

Temperatur:	Ergebnisse:		
	Umsatz	C-Allylierung	O-Allylierung
10°	84 %	8.1 %	91.9 %
100°	91 %	20.5 %	79.5 %

Bei höherer Temperatur wurden etwa 5% Diallyl-phenol erhalten, bei niedriger Temperatur fehlten die Diallylierungsprodukte ganz.

#### Anhang.

Im Laufe der Untersuchung wurde die Löslichkeit einer Reihe von Salzen in absol. Äthylalkohol bestimmt. Die Bestimmung erfolgte durch 2-tägiges Schütteln der trocknen Salze in Glasrohren aus Hartglas mit eingeschliffenen Stopfen, die mit Paraffin verschlossen wurden. Von den klaren Lösungen wurden je 2 ccm mit  $n_{50}^{\circ}$ -HCl titriert.

Natriumphenolat in absol. Äthylalkohol bei 10.9°, 0.1°: Löslichkeit 0.2799, 0.003 Mol/l.

Natriumphenolat in einer Lösung von 0.1 g KJ in 10 ccm (die Löslichkeit des KJ in absol. Äthylalkohol beträgt bei 10° 0.16 g/10 ccm, wird aber durch Anwesenheit von Natriumphenolat auf die genannte Menge heruntergedrückt): Löslichkeit 2.862 0.01 Mol/l bei 10°.

Natriumphenolat in einer gesätt. Lösung von NaJ in absol. Äthylalkohol (die Löslichkeit des NaJ. von 3 g/10 ccm bei 10° wird bei beiderseitiger Sättigung in der Natriumphenolat-Lösung auf 0.21 g/10 ccm herabgedrückt): Löslichkeit 2.869 0.01 Mol/l bei 10°.

Man beobachtet demnach bei Zusatz von KJ oder NaJ zur Phenolat-Lösung eine Zunahme von etwa 2—3% der Löslichkeit des Phenolates, während gleichzeitig die Löslichkeit der Jodide beträchtlich abnimmt. Wir werden dieser Erscheinung noch nachgehen, doch scheint sie mit dem Jod-Ion in Verbindung zu stehen.

### 63. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, XII. Mitteil.: Lösungswärme und Aktivierungsenergie bei der Sulfurierung des Anthrachinons.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]

(Eingegangen am 6. Januar 1937.)

In früheren Arbeiten hatten wir beobachtet, daß die Aktivierungsenergie von Umsetzungen in Lösung durch das Lösungsmittel weitgehend beeinflußt wird. Diese Beeinflussung tritt einmal deutlich in Erscheinung beim Übergang von einem Lösungsmittel zu einem anderen<sup>1)</sup>, dann aber auch in vielen Fällen bei einer Konzentrationsänderung der Ausgangsstoffe<sup>2)</sup>.

Wir hatten auch schon früher darauf hingewiesen, daß die auftretenden Änderungen der Aktivierungsenergien in verschiedenen Lösungsmitteln in Zusammenhang zu stehen scheinen mit den Lösungswärmen der Reaktionspartner in diesen Lösungsmitteln<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **142**, 258 [1935]; **144**, 176 [1936]; **145**, 281, 287 [1936]; B. **69**, 141, 146, 851 [1936].

<sup>2)</sup> B. **69**, 851, 978, 1061 [1936].

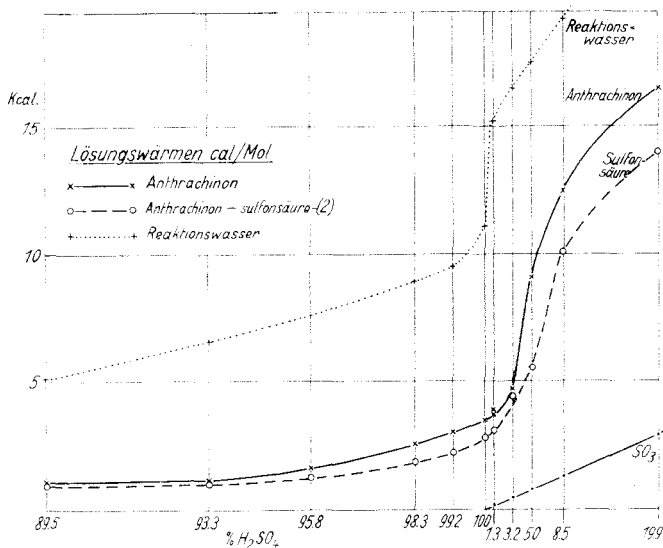
<sup>3)</sup> B. **69**, 146 [1936].

Es ist bemerkenswert, daß allen diesen Umständen bisher nicht das genügende Augenmerk bei theoretischen Überlegungen zugewendet wurde. Dies veranlaßte die vorliegende Untersuchung.

### A) Versuche.

Wir wählten für unsere Versuche die von uns eingehend untersuchte Sulfurierung des Anthrachinons mittels wasserhaltiger Schwefelsäure und mittels Oleums<sup>4)</sup>. Im Anhang ist die von uns verwendete Apparatur zur Bestimmung der Lösungswärmen beschrieben. Wir haben mit ihr die Lösungswärmen von Anthrachinon, Anthrachinon-sulfonsäure-(2), Schwefeltrioxyd und Wasser in verschiedenen konzentrierten Schwefelsäuren bestimmt, und zwar für die bei den Versuchen angewendeten Konzentrationen. Die ermittelten Werte wurden auf je ein Mol der Reaktionsteilnehmer berechnet.

Tafel 1 und Abbild. 1 geben die so ermittelten Werte wieder. Man erkennt zuerst die starken Änderungen der Lösungswärmen in verschieden



Abbild. 1.

konzentrierten Schwefelsäuren, die, wie die Abbild. zeigt, zu eigenartigen Kurven führen. In Tafel 1 sind die auf je ein Mol berechneten Lösungswärmen zusammengefaßt. Reihe 1 gibt die Konzentration der verwendeten Schwefelsäure, Reihe 2 die Lösungswärme von Anthrachinon in 0,48-n. Lösung, Reihe 3 die Lösungswärme des zur Verdünnung auf die gewünschte Konzentration der Schwefelsäure dem Monohydrat zugesetzten Wassers, berechnet auf ein Mol Monohydrat. In derselben Reihe ist bei den rauchenden Schwefelsäuren die Lösungswärme für die notwendige Menge Schwefeltrioxyd, berechnet auf ein Mol Monohydrat, enthalten. In Reihe 4 ist die Lösungswärme

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **142**, 258 [1935]; **144**, 32 [1935].

von 1 Mol Anthrachinon-sulfonsäure-(2), in Reihe 5 die von ein Mol Reaktionswasser gegeben. Alle Wärmetönungen sind positiv, d. h. beim Mischen wird Wärme frei.

Betrachtet man Abbild. 1, so ergibt sich, daß die Lösungswärmen von Wasser, Anthrachinon und Anthrachinon-sulfonsäure-(2) bis zu etwa 100% Schwefelsäure mit steigender Konzentration der Säure langsam und stetig zunehmen. Beim Wasser erfolgt dann ein sehr steiler Anstieg der Lösungswärmen, während bei den beiden Anthrachinonen dieser Anstieg übereinstimmend erst bei etwa 3.5% Oleum einsetzt.

Tafel 1. Lösungswärmen in cal Mol.

1	2	3	4	5
89.5	1100	4650	980	5080
93.3	1200	3180	1150	6550
95.8	1650	2160	1300	7600
98.3	2600	750	1870	8900
99.2	3000	420	2200	9500
100.0	3500	—	2800	11100
1.3% SO <sub>3</sub>	3700	230	3100	15200
3.2% „	4700	480	4400	16500
5.0% „	9100	800	5500	17500
8.5% „	12500	1300	10050	19200
19.9% „	16500	2900	14000	23200

Zieht man die Lösungswärmen des Anthrachinons und die des Schwefeltrioxyds bzw. des Wassers, die zur Herstellung der Ausgangssäure dienen, berechnet auf ein Mol Schwefelsäure-Monohydrat, von den in Tafel 2 Reihe 2 enthaltenen, seinerzeit ermittelten Aktivierungsenergien ab, dann erhält man die in Reihe 3 wiedergegebenen Werte. Addiert man zu diesen die Lösungswärmen von je ein Mol Anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Wasser, so erhält man die berechneten Aktivierungsenergien in Reihe 4.

Tafel 2. Aktivierungsenergien in cal Mol.

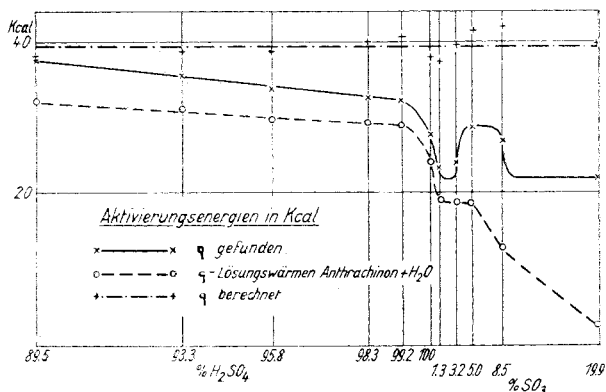
1	q (gef.)	3	4	5
89.5	37900	32150	38210	96.8
93.3	35500	31120	38820	98.4
95.8	33500	29690	38590	97.7
98.3	32500	29150	39920	100.8
99.2	32200	28780	40480	103.3
100.0	27500	23900	37900	96.0
1.3% SO <sub>3</sub>	23100	19170	37370	94.6
3.2% „	23900	18720	39620	100.3
5.0% „	28500	18600	41600	105.4
8.5% „	26600	12800	42050	106.6
19.9% „	22000	2600	39800	100.7
			39480	100.06

In Reihe 4 fällt sogleich auf, daß für die wasserhaltigen Schwefelsäuren eine sehr weitgehende Konstanz der Aktivierungswärmen auftritt. Auch die Werte für rauchende Schwefelsäure mit 1.3 und 19.9% Schwefeltrioxyd zeigen gute Übereinstimmung mit den für wasserhaltige Schwefelsäure

gefundenen Werten. Hingegen fallen die Werte für Oleum von 5.0 und 8.5% Schwefeltrioxyd aus der Reihe heraus.

In Reihe 5 der Tafel 2 sind die verhältnismäßigen Abweichungen der berechneten Werte vom Mittelwert wiedergegeben. Hier scheint es angebracht, über die Genauigkeit der experimentell ermittelten Werte einiges zu sagen. Die Genauigkeit der Lösungswärmen von Anthrachinon und Anthrachinon-sulfonsäure-(2) ist auf Grund unserer Reihen-Messungen mit  $\pm 2\%$  anzunehmen. Die Lösungswärmen des Wassers sind z. Tl. dem Schrifttum<sup>5)</sup> entnommen, teilweise von uns neu bestimmt worden. Auch hier ist die Genauigkeit recht groß und beträgt etwa  $\pm 2\%$ . Die Lösungswärme von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure-Monohydrat haben wir direkt nicht bestimmen können, da die Löslichkeit des zu verwendenden kristallisierten Schwefeltrioxyds bei den gewünschten Konzentrationen zu klein ist und immer schwankende Werte erhalten werden. Wir haben die Lösungswärme daher indirekt bestimmt aus der Differenz der Lösungswärme von rauchender Schwefelsäure bestimmter Konzentration in Wasser und der Summe der Lösungswärmen von Schwefelsäure-Monohydrat und Schwefeltrioxyd in Wasser. Die gefundenen Lösungswärmen für Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure-Monohydrat scheinen für die Konzentration bis 20% Schwefeltrioxyd konstant zu sein. Sie wurden auf je ein Mol Monohydrat im Oleum umgerechnet und dürften eine Genauigkeit von  $\pm 3-5\%$  haben.

Die Genauigkeit der von uns seinerzeit gefundenen Aktivierungsenergien für die Sulfurierung des Anthrachinons ist bei den verdünnteren Schwefelsäuren und beim Oleum von 20% sehr hoch, da dort aus der graphischen Darstellung der Abbild. 2 ein sehr flacher Verlauf der entsprechenden Kurve zu



Abbild. 2.

erkennen ist, so daß geringe Schwankungen in der Konzentration der Schwefelsäure sich beim Versuch nicht sehr stark bemerkbar machen werden. Wir schätzen aus der Abbild. die Genauigkeit auf etwa 1—2%. Weniger gut ist die Genauigkeit zwischen 98-proz. Schwefelsäure bis etwa 10% Oleum, da dort geringe Schwankungen in der Konzentration der Säure, die beim Arbeiten kaum vermieden werden können, große Veränderungen der Aktivierungs-

<sup>5)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl., Bd. II, S. 1559.

energie mit sich bringen. Die Genauigkeit dieser Werte ist daher wohl nur etwa  $\pm 5-6\%$ .

Auf Grund dieser Überlegungen und Feststellungen ergibt sich für die berechneten Aktivierungsenergien bei 89- bis 98-proz. Schwefelsäure bzw. für 19.9% Oleum eine ungefähre Genauigkeit von  $\pm 2-3\%$ , für die Werte zwischen 98-proz. Schwefelsäure bis zu 8.5% Oleum eine Genauigkeit von etwa  $\pm 5-8\%$ . Die in Reihe 5 der Tafel 2 enthaltenen Verhältniszahlen zeigen nun tatsächlich entsprechende Abweichungen von höchstens  $+3.3$  bzw.  $-3.2\%$  im ersten Falle, von höchstens  $+6.6$  bzw.  $-5.5\%$  im zweiten Falle.

Die Wahrscheinlichkeit, daß diese verhältnismäßig gute Übereinstimmung auf Zufall beruhen soll, ist zweifellos wesentlich kleiner als die Sicherheit der Annahme, daß es sich hier tatsächlich um eine gesetzmäßige Erscheinung handelt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die experimentell ermittelten und mit gewissen Regelmäßigkeiten sich ändernden Aktivierungsenergien der Sulfurierung des Anthrachinons in verschiedenen konzentrierten Schwefelsäuren auf eine für alle Bedingungen konstante Aktivierungsenergie gebracht werden können. Zu diesem Zwecke hat man die Lösungswärmen des Anthrachinons und des zur Herstellung der verschiedenen Schwefelsäuren notwendigen Wassers bzw. Schwefeltrioxyds in Monohydrat, berechnet auf je ein Mol, von den gefundenen Aktivierungsenergien abzuziehen. Zu den so erhaltenen Werten sind dann die Lösungswärmen für je ein Mol Anthrachinon-sulfonsäure-(2) bzw. des Reaktionswassers zuzuzählen.

### B) Theoretisches.

Über die eigentlichen Vorgänge beim Zustandekommen einer chemischen Umsetzung wissen wir noch sehr wenig. Immerhin aber ist sicher, daß es vor der Umsetzung zu einem Zusammenstoß der reagierenden Moleküle kommen muß. Ob hierbei die Umsetzung als Stufenreaktion abläuft oder im Sinne der Reaktionsgleichungen als bimolekulare Reaktion, spielt vorläufig für unsere Überlegungen keine Rolle. Wir schließen uns den Vertretern der letzten Anschauung an.

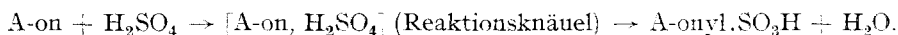
Nach M. Trautz nennt man mehrere, im erfolgreichen Zusammenstoß befindliche Moleküle „Reaktionsknäuel“<sup>6)</sup>. Um den Zusammenstoß zweier Moleküle erfolgreich zu machen, ist es notwendig, daß im Reaktionsknäuel, der einen „aktivierten“ Zustand darstellt, eine die mittlere Energie des Ausgangssystems übersteigende potentielle Energie vorhanden ist, die bei konstanter Temperatur von außen zugeführt werden muß. Hierbei ist es gleichgültig, welcher der beiden Reaktionspartner diesen Energie-Überschuß beibringt. Bezogen auf ein Mol der Ausgangsstoffe ist dieser Energie-Überschuß die Aktivierungsenergie.

Diese Überlegungen gelten streng nur für den Gas-Zustand. Sie werden aber allgemein auch auf Umsetzungen in verdünnter Lösung angewendet. Dies macht jedoch die Voraussetzung nötig, daß das Lösungsmittel selbst keinen Einfluß auf die Reaktionsteilnehmer ausübt, das Gelöste also energetisch sich so verhält wie in der Gasphase. Daß diese Annahme häufig nicht zutreffen wird, ist von vornherein sicher. Daß sie aber, wie von uns gezeigt

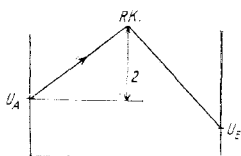
<sup>6)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **102**, 81 [1918]; **106**, 149 [1919].

werden konnte, selbst bei unpolaren Molekülen nur mit starken Einschränkungen gültig ist, machte es nötig, wenn überhaupt der Aktivierungsenergie ein realer Sinn unterlegt werden soll, den Einfluß des Lösungsmittels zahlenmäßig zu erfassen.

Die Sulfurierung des Anthrachinons (A-on) mittels wasserhaltiger Schwefelsäure verläuft nach dem allgemeinen Schema:



In diesem System dient als Lösungsmittel Schwefelsäure verschiedener Konzentration. Es ist nun durchaus verständlich, daß die Sulfurierung umso langsamer verläuft, je verdünnter die Schwefelsäure ist. Wir hatten seinerzeit gefunden, daß mit der Änderung der Schwefelsäure-Konzentration sich aber auch die Aktivierungsenergie stark ändert, während die Aktionskonstante, deren Änderung eigentlich erwartungsgemäß die Geschwindigkeits-Änderung mit der Konzentration zum Ausdruck bringen sollte, sich nur wenig ändert<sup>7)</sup>. Dieser Befund steht aber im Gegensatz zu den theoretischen Vorstellungen, deren Grundlage das obenstehende Schema ist. Wir hatten beim damaligen Stand unserer Kenntnisse zur Erklärung dieser Tatsachen nur die Möglichkeit, daß entweder verschiedene Hydrate der Schwefelsäure nebeneinander wirksam sind, oder daß es sich um ein Nebeneinander von Sulfurierungen mittels Schwefelsäure-Monohydrats und Schwefeltrioxyds handelt. Wir haben uns damals für die letztere Möglichkeit entschieden, da eine Schwefelsäure, die vollkommen aus dem Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$  besteht, erst bei einer Temperatur auf Anthrachinon sulfurierend wirkt, die dem Siedepunkte dieses Hydrates entspricht, einem Punkte also, bei dem Wasser abdestilliert unter Ausbildung niedrigerer Hydrate.



Abbild. 3.

Auf Grund neuerer Versuche und Überlegungen ergibt sich aber nun noch eine dritte Möglichkeit. Wenn die Sulfurierung des Anthrachinons nach obigem Schema nur mit Schwefelsäure-Monohydrat verläuft, dann muß für die Umsetzung im Gas-Zustand die Beziehung gelten: Im Reaktionsknäuel ist für die nicht-reversible Sulfurierung die potentielle Energie für die Umsetzung um  $q$  cal höher als die mittlere Energie des Systems Anthrachinon/Schwefelsäure-Monohydrat.

Für den Gaszustand aber gilt nun, daß, wenn die mittlere potentielle Energie eines der beiden Umsetzungsteilnehmer sich erniedrigt, derselbe Betrag an potentieller Energie vom anderen Umsetzungsteilnehmer aufgebracht werden muß, wenn die Umsetzung stattfinden soll.

Noch weniger als vom eigentlichen Umsetzungsablauf wissen wir vom Zustand eines Moleküls in Lösung. Im allgemeinen tritt immer beim Auflösen eine Wärmetönung auf, die, Lösungswärme genannt, zeigt, daß energetische Veränderungen im System erfolgen. Diese Veränderungen können nun vielfacher Art sein, wobei nur diejenigen Veränderungen hier unsere Teilnahme erwecken werden, die die potentielle Energie des Systems betreffen. Eine Zerlegung der Energie-Änderung beim Auflösen in einzelne Komponenten, die einem der beiden Bestandteile der Lösung gesondert zuzuteilen wären, ist unmöglich.

<sup>7)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 142, 258 [1935].

Bei der Auflösung des krystallisierten Anthrachinons in Schwefelsäure-Monohydrat sind die folgenden, energetischen Änderungen anzunehmen:

1) Die Gitterkräfte, die den Krystall aus Einzelmolekülen aufbauen, müssen überwunden werden, bis die Einzelmoleküle sich vollständig voneinander entfernt haben. Die hierzu nötige Energie  $U_k$  muß dem Krystall zugeführt werden: sie entspricht der Sublimationswärme  $SW$  des Anthrachinons und ist negativ, d. h. ohne Zufuhr von Energie kühlt sich das System ab. Dieser Energiebetrag wird bei konstanter Temperatur in erster Linie zur Überwindung van der Waalscher Kräfte dienen und eine Vergrößerung der kinetischen Bewegungsenergie der Einzelmoleküle verursachen. Es ist demnach zu erwarten, daß er hauptsächlich in potentielle Umsetzungsenergie verwandelt wird.

2) Ebenso wie beim Anthrachinon wird auch die potentielle Energie der Moleküle des Schwefelsäure-Monohydrates verändert werden, wenn diese bei der Auflösung des Anthrachinons voneinander entfernt werden müssen, um den Anthrachinon-Molekülen den Zutritt zu gestatten. Auch dieser Energiebetrag  $U_1$  ist negativ und entspricht der Verdampfungswärme  $VW_2$  der Schwefelsäure. Hier tritt uns bereits die erste Schwierigkeit entgegen, da beim Lösungsmittel je nach der Konzentration der Lösung, der Größe der gelösten sowie der Lösungsmittel-Moleküle nur ein wechselnder Bruchteil der Lösungsmittel-Moleküle dieser Trennung unterliegen wird. Über die Größe dieses Bruchteils wären Aussagen nur schätzungsweise möglich.

3) Bei der Annäherung der gelösten Moleküle an die Lösungsmittel-Moleküle werden zwischen beiden van der Waalsche Kräfte wirksam werden, so daß beide Molekül-Arten wieder „kondensiert“ werden, und zwar, wie später bei der Schwefelsäure gezeigt werden soll, so, daß die Anthrachinon-Moleküle in der Lösung als flüssig angenommen werden müssen. Auch hier tritt die Schwierigkeit auf, daß die Größe dieser Kondensationsarbeit nicht angegeben werden kann. Der Einfachheit halber sei hier die Annahme gemacht, daß sie für die beiden Molekül-Arten gleich groß ist wie die Trennungsarbeit. Sie ist im Endwert positiv und entspricht den beiden Verdampfungswärmen  $VW_A$  und  $VW_1$ .

Beim Auflösen von einem Mol Anthrachinon in Schwefelsäure-Monohydrat hat sich die mittlere Energie des Gesamtsystems wie folgt geändert:  $U_1 = U$  (Summe  $U_k - U_{H_2SO_4}$ ) +  $VW_1 - VW_1 - SW_A - VW_A = U + S_A$  (Schmelzwärme des Anthrachinons).

Hierbei sind die bei der Auflösung möglichen Veränderungen der Rotationsenergie und der innermolekularen und inneratomaren Schwingungsenergien nicht berücksichtigt. Zur Vereinfachung muß angenommen werden, daß diese Änderungen bei konstanter Temperatur neben den genannten Änderungen klein und zu vernachlässigen sind. G. Gehlhoff hat für einfache organische Moleküle zeigen können, daß in verdünnten Lösungen die Lösungswärme etwa gleich der Schmelzwärme des gelösten Stoffes ist<sup>8)</sup>.

Nach den bisherigen Überlegungen ist also die mittlere Energie der Lösung bei konstanter Temperatur, also unter Zufuhr von Energie, um die Schmelzwärme des Anthrachinons höher als die Summe der mittleren Energien der Ausgangsstoffe. Hierbei ist eine Zuteilung oder Verteilung

<sup>8)</sup> Ztschr. physik. Chem. 98, 255 (1921).

dieses Energiebetrages auf die potentielle Energie des Systems oder auf die einzelnen Umsetzungsteilnehmer nicht möglich.

In dem von uns behandelten Falle polarer Moleküle wird bei der Annäherung der Moleküle des Gelösten an die Lösungsmittel-Moleküle außer den berücksichtigten Wirkungen noch die als Solvatation bekannte Erscheinung auftreten. Das System der Lösung ist also charakterisiert:  $U_1 = U + S_A - HW_A$  (Solvationswärme); diese Solvationswärme ist in allen von uns gemessenen Fällen positiv. Die Lösungswärme, die die Gesamtänderung der mittleren Energie des Systems angibt:  $U - U_1 = LW = S_A - HW_A$ , in unserem Beispiel:  $3600 = -7800 + HW_A$ . Die eigentliche Solvationswärme ist daher:  $HW_A = 3600 + 7800 = 11400$  cal.

Die Gesamtenergie des Systems Anthrachinon/Schwefelsäure-Monohydrat  $U_L$  ist gekennzeichnet durch die potentiellen, unbekanntenen Energien  $U_A$  des Anthrachinon-Krystals und  $U_S$  des Schwefelsäure-Monohydrates:  $U_L = U_S + (U_A + 7800 - 11400) = U_S + U_A - 3600$  cal. Um dieses System reaktionskinetisch auswerten zu können, muß es auf den Gaszustand bezogen werden, indem die Verdampfungswärmen der Umsetzungsteilnehmer zugezählt werden:  $U_{Gas} = U_L + VW_L = U_S + VW_S + U_A + VW_A - 3600$  cal.

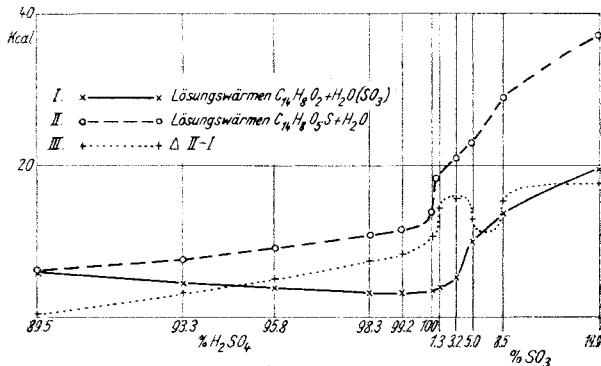
Die gleichen Überlegungen haben zu gelten für die Schwefelsäuren verschiedener Konzentration, die aus Monohydrat und Wasser entstehen. Berechnet man in der oben geschilderten Weise die Gesamtenergie der verdünnten Schwefelsäure  $U_{SS}$ , dann erhält man, bezogen auf ein Mol Schwefelsäure-Monohydrat in der verdünnten Säure, z. B. für 89,5-proz. Schwefelsäure:  $U_{SS} = U_S + U_{H_2O} - HW = U_S + U_{H_2O} - 4660$  cal.

Für das System Anthrachinon/Schwefelsäure beliebiger Konzentration ergibt sich demnach:  $U$  (Lösung) =  $U_{SS} + U_L = U_S + U_{H_2O} - LW_{H_2O} + U_A - LW_A$ . Bezogen auf den Gaszustand, in dem die Konzentration der Schwefelsäure keine Bedeutung hat, sondern das Verdünnungswasser der Schwefelsäure aus der linken Seite der theoretischen Reaktionsgleichung herausfällt, kommt demnach zu  $U$  (Lösung) noch die Verdampfungswärme von je ein Mol Anthrachinon flüssig und Schwefelsäure-Monohydrat:  $U$  (Gas) =  $U$  (Lösung) +  $VW$  (A. flüssig) +  $VW$  ( $H_2SO_4$ ).

Mit diesem Energie-Wert für das Ausgangssystem soll die Umsetzung im Gaszustand ablaufen, die Umsetzung von diesem Punkte aus gibt die theoretische Aktivierungsenergie.

In der gleichen Weise ergibt sich für die Gesamtenergie der rauchenden Schwefelsäuren, berechnet auf ein Mol Schwefelsäure-Monohydrat,  $U_0 = U_S + (U_{SO_3} + S_{SO_3} - HW) = U_S + U_{SO_3} - LW$ . Natürlich muß auch hier, wie beim Verdünnungswasser der wasserhaltigen Schwefelsäuren darauf Rücksicht genommen werden, daß auf ein Mol Schwefelsäure-Monohydrat mit der Konzentration schwankende Mengen Wasser bzw. Schwefeltrioxyd entfallen. In Reihe 2 der Tafel 3 und in Abbild. 4 ist die Gesamtenergie der Systeme Anthrachinon/Schwefelsäure, berechnet auf je ein Mol Anthrachinon und Schwefelsäure-Monohydrat, zusammengestellt. Die unbekanntenen Gesamtenergien der Ausgangsstoffe  $U_A + U_S + H_{H_2O}$  bzw.  $U_{SO_3}$  sind für alle Konzentrationen konstant mit  $k$  bezeichnet. Die graphische Darstellung zeigt den eigenartigen Verlauf der Gesamt-Ausgangsenergien, die am größten in etwa 98-proz. Schwefelsäure ist, um von da aus nach beiden Seiten abzunehmen.





Abbild. 4.

Die stillschweigende Annahme bei unseren Überlegungen war, daß alle zugeführte Energie beim Auflösen sich in potentielle Energie für die Reaktion umsetzt. Diese Annahme hat bei konstanter Temperatur große Berechtigung, da erstens im allgemeinen die innermolekulare und inneratomare Energie durch Temperaturerhöhung und Bestrahlung verändert zu werden pflegt, während die durch Auflösung auftretenden Änderungen der Energie sich hauptsächlich in Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar zu machen pflegen.

Zieht man die so ermittelten mittleren potentiellen Energien für die verschiedenen Lösungen von den entsprechenden Aktivierungsenergien der Sulfurierung ab, so erhält man die in Reihe 3 der Tafel 2 zusammengefaßten Zwischenwerte. Diese entsprechen der Aktivierungsenergie für die Sulfurierung bei verschiedenen Schwefelsäure-Konzentrationen von einer für alle Konzentrationen vergleichbaren mittleren Ausgangsenergie aus.

Durch die bisherigen Berechnungen wurde erreicht, daß der energetische Einfluß des Lösungsmittels auf die Umsetzungsteilnehmer ausgeschaltet wurde und daß die ermittelten Aktivierungsenergien auf die Umsetzung in der Gasphase bezogen werden können.

Hierzu führt folgende Überlegung. Das Ausgangssystem ist in jedem Falle gekennzeichnet durch die mittleren potentiellen Energien des Anthrachinon-Krystals, des Schwefelsäure-Monohydrates und des Verdünnungswassers bzw. des Schwefeltrioxydes. Diese sind auf Grund des Umsetzungsschemas für die Umsetzung für alle Konzentrationen der Schwefelsäure konstant. Ebenso ist die mittlere potentielle Energie für den Gaszustand konstant. Die mittlere potentielle Energie der Lösungen ist nun gekennzeichnet durch den Verlust bestimmter Energiebeträge beim Auflösen. Dies bedeutet nun aber nichts anderes, als daß zum Zustandekommen der Umsetzung dieser Verlust an mittlerer potentieller Energie durch Zuführung von Energie wieder aufgebracht werden muß. Wir messen also in der Aktivierungsenergie der Umsetzung nicht die theoretische Aktivierungsenergie, sondern diese einschließlich der für das Rückgängigmachen der beim Auflösen verursachten Energie-Änderung notwendige Energie-Zufuhr. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß nach Abzug dieser Energieänderung von der experimentell ermittelten Aktivierungsenergie eine Aktivierungsenergie

erhalten wird, für die die Umsetzungsteilnehmer mit einer dem Gaszustand entsprechenden mittleren potentiellen Energie ausgestattet sind.

Die Umsetzung des Anthrachinons mit Schwefelsäure-Monohydrat verläuft so, daß zwei Moleküle, die die für die Umsetzung notwendige Aktivierungsenergie und die für das Ablösen der Moleküle von den Lösungsmittel-Molekülen notwendige Energie mitbringen, zusammentreten zum Reaktionsknäuel. Hier erfolgt nun die Umwandlung des Anthrachinons und des Schwefelsäure-Monohydrates in die Anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Wasser. In der Gasphase entstehen beide Endstoffe ebenfalls wieder in der Gasphase. In schwefelsaurer Lösung jedoch werden, ebenso wie bei der Auflösung der Ausgangsstoffe, wieder alle die Erscheinungen auftreten, die dort beobachtet wurden. Es wird also eine positive Wärmetönung auftreten, die durch die Lösungswärme dieser Stoffe in Schwefelsäure der betreffenden Konzentration gekennzeichnet ist. Diese Lösungswärme wird, da die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur vorgenommen wird, dem System zusätzlich zugeführt und ist daher der Zwischen-Energie, wie sie sich in Reihe 3 der Tafel 2 darstellt, zuzuzählen.

Auch in diesem Falle gilt wieder Konstanz des Energie-Unterschiedes für alle Bestandteile des Systems zwischen kristallisiertem bzw. flüssigem Zustand der Ausgangsstoffe und ihrem Gas-Zustand. Auch hier ist also durch die Berücksichtigung der Lösungswärmen das End-System in einen direkt mit dem Gaszustand vergleichbaren Zustand mittlerer potentieller Energie gebracht worden.

Dies bedeutet aber nicht weniger, als daß durch diese Auswertung der Lösungswärmen aller Bestandteile der verschiedenen Systeme vor und nach der Umsetzung die auch für den Gas-Zustand geltende Aktivierungsenergie erhalten wurde, die für alle Konzentrationen wasserhaltiger und rauchender Schwefelsäuren, der Theorie entsprechend, konstant ist.

Reihe 4 der Tafel 2 enthält demnach die theoretische Aktivierungsenergie der Sulfurierung von Anthrachinon mit Schwefelsäure-Monohydrat, deren Wert 39480 cal beträgt.

### C) Folgerungen.

1) Durch die von der Theorie auf Grund des Umsetzungsschemas vorausgesehene Konstanz der Aktivierungsenergie für alle Konzentrationen der verwendeten Schwefelsäuren wird die Richtigkeit unserer Überlegungen und Berechnungen einerseits, die Richtigkeit der Theorie andererseits, bewiesen.

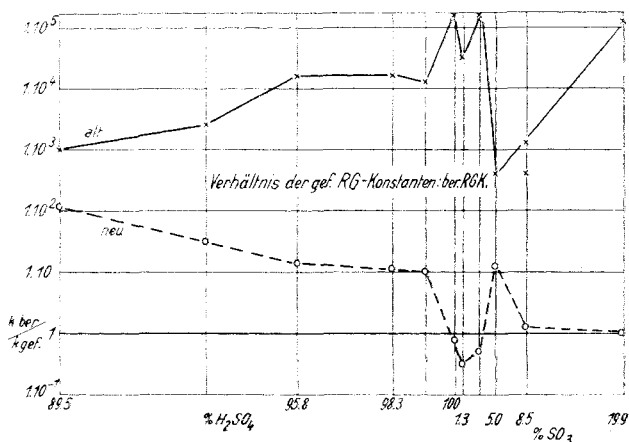
2) Für die Sulfurierung im allgemeinen ergibt sich die Unhaltbarkeit unserer seinerzeitigen Schlußfolgerungen, wonach die Sulfurierung durch Schwefelsäure-Monohydrat und Schwefeltrioxyd unabhängig nebeneinander erfolgt. Die Sulfurierung wird auch in rauchender Schwefelsäure ausschließlich durch das Schwefelsäure-Monohydrat bewirkt, das Schwefeltrioxyd wirkt nur durch die Überführung des Reaktionswassers in Schwefelsäure-Monohydrat.

3) Zur Theorie der Umsetzungen in Lösung: Ein Beweis für die Richtigkeit der hier entwickelten Gedankengänge und gleichzeitig ein Beweis für die Richtigkeit der Kollisionstheorie von Umsetzungen in Lösung, wäre es, wenn mit Hilfe der von uns ermittelten theoretischen Aktivierungsenergie eine Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten möglich

wäre, deren Abweichungen von den experimentell ermittelten unbedeutend und verständlich wären.

Wir haben in der IX. Mitteilung dieser Reihe<sup>9)</sup> durch Rechnung und Vergleich festgestellt, daß die Sulfurierung des Anthrachinons viel langsamer verläuft, als die Theorie erwarten läßt. Hierbei war es vor allem auffallend, daß die Abweichungen von den theoretischen Werten mit steigender Konzentration der Schwefelsäure immer größer werden, wie man aus Reihe 5 der Tafel 4 ersieht. Während das Verhältnis  $K$  (ber.)/ $K$  (gef.) bei 89,5-proz. Schwefelsäure  $1 \times 10^3$  beträgt, steigt es bis zum Monohydrat auf  $3 \times 10^5$  an; ein ähnliches Verhalten ist auch bei den rauchenden Schwefelsäuren zu beobachten.

Berechnet man nun mit der theoretischen Aktivierungsenergie die theoretischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, dann erhält man die in Reihe 4 der Tafel 4 enthaltenen Werte, deren Verhältnis zu den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in der Reihe 6 angegeben ist.



Abbild. 5.

Die berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten stimmen innerhalb der Genauigkeit, die auf Grund der vielen Rechenoperationen zu erwarten ist, mit den experimentell ermittelten Konstanten ausgezeichnet überein.

Besonders bemerkenswert und eine weitere Bestätigung der Theorie ist der Verlauf der Genauigkeit mit der Konzentration. Die größte Genauigkeit zwischen Theorie und Versuch liegt bei etwa 100% Schwefelsäure. Von dort aus nimmt die Genauigkeit nach beiden Seiten hin ab. In verdünnter Schwefelsäure und in rauchender Schwefelsäure ist die Berechnung der Stoßzahlen insofern schwierig, als ein Teil der Schwefelsäure-Moleküle durch Hydrat-Wasser bzw. Übergang in Pyroschwefelsäure dem zur Um-

<sup>9)</sup> B. 69, 2618 [1936].

setzung notwendigen wirksamen Zusammenstoß entzogen ist. Dieser Teil läßt sich rechnerisch nur geschätzt auswerten, so daß mit der Zunahme dieser nicht-reaktionsfähigen Gebilde die Genauigkeit der Berechnung abnimmt.

4) Aus unseren Vorstellungen ergibt sich: Falls das Lösungsmittel gleichzeitig Umsetzungsteilnehmer ist, kann man durch sinngemäße Auswertung der Lösungswärmen aller Umsetzungsteilnehmer die auch für den Gas-Zustand gültige Aktivierungsenergie der Umsetzung bestimmen. Auf diese Weise kann die Richtigkeit der Kollisionstheorie chemischer Umsetzungen in Lösung bewiesen werden und alle Unstimmigkeiten, die in der Form sogenannter langsamer und schneller Reaktionen auftreten, können ohne Annahmen und Schwierigkeiten erklärt werden.

Eine Übertragung dieser Berechnungen auf Umsetzungen, bei denen beide Umsetzungsteilnehmer in einem an der Umsetzung nicht beteiligten Lösungsmittel gelöst sind, ist vorläufig nicht möglich, da die sich in der Lösungswärme aussprechenden Energieänderungen nur dem System Lösungsmittel/Gelöstes als Ganzem zugeteilt werden können.

Tafel 3. Mittlere Energie für die verschiedenen Ausgangs-Systeme, AS = Anthrachinon-Schwefelsäure und End-Systeme ES = Anthrachinon-sulfonsäure-(2)/Reaktionswasser/Schwefelsäure.

1	2	3	4
Konz. d. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AS k—x cal.	ES k—x cal.	3—2
89.5	5750	6060	310
93.3	4380	7700	3320
95.8	3810	8900	5090
98.3	3350	10770	7420
99.2	3420	11700	8280
100.0	3500	13900	10400
1.3 % SO <sub>3</sub>	3930	18300	14370
3.2	5180	20900	15720
5.0	9900	23000	13100
8.5	13800	29250	15450
19.9	19400	37200	17800

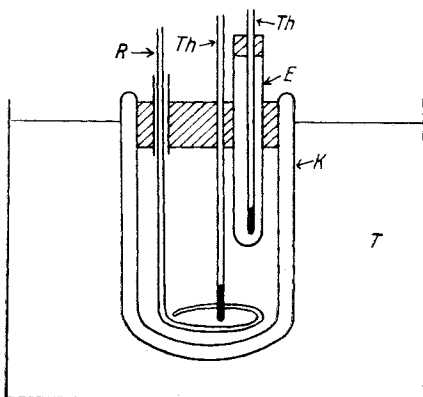
Tafel 4. Vergleich der berechneten und gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, K<sub>g</sub> = Konstante gefunden, K<sub>ba</sub> = theoretische Konstante, mit den experimentell ermittelten q-Werten berechnet, K<sub>bn</sub> = Konstante mit dem neuen q-Wert berechnet.

Konz. d. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>g</sub>	K <sub>ba</sub>	K <sub>ba</sub> /K <sub>g</sub>	K <sub>bn</sub>	K <sub>bn</sub> /K <sub>g</sub>
89.5	1.4 × 10 <sup>-7</sup>	1.3 × 10 <sup>-4</sup>	1 × 10 <sup>3</sup>	2.3 × 10 <sup>-5</sup>	165.0
93.3	3.7 × 10 <sup>-7</sup>	1.9 × 10 <sup>-3</sup>	5 × 10 <sup>3</sup>	2.3 × 10 <sup>-5</sup>	62.0
95.8	5.6 × 10 <sup>-7</sup>	1.4 × 10 <sup>-2</sup>	3 × 10 <sup>4</sup>	1.5 × 10 <sup>-5</sup>	25.0
98.3	1.6 × 10 <sup>-6</sup>	5.4 × 10 <sup>-2</sup>	3 × 10 <sup>4</sup>	2.6 × 10 <sup>-5</sup>	16.0
99.2	2.9 × 10 <sup>-6</sup>	6.0 × 10 <sup>-2</sup>	2 × 10 <sup>4</sup>	2.9 × 10 <sup>-5</sup>	10.0
100.0	4.4 × 10 <sup>-5</sup>	1.5 × 10	3 × 10 <sup>5</sup>	3.6 × 10 <sup>-5</sup>	0.9
1.3 % SO <sub>3</sub>	2.9 × 10 <sup>-6</sup>	4.5 × 10 <sup>-1</sup>	6 × 10 <sup>4</sup>	1.3 × 10 <sup>-7</sup>	0.5
3.2	5.3 × 10 <sup>-6</sup>	1.7 × 10 <sup>-1</sup>	3 × 10 <sup>5</sup>	3.4 × 10 <sup>-5</sup>	0.7
5.0	1.0 × 10 <sup>-6</sup>	7.4 × 10 <sup>-4</sup>	7 × 10 <sup>2</sup>	1.2 × 10 <sup>-5</sup>	12.0
8.5	3.7 × 10 <sup>-6</sup>	7.3 × 10 <sup>-3</sup>	2 × 10 <sup>3</sup>	7.4 × 10 <sup>-6</sup>	2.0
19.9	9.0 × 10 <sup>-6</sup>	1.6	2 × 10 <sup>5</sup>	8.8 × 10 <sup>-6</sup>	1.0

Wir glauben jedoch einen Weg gefunden zu haben, der es erlaubt, diese Energie-Änderung auch auf die Einzelbestandteile einer Lösung zu verteilen. Wenn nämlich von einer Umsetzung, die monomolekular abläuft, die Aktivierungsenergie im Gaszustand bekannt ist, und weiterhin die Aktivierungsenergie in Lösung sowie die Lösungswärme der Umsetzungsteilnehmer in diesen Lösungsmitteln, dann ist eine Zuteilung bestimmter Teile dieser Lösungswärme zum Gelösten oder zum Lösungsmittel möglich, wenn unsere Vorstellungen, die in dieser Abhandlung bewiesen wurden, richtig sind. Diesbezügliche Versuche sind im Gang.

D) Versuche.

Die Messung der Lösungswärme erfolgte in der skizzierten Anlage. Diese besteht aus dem großen Thermostaten T und dem eigentlichen Calorimeter. K ist ein Dewarsches Gefäß, R ein Rührer, Th Thermometer mit 0,01°-Teilung. E ist ein Glasrohr, das im Korkverschluß des Calorimeters befestigt ist und einen dünnen Boden besitzt, der für jede Messung neu zugeschmolzen, durch Zertrümmern mittels des Thermometers die auf konstante Temperatur gebrachte Schwefelsäure zur feingepulverten Substanz im Thermostaten zulaufen läßt. Die Meßgenauigkeit ist mit dieser Apparatur durch Reihenversuche zu 2% bestimmt worden.



Abbild. 6.

Indirekte Bestimmung der Lösungswärme von SO<sub>3</sub> in Schwefelsäure-Monohydrat.

Infolge der zu geringen bzw. zu langsamen Löslichkeit von kristallisiertem Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure, gelingt die direkte Bestimmung der Lösungswärme nicht mit der gewünschten Genauigkeit. Aus den Messungen der Lösungswärme von Oleum verschiedener Konzentration in Wasser läßt sich die Lösungswärme des Schwefeltrioxyds in Monohydrat jedoch berechnen.

Lösungswärme von 1000 g Schwefelsäure-Monohydrat in Wasser:	193.0 Kcal
Lösungswärme von 1000 g Schwefeltrioxyd in Wasser:	515 ..
Lösungswärme von 1000 g Oleum 1.3% in Wasser:	196 ..
Lösungswärme berechnet: 987 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	190.4 Kcal
13 g SO <sub>3</sub> :	6.7 ..
	<hr/>
	197.1 ..
gefunden:	196.0 ..
	<hr/>
	1.1 Kcal

Umgerechnet auf ein Mol Schwefeltrioxyd ergibt sich als Lösungswärme beim Lösen auf 1.3% Oleum: 6780 cal/Mol.