

ÜBER DIE SÄURE-HYDROLYSE VON ESTERN. NEUTRALE SALZWIRKUNG

Von PAUL HOFFMANN

Aus dem Institut für Physikalische und Allgemeine Chemie der Universität Szeged.

I. Einleitung.

Mit der Hydrolyse aliphatischer und aromatischer Karbonsäureester haben sich auch in neuester Zeit zahlreiche Autoren beschäftigt (1). Das eine Ziel ihrer Untersuchungen war die Klärung des Mechanismus der säure-katalysierten Esterhydrolyse und die Ermittlung der Rolle des sich in den aktivierten Komplex einordnenden Protons und Wassermoleküls (2, 3, 4, 5). Andere untersuchten die Wirkung der Elektronen anziehenden Gruppen in der Aktivierungsenergie (6, 7, 8, 9). Die kinetische Salzwirkung der katalysierenden Säure, sowie der von neutralen Salzen auf die Hydrolysegeschwindigkeit ausgeübte Effekt wurden vorwiegend in verdünnten Lösungen geprüft, und man gelangte zu der Feststellung, dass die Salzwirkung teils der Aktivität des Wasserstoffions, teils der des betreffenden Salzes proportional ist (10, 11, 12, 13).

Im Interesse der Klarstellung der bei der Säure-Hydrolyse untersuchten Salzwirkung erwies es sich als notwendig, auch die für die Reaktion charakteristischen thermodynamischen Zustandsdeterminanten festzustellen. In der vorliegenden Arbeit wird die durch HClO_4 und H_2SO_4 katalysierte Hydrolyse des Aetylacetats, sowie die Salzwirkung von NaClO_4 und Na_2SO_4 untersucht, wobei teils die Aktivität der neutralen Salze, teils die Entalpie, Entropie und freie Entalpie der Reaktion berücksichtigt wurden.

II. Experimenteller Teil.

Das Reaktionsgemisch wurde so eingestellt, dass die Säuremenge, die die gleichen Anionen enthielt, wie das verwendete neutrale Salz, stets 0,1 n. betrage. Als Zeitpunkt der Probenentnahme wird die Zeit angegeben, die vom Zusammenschütten des Reaktionsgemisches bis zum Aufheben der Reaktion, d. h. bis 20 ccm des herauspipettierten Reaktionsgemisches zu 30 ccm Wasser von 0°C geflossen war, verstrich. Die Reaktion wurde bis zur Halbwertszeit verfolgt und die Proben mit 0,1 n NaOH titriert. In konzentrierteren Lösungen bestimmten wir den Salzfehler des Indikators gesondert. Die Aetylacetatkonzentration (etwa 0,1 n) wurde nach Beendigung der Reaktion durch Bestimmung des Endtiters festgestellt. Aus den als Medium benutzten Salzen wurden

Stammlösungen hergestellt und die Konzentration der Salzlösungen mittels Densitätsmessungen kontrolliert, während Lauge und Säuren titrimetrisch bestimmt wurden.

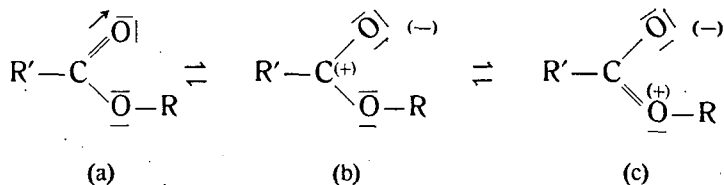
Das Acetylacetat reinigten wir durch wiederholte fraktionierte Destillation, verwendet wurde die bei 76,8—77,2° C erhaltene Fraktion. Die benutzten Säuren und Salze waren MERCK'sche bzw. SCHERING—KAHLBAUM'sche »pro analysi«-Präparate.

Der elektrisch regulierte Wasserthermostat wurde mit einem Normalthermometer kontrolliert. Die höchste Temperaturschwankung bei 15—45° betrug $\pm 0,03$ und bei 55—65° $\pm 0,08$ ° C.

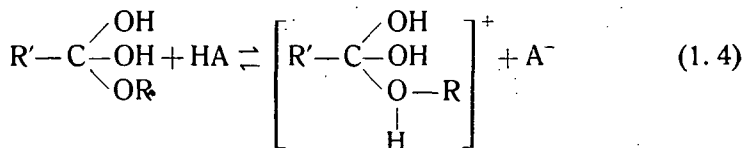
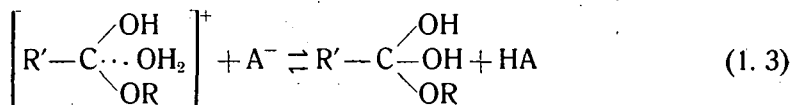
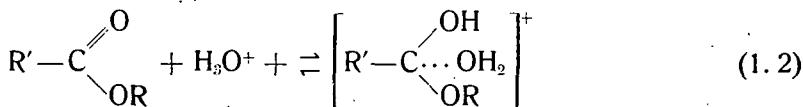
III. Mechanismus. Berechnungen und Versuchsergebnisse.

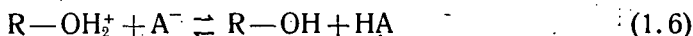
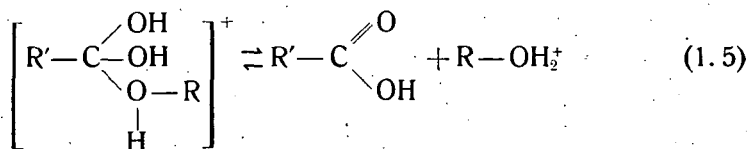
Nach ROBERTS und UREY (5) muss bei der Säure-Hydrolyse von Estern in dem aktivierten Komplex das Proton der katalysierenden Säure und ein Molekül Wasser enthalten sein. Da die Esterifikation einen in entgegengesetzter Richtung sich abspielenden Prozess der Säure-Hydrolyse darstellt, muss die Zusammensetzung des aktivierten Komplexes in den in beiden Richtungen verlaufenden Prozessen die gleiche sein.

DAVIES und EVANS (9) halten wegen dem Zustandekommen des mesomeren Systems des Esters (14)



für wahrscheinlicher, dass das Säureproton nicht am aetherischen, sondern am Carbonyl-Sauerstoff gebunden wird. Infolgedessen können wir den Mechanismus — in bimolekuläre Teilvorgänge zerlegt — folgendermassen darten:





In der ersten Stufe entstehen Wasserstoffionen infolge der Dissoziation der katalysierenden Säure. Hierauf erfolgt die Bildung des Hydroxoniumions, welches in der (1.2) Stufe mit dem Estermolekül zusammenstößt. In dieser Stufe spielt sich die Protonierung des Esters als chemischer Prozess und die Bildung eines Zusammenstoss-Komplexes mit dem Wassermolekül ab. Die infolge des Zusammenstosses schon an sich gelockerte H—OH-Bindung wird in der (1.3) Stufe wegen des Zusammenstosses mit dem A⁻ endgültig gelöst. Stufe (1.3) ist wahrscheinlich augenblicklich von Stufe (1.4) gefolgt. Die Bezeichnung HA bedeutet nur, dass das Proton sich in der Nähe des Säure-Anions befindet. In Stufe (1.5) erfolgt die Abspaltung des Alkohols und in (1.6) der Protonverlust des Alkohols.

Die Geschwindigkeitsdeterminante ist Stufe (1.4), d. h.

$$v_h = k_4 \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{R}'-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ | \\ \text{OR} \end{array} \right] \cdot [\text{HA}] \quad (2)$$

Die Konzentration von $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{R}'-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ | \\ \text{OR} \end{array} \right]$ aus den Stufen (1.3), (1.2) und (1.1) ausgedrückt:

$$v_h = k_4 K_a K_2 K_3 [\text{R}'\text{COOR}] [\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (3)$$

wo k_4 die Geschwindigkeitskonstante von Stufe (1.4), K_a die Dissoziationskonstante der katalysierenden Säure, K_2 und K_3 die Gleichgewichtskonstanten von Stufe (1.2) und (1.3) sind.

Soll die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit für den Prozess der Esterbildung angegeben werden, so wird — den Mechanismus rückwärts gelesen — Stufe (1.4) zur Geschwindigkeitsdeterminante. Auf Grund ähnlicher Überlegungen erhalten wir für die Esterbildung folgende Gleichung:

$$v_e = k_4 K_5 K_6 [\text{R}'\text{COOH}] [\text{ROH}] [\text{HA}] \quad (4)$$

Im Sinne der Gleichungen (3) und (4) ist demnach die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse von der Konzentration des Esters, der katalysierenden Säure und des Wassers abhängig und die Geschwindigkeit der Esterifikation der Konzentration der organischen Säure, des Alkohols und der katalysierenden Säure proportional, wie es auch die Erfahrung lehrt (13, 4).

Da im Laufe der Reaktion das Wasser in grosser Menge und praktisch in unveränderter Konzentration anwesend ist, kann die Gleichung (3) folgendermassen formuliert werden:

$$k = k_4 K_a K_2 K_3 [\text{H}_2\text{O}] \quad (5)$$

und so:

$$v_h = k [R'COOR] [HA] \quad (6)$$

oder:

$$\frac{dx}{dt} = k [HA] (a - x) \quad (6a)$$

bzw. integriert:

$$k = \frac{1}{t[HA]} \ln \frac{a}{a-x} \quad (6b)$$

Den Gang der Berechnung veranschaulicht Tabelle 1.

Tabelle 1.

$C_{\text{HClO}_4} = 0.1 \text{ n.}$	$C_e = 0.09118 \text{ n.}$
$C_{\text{NaClO}_4} = 1.0 \text{ n.}$	
$t(\text{Min.})$	$x(\text{Säure ml}) \quad k \cdot 10^4$
0	0.19 —
2	0.21 —
2040	7.24 2.484
2042	7.24 2.482
3420	10.36 2.459
3422	10.37 2.458
00	18.21 —
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> $k \cdot 10^4 = 2.470$

Die Wertbestimmung der thermodynamischen Zustandsdeterminanten geschah auf Grund der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit von GLASSTONE—LAIDLER—EYRING (15, S. 13):

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^*/RT} \cdot e^{\Delta S^*/R} \quad (7)$$

Die Ordnung und Logarithmisierung der Gleichung ergibt:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left(\frac{k}{h} \cdot e^{\Delta S^*/R} \right) - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (8)$$

Wenn ΔS^* unabhängig von der Temperatur ist, so müssen wir $-\ln k/T$ gegenüber $1/T$ dargestellt — eine Gerade mit der Richtungstangente $-\Delta H^*/R$ erhalten. Nach der Bestimmung des ΔH^* -Wertes auf diesem Wege kann aus Gleichung (8) ΔS^* ausgedrückt und dann durch die Gleichung:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (9)$$

auch die Aktivierungsarbeit bestimmt werden.

In Tabelle 2 sind die nach der Gleichung (6) berechneten Geschwindigkeitskonstanten, die graphisch ermittelten ΔH^* — und die mit Hilfe der Gleichung (8) bzw. (9) bestimmten ΔS^* - bzw. ΔG^* -Werte zusammengefasst.

Tabelle 2.

C_{Salz}	$k \cdot 10^4$ -Werte im NaClO_4 -Medium						ΔH^*	$-\Delta S^*$	ΔG^*
	15°C	25°C	35°C	45°C	52,5°C	62,7°C			
0,0	23,66	65,25	166,81	399,20	740,82	1620,90	16,420	18,03	22,140
0,1	23,83	65,80	167,75	399,75	750,84	1642,57	16,420	18,01	22,130
0,5	24,02	66,34	170,89	413,77	757,25	1682,60	16,510	17,68	22,100
1,0	24,25	67,41	171,12	421,95	781,01	1734,70	16,590	17,39	22,000
2,0	24,58	68,83	175,23	435,37	810,76	1801,66	16,680	17,04	22,000
3,0	25,25	70,77	183,20	450,30	841,20	1897,40	16,790	16,63	21,980
4,0	26,50	73,39	192,63	466,36	874,92	1945,50	16,690	16,87	21,880

C_{Salz}	$k \cdot 10^4$ -Werte im Na_2SO_4 -Medium						ΔH^*	$-\Delta S^*$	ΔG^*
	15°C	25°C	35°C	45°C	52,5°C	62°C			
0,0	17,20	44,41	106,38	235,29	435,52	1072,86	15,410	22,19	22,350
0,1	13,91	34,15	75,00	153,54	263,82	553,37	13,670	28,57	22,600
0,5	9,77	22,77	43,50	80,88	117,52	233,89	11,540	36,60	22,990
1,0	8,84	18,12	36,49	67,33	103,71	179,09	11,090	38,41	23,100
2,0	—	17,44	34,78	64,66	93,23	163,88	10,590	40,08	23,120
3,0	—	—	38,41	69,41	95,47	190,18	10,160	41,22	23,050

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass steigende Konzentrationen NaClO_4 die Reaktionsgeschwindigkeit in geringem Masse erhöhen, die ΔH^* - und ΔG^* -Werte aber kaum beeinflussen. In Na_2SO_4 -Medium ist k bei allen Temperaturen niedriger als der entsprechende Perchlorat-Wert und nimmt mit steigender Salzkonzentration rapid ab; ähnlicherweise nimmt auch ΔH^* ab. Bedeutungsvoll aber ist der Umstand, dass ΔG^* -ausserhalb der Fehlergrenzen sich mit der Konzentration nicht verändert und in beiden Medien etwa $22,8 \pm 2$ kg cal./mol beträgt, unabhängig davon, ob neutrales Salz vorhanden ist oder nicht. Die Anwesenheit des neutralen Salzes beeinflusst also nur den ΔH^* - und ΔS^* -Wert, ohne aber ΔG^* wesentlich zu verändern.

IV. Fehlermöglichkeiten der Messungen und Berechnungen.

Die Fehlerbestimmung von ΔH^* , ΔS^* und ΔG^* wurde in einer vorhergehenden Mitteilung besprochen (16). Auf Grund der zitierten Fehlerberechnungsmethode können die Fehler der Zustandsdeterminanten der in Rede stehenden Reaktion auf folgende Weise angegeben werden:

1. Fehler von k .

Maximaler Fehler: 2,3%.

Maximaler wahrscheinlicher Fehler: 1,2%.

2. Fehler von ΔH^* .

Maximaler relativer Fehler: $\delta(\Delta H^*) = 0,09$, $\epsilon(\Delta H^*) = 9\%$.

Maximaler absoluter Fehler: $\pm 1,53$ kg cal./mol.

Maximaler wahrscheinlicher Fehler: $\pm 1,00$ kg cal./mol.

3. Fehler von ΔS^* .

Maximaler relativer Fehler: $\delta(\Delta S^*) = 0,13$, $\varepsilon(\Delta S^*) = 13\%$.

Maximaler absoluter Fehler: $\pm 3,8$ Entropie-Einheiten.

Maximaler wahrscheinlicher Fehler: $\pm 2,6$ Entropie-Einheiten.

4. Fehler von ΔG^* .

Maximaler relativer Fehler: $\delta(\Delta G^*) = 0,22$, $\varepsilon(\Delta G^*) = 22\%$.

Maximaler absoluter Fehler: $\pm 5,28$ kg cal./mol.

Maximaler wahrscheinlicher Fehler: $\pm 3,52$ kg cal./mol.

V. Erklärung der Salzwirkung.

Die in der Reaktionskinetik wohlbekannte Gleichung $k = k_0 \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_x}$ (15,

S. 304) könnte bei der Erklärung der Salzwirkung nur dann Anwendung finden, wenn die die Aktivität darstellenden α -Werte der Ausgangssubstanzen bzw. der aktivierten Komplexe genau zu bestimmen wären.

Die Aktivitätskoeffizienten von Ionen oder dipolen Molekülen werden auf Grund der DEBYE-HÜCKEL'schen bzw. der KIRKWOOD'schen Theorie ermittelt. Die Berechnungen sind aber nur bis zu sehr niedrigen Ionenstärken zuverlässig, da wir in unmittelbarer Nähe des Ions die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, sowie auch die wirkfähigen Ionenradien nicht kennen. Die Wirkung neutraler Salze wird von den obigen Theorien nur insofern berücksichtigt, als die Salze — entsprechend ihrer Konzentration und Wertigkeit — einen gewissen Effekt auf die Aktivität der in Reaktion tretenden Ionen ausüben, einen Aufschluss über die spezifische Wirkung der Salze geben sie nicht.

Aus diesem Grunde mussten wir nach einem anderen Wege für die Deutung des Salzeffektes suchen. Eine Möglichkeit dafür bietet sich, wenn wir in Gleichung (3) die Werte von K_2 , K_3 und K_d als thermodynamische Gleichgewichtskonstanten angeben. Hierbei ist auch die Aktivität des aktivierten Komplexes berücksichtigt. Anstatt $[HA]$, $[H^+]$ und $[A^-]$ gesetzt, lässt sich Gleichung (3) folgendermassen aufschreiben:

$$v_h = k_4 K_2 K_3 [R'COOR] [H_2O] [H^+] [A^-] f_c \cdot f_{H_2O} \cdot f_{H^+} f_{A^-} \quad (7)$$

wo f die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten darstellen.

Wenn als Medium neutrale Salze mit den gleichen Anionen benutzt werden, wie sie die katalysierende Säure besitzt, so haben wir in Gleichung (7) die $[A^-]$ -Konzentration erhöht und gleichzeitig auch ihre Aktivität verändert. Die Salzzugabe wird natürlich auch die Aktivität des Wasserstoffions und der Ester verändern.

Mit der völligen Ausserachtlassung der Wirkung des Kations des neutralen Salzes haben wir keinen schweren Fehler begangen, da bei der Säure-Hydrolyse die auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeübte Wirkung hauptsächlich von der Natur des Anions abhängt (19. S. 23).

Der experimentell erhaltene k -Wert steht mit Gleichung (7) in folgendem Zusammenhang:

$$k = k_4 K_2 K_3 f_c f_{H_2O} f_{H^+} f_{A^-} [H_2O] \quad (8)$$

bezeichne:

$$k_0 = k_4 K_2 K_3 [H_2O] \quad (9)$$

und so ist, da

$$f_{H_2O} \sim 1; f_c \sim 1, \\ k = k_0 f_{H^+} f_{A^-} \quad (10)$$

Da die Aktivitätskoeffizienten der Ionen oberhalb von 0,1*n*-Konzentrationen nur mit grosser Unsicherheit zu berechnen sind, waren wir genötigt, die auf Grund der elektromotorischen Kraft der Salze berechneten (20, S. 415 und 564) mittleren Aktivitätskoeffizienten zu benutzen und anstatt mit $f_{H^+} f_{A^-}$ mit f_{Salz} zu rechnen. k/f_{Salz} gibt nämlich die k_0 -Werte nur annähernd wieder, aber die Daten in Tabelle 4 zeigen, dass sich auch mit einer solchen annähernden Rechnung befriedigende Konstanten erhalten lassen.

Tabelle 3.

Mittlere Aktivitätskoeffizienten von Na_2SO_4 und $NaClO_4$ in wäss. Lösung

n. Salz-Konz.	15°C		25°C		35°C
	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	$NaClO_4$	Na_2SO_4
0.1	0.530	0.529	0.775	0.523	
0.5	.342	.344	.668	.342	
1.0	.263	.268	.629	.271	
2.0	—	.204	.609	.208	
3.0	—	.171	.611	—	
4.0	—	—	.626	—	

Tabelle 4.

k/f_{Salz} -Werte in Na_2SO_4 - und $NaClO_4$ -Medien

n. Salz-Konz.	15°C		25°C		35°C
	Na_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2SO_4	$NaClO_4$	Na_2SO_4
0.1	0.00262	0.00645	0.00849	0.01434	
0.5	.00286	.00662	.00993	.01261	
1.0	.00336	.00676	.01072	.01346	
2.0	—	.00858	.01130	.01672	
3.0	—	—	.01158	—	
4.0	—	—	.01172	—	

Nach Tabelle 3 ist mit veränderter Salzkonzentration der Aktivitätskoeffizient von $NaClO_4$ kaum, der von Na_2SO_4 aber bereits beträchtlich verschoben. Infolgedessen zeigt die auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeübte Wirkung bei $NaClO_4$ bei wechselnder Salzkonzentration kaum eine Abweichung, während in Gegenwart von Na_2SO_4 infolge der Verminderung des f_{Salz} Wertes die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt ist.

Zu ähnlichen Ergebnissen führt auch die energetische Deutung des Salzeffektes.

Nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit (15, S. 13) lässt sich das zwischen den zwei Reagentien und dem aktivierten Komplex einstellende Gleichgewicht folgendermassen niederschreiben:

$$K^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{-\Delta H^*/RT} \quad (11)$$

Die berechneten ΔS^* -Werte zeigen, dass NaClO_4 das Gleichgewicht kaum beeinflusst, während Na_2SO_4 die Bildung des aktivierten Komplexes stark behindert, da es den ΔH^* -Wert herabsetzt. Da ΔG^* in beiden Medien — innerhalb der Fehlergrenzen — unverändert ist, kann festgestellt werden, dass die Gegenwart neutraler Salze die Reaktionsarbeit unbeeinflusst lässt. Es sei bemerkt, dass auch die im Laufe der Veränderung der Dielektrizitäts konstante veränderten elektrostatischen Kräfte keinen Einfluss auf den ΔG^* -Wert haben. Aus den Angaben von HARNED und ROSS (21), welche die Methylacetat-Hydrolyse in Dioxan-Wassergemischen untersuchten, haben wir den Wert von ΔG^* berechnet ($\Delta G^* = 21,7 \pm 0,4$ kg cal./mol.) und ihn als unabhängig von der Dielektrizitätskonstante gefunden.

Im Sinne der Gleichung (11) wird auch die Berechnung der Gleichgewichtskonstante des aktivierten Komplexes möglich. Hierfür erhielten wir in beiden Medien bei sämtlichen Temperaturen die Grössenordnung $K^* = 10^{-16}$ ml/mol. Dieser Wert bestätigt die experimentelle Erfahrung, dass der aktivierte Komplex präparativ nicht nachgewiesen werden kann. MERETOJA und TOMMILA (22) erhielten beim Studium der Reaktionen vom CANNIZZARO-Typ auf Grund ähnlicher Überlegungen für die Gleichgewichtskonstante des aktivierten Komplexes (Aldehyd-Hydrat) $K^* = 4 \cdot 10^{-6}$ ml/mol bei 60°C .

Zusammenfassung.

Es wurde die Salzwirkung von NaClO_4 und Na_2SO_4 bei der Säure-Hydrolyse bei 15, 25, 35, 45, 52,5 und $62,7$ bzw. 65°C studiert.

Auf Grund des Mechanismus wurden die Geschwindigkeitsgleichungen der Hydrolyse und Esterbildung aufgestellt. Durch Umwandlung der Geschwindigkeitsgleichung erhielten wir eine Gleichung, die auch die Salzwirkung erklärt. Durch Einführung der K_a - bzw. K_6 -Konstanten befriedigt unsere Gleichung (3) bzw. (4) auch die BRÖNSTED'sche Gleichung der Säure-Basen-Katalyse $\Delta \log k = \alpha \Delta \log K$.

Der k/f_{Salz} -Wert ist bei gegebener Temperatur annähernd konstant. Die Anwesenheit neutraler Salze beeinflusst nur die Werte ΔH^* und ΔS^* ; ΔG^* ist unabhängig sowohl von der Konzentration als auch von der Temperatur.

Literatur

1. Einar J. Salmi und Mitarbeiter: Suomen Kemistilehti B. 1942—47.
Aero Tommila und Mitarbeiter: Acad. Sci. Fennicae, Ser. A. II. Chem. 1941—46.
H. A. Smith und Mitarbeiter: J. Am. Chem. Soc. 1938—50.
Hinshelwood und Mitarbeiter: J. Chem. Soc. (London) 1925—40.
2. Lowry: J. Chem. Soc. (London) 1925, 1381.
3. Ingold, Ingold: J. Chem. Soc. (London) 1932, 756.
4. P. Evans, V. G. Morgan, H. B. Watson: J. Chem. Soc. (London) 1935, 1168.

5. J. Roberts, H. C. Urey: J. Am. Chem. Soc. 61, (1939) 2584.
6. P. N. Rylander, D. S. Tarbell: J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 3021.
7. H. A. Smith, J. H. Steele: J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 3466.
8. H. A. Smith, J. S. Levenson: J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 1172.
9. G. Davies, P. Evans: J. Chem. Soc. (London) 1940, 339.
10. S. Arrhenius: Z. Phys. Chem. A. 1 (1887) 11.
11. H. S. Harned: J. Am. Chem. Soc. 40. (1918) 1461.
12. G. Akerlöf: Z. Phys. Chem. A. 98 (1921) 260.
13. H. M. Dawson, W. Lowson: J. Chem. Soc. (London) 1927, 2107.
14. L. Pauling, J. Sherman: J. Chem. Phys. 1 (1933) 606.
15. Glastone, K. Laidler, Eyring: The Theory of Rate Processes. New-York 1941.
16. Hoffmann P.: Magyar Kémiai Folyóirat 59 (1953) 36.
17. P. Debye, Hückel: Physik Z. 24 (1923) 185, 305; 25 (1924) 145.
18. J. G. Kirkwood: J. Chem. Phys. 2 (1934) 351.
19. R. P. Bell: Acid-Base Catalysis. Oxford, 1949.
20. H. S. Harned, B. B. Owen: The Physical-Chemistry of Electrolytic Solutions. New-York. 1950.
21. H. S. Harned, A. M. Ross: J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 1996.
22. A. Meretoja, E. Tommila: Acta Chem. Scand. 2 (1948) 358.