

465. Karl Lauer: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, IX. Mitteil.: Zur Kinetik der einfachen Substitutionsreaktionen.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]
(Eingegangen am 17. Oktober 1936.)

Die Kollisions-Theorie chemischer Reaktionen, die für Umsetzungen in der Gasphase weitgehend gesichert ist, auch auf Reaktionen in Lösung zu übertragen, ist von verschiedenen Seiten versucht worden. Hier sei, um Raum zu sparen, auf die zusammenfassende Darstellung von F. A. Moelwyn-Hughes¹⁾ verwiesen.

Die Kollisions-Theorie verlangt für bimolekulare Reaktionen Gleichheit der erfolgenden, mit der notwendigen Energie versehenen Molekül-Zusammenstöße und der Anzahl erfolgreicher Zusammenstöße, oder kurz gesagt: jeder aktivierende Zusammenstoß führt zur Umsetzung.

Die Gesamtzahl der nach der kinetischen Gas-Theorie zu erwartenden Zusammenstöße von Molekülen 1 und 2 in ccm in 1 Sek. ist:

$${}_1Z_2 = n_1 n_2 \sigma_{1,2}^2 \left\{ 8\pi R T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right\}^{1/2}$$

Aus der Maxwell-Boltzmann-Beziehung $e^{-E/RT}$ ergibt sich der Bruchteil aller Zusammenstöße, die mit der für die Umsetzung notwendigen Mindestenergie E erfolgen, zu:

$$\frac{dn}{dt} = n_1 n_2 \sigma_{1,2}^2 \left\{ 8\pi R T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right\}^{1/2} \cdot e^{-E/RT}$$

Die bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante ist:

$$k = \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{n_1 \cdot n_2} \cdot \frac{N_0}{1000}$$

W. C. Mc C. Lewis²⁾ hat aus diesen Gleichungen zuerst die theoretischen Geschwindigkeits-Konstanten für bimolekulare Reaktionen abgeleitet:

$$k = \frac{N_0}{1000} \sigma_{1,2}^2 \left\{ 8\pi R T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right\}^{1/2} \cdot e^{-E/RT} \quad (\text{I.})$$

Diese für Umsetzungen in der Gasphase aufgestellten Beziehungen sollen nun auch für Umsetzungen in Lösung gelten. Hierbei sind aber von vornherein gewisse Bedenken zu erheben. Für die Gültigkeit der Überlegungen ist zuerst die Einschränkung zu machen, daß jede Einwirkung des Lösungsmittels auf die Reaktions-Teilnehmer auszuschließen ist. Liegen in der Lösung Assoziat oder Solvate vor, dann ist Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte nicht zu erwarten. In unseren früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß derart einfache Verhältnisse selbst in den Lösungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht zu erwarten sind, in denen Assoziat und Solvate nachgewiesen werden konnten. Für die Anzahl der Zusammenstöße von einem gelösten Molekül der Masse m und dem Durchmesser σ und Molekülen eines Lösungsmittels der Viscosität η in 1 Sek. gilt:

$${}_1Z_1 = 3\pi\eta\sigma/2m \quad (\text{II.})$$

¹⁾ The Kinetics of Reactions in Solution, Oxford 1933.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **113**, 471 [1918] (Trans.).

Man erkennt aus den Formeln, daß die Anzahl der Zusammenstöße unter vergleichbaren Bedingungen in jedem Falle abhängen wird vom Durchmesser bzw. dem Molekulargewicht der reagierenden Moleküle. Werden diese größer, so steigt auch die Anzahl der Zusammenstöße. Andererseits muß aber die Anzahl der wirksamen Zusammenstöße nicht nur nicht im gleichen Verhältnis zunehmen, sondern wird sogar abnehmen, nämlich dann, wenn durch die Molekülvergrößerung, z. B. durch Assoziation oder Solvataion reaktionsfähige Teile der ursprünglichen Moleküle abgeschirmt werden.

Berücksichtigt man dies alles, dann ist zu erwarten, daß allgemein die einfachen Substitutions-Reaktionen der aromatischen Verbindungen in Lösung langsamer verlaufen werden als in der Gasphase bzw. langsamer, als die Theorie erwarten läßt. Da eine Reihe einfacher Substitutions-Reaktionen von uns eingehend reaktions-kinetisch untersucht worden sind, schien es angebracht, die gefundenen Daten mit den theoretischen zu vergleichen.

A) Die Halogenierung aromatischer Verbindungen in Lösung.

Die Halogenierung aromatischer Verbindungen verläuft nach unseren derzeitigen Vorstellungen nach der allgemeinen Gleichung: $R.H + Cl_2 \rightarrow R.Cl + HCl$. Die für diese Umsetzung in Betracht kommenden Moleküle sind einmal das Chlormolekül mit einem Durchmesser von 1.94 bzw. 3.88 Å und die aromatischen Moleküle.

Berechnet man nach Formel I die theoretischen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten für eine Reihe der von uns seinerzeit untersuchten Umsetzungen³⁾, dann ergeben sich die in Tafel 1 zusammengestellten Werte für die Chlorierung in 99-proz. Essigsäure.

Tafel 1.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Chlorierung in 99-proz. Essigsäure in Gegenwart und Abwesenheit von HCl.

Kohlenwasserstoff	T	k (ber.)	k (gef.)	k (ber.)/k (gef.)
Benzol	303°	1.3×10	4.2×10^{-5}	3×10^5
Benzol-HCl	303°	1.2	2.5×10^{-5}	5×10^4
Naphthalin	288°	2.6×10^{-7}	5.6×10^{-2}	5×10^{-6}
Naphthalin-HCl	288°	1.0×10^2	9.2×10^{-2}	1×10^3
Naphthalin-NaCl	288°	5.8×10	7.1×10^{-2}	8×10^2
Phenanthren	288°	5.1×10^3	3.6×10^{-1}	1×10^4
Phenanthren-HCl	288°	3.1×10^5	7.3×10^{-1}	4×10^5
Toluol	288°	7.3	4.1×10^{-4}	2×10^4
Toluol-HCl	288°	6.3	7.4×10^{-4}	8×10^3
Diphenyl	288°	1.5×10^{-1}	4.2×10^{-4}	4×10^2
Diphenyl-HCl	288°	1.2×10	9.2×10^{-4}	1×10^4
Tetralin	288°	9.3	7.8×10^{-3}	1×10^3
Tetralin-HCl	288°	4.7×10^2	1.6×10^{-2}	3×10^4

Für diese Berechnungen wurden die Molekül-Durchmesser wie folgt angenommen: Benzol 2.7 Å, Naphthalin 3.95 Å, Anthracen 6.5 Å, Phenanthren 5.3 Å, Toluol 3.3 Å, Tetralin 3.95 Å, Diphenyl 4.65 Å und Benzophenon 5.25 Å. Die Genauigkeit dieser Annahmen ist als genügend anzu-

³⁾ B. 69, 1061 [1936].

sehen, da selbst größere Unterschiede im Molekül-Durchmesser verhältnismäßig kleine Verschiedenheiten der berechneten K -Werte mit sich bringen, jedenfalls viel kleinere, als die Unterschiede in den berechneten und gefundenen Werten ausmachen.

In den folgenden Tafeln 2—4 sind weitere Werte aus unseren früheren Versuchen zusammengestellt⁴⁾.

Tafel 2.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Bromierung in 99-proz. Essigsäure.

Kohlenwasserstoff	T	k (ber.)	k (gef.)	k (ber.)/k (gef.)
Benzol	303°	2.7×10^{-11}	7.4×10^{-7}	4×10^5
Anthracen	288°	1.7×10^2	5.9	3×10
Thiophen	288°	7.5×10^2	3.9×10^{-2}	2×10^4
Benzophenon	303°	2.2×10^5	8.1×10^{-7}	3×10^{11}

Tafel 3.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Bromierung von Benzol in verschiedenen Lösungsmitteln bei 303°.

Lösungsmittel	C (Mol/l)	k (ber.)	k (gef.)	k (ber.)/k (gef.)
<i>n</i> -Hexan	0.00898	6.8×10^{-5}	3.9×10^{-6}	2×10
<i>n</i> -Hexan	0.04440	6.8×10^{-5}	3.5×10^{-6}	2×10
<i>n</i> -Hexan	0.11600	3.4×10^{-8}	1.8×10^{-6}	2
CCl ₄	0.068	2.3×10^5	3.6×10^{-7}	6×10^{11}
CCl ₄	0.130	1.2×10^5	1.5×10^{-6}	8×10^{10}
Essigsäure	0.056	2.5×10^{-11}	7.4×10^{-7}	3×10^{-5}
Essigsäure	0.180	1.3×10^{-11}	4.3×10^{-7}	3×10^{-5}

Tafel 4.

Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Bromierung von Anthracen in verschiedenen Lösungsmitteln bei 288°.

Lösungsmittel	k (ber.)	k (gef.)	k (ber.)/k (gef.)
<i>n</i> -Hexan	2.0×10^5	3.0×10^{-1}	7×10^5
Cyclohexan	1.6×10^5	2.2×10^{-1}	7×10^5
Benzol	2.0×10^5	1.5	1×10^5
Eisessig	1.6×10^2	5.9	3×10
Äthylalkohol	2.2×10^{-4}	2.4	9×10^{-5}
9-CH ₃ -Anthracen in <i>n</i> -Hexan	1.0×10^4	6.8	2×10^3

Besser als aus den Tafeln lassen sich gewisse Zusammenhänge aus den Abbildungen 1 und 2 erkennen, in denen die jeweiligen Verhältniszahlen aus den berechneten und gefundenen Werten graphisch wiedergegeben sind. Abbild. 1 zeigt die Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Reaktionsfähigkeit für die Halogenierung in Essigsäure. Alle diese Halogenierungen, mit Ausnahme der Chlorierung des Naphthalins in Abwesenheit von HCl, verlaufen langsamer, als es die Theorie verlangt. Die Unterschiede in der Verlangsamung bei den Kohlenwasserstoffen sind nicht sehr groß, es ergibt sich für die Chlorierung in Anwesenheit von HCl die Reihe: Phenanthren, Benzol, Tetralin, Diphenyl, Toluol, Naphthalin; in Abwesenheit von HCl: Benzol, Toluol, Phenanthren, Tetralin, Diphenyl, Naphthalin.

⁴⁾ B. 69, 141, 851, 978 [1936].

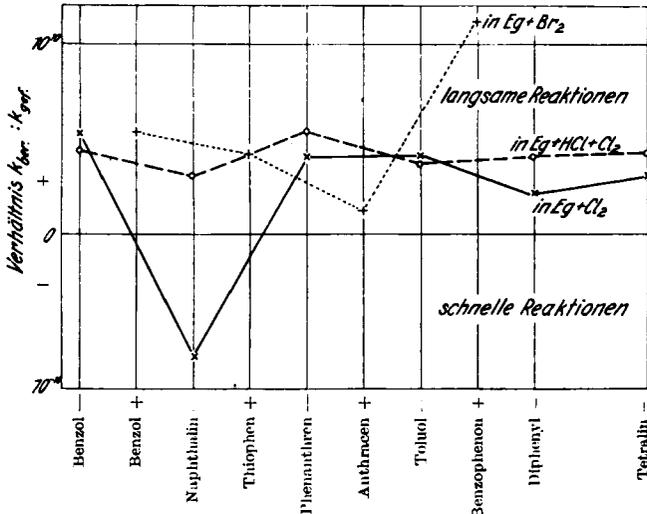


Abb. 1. Halogenierung in Essigsäure.

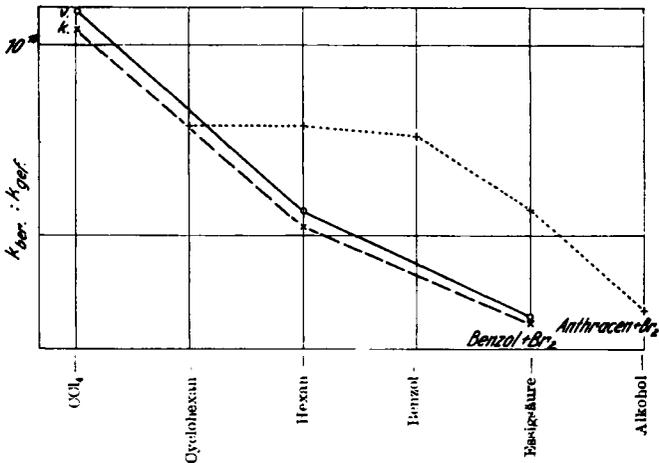


Abb. 2. Bromierung in Lösungsmitteln.

Bemerkenswert ist die Reihenfolge in der Reihe der Bromierungen. Während die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe Benzol, Thiophen, Anthracen abnimmt, steigt sie beim Benzophenon sehr stark an. Man erkennt daraus, daß nicht nur rein räumliche Erscheinungen für die Hemmung der Reaktionen in Betracht kommen können, sondern auch ganz spezifische Eigenschaften der aromatischen Körper auftreten.

Gewisse Einblicke in die Verhältnisse kann man auch aus der Abbild. 2 entnehmen, in dem die Hemmung bzw. Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen das Lösungsmittel, in dem die Umsetzung erfolgt, aufgetragen ist. Die Bromierung des Benzols erfolgt in verdünnter und konzentrierter Lösung ganz ähnlich. Bemerkenswert ist, daß die Bromierung

in Tetrachlorkohlenstoff am stärksten vom theoretischen Wert abweicht, also die langsamste Reaktion darstellt, trotzdem die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante am größten ist. Man erkennt hier, wie vorsichtig man bei der Auswertung reaktionskinetischer Daten sein muß. Fast mit den theoretischen Werten verläuft diese Bromierung in Hexan, während sie in Essigsäure als schnelle Reaktion abläuft. Auch hier helfen unsere Vorstellungen, wie sie früher entwickelt wurden, zum Verständnis. In Tetrachlorkohlenstoff liegt ein Komplex vor, in dem das Benzolmolekül von allen Seiten von Lösungsmittel-Molekülen umgeben ist, so daß der Zutritt der Brom-Moleküle sehr erschwert wird. Trotz niedriger Aktivierungs-Energie ist die Reaktion daher langsam. Die Einwirkung von Hexan auf Benzol ist relativ gering, daher die Übereinstimmung mit der Theorie. Unklar bleibt vorläufig noch die Ursache für die Reaktions-Beschleunigung in Essigsäure.

Ganz ähnliche Erscheinungen kann man der Kurve für die Anthracen-Bromierung entnehmen. Auch hier fällt auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender DEK des Lösungsmittels zunimmt. Aus diesen Tatsachen glauben wir schließen zu dürfen, daß ganz allgemein ein Zusammenhang zwischen der polarisierenden bzw. dissoziierenden Wirkung des Lösungsmittels und dem Ablauf der Substitution besteht; wir haben die experimentelle Bearbeitung dieser Fragen, die leider auf sehr große versuchstechnische Schwierigkeiten stößt, aufgenommen.

Aus unseren Betrachtungen ergibt sich vorläufig, daß die Halogenierung aromatischer Verbindungen im allgemeinen langsamer verläuft, als nach der Kollisions-Theorie zu erwarten ist, und daß neben konstitutiven Einflüssen auch spezifische Wirkungen der Lösungsmittel zu beobachten sind, die scheinbar parallel gehen mit der DEK des Lösungsmittels.

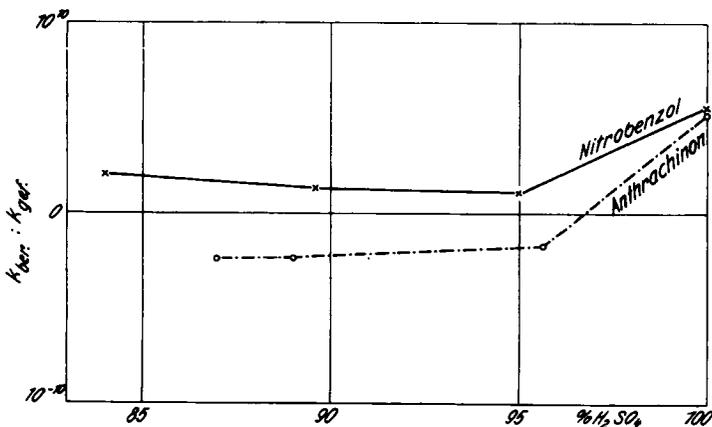
B) Die Nitrierung aromatischer Verbindungen.

Die Nitrierung aromatischer Verbindungen in organischen Lösungsmitteln kann aus von uns früher dargelegten Gründen leider noch nicht reaktionskinetisch erfaßt werden⁵⁾. Es war aber wenigstens möglich, die Nitrierung in Schwefelsäure zu messen, so daß für die vorliegende Betrachtung auch einige Nitrierungen zur Verfügung stehen.

In den Tafeln 5 und 6, sowie in Abbild. 3 sind die berechneten und gefundenen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Nitrierung des Anthrachinons neben den von H. Martinsen⁶⁾ bestimmten Daten der Nitrierung des Nitrobenzols wiedergegeben. Aus diesen Zusammenstellungen ergibt sich, daß in etwa 87- bis 99-proz. Schwefelsäure die Nitrierung der untersuchten Verbindungen nahe den theoretischen Werten, scheinbar sogar etwas schneller, verläuft. In 100-proz. Schwefelsäure hingegen ist die Nitrierung viel langsamer, als die Theorie erwarten läßt. Auch hier beobachtet man demnach die schon bei der Halogenierung festgestellte Tatsache, daß die Umsetzungen mit steigender DEK des Lösungsmittels, für deren Maß man bei der Schwefelsäure ihre Leitfähigkeit annehmen darf, von langsamen zu schnellen Reaktionen werden. Bekanntlich nimmt die Leitfähigkeit der Schwefelsäure, die sich zwischen etwa 85—98°, nahezu konstant hält, bei 100% stark ab, während auch die Nitrierung dort sehr langsam wird.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 144, 176 [1936].

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. 50, 385 [1905].

Abb. 3. Nitrierung in H_2SO_4 .

C) Die Sulfurierung aromatischer Verbindungen.

Besonders bemerkenswerte Ergebnisse wird man bei der Behandlung der Sulfurierung zu erwarten haben, da hierbei der Reaktionsteilnehmer, die Schwefelsäure, gleichzeitig als Lösungsmittel wirksam ist.

Bevor aber die Sulfurierung mittels Schwefelsäure behandelt wird, soll die Sulfurierung des Anthrachinons mittels rauchender Schwefelsäure betrachtet werden, da für diese Umsetzung gezeigt werden konnte, daß nur das Schwefeltrioxyd sulfurierend wirkt, die Schwefelsäure hingegen nur als Lösungsmittel wirksam ist⁷⁾.

Tafel 5.

Berechnete Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten für die Nitrierung des Anthrachinons in Schwefelsäure bei 293°.

H_2SO_4	$\alpha \cdot 10^{-4}$	k (ber.)	k (gef.)	k (ber.)/k (gef.)
87.0	1220	1.4×10^{-5}	2.1×10^{-3}	7×10^{-3}
89.0	1200	2.1×10^{-5}	2.8×10^{-3}	7×10^{-3}
95.6	1150	1.5×10^{-5}	5.8×10^{-4}	3×10^{-2}
100.0	97	2.5×10^{-5}	8.2×10^{-5}	3×10^5

Tafel 6.

Berechnete Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten für die Nitrierung des Nitrobenzols in Schwefelsäure bei 298° nach Versuchen von H. Martinsen.

H_2SO_4	$\alpha \cdot 10^4$	k (ber.)	k (gef.)	k (ber.)/k (gef.)
84.0	1240	3.7×10^{-1}	3.0×10^{-3}	1×10^2
89.6	1205	2.2×10^{-1}	5.4×10^{-2}	4×10
95.0	1160	3.0×10^{-1}	2.5×10^{-2}	1×10
100.0	97	1.7×10^3	3.7×10^{-3}	5×10^5

In der Tafel 7 und in Abbild. 4 sind die Berechnungen für die Sulfurierung des Anthrachinons wiedergegeben. Alle diese Umsetzungen sind langsame Reaktionen. Auch hier wieder sind gewisse Zusammenhänge

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 144, 32 [1936].

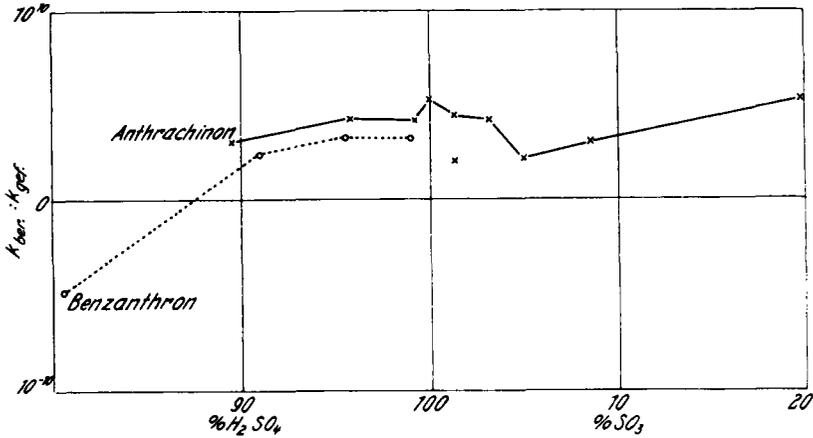


Abb. 4. Sulfurierung.

zwischen der spezif. Leitfähigkeit κ des Lösungsmittels und der Größe der Abweichungen von den theoretischen Berechnungen zu beobachten, indem beim 19.9-proz. Oleum der größten Abweichung die niedrigste Leitfähigkeit entspricht.

Tafel 7.

Berechnete Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Sulfurierung des Anthrachinons mit Oleum bei 423°. κ ist die Leitfähigkeit des betreffenden Oleums.

Oleum, proz.	$\kappa \cdot 10^4$	k (ber.)	k (gef.)	k (ber.)/ k (gef.)
1.28	200	4.5×10^{-1}	1.1×10^{-5}	4×10^4
3.2	250	1.7×10^{-1}	8.7×10^{-6}	2×10^4
5.0	269	7.4×10^{-4}	3.2×10^{-6}	2×10^3
8.5	270	7.3×10^{-3}	3.7×10^{-6}	2×10^3
19.9	200	1.6	7.4×10^{-6}	2×10^5

Für die Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure können die bisher gebrauchten Formeln zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten nicht verwendet werden, da die Schwefelsäure zugleich als Reaktions-Teilnehmer und als Lösungsmittel wirkt. Die vorliegenden Formeln müssen daher entsprechend umgeformt werden.

Jedes Schwefelsäure-Molekül, das mit der notwendigen Energie E ausgestattet ist, soll nach der Theorie beim Zusammenstoß mit einem Anthrachinon-Molekül zur Umsetzung führen. Die Anzahl der Zusammenstöße überhaupt zwischen einem Anthrachinon-Molekül und den Molekülen der Schwefelsäure in 1 Sek. ist gegeben durch Gleichung II:

$$AZ = 3 \sigma \cdot \eta / 2m_A$$

Die Masse m_A eines Anthrachinon-Moleküls ist: $208/6.019 \times 10^{23}$, sein Durchmesser σ wird mit 6.5×10^{-8} cm angenommen. Alle Versuche wurden mit 1 g Anthrachinon in 10 ccm Schwefelsäure vorgenommen. 1 g Anthrachinon enthält $6.010 \times 10^{23}/208$ Moleküle. Die Anzahl der Zusammenstöße beträgt daher:

$${}_AZ_S = \frac{3 \times 3.14 \times 6.50 \times 10^{-8}}{2 \times \frac{208}{6.019 \times 10^{23}}} \times \frac{6.019 \times 10^{23}}{208} \times \eta.$$

Die Viscosität η in der Einheit g/cm sec ist für Schwefelsäure bei den Versuchstemperaturen nicht bekannt. Die Viscosität aller verwendeten Schwefelsäuren ist aber bei verschiedenen Temperaturen genau gemessen worden und verläuft in regelmäßigen Kurven, so daß durch graphische Extrapolation genügend genaue Werte für unsere Versuchstemperaturen gewonnen werden konnten. In der Tafel 8 sind die so graphisch ermittelten Viscositäten und die mit ihrer Hilfe berechneten Stoßzahlen für Anthrachinon und Benzanthron in verschiedenen Schwefelsäuren zusammengestellt.

Tafel 8.

Viscositäten η in g/cm sec und Stoßzahlen Z für Anthrachinon und Benzanthron.

Konz. d. H ₂ SO ₄	η	Gelöst:	Z	T
80.0	0.025	Benzanthron	6.37×10^{25}	150°
91.0	0.020	Benzanthron	5.10×10^{25}	130°
95.6	0.020	Benzanthron	5.10×10^{25}	130°
99.0	0.030	Benzanthron	7.64×10^{25}	130°
89.5	0.010	Anthrachinon	2.55×10^{25}	200°
95.8	0.009	Anthrachinon	2.29×10^{25}	200°
99.2	0.010	Anthrachinon	2.55×10^{25}	200°
100.0	0.012	Anthrachinon	3.06×10^{25}	200°

Die Anzahl der in 10 ccm reagierenden Moleküle beträgt nun:

$$dn/dt = {}_AZ_S \cdot e^{-E/RT}.$$

Daraus ergibt sich die theoretische Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante zu:

$$k = {}_AZ_S \times \frac{100}{6.019 \times 10^{23}} \times e^{-E/RT}.$$

Nach dieser Gleichung sind die in den Tafeln 9 und 10 zusammengefaßten Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten berechnet, die Ergebnisse in Abbild. 4 wiedergegeben.

Tafel 9.

Berechnete Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Sulfurierung des Anthrachinons bei 473°. α ist die spezif. Leitfähigkeit der Schwefelsäure⁸⁾.

Konz. d. H ₂ SO ₄	$\alpha \cdot 10^4$	k (ber.)	k (gef.)	k (ber.)/ k (gef.)
89.5	1200	1.3×10^{-4}	1.4×10^{-7}	1×10^3
95.8	1150	1.4×10^{-2}	5.6×10^{-7}	3×10^4
99.2	447	6.0×10^{-2}	2.9×10^{-6}	2×10^4
100.0	97	1.5×10	4.4×10^{-5}	3×10^5

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 142, 258 [1935].

Tafel 10.

Berechnete Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Sulfurierung des Benzanthrons⁹⁾.

Konz. d. H ₂ SO ₄	$\alpha \cdot 10^4$	T	k (ber.)	k (gef.)	k (ber.)/k (gef.)
80.6	1280	423°	5.3×10^{-11}	2.6×10^{-6}	2×10^{-5}
91.0	1200	403°	5.3×10^{-3}	1.2×10^{-5}	4×10^2
95.6	1150	403°	3.8×10^{-1}	1.1×10^{-4}	3×10^3
99.0	447	403°	5.4	2.5×10^{-3}	2×10^3

Ganz allgemein ist festzustellen, daß auch die Sulfurierung mittels konz. Schwefelsäure als langsame Reaktion verläuft. Nur die Sulfurierung von Benzanthron mit 80-proz. Schwefelsäure ist eine rasche Reaktion. Es ist möglich, daß bei dieser Konzentration, bei der schon beträchtliche Wassermengen anwesend sind, die Dinge anders liegen, als in konzentrierteren Schwefelsäuren. Jedenfalls genügt ein Versuch nicht zur Beurteilung der Verhältnisse. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten von den theoretischen Werten ist unverkennbar.

D) Folgerungen.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Berechnungen, daß im allgemeinen die einfachen Substitutions-Reaktionen nicht mit der Geschwindigkeit ablaufen, die nach der Kollisions-Theorie zu erwarten ist.

Dies führt notwendig zur Frage, ob diese Theorie an sich richtig ist. Diese Frage ist zu bejahen, da sich die Theorie in vielen Fällen bewährt hat, da sie sich weiterhin in unsere geltenden Vorstellungen einpaßt, und da schließlich genügend Ursachen für ihr Versagen bei Umsetzungen in Lösung bekannt sind.

Für die meisten Umsetzungen in Lösung wird man eben den Einfluß des Lösungsmittels in Betracht ziehen müssen. Ob es möglich sein wird, zahlenmäßige, einfache Beziehungen festzustellen, ist nicht vorauszusehen, jedoch zu erwarten, weshalb wir entsprechende Untersuchungen begonnen haben. Die vorläufig festgestellten Zusammenhänge zwischen der DEK bzw. der Leitfähigkeit des Lösungsmittels und den Abweichungen von den theoretischen Werten der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten scheinen einen gangbaren Weg zu zeigen, besonders im Zusammenhang mit unseren früheren Beobachtungen über Beziehungen zwischen Lösungswärmen und Aktivierungs-Energie.

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 145, 281 [1936].