) (20. V. 26.).

Analysen: 6.7645 g Subst.: 37.647 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (21. V. 26.); 4.9210 g Subst.: 27.251 ccm (23. V.); 5.6211 g Subst.: 31.359 ccm (25. V.).

HCl = 5.170, KCl = 25.97, K = 2647 (23. V. 26.).

¹⁴⁾ Bereitung und Analyse der Calciumchlorid-Lösung wie für die Lithiumchlorid-Lösung angegeben ist (siehe S. 1973).

Versuch 21: Kaliumchlorid-Lösung (dieselbe wie beim vorigen Versuch) 43.7698 g (39.915 ccm), Alkohol 15.8286 g (19.917 ccm), Ester 3.4734 g, Wasser 17.8396 g (20. V. 26.).

Analysen: 4.2960 g Sbst.: 22.709 ccm $1/10$ -n. NaOH (21. V.); 7.3442 g Sbst.: 38.757 ccm (25. V.).

HCl = 5.244, KCl = 26.35, K = 2601 (21. V. 26.).

Versuch 22: Kaliumchlorid-Lösung (KCl = $2.9414 \times 1/1$ -n.; HCl = $4.0115 \times 1/10$ -n, $d_4^{15} = 1.13984$) 56.8826 g (49.904 ccm), Alkohol 19.8313 g (24.953 ccm), Essigsäure 25.3871 g (24.968 ccm) (16. V. 26.).

Analysen: 6.7798 g Sbst.: 36.193 ccm $1/10$ -n. NaOH (19. V.); 7.7177 g Sbst.: 41.078 ccm (21. V.); 3.4137 g Sbst.: 18.228 ccm (23. V.).

HCl = 5.31, KCl = 38.91, K = 2431.

Versuch 23: Kaliumchlorid-Lösung (dieselbe wie beim vorigen Versuch) 45.4610 g (39.884 ccm); Alkohol 15.8580 g (19.953 ccm), Ester 3.4963 g, Wasser 17.5173 g (16. V. 26.).

Analysen: 5.5870 g Sbst.: 28.523 ccm $1/10$ -n. NaOH (18. V.); 5.9215 g Sbst.: 30.289 ccm (21. V. 26.).

HCl = 5.41, KCl = 39.70, K = 2401 (21. V. 26.).

Versuche mit salz-freien Lösungen.

Versuch 24: Salzsäure (HCl = $4.4328 \times 1/10$ -n.; $d_4^{15} = 1.0073$) 50.3438 g (49.979 ccm), Alkohol 19.8330 g (24.956 ccm), Essigsäure 25.3475 g (24.929 ccm) (31. III. 26.).

Analysen: 6.2746 g Sbst.: 39.120 ccm $1/10$ -n. NaOH (2. IV.); 6.0015 g Sbst.: 37.344 ccm (3. IV.); 7.1317 g Sbst.: 44.248 ccm (5. IV.); 7.9020 g Sbst.: 49.082 ccm (6. IV.).

HCl = 5.528, K = 3077 (5. IV. 26.).

Versuch 25: Salzsäure (dieselbe Lösung wie im vorigen Versuch) 50.2900 g (49.925 ccm), Alkohol 19.7800 g (24.890 ccm), Essigsäure 25.4062 g (24.968 ccm) (14. VI. 26.).

Analysen: 6.2894 g Sbst.: 39.111 ccm $1/10$ -n. NaOH (17. VI.); 4.3760 g Sbst.: 27.250 ccm (18. VI.).

HCl = 5.522, K = 3091.

Versuch 26: Salzsäure (dieselbe Lösung wie beim vorigen Versuch) 40.2116 g (39.920 ccm), Alkohol 15.8060 g (19.889 ccm), Ester 3.6156 g, Wasser 17.9196 g (14. VI. 26.).

Analysen: 4.9268 g Sbst.: 29.925 ccm $1/10$ -n. NaOH (17. VI.); 4.7123 g Sbst.: 28.707 ccm (18. VI.).

HCl = 5.604, K = 3020.

Saratow, 5. Juli 1926.