

24. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, IV. Mitteil.: Die Änderungen der Aktivierungswärme und der Aktionskonstanten bei Substitutions-Reaktionen aromatischer Verbindungen als Wirkungen des Lösungsmittels.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl.-Japan. Universität in Kyoto.]
(Eingegangen am 13. November 1935.)

Wir konnten in der voranstehenden III. Abhandlung dieser Reihe zeigen, daß bei der Bromierung aromatischer Kohlenwasserstoffe in verschiedenen organischen Lösungsmitteln die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes bestimmt wird, einmal durch eine Veränderung des Aktivierungswärmen, wenn man Lösungsmittel verwendet, die verschiedene Dielektrizitätskonstanten haben. Gleichzeitig verändert sich hierbei auch die Aktionskonstante. Weiter konnte gezeigt werden, daß in Lösungsmitteln, die keinen Dipol-Charakter haben, die Reaktion umso rascher verläuft, je mehr Doppelbindungen im Molekül des Lösungsmittels vorhanden sind. Die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit hat in diesen Fällen ihre Ursache in einer Vergrößerung der Aktionskonstante, während die Aktivierungs-Energie unverändert bleibt¹⁾.

Die in den letztgenannten Lösungsmitteln beobachtete Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Änderung der Aktionskonstanten kann zweierlei Ursachen haben: Zuerst kann die Anzahl mit der notwendigen Aktivierungs-Energie ausgestatteter Moleküle in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden sein. Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß sich unter dem Einfluß des Lösungsmittels die Größe der „empfindlichen Bezirke“ ändert. Schließlich können auch beide Erscheinungen gleichzeitig auftreten; dieser Auffassung neigen wir auf Grund vieler Beobachtungen zu.

Ist demnach die Frage nach den Ursachen der Änderung der Aktionskonstanten in den dipol-freien Lösungsmitteln nicht zu beantworten, so können doch die Erscheinungen in den Dipol-Lösungsmitteln dem genaueren Verstehen näher gebracht werden. Wir haben bereits seinerzeit aus qualitativen Beobachtungen vermutet, daß die in den Dipol-Lösungsmitteln beobachtete Änderung der Aktivierungswärme in Zusammenhang zu stehen scheint mit der Lösungs- bzw. Solvatations-Wärme der Reaktions-Teilnehmer in den betreffenden Lösungsmitteln. Wir berichten nun heute über Messungen, die die Richtigkeit unserer Vermutung zu bestätigen scheinen.

Wir haben die Lösungswärme von Brom in Hexan, Eisessig und Äthylalkohol bestimmt, in den Verdünnungen und bei den Temperaturen, die für die Bromierungs-Versuche zur Anwendung kamen. Spalte 1 der Tafel gibt die Zusammenstellung der bei der Lösung des Broms gefundenen Wärme-Tönungen in cal./Mol. bei 20° und 0.00615 Mol./Liter. Man erkennt die quantitative Übereinstimmung der früheren qualitativen Beobachtungen. Die folgenden Überlegungen scheinen uns durchaus berechtigt: Die Lösungswärme des Anthracens in den verschiedenen Lösungsmitteln ist sehr klein und kann daher bei unserer Berechnung für alle drei Lösungsmittel als gleich groß angesetzt bzw. vernachlässigt werden. Man erhält dann aus den gefundenen Aktivierungswärmen der Bromierung in

¹⁾ B. 69, 141 [1936].

den drei Lösungsmitteln durch Abzug der ermittelten Lösungs- bzw. Solvationswärmen Energiewerte, die der Reaktion Anthracen-Brom in Abwesenheit von Lösungsmitteln entsprechen sollten und daher etwa gleich groß sein müssen. Aus der Tabelle kann man die weitgehende Übereinstimmung dieser Δ -Werte feststellen, die etwa 5600 cal. betragen.

Tabelle: Lösungswärme von Brom in cal./Mol = LW. — Aktivierungswärme der Bromierung = q in cal.

Lösungsmittel	LW	q	Δ
n-Hexan	1110	6750	5640
Essigsäure	5180	10850	5670
Äthylalkohol	13000	18600	5600

Fraglos wird die in unserem Falle erzielte gute Übereinstimmung in den meisten anderen Fällen viel schwieriger zu erreichen sein, da unsere Überlegungen vorläufig nur für Kohlenwasserstoffe gelten werden, deren Substitutionsprodukte auch bei symmetrischem Bau wesentlich stärkere Polarisierbarkeit zeigen werden, so daß auch das organische Molekül und sein Energie-Zustand in die Berechnung mit reellen Werten einzusetzen sein werden. Andererseits bietet sich aus unseren Überlegungen ein Weg, den Energie-Zustand organischer Moleküle aus den Aktivierungswärmen ihrer Reaktionen zu berechnen, wenn der Energie-Zustand des Reaktions-Partners bekannt ist.

Aus unseren Versuchen ist bisher zu erkennen, daß das Lösungsmittel, falls es keinen Dipol darstellt, eine Wirkung ausübt, die wir Stoß-Wirkung nennen möchten, da durch sie die Anzahl der erfolgreichen Zusammenstöße der reagierenden Moleküle beeinflusst wird. Ob es sich bei dieser Wirkung um eine Mengen-Wirkung oder eine Raum-Wirkung handelt, ist noch nicht zu entscheiden.

Dipol-Lösungsmittel wirken auf in ihnen ablaufende Reaktionen in zweierlei Weise ein: Erstens wird durch die bei der Auflösung der Reaktions-Partner eintretenden Veränderungen der Energie-Zustände eine Änderung der Aktivierungswärme der nachfolgenden Reaktion bedingt. Wir möchten für diese Änderung bzw. Wirkung den Namen Energie-Wirkung vorschlagen.

Daneben macht sich auch in den Dipol-Lösungsmitteln die Stoß-Wirkung bemerkbar. In allen bisher untersuchten Fällen stieg die Aktionskonstante mit steigender Aktivierungswärme stark an. In diesem Falle, wo, wie wir zeigen konnten, die Solvate in die Reaktion eingreifen, ist nun auch zu entscheiden, in welcher Weise sich die Stoß-Wirkung auswirken dürfte. Infolge der wesentlich größeren Oberfläche der Solvate gegenüber den nicht solvatisierten Molekülen sind hier die „empfindlichen Bezirke“ stark vergrößert, woraus sich zwanglos größere Aktionskonstanten ergeben.

Unsere Vorstellungen von der Bedeutung der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten zwingen dazu, die genannten Entwicklungen als richtig anzuerkennen. Wenn durch die beiden Werte eine Reaktion gekennzeichnet ist, in unserem Falle also die Umsetzung von Anthracen mit Brom, dann ist nur die Vorstellung zulässig, daß diese Reaktion auch in verschiedenen Lösungsmitteln mit immer der gleichen Aktivierungs-Energie verlaufen muß. Die Aktionskonstante kann sich ändern, wenn die Anzahl der reaktions-

fähigen Moleküle durch die Lösungsmittel beeinflusst wird. Wenn nun die Aktivierungswärme nicht gleich bleibt, dann kann dies nur dadurch verursacht sein, daß sich nicht der Energie-Zustand der Einzel-Moleküle im einzelnen ändert, da ja sonst die Aktivierungs-Energie mit steigender Temperatur veränderlich sein müßte, sondern daß ein überhaupt neuer Reaktions-Partner in Erscheinung tritt, eben das Solvat.

Beschreibung der Versuche.

Die Messung der Lösungswärme wurde in einem Calorimeter ausgeführt, das für diesen Zweck eigens unter Verwendung von Dewarschen Gefäßen hergestellt wurde und die Messungen mit guter Genauigkeit auszuführen gestattete.

Das Brom wurde mittels zugeschmolzener Kügelchen in das Lösungsmittel eingeführt.

25. N. N. Woroshtzow und M. M. Schemjakin: Über Alkali-Schmelzen, I. Mitteil.: Über Alkali-Schmelzen des Kalium-sulfanilats.

[Aus d. Forschungs-Institut für Farbstoffe (Niopik), Moskau.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1935.)

Der zur Phenol-Bildung führende normale Verlauf der Reaktion zwischen sulfonsauren Alkalisalzen und Ätzalkalien bei hoher Temperatur kann je nach der relativen Lage der Schwefelsäure-Reste zu anderen Substituenten Modifizierungen erleiden. So können Alkalischmelzen zu Oxy-Verbindungen führen, die mehr Hydroxylgruppen enthalten, als die Sulfonsäure SO_3H -Gruppen aufwies (vergl. z. B. den Übergang der Anthrachinon- β -sulfonsäure in Alizarin). In anderen Fällen wird die SO_3H -Gruppe durch Wasserstoff ersetzt, z. B. bei der von Fr. Willson und K. H. Meyer beobachteten Umwandlung der Phenol-*p*- bzw. -*o*-sulfonsäure in Phenol bei der Behandlung mit Alkalilauge im Autoklaven¹⁾. Bei den Sulfonsäuren der Amine ist bei günstiger Lage der Substituenten die Abspaltung (Hydrolyse) der Aminogruppe in der Alkali-Schmelze möglich, was besonders häufig in der Naphthalin-Reihe beobachtet worden ist²⁾.

In Verbindung mit anderen Arbeiten auf dem Gebiete der Alkali-Schmelzen untersuchten wir das Verhalten des Kalium-sulfanilats zu geschmolzenem Ätzkali. Diese Reaktion ist schon vor langer Zeit von Schmitt³⁾ untersucht worden. Ohne leider über seine Versuche Genaueres mitzuteilen, berichtet Schmitt über die Sulfanilsäure: „... beim Erhitzen mit den festen Hydraten der Alkalien... wird sie... in Anilin und die betreffenden schwefelsauren Salze zerlegt“. Diese Angabe wurde später in Hand- und Lehrbücher übernommen. Abweichend hiervon fanden wir bei unseren Arbeiten mit reinem Kalium-sulfanilat in keinem einzigen Schmelz-Versuch auch nur eine Spur Anilin.

¹⁾ B. 47, 3160 [1914].

²⁾ vergl. R. v. Muralt, Über die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf die α -Naphthylamin-sulfonsäuren, Dissertat., Zürich 1919.

³⁾ A. 120, 135 [1861].