

Der Einfluß von Neutralsalzen auf Reaktionsgeschwindigkeiten in alkoholischen Lösungen

Von

Anton Kailan und Adolf Irresberger

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

Nachstehend werden Versuche¹ über den Einfluß der Chloride von Lithium, Kalzium und Quecksilber auf die Geschwindigkeit der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Benzoesäure in sehr wasserarmem und wasserreicherem Äthylalkohol mitgeteilt.

A. Versuchsanordnung.

Über die Bedeutung der Buchstaben in den nachfolgenden Tabellen und die Bereitung des „absoluten“ Alkohols sei auf unsere Abhandlung über die Veresterung der 3-, 5-Diamino- und der Jodbenzoesäuren² verwiesen. Auch die Versuchsanordnung war — mit den folgenden Ausnahmen — die gleiche wie dort, ebenso die Versuchstemperatur (25°).

Bei den Versuchen Nr. 9—18, 26—31, 33—40 wurde der in obiger Arbeit erwähnte Alkohol „3“ benützt, bei Nr. 1—8, 20—25 dagegen ein Äthylalkohol, der lufthaltig, bezogen auf den luftleeren Raum $d_{\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.78515$ zeigte.

Bei Nr. 1—8 und 20—22 betrug die jeweilige Entnahme 4.989 cm^3 , bei Nr. 9—19 und 23—41 5.140 cm^3 . Die verwendete Barytlaug war bei Nr. 1—8 0.1103 , bei Nr. 9—41 0.1134 normal.

Von der aus Wasser umkristallisierten und sorgfältig getrockneten Benzoesäure wurden alkoholische Lösungen bereitet, aus denen nach Vorwärmung auf 25° in die Reaktionskolben für alle ungefähr gleichzeitig angesetzten Versuche so viel einpipettiert wurde, daß das schließliche Reaktionsgemisch etwa 0.1 Mol Benzoesäure im Liter enthielt. Die Chloride wurden gleichfalls aus auf 25° vorgewärmten alkoholischen Lösungen in die Reaktionskolben einpipettiert.

Die entnommenen Proben wurden bei den Versuchen mit Lithium- und Kalziumchlorid in kaltes Wasser einfließen gelassen, bei denen mit Quecksilberchlorid in eine wässrige Lösung

¹ Sie wurden von Herrn Adolf Irresberger ausgeführt.

² Monatsh. Chem. 56, 1930, im Druck, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, im Druck.

von so viel Kaliumjodid als zur Überführung des Sublimats in Jodkaliumquecksilberjodid genügte.

Benzoessäure und Salzsäure lassen sich so auch bei Anwesenheit von Quecksilberchlorid richtig titrieren:

Je 10 cm³ der betreffenden alkoholischen Salzsäure verbrauchten:

Ohne Zusatz	Mit Zusatz von
23·65 cm ³ Ba(OH) ₂	0·7 g HgCl ₂ und genügend JK . . . 23·60 cm ³ Ba(OH) ₂
25·34 " "	0·5 g " " " " . . . 25·33 " "
15·58 " "	1·0 g " " " " . . . 15·57 " "
17·39 " "	1·0 g " " " " . . . ferner
	Benzoessäure " 17·38 " "

Die k_{mb}/c bei den Versuchen mit sehr wasserarmem Alkohol sind nach der Heinrich Goldschmidtschen Formel mit $k_0/c = 0·0722$ ermittelt, die k_{mb} bei den Versuchen mit wasserreicherem Alkohol nach der von dem einen von uns abgeleiteten Formel⁴. Bei dieser Berechnung wurden stets die w_m' benützt. Die k geben wieder die monomolekularen Konstanten für die Rechnung mit Stunden und Briggschen Logarithmen an. Die k_k sind aus den wegen der Chloräthylbildung korrigierten X_k berechnet.

Das verwendete Merkurichlorid war ein Kahlbaum-Präparat „pro analysi“, das bei den Versuchsreihen 2—8 in einem 100-cm³-Kolben mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und hierauf in einem Luftbade unter Durchleiten von trockener Luft ca. 12 Stunden lang auf ungefähr 90° erwärmt wurde. Nach der raschen Wägung des Salzes im geschlossenen Kolben wurde zur Herstellung der gewünschten Konzentration Alkohol dazu pipettiert.

Das für die Versuche Nr. 10—18 verwendete Sublimat wurde in einem 60 cm langen, 15 mm weiten, an einem Ende rechtwinkelig abgebogenen, verjüngten, mit einem Glashahn verschließbaren Glasrohr, in salzsäurefeuchtem Zustand in dünner Schicht ausgebreitet und so in einem kleinen Verbrennungsofen erwärmt. Auf der Seite des Glashahnes wurde dem Rohre noch ein Chlorkalziumrohr vorgelegt, während das andere Ende mit einem Gummistopfen verschlossen war, durch den ein Hahnrohr für den Eintritt des in zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflaschen getrockneten Chlorwasserstoffes und ein dichtschießender Tropftrichter zur nachträglichen Einfüllung des Alkohols führten. Nach Verdrängung der Luft durch den Chlorwasserstoff wurde allmählich auf 120—130°⁵, d. h. auf die Temperatur erwärmt, bei der nach Angaben in der Literatur noch keine

³ Nach Abzug der auf die Benzoessäure entfallenden cm³ Barytlauge. ⁴ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 574, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 372. Nach Ber. D. ch. G. 4, 1911, S. 2832 muß man in diese Formel für w stets $w - 0·013$ einsetzen. ⁵ Gmelin-Kraut's Handbuch der Anorg. Chemie, Bd. V, 2, 1914, S. 634 u. f.

Zersetzung des Sublimats, jedoch bereits vollständige Abgabe des gebundenen Wassers stattfinden soll. Nach zweistündigem Erhitzen im Gasstrom und darauffolgender Abkühlung, wobei sich keine Kondenswasserbildung zeigte, wurden die Hähne des Vorstoßes und des Hahnrohres geschlossen, durch den Tropftrichter der Alkohol in das Rohr eingefüllt und eine gesättigte Lösung des Salzes hergestellt, die dann unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durch ein Blaubandfilter filtriert wurde. Alle Salze ergaben Lösungen, die infolge Absorption des im Rohre verbliebenen Chlorwasserstoffes stark salzsauer waren. Durch Titration mit Barytlauge und durch Chlorsilberfällung wurde die Konzentration des Salzes ermittelt.

Das vom Deutschen Apothekerverein bezogene Lithiumchlorid wurde mit Ammonkarbonat „pro analysi“ und Ammoniak, Abrauchen der Ammonsalze und neuerliches Auflösen gereinigt⁶. Für die Versuche Nr. 20—25 wurde es wie das für Nr. 2—8 verwendete Sublimat getrocknet und gelöst; nur wurde erst beim Abkühlen trockene Luft, vorher aber bei ungefähr 150° sechs Stunden lang trockener Chlorwasserstoff durchgeleitet. Das Lithiumchlorid für die Versuche Nr. 26—31 wurde nach dem zweiten Verfahren der Sublimattrocknung gewonnen. Die Temperatur wurde in diesem Falle vier Stunden lang auf ungefähr 150° gehalten. Dieses Lithiumchlorid zeigte innerhalb der ersten zwei Stunden starke Kondenswasserbildung.

Das verwendete Kalziumchlorid war ein Kahlbaum-Präparat „pro analysi“, das nach dem zweiten Verfahren, jedoch ungefähr bei 200° etwa acht Stunden lang getrocknet wurde. Auch dieses Salz zeigte innerhalb der ersten zwei Stunden starke Kondenswasserbildung.

Bei den Versuchen mit den im Rohre getrockneten Chloriden ist C die Summe des Laugenverbrauches für die von den Chloriden absorbierte und die nachträglich als Katalysator zugefügte Salzsäure. N bedeutet die Normalität des im Reaktionsgemisch vorhandenen Chlorides und berechnet sich wie folgt: Das nach dem ersten Verfahren getrocknete Sublimat wog 14·132 g und wurde in 89 cm³ gelöst: diese Lösung war somit 1·170 n. Von ihr wurden bei Nr. 2 und 6 je 4·99 cm³, bei Nr. 3 und 7 je 10 cm³, bei Nr. 4 und 8 je 20 cm³ verwendet. Nach dem zweiten Verfahren wurden zwei Sublimatlösungen bereitet. Für je 5·14 cm³ ergab Lösung I 1·998 g Chlorsilber und verbrauchte 2·60 cm³ 0·1134 n. Barytlauge, Lösung II 2·083 g Chlorsilber und 2·94 cm³ der gleichen Barytlauge. Lösung I war somit an Sublimat 2·654 n., Lösung II 2·770 n. Verwendet wurden bei Nr. 10 5·14 cm³, bei Nr. 11 10 cm³, bei Nr. 12 15·14 cm³ und bei Nr. 13 und 18 je 25 cm³ der Lösung I, bei Nr. 15 5·14 cm³, bei Nr. 16 10 cm³ und bei Nr. 17 15·14 cm³ der Lösung II. Das im Kolben eingewogene Lithiumchlorid betrug 6·00 g und wurde in 220 cm³ Alkohol gelöst. Die Lösung war somit 0·643 normal. Bei Nr. 20 und 23 wurden je 4·99 cm³, bei Nr. 21 und 24 je 10 cm³ und bei Nr. 22 und 25 je 20 cm³ verwendet. Die zweite Lösung des Lithiumchlorides ergab für 5·14 cm³ 1·854 g Chlorsilber und einen Verbrauch von 1·49 cm³ 0·1134 n. Barytlauge. Aus dieser an LiCl-2·483 n-Lösung wurden je 5·14 cm³ bei Nr. 26 und 29, je 10 cm³ bei Nr. 27 und 30 und je 25 cm³ bei

⁶ Vanino, Handbuch der präp. Chemie, I. Teil, (1913), S. 231.

Nr. 28 und 31 verwendet. Je 5.14 cm^3 der ursprünglichen Kalziumchloridlösung ergaben 2.2506 g Chlorsilber und verbrauchten 2.60 cm^3 0.1134 n -Barytlauge; die Lösung war daher an CaCl_2 2.997 normal. Aus ihr wurden je 5.14 cm^3 für Nr. 33 und 37, je 10 cm^3 für Nr. 34 und 38, je 15.14 cm^3 für Nr. 35 und 39 und je 25 cm^3 für Nr. 36 und 40 verwendet.

Zur Kontrolle, in wie weit die nach dem zweiten Verfahren getrockneten Chloride als wasserfrei gelten dürfen, wurde von gleichkonzentrierten Lösungen, wie sie für den Salzzusatz zu den Versuchsreihen verwendet worden waren, der größte Teil des Alkohols unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit abdestilliert und damit Benzoesäure nach der gewöhnlichen Versuchsanordnung verestert, wobei die als Katalysator dienende alkoholische Salzsäure ebenfalls mit dem so abdestillierten Alkohol bereitet wurde.

Ein Vergleich der mit solchem und mit dem ursprünglichen Alkohol erhaltenen w'_g ergibt nur eine Zunahme des Wassergehaltes um 0.011 (Tab. 32, LiCl) bis 0.021 (Tab. 19 und 41, HgCl_2 und CaCl_2) Mole pro Liter. Nimmt man an, daß die Wasserkonzentration in dem abdestillierten Teil des Alkohols dieselbe war wie in der ursprünglichen Lösung, so sind die w_m bei den Versuchen mit LiCl , je nachdem, ob von dessen Lösung II 5, 10 oder 25 cm^3 zugesetzt worden waren, um 0.002 , 0.003 oder 0.008 zu erhöhen, bei den Versuchen mit HgCl_2 und CaCl_2 aber für 5, 10, 15 und 25 cm^3 jeder der hier verwendeten Lösungen um 0.003 , 0.006 , 0.009 und 0.015 . Die so korrigierten mittleren Wasserkonzentrationen finden sich unter w'_m . Dabei wurde angenommen, daß die nach dem ersten Trocknungsverfahren erhaltenen Salze pro Mol ebensoviel Wasser enthielten, wie die nach dem zweiten gewonnenen.

B. Die Versuchsreihen.

I. Merkurichlorid.

a) Nach dem ersten Trocknungsverfahren.

1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol.

$$d \frac{25^0}{4^0} = 0.78515 \quad (w_0 = 0.015).$$

Tabelle 1.

Tabelle 2.

(Kontrollversuch mit Benzoesäure allein.)

$$c = 0.2364, \quad a = 0.975, \quad C = 10.69, \quad c = 0.2371, \quad a = 0.0977, \quad C = 10.72.$$

$$A = 4.41, \quad w_m = 0.047, \quad w_g = 0.031, \quad A = 4.42, \quad w_m = 0.050, \quad w'_m = 0.052.$$

$$w'_g = 0.035 \quad N = 0.166$$

t	$A-X$	$10^4 k$	t	$A-X$	$10^4 k$
0.20	4.41	—	0.20	4.43	—
21.35	2.19	142	20.65	2.36	132
31.20	1.62	139	30.70	1.78	129
39.35	1.29	136	38.60	1.47	124
49.00	0.98	133	48.43	1.12	123
$10^4 k_m = 138$	$10^4 k_{m/c} = 585$		$10^4 k_m = 127$	$10^4 k_{m/c} = 536$	$10^4 k_{b/c} = 536$

Tabelle 3.

$c = 0.2371, a = 0.0980, C = 10.72,$
 $A = 4.43, w_m = 0.046, w_m' = 0.049,$
 $N = 0.334$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.20	4.41	—
21.05	2.51	117
29.70	1.91	123
37.75	1.57	119
47.50	1.20	119
63.50	0.78	119

$10^4 k_m = 119$ $10^4 k_m/c = 502$
 $10^4 k_b/c = 544$

Tabelle 4.

$c = 0.2375, a = 0.0977, C = 10.74,$
 $A = 4.42, w_m = 0.049, w_m' = 0.055,$
 $N = 0.668$

t	$A-X$	$10^4 k$
0.20	4.39	—
20.40	2.53	121
30.25	1.96	117
38.30	1.53	120
48.00	1.22	116
63.70	0.76	120

$10^4 k_m = 118$ $10^4 k_m/c = 497$
 $10^4 k_b/c = 528$

2. Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 5.

(Kontrollversuch mit Benzoesäure allein.)

$c = 0.2354, a = 0.0980, C = 0.64,$
 $A = 4.43, w_0 = 1.358, w_m = 1.386,$
 $w_m' = 1.388$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.20	4.42	—
166.8	3.14	897
282.1	2.49	887
461.0	1.76	870
551.5	1.46	874
864.0	0.78	869

$10^6 i_m = 877$ $10^6 k_b = 970$
 $10^5 k_m/c = 373$

Tabelle 6.

$c = 0.2362, a = 0.0980, C = 10.68,$
 $A = 4.43, w_0 = 1.358, w_m = 1.387,$
 $w_m' = 1.389, N = 0.166$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.20	4.42	—
167.2	3.03	987
283.2	2.37	959
551.2	1.32	954
672.0	1.10	900
864.0	0.76	886

$10^6 k_m = 934$ $10^6 k_b = 976$
 $10^5 k_m/c = 395$

Tabelle 7.

$c = 0.2348, a = 0.0975, C = 10.62,$
 $A = 4.41, w_0 = 1.358, w_m = 1.390,$
 $w_m' = 1.393, N = 0.334$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.40	—
166.9	2.29	1010
461.0	1.64	932
549.1	1.38	918
671.0	1.08	910
792.0	0.84	906

$10^6 k_m = 927$ $10^6 k_b = 963$
 $10^5 k_m/c = 395$

Tabelle 8.

$c = 0.2362, a = 0.0980, C = 10.68,$
 $A = 4.43, w_0 = 1.358, w_m = 1.390,$
 $w_m' = 1.396, N = 0.668$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.20	4.47	—
167.2	2.96	1047
282.0	2.30	1012
460.7	1.60	960
501.8	1.52	926
864.0	0.76	886

$10^6 k_m = 968$ $10^6 k_b = 971$
 $10^5 k_m/c = 410$

b) Nach dem zweiten Trocknungsverfahren.

1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol

$$d \frac{25^{\circ}}{1^{\circ}} = 0.78512 \quad (w_0 = 0.009)$$

Tabelle 9.
(Benzoesäure allein.)

$c = 0.1653, a = 0.0997, C = 7.49,$
 $A = 4.52, w_m = 0.040, w_g = 0.030,$
 $w_g' = 0.035$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.51	—
22.10	2.66	1040
42.70	1.72	983
49.00	1.53	960
63.20	1.16	935

$10^5 k_m = 971 \quad 10^4 k_m/c = 587$

Tabelle 10.

$c = 0.1959, a = 0.1002, C = 8.88,$
 $A = 4.54, w_m = 0.039, w_m' = 0.042,$
 $N = 0.390$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.54	—
20.80	2.72	1070
30.20	2.22	1030
45.20	1.62	990
53.90	1.37	965
70.60	0.95	953

$10^5 k_m = 996 \quad 10^4 k_m/c = 508$
 $10^4 k_b/c = 564$

Tabelle 11.

$c = 0.1856, a = 0.1002, C = 8.41,$
 $A = 4.54, w_m = 0.041, w_m' = 0.047,$
 $N = 0.758$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.54	—
20.10	2.98	911
43.40	1.94	851
53.10	1.62	843
68.80	1.23	824
91.10	0.86	793

$10^5 k_m = 831 \quad 10^4 k_m/c = 448$
 $10^4 k_b/c = 550$

Tabelle 12.

$c = 0.1944, a = 0.1002, C = 8.81,$
 $A = 4.54, w_m = 0.038, w_m' = 0.047,$
 $N = 1.15$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.54	—
25.80	2.73	856
42.30	1.99	847
52.90	1.65	831
68.20	1.28	806

$10^5 k_m = 836 \quad 10^4 k_m/c = 430$
 $10^4 k_b/c = 550$

Tabelle 13.

$c = 0.2109, a = 0.1002, C = 9.56, A = 4.54, w_m = 0.040, w_m' = 0.055, N = 1.90$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	4.54	—	—	—
28.50	2.64	2.66	826	812
42.30	2.02	2.04	832	822
53.10	1.72	1.75	794	780
67.90	1.34	1.38	780	762
91.00	0.94	0.99	752	727

$10^5 k_m = 796, 10^5 k_{km} = 780, 10^4 k_m/c = 377, 10^4 k_b/c = 528, 10^4 k_{km}/c = 372$

Tabelle 14.

(Benzoesäure allein.)

$c' = 0.1658, a = 0.1002, C = 7.52,$
 $A = 4.54, w_0 = 1.343, w_m = 1.375$

Tabelle 15.

$c = 0.1784, a = 0.1002, C = 8.09,$
 $A = 4.54, w_0 = 1.339, w_m = 1.372,$
 $w_m' = 1.375, N = 0.406$

(Zu Tabelle 14.)

t	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·54	—
239·4	3·21	629
647·0	1·90	585
1006	1·19	578
1244	0·90	565

$10^6 k_m = 589$ $10^6 k_b = 609$
 $10^5 k_m/c = 355$

(Zu Tabelle 15.)

t	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·54	—
389·2	2·39	716
571·6	1·90	662
766·5	1·44	651
897·6	1·23	632
1152	0·84	636

$10^6 k_m = 654$ $10^6 k_b = 668$
 $10^5 k_m/c = 366$

Tabelle 16.

$c = 0·1889$, $a = 0·1003$, $C = 8·56$,
 $A = 4·55$, $w_0 = 1·338$, $w_m = 1·372$,
 $w_m' = 1·378$, $N = 0·789$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·55	—
412·3	2·16	785
599·0	1·70	714
801·5	1·25	708
979·0	0·94	700

$10^6 k_m = 727$ $10^6 k_b = 719$
 $10^5 k_m/c = 385$

Tabelle 17.

$c = 0·1971$, $a = 0·0998$, $C = 8·95$,
 $A = 4·53$, $w_0 = 1·338$, $w_m = 1·370$,
 $w_m' = 1·379$, $N = 1·19$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·53	—
214·1	2·98	850
411·6	2·06	832
599·0	1·54	755
766·0	1·20	755
986·0	0·81	758

$10^6 k_m = 776$ $10^6 k_b = 760$
 $10^5 k_m/c = 393$

Tabelle 18.

$c = 0·2129$, $a = 0·1017$, $C = 9·65$,
 $A = 4·61$, $w_0 = 1·346$, $w_m = 1·379$,
 $w_m' = 1·394$, $N = 1·90$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·62	—
117·7	3·50	1016
388·0	1·87	1010
583·8	1·31	936
741·6	0·93	937

$10^6 k_m = 976$ $10^6 k_b = 836$
 $10^5 k_m/c = 458$

Tabelle 19.

(Benzoessäure mit zurückdest. Alkohol.)

$c = 0·1708$, $a = 0·0998$, $C = 7·74$,
 $A = 4·53$, $w_0 = 0·050$, $w_g' = 0·055$,
 $w_m - w_0 = 0·030$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·20	4·52	—
23·60	2·70	952
40·90	1·91	917
50·00	1·62	891
64·60	1·23	877

$10^5 k_m = 904$ $10^4 k_m/c = 529$

II. Lithiumchlorid.

a) Nach dem ersten Trocknungsverfahren.

1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol.

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0·78515 \quad (w^{\circ} = 0·013)$$

Tabelle 20.

$c = 0·1685$, $a = 0·0982$, $C = 7·41$,
 $A = 4·32$, $w_m = 0·045$, $N = 0·092$

Tabelle 21.

$c = 0·1692$, $a = 0·0978$, $C = 7·44$,
 $A = 4·30$, $w_m = 0·045$, $w_m' = 0·046$,
 $N = 0·183$

(Zu Tabelle 20.)

t	$A-X$	$10^5 k$
0·20	4·31	—
26·70	2·26	1052
44·00	1·65	950
51·50	1·46	915
64·70	1·20	860
90·70	0·75	838
$10^5 k_m = 911$	$10^4 k_m/c = 538$	
$10^4 k_b/c = 555$		

(Zu Tabelle 21.)

t	$A-X$	$10^5 k$
0·20	4·31	—
27·50	2·43	902
47·75	1·65	877
52·65	1·53	852
73·20	1·05	837
90·40	0·76	831
$10^5 k_m = 851$	$10^4 k_m/c = 508$	
$10^4 k_b/c = 553$		

Tabelle 22.

$c = 0·1722$, $a = 0·1123$, $C = 7·57$,
 $A = 4·94$, $w_m = 0·050$, $w_m' = 0·052$,
 $N = 0·367$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·20	4·93	—
25·40	3·00	853
50·60	1·91	816
63·00	1·50	822
88·10	0·95	824
111·4	0·61	817

$10^5 k_m = 811$ $10^4 k_m/c = 471$
 $10^4 k_b/c = 536$

2. Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 23.

$c = 0·1677$, $a = 0·0982$, $C = 7·60$,
 $A = 4·45$, $w_0 = 1·346$, $w_m = 1·377$,
 $N = 0·092$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·39	—
360·7	2·52	685
574·7	1·82	676
742·5	1·47	648
891·1	1·21	635

$10^6 k_m = 659$ $10^6 k_b = 616$
 $10^5 k_m/c = 393$

Tabelle 24.

$c = 0·1677$, $a = 0·0982$, $C = 7·60$,
 $A = 4·45$, $w_0 = 1·346$, $w_m = 1·377$,
 $w_m' = 1·378$, $N = 0·184$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·20	4·47	—
360·8	2·51	690
574·5	1·80	684
742·7	1·46	652
891·6	1·17	651

$10^6 k_m = 668$ $10^6 k_b = 615$
 $10^5 k_m/c = 398$

Tabelle 25.

$c = 0·1706$, $a = 0·1139$, $C = 7·73$,
 $A = 5·16$, $w_0 = 1·346$, $w_m = 1·383$,
 $w_m' = 1·385$, $N = 0·367$

t	$A-X$	$10^6 k$
0·20	5·16	—
361·0	2·67	792
574·2	1·86	771
695·4	1·54	755
891·8	1·14	735

$10^6 k_m = 771$, $10^6 k_b = 625$,
 $10^5 k_m/c = 452$

b) Nach dem zweiten Trocknungsverfahren.

1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol.

$$d \frac{25^0}{4^0} = 0.78512 \quad (w_0 = 0.009)$$

Tabelle 26.

$$c = 0.1763, \quad a = 0.1007, \quad C = 7.99, \\ A = 4.57, \quad w_m = 0.041, \quad w_m' = 0.043, \\ N = 0.365$$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.51	—
26.50	2.74	838
45.50	1.92	828
53.20	1.70	807
96.00	0.79	794
141.3	0.31	827

$$10^5 k_m = 815, \quad 10^4 k_m/c = 462, \\ 10^4 k_b/c = 561$$

Tabelle 27.

$$c = 0.1809, \quad a = 0.1010, \quad C = 8.20, \quad A = 4.58, \quad w_m = 0.042, \quad w_m' = 0.045, \\ N = 0.709$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	4.57	—	—	—
26.90	2.98	2.99	694	689
52.90	1.97	2.00	693	680
69.60	1.51	1.54	692	684
93.20	1.06	1.11	682	661
111.4	0.80	0.85	680	657

$$10^5 k_m = 688, \quad 10^5 k_{k_m} = 674, \quad 10^4 k_m/c = 380, \quad 10^4 k_{k_m}/c = 373, \quad 10^4 k_b/c = 555$$

Tabelle 28.

$$c = 0.1950, \quad a = 0.1007, \quad C = 8.84, \quad A = 4.56, \quad w_m = 0.041, \quad w_m' = 0.049, \\ N = 1.77$$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	4.55	—	—	—
26.70	3.56	3.57	403	398
95.12	1.85	1.90	412	400
142.9	1.10	1.18	432	411
166.2	0.80	0.89	455	427

$$10^5 k_m = 426, \quad 10^5 k_{k_m} = 408, \quad 10^4 k_m/c = 218, \quad 10^4 k_{k_m}/c = 209, \quad 10^4 k_b/c = 544$$

2. Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 29.

$c = 0.1761$, $a = 0.997$, $C = 7.98$,
 $A = 4.52$, $w_0 = 1.342$, $w_m = 1.372$,
 $w_m' = 1.374$, $N = 0.365$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.20	4.52	—
328.3	2.50	783
472.3	1.95	773
600.1	1.60	752
755.6	1.28	726

$10^6 k_m = 755$, $10^6 k_b = 651$,
 $10^5 k_m/c = 429$

Tabelle 30.

$c = 0.1809$, $a = 0.0997$, $C = 8.20$,
 $A = 4.53$, $w_0 = 1.345$, $w_m = 1.373$,
 $w_m' = 1.376$, $N = 0.709$

t	$A-X$	$10^6 k$
0.20	4.55	—
306.7	2.31	954
408.0	1.88	936
596.2	1.28	921
741.7	0.95	915
1050	0.53	887

$10^6 k_m = 926$, $10^6 k_b = 680$,
 $10^5 k_m/c = 510$

Tabelle 31.

$c = 0.1948$, $a = 0.997$, $C = 8.83$,
 $A = 4.52$, $w_0 = 1.343$, $w_m = 1.373$,
 $w_m' = 1.381$, $N = 1.77$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.49	—
161.7	2.87	122
307.1	1.99	116
404.0	1.54	116
435.3	1.46	113
793.8	0.63	109

$10^5 k_m = 115$, $10^5 k_b = 74.8$,
 $10^5 k_m/c = 590$

Tabelle 32.

(Benzoesäure mit zurückdest. Alkohol.)

$c = 0.1811$, $a = 0.1035$, $C = 8.21$,
 $A = 4.69$, $w_0 = 0.044$, $w_g' = 0.049$,
 $w_m - w_0 = 0.034$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.70	—
22.20	2.78	1023
45.40	1.66	994
47.90	1.58	987
92.90	0.63	939

$10^5 k_m = 987$, $10^4 k_m/c = 545$

III. Kalziumchlorid.

1. Versuche in sehr wasserarmem Alkohol.

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78512 \quad (w_0 = 0.009)$$

Tabelle 33.

$c = 0.1734$, $a = 0.0997$, $C = 7.86$,
 $A = 4.52$, $w_m = 0.041$, $w_m' = 0.044$,
 $N = 0.440$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.51	—
24.30	2.62	997
47.80	1.62	932
62.35	1.21	918
91.60	0.72	871

$10^5 k_m = 927$, $10^4 k_m/c = 535$,
 $10^4 k_b/c = 558$

Tabelle 34.

$c = 0.1813$, $a = 0.0997$, $C = 8.22$,
 $A = 4.52$, $w_m = 0.041$, $w_m' = 0.047$,
 $N = 0.856$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.48	—
24.40	2.68	930
48.10	1.66	904
62.50	1.29	871
113.4	0.46	875

$10^5 k_m = 892$, $10^4 k_m/c = 503$,
 $10^4 k_b/c = 550$

Tabelle 35.

$c = 0.1897$, $a = 0.0997$, $C = 8.60$, $A = 4.52$, $w_m = 0.042$, $w_m' = 0.051$,
 $N = 1.30$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	4.53	—	—	—
25.50	2.75	2.76	846	840
49.50	1.78	1.80	818	808
68.25	1.24	1.27	823	808
93.40	0.79	0.84	811	783
1900	-0.72	0.26	—	—

$10^5 k_m = 823$, $10^5 k_{k_m} = 808$, $10^4 k_m/c = 434$, $10^4 k_{k_m}/c = 426$, $10^4 k_b/c = 539$

Tabelle 36.

$c = 0.2069$, $a = 0.1007$, $C = 9.38$, $A = 4.56$, $w_m = 0.041$, $w_m' = 0.056$,
 $N = 2.14$

t	$A-X$	$A-X_k$	$10^5 k$	$10^5 k_k$
0.20	4.55	—	—	—
22.35	3.13	3.14	731	725
49.50	2.07	2.10	693	680
63.70	1.65	1.68	693	681
93.10	1.02	1.07	699	676
115.2	0.69	0.75	712	680

$10^5 k_m = 702$, $10^5 k_{k_m} = 685$, $10^4 k_m/c = 339$, $10^4 k_{k_m}/c = 331$, $10^4 k_b/c = 526$

2. Versuche in wasserreicherem Alkohol.

Tabelle 37.

$c = 0.1741$, $a = 0.1004$, $C = 7.89$,
 $A = 4.55$, $w_0 = 1.343$, $w_m = 1.375$,
 $w_m' = 1.378$, $N = 440$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.54	—
239.0	2.53	107
357.5	1.95	103
472.5	1.50	102
575.0	1.22	99
646.6	1.01	101

$10^5 k_m = 102$, $10^5 k_b = 69.4$,
 $10^5 k_m/c = 586$

Tabelle 38.

$c = 0.1813$, $a = 0.0993$, $C = 8.22$,
 $A = 4.49$, $w_0 = 1.339$, $w_m = 1.370$,
 $w_m' = 1.376$, $N = 856$

t	$A-X$	$10^5 k$
0.20	4.49	—
192.5	2.48	137
287.0	1.85	134
351.7	1.52	134
520.9	0.93	131

$10^5 k_m = 134$, $10^5 k_b = 77.4$,
 $10^5 k_m/c = 740$

Tabelle 39.

$c = 0.1895$, $a = 0.998$, $C = 8.59$,
 $A = 4.53$, $w_0 = 1.338$, $w_m = 1.372$,
 $w_m' = 1.381$, $N = 1.30$

Tabelle 40.

$c = 0.2063$, $a = 0.0997$, $C = 9.35$,
 $A = 4.52$, $w_0 = 1.339$, $w_m = 1.372$,
 $w_m' = 1.387$, $N = 2.14$

(Zu Tabelle 39.)

t	$A-X$	$10^5 k$
0·20	4·51	—
192·5	2·23	160
287·3	1·60	157
351·6	1·26	158
403·0	1·07	155

$10^5 k_m = 157, 10^5 k_b = 86·1,$
 $10^5 k_m/c = 830$

(Zu Tabelle 40.)

t	$A-X$	$10^5 k$
0·20	4·51	—
120·0	2·49	231
196·3	1·57	234
233·6	1·18	238
258·0	1·08	241

$10^5 k_m = 235, 10^5 k_b = 102,$
 $10^4 k_m/c = 114$

Tabelle 41.

(Benzoesäure mit zurückdest. Alkohol.)

$c = 0·2069, a = 0·0997, C = 9·38,$
 $A = 4·52, w_g = 0·055, w_g' = 0·059,$
 $w_m - w_0 = 0·034$

t	$A-X$	$10^5 k$
0·20	4·52	—
28·60	2·16	112
44·70	1·49	108
59·60	1·07	105
69·90	0·86	103

$10^5 k_m = 107, 10^4 k_m/c = 517$

C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen nach steigender Konzentration des zugesetzten Salzes, so erhält man:

a) Mercurichlorid.

α) Erstes Trocknungsverfahren.

1. $w_m' = 0·047-0·055$

Nr.	1	2	3	4
N	0	0·166	0·334	0·668
c	0·2364	0·2371	0·2371	0·2375
$10^5 k_m/c$. . .	585	536	502	497
w_m'	0·047	0·052	0·049	0·055

2. $w_m' = 1·388-1·396$

Nr.	5	6	7	8
N	0	0·166	0·334	0·668
c	0·2354	0·2362	0·2348	0·2362
$10^5 k_m/c$. . .	373	395	395	410
w_m'	1·388	1·389	1·393	1·396

β. Zweites Trocknungsverfahren.

1. $w_m' = 0.049-0.055$

Nr.	9 (19) ⁷	10	11	12	13
N	0	0.390	0.758	1.15	1.90
c	0.1653 (0.1708)	0.1959	0.1856	0.1944	0.2109
$10^4 k_m/c$	587 (529)	508	448	430	377
w_m'	0.040 (0.055)	0.042	0.047	0.047	0.055

2. $w_m' = 1.375-1.394$

Nr.	14	15	16	17	18
N	0	0.406	0.789	1.19	1.90
c	0.1658	0.1784	0.1889	0.1971	0.2129
$10^5 k_m/c$	355	366	385	393	458
w_m'	1.375	1.375	1.378	1.379	1.394

b) Lithiumchlorid.

α) Erstes Trocknungsverfahren.

1. $w_m' = 0.045-0.052$

Nr.	1	20	21	22
N	0	0.092	0.183	0.367
c	0.2364	0.1685	0.1692	0.1722
$10^4 k_m/c$	585	538	508	471
w_m'	0.047	0.045	0.046	0.052

2. $w_m' = 1.377-1.386$

Nr.	5	23	24	25
N	0	0.092	0.184	0.367
c	0.2354	0.1677	0.1677	0.1706
$10^5 k_m/c$	373	393	398	452
w_m'	1.386	1.377	1.378	1.385

β) Zweites Trocknungsverfahren.

1. $w_m' = 0.040-0.049$

Nr.	9 (32)	26	27	28
N	0	0.365	0.709	1.77
c	0.1653 (0.1811)	0.1763	0.1809	0.1950
$10^4 k_m/c$	587 (545)	462	380	[373] 218 [209] ⁸
w_m'	0.040 (0.049)	0.043	0.045	0.049

⁷ Die Werte in runden Klammern gelten für den aus diesen Versuchsreihen zurückdestillierten Alkohol. Unter w_m sind hier die nach der Goldschmidt'schen Formel aus den k_m/c berechneten w_g' angegeben. ⁸ Die Zahlen in eckigen Klammern geben hier und später die wegen der Chloräthylbildung korrigierten Werte an.

2. $w_m' = 1.374-1.381$

Nr.	14	29	30	31
N	0	0.365	0.709	1.77
c	0.1658	0.1761	0.1809	0.1948
$10^3 k_m/c$	355	429	510	590
w_m'	1.375	1.374	1.376	1.381

c) Kalziumchlorid.

1. $w_m' = 0.040-0.056$

Nr.	9 (41)	33	34	35	36
N	0	0.440	0.856	1.30	2.14
c	0.1653	(0.2069)	0.1734	0.1813	0.1897
$10^3 k_m/c$	587	(517)	535	503	434
w_m'	0.040	(0.059)	0.044	0.047	0.051

2. $w_m' = 1.375-1.387$

Nr.	14	37	38	39	40
N	0	0.440	0.856	1.30	2.14
c	0.1658	0.1741	0.1813	0.1895	0.2063
$10^3 k_m c$	355	586	740	830	1140
w_m'	1.375	1.378	1.376	1.381	1.387

D. Erörterung der Versuchsergebnisse.

Der Vergleich der gefundenen mit den aus dem gesamten mittleren Wassergehalt berechneten Konstanten (k_b/c , bzw. k_b) zeigt, daß die durch Chlorwasserstoff katalysierte Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure durch alle drei Salze in wasserarmem Alkohol erniedrigt, in wasserreicherem Alkohol — außer bei Sublimat von $N = 0.668$ abwärts — erhöht wird.

Vergleicht man die Wirkungen bei gleichen molaren Konzentrationen, so verzögern in wasserarmem Alkohol bei weniger als einem halben Mol Lithium- und Quecksilberchlorid ungefähr gleich stark, Kalziumchlorid schwächer, bei höheren Konzentrationen verzögern letzteres und Quecksilberchlorid ungefähr gleich, Lithiumchlorid stärker.

In wasserreicherem Alkohol beschleunigt Kalziumchlorid weitaus am stärksten, Lithiumchlorid viel schwächer, aber noch immer deutlich, Quecksilberchlorid dagegen nur bei Konzentrationen von mehr als $\frac{1}{3}$ Mol und in einem die Grenzen der Meßgenauigkeit stark übersteigendem Maße erst bei rund einem Mol. Bei den vier kleinsten hier untersuchten Konzentrationen wirkt es durchaus verzögernd, allerdings mit steigender Konzentration immer schwächer.

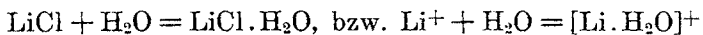
Die Verzögerung im wasserarmen Alkohol kann nicht durch den Wassergehalt der zugesetzten Salzlösungen erklärt werden, denn dieser kann kaum größer gewesen sein als im rückdestillierten Alkohol. Die mit diesem erhaltenen Konstanten sind aber meist größer als bei Anwesenheit der kleinsten hier verwendeten Chloridkonzentrationen.

Nun wird durch den Salzzusatz die Viskosität der Lösungen sehr beträchtlich erhöht, es könnte daher durch sie wohl die in wasserarmem Alkohol beobachtete Verzögerung⁹ erklärt werden, wenn man annimmt, daß hier im Gegensatz zu den Versuchen in wasserreicherem Alkohol die positiv-katalytische Salzwirkung überkompensiert wird.

Da nun die viskositätssteigernde Wirkung des Salzzusatzes durch die Vergrößerung des Wassergehaltes um etwa drei Gewichtsprocente nicht stark geändert werden kann, muß dies bei der positiv-katalytischen Salzwirkung der Fall sein. Dies trifft z. B. dann zu, wenn letztere auf Bindung eines Teiles des vorhandenen Wassers durch Hydratbildung beruht. Denn da zwischen den hydratisierten Molekeln, bzw. Ionen und den freien, sowie zwischen den Hydratwassermolekeln und den freien Gleichgewicht herrschen muß, wird bei gleicher Salzkonzentration die Zahl der so gebundenen und somit für die Verzögerung der Veresterung unwirksam gewordenen Wassermolekeln unter den Versuchsbedingungen in wasserreicherem Alkohol viel größer sein als in sehr wasserarmem, so daß die positiv-katalytische Wirkung in ersterem viel größer als in letzterem sein wird.

Beruht nun die beschleunigende Wirkung des Salzes auf Wasserbindung, dann muß in sehr wasserarmem Alkohol der absteigende Gang der Konstanten mit steigendem Salzzusatz kleiner werden¹⁰. Dies ist tatsächlich bei den betreffenden Versuchen mit Lithium- und mit Kalziumchlorid der Fall, nicht aber bei denen mit Quecksilberchlorid. Da aber auch bei diesem in wasserarmem Alkohol Verzögerung, in wasserreicherem wenigstens bei der höchsten Sublimatkonzentration sehr deutliche Beschleunigung eintritt, so dürfte der Unterschied gegenüber der Wirkung der beiden anderen Salze nur ein quantitativer und kein qualitativer sein.

Um nun zu sehen, ob durch obige Vorstellungen die experimentellen Ergebnisse erklärt werden können, wurde zunächst angenommen, daß LiCl (bzw. Li⁺) in alkoholischer Lösung ein Monohydrat bildet. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion:



also $K = \frac{[\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{LiCl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$ bzw. $\frac{[\text{Li} \cdot \text{H}_2\text{O}]^+}{[\text{Li}^+] [\text{H}_2\text{O}]}$ wurde aus Versuch Nr. 27 aus der Gesamtkonzentration des LiCl — letzteres also als vollkommen undissociiert oder vollkommen dissociiert angenommen — wie folgt berechnet: Für die beiden ersten Bestimmungen

⁹ Der Einfluß der Viskosität auf die Veresterungsgeschwindigkeit wird derzeit im hiesigen Institut untersucht. ¹⁰ Auch H. Goldschmidt bemerkt (Z. physikal. Chem. 94, 1920, S. 235): „Bei allen Versuchen mit Salzzusätzen (Natrium- oder Anilinsalz) gibt die einfache Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen I. Ordnung befriedigende Konstanten. Hingegen bekommt man bei den übrigen Versuchen in wasserfreiem Alkohol, sowohl mit starken wie mit schwachen Säuren stetig abnehmende *k*-Werte, was durch das bei der Esterbildung entstehende Wasser bedingt ist.“

findet man hier im Mittel $w'_{m_1} = 0.035$, für die beiden letzten $w_{m_2} = 0.052$, das k_{m_1}/c beträgt $684.5 \cdot 10^{-5}$, das $k_{m_2}/c = 659 \cdot 10^{-5}$. Diesem Abfall der Konstanten würde nach der Goldschmidtschen Formel ein Anwachsen des mittleren Wassergehaltes auf: $(0.035 + 0.15) \cdot \frac{684.5}{659} - 0.15 = 0.042$ Mole entsprechen, also ein Zuwachs von 7 Millimolen, während tatsächlich bei der Reaktion im Mittel 17 Millimole neu entstanden sind. Soll nun bei einer Erhöhung des mittleren Wassergehaltes von 35 auf 52 Millimole, die Konzentration des verzögernd wirkenden, also nicht als Hydrat gebundenen Wassers nur um 7 Millimole steigen, so muß obige Gleichgewichtskonstante 2.2 betragen.

Mit letzterer wurden nun aus den w'_m und den Gesamtkonzentrationen des LiCl — Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch bei den höchsten Konzentrationen vorausgesetzt — die Konzentrationen des im Mittel vorhandenen freien — also für die verzögernde Wirkung in Betracht kommenden — Wassers berechnet. Sie finden sich in der nachfolgenden Zusammenstellung unter w_{mf} .

Wenn man nun die zu den w_{mf} der Versuche mit sehr wasserarmem Alkohol gehörigen Konstanten k_1 nach der Goldschmidtschen Formel mit $k_0/c = 0.0722$, die k_1 der Versuche mit wasserreicherem Alkohol aber nicht nach dieser nur für verhältnismäßig kleine Wasserkonzentrationen gültigen Formel, sondern nach der von dem einen von uns seinerzeit¹¹ abgeleiteten berechnet und die gefundenen Konstanten durch die k_1 dividiert, so bilden die so erhaltenen Quotienten die Verzögerungsfaktoren Z , die sich als Funktionen des Lithiumchloridgehaltes in Molen pro Liter (m) durch die nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelte Gleichung $Z = \frac{1}{1 + 0.4000 m + 0.5241 m^2}$ darstellen lassen.

In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Produkte $Z \cdot k_1 = k_{b_1}$ angegeben.

Die Übereinstimmung zwischen den so berechneten Konstanten und den gefundenen ist, wie die prozentischen Fehler ($\%$) und die Verhältniszahlen (v) zwischen diesen und den unter der Annahme eines maximalen Titrationsfehlers von 0.2 cm^3 ermittelten zulässigen prozentischen Fehlern zeigen, eine hinreichende, da letztere nur einmal ganz wenig überschritten werden.

Führt man die gleiche Rechnung wie bei Nr. 27 für LiCl, bei Nr. 35 für CaCl₂ durch, so erhält man, falls letzteres ebenso wie ersteres pro Mol (bzw. pro Kation) ein Mol Wasser bindet, für K ebenfalls 2.2. Aus den Versuchen mit wasserarmem Alkohol findet man dann $1/Z = 1 + 0.4281 m + 0.4925 m^2$ und damit für die Versuche mit wasserreicherem Alkohol (Nr. 37—40) $k_{b_1} \cdot 10^4 = 6.93$,

¹¹ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 574, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 372.

7·74, 8·61, 10·2, also viel zu kleine Werte, weil ja hier CaCl_2 viel stärker beschleunigt als LiCl .

Rechnet man unter der Annahme, daß ein Mol CaCl_2 zwei Mole Wasser binden kann, so erhält man aus Nr. 35 $K=18$. Damit findet man, wenn wieder nur die Versuche mit sehr wasserarmem Alkohol benützt werden, $Z = \frac{1}{1 + 0\cdot3250 m + 0\cdot4426 m^2}$ und für Nr. 37—40 $k_{b1} \cdot 10^4 = 9\cdot84, 16\cdot2, 24\cdot2, 31\cdot5$, also viel zu große, aber doch weniger abweichende Werte als bei der früheren Annahme eines Monohydrates¹².

Es wurde daher nach der Formel für ein Dihydrat gerechnet, aber $K=5$ gesetzt. Damit erhält man aus sämtlichen Versuchen nach der Methode der kleinsten Quadrate $1/Z = 1 + 0\cdot2674 m + 0\cdot3886 m^2$ und solche k_{b1} , die, wie die v der Zusammenstellung zeigen, mit den gefundenen Geschwindigkeitskonstanten gut übereinstimmen. Der zulässige Fehler wird nirgends erreicht.

Da sich, wie erwähnt, mit steigender Sublimatkonzentration keine deutliche Abnahme des absinkenden Ganges der „Konstanten“ in den Versuchsreihen mit wasserarmem Alkohol erkennen läßt, konnte die Gleichgewichtskonstante hier nicht so wie bei den anderen Salzen berechnet werden, sondern sie wurde willkürlich mit 1 angenommen und Bindung von einem Mol Wasser durch ein Mol HgCl_2 .

Damit findet man gleichfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate aus sämtlichen Versuchen $Z = \frac{1}{1 + 0\cdot8598 m - 0\cdot2071 m^2}$ und die in der folgenden Zusammenstellung mitgeteilten k_{b1} . Auch hier wird der zulässige Fehler nirgends erreicht.

Ordnet man die Versuche mit ungefähr gleichem mittleren Wassergehalt nach steigenden Salzkonzentrationen, so erhält man:

Nr.	Salz	m	w'_m	w_{mf}	$k \cdot 10^4$	$k_{b1} \cdot 10^4$	f°_o	v
2	HgCl_2	0·083	0·052	0·048	127	121	+ 4·7	0·38
3		0·167	0·049	0·042	119	118	+ 0·8	0·07
10		0·195	0·042	0·035	99·6	98·9	+ 0·7	0·06
4		0·334	0·055	0·042	118	106	+10·2	0·83
11		0·379	0·047	0·034	83·1	84·3	— 1·4	0·12
12		0·575	0·047	0·030	83·6	82·0	+ 1·9	0·16
13		0·95	0·055	0·029	78·0	77·9	+ 0·1	0·01
6		0·083	1·389	1·342	9·34	9·61	— 2·9	0·24
7		0·167	1·393	1·298	9·27	9·43	— 1·7	0·14
15		0·203	1·375	1·262	6·54	6·54	\pm 0	0
8		0·334	1·396	1·213	9·68	9·47	+ 2·2	0·18
16		0·394 ₃	1·378	1·165	7·27	7·12	+ 2·1	0·17
17		0·595	1·379	1·071	7·76	7·74	+ 0·3	0·02
18	0·95	1·394	0·935	9·76	8·97	+ 8·1	0·69	

¹² Natürlich wäre es möglich, daß sich nur in wasserreicherem Alkohol das Dihydrat bildet, in wasserarmem das Monohydrat. Auch könnte die Änderung des Dissoziationsgrades des Salzes mit seiner Konzentration und dem Wassergehalt des Alkohols eine Rolle spielen.

Nr.	Salz	m	w'_m	w_{mf}	$k \cdot 10^4$	$k_{b1} \cdot 10^4$	$f\%$	v
20	LiCl	0.092	0.045	0.042	91.1	91.3	- 0.2	0.02
21		0.183	0.046	0.034	85.1	91.3	- 7.3	0.58
26		0.365	0.043	0.024	81.5	90.2	-10.7	0.90
22		0.367	0.052	0.029	81.1	85.5	- 5.4	0.49
27		0.709	0.045	0.018	67.4	75.4	-11.9	0.99,
28		1.77	0.049	0.010	40.8	38.3	+ 6.1	0.51
23		0.092	1.377	1.309	6.59	6.37	+ 3.3	0.27
24		0.183	1.378	1.243	6.68	6.56	+ 1.8	0.15
29		0.365	1.374	1.114	7.55	7.34	+ 2.8	0.23
25		0.367	1.385	1.124	7.71	6.95	+ 9.9	0.94
30	0.709	1.376	0.906	9.26	7.98	+13.8	1.15	
31	1.77	1.381	0.355	11.5	11.7	- 1.7	0.14	
33	CaCl ₂	0.220	0.044	0.040	92.7	91.7	+ 1.1	0.09
34		0.428	0.047	0.040	89.2	87.1	+ 2.4	0.20
35		0.650	0.051	0.040	80.8	80.8	\pm 0	0
36		1.07	0.056	0.039	68.5	68.5	\pm 0	0
37		0.220	1.378	1.010	10.2	9.35	+ 8.3	0.70
38		0.428	1.376	0.746	13.4	13.45	- 0.4	0.03
39		0.650	1.381	0.573	15.7	17.55	-11.8	0.98
40		1.07	1.387	0.410	23.5	22.14	+ 5.8	0.48

Die Z gelten überall für $c = 0.15 - 0.25$, $w = 0.02 - 1.4$ und bei HgCl_2 für $m = 0.08 - 1.0$, bei LiCl für $m = 0.09 - 1.8$ und bei CaCl_2 für $m = 0.2 - 1.1$.

Es reichen also tatsächlich obige Vorstellungen zur Darstellung der Versuchsergebnisse aus.

E. Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Benzoesäure in Äthylalkohol, wird, wenn letzterer etwa 0.05 Mole Wasser im Liter enthält, durch Zusatz von 0.1 bis 1 Mol der Chloride von Quecksilber, Lithium oder Kalzium verkleinert, bei einem Wassergehalte von etwa einem Mol pro Liter aber — außer bei Sublimatkonzentrationen von $\frac{1}{3}$ Mol abwärts — vergrößert.

Bei gleicher molarer Konzentration sind die Unterschiede in der verzögernden Wirkung der drei Chloride in wasserarmem Alkohol verhältnismäßig gering, in wasserreichem Alkohol dagegen beschleunigt CaCl_2 weitaus am stärksten, HgCl_2 am schwächsten, ja letzteres wirkt bei Konzentrationen von $\frac{1}{3}$ Mol abwärts sogar verzögernd.

Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Verzögerung vom geringen Unterschied des Wassergehaltes praktisch unabhängig ist und etwa durch Erhöhung

der Viskosität der Lösungen bewirkt wird, die Beschleunigung aber durch die Bindung eines Teiles des verzögernd wirkenden Wassers durch das Salz bzw. dessen Kationen. Legt man beim LiCl und HgCl_2 Bildung eines Monohydrates, beim CaCl_2 eines Dihydrates und die Hydratisierungskonstanten 2, 1 und 5 der Rechnung zugrunde, so erhält man mit obiger Voraussetzung hinsichtlich der Verzögerung Geschwindigkeitskonstanten, die mit den gemessenen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit übereinstimmen.
