

EINFLUSS DER IONENSTÄRKE AUF DIE ALKALISCHE HYDROLYSE VON KALIUMÄTHYLMALONAT UND KALIUMÄTHYLOXALAT

V. HOLBA und M. RIEVAJ

*Institut für physikalische Chemie,
Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 11. August 1971

Es wurde die Kinetik der alkalischen Hydrolyse von Kaliumäthylmalonat und Kaliumäthyloxalat im Medium von Natriumperchlorat verschiedener Konzentration bei mehreren Temperaturen untersucht, und aus den Meßdaten wurden die thermodynamischen Aktivierungsparameter in Abhängigkeit von der Ionenstärke berechnet. Die Resultate wurden mit den für den primären Salzeffekt geltenden theoretischen Beziehungen konfrontiert, mit denen die experimentellen Daten nur in qualitativer Übereinstimmung stehen. Es wird auf den möglichen Zusammenhang zwischen dem spezifischen Einfluß des Perchlorats und seinem bekannten Einfluß auf die Wasserstruktur hingewiesen.

Die Halbesten der Dicarboxylsäuren sind hinsichtlich des Einflusses der Elektrolyten auf die Kinetik ihrer alkalischen Hydrolyse bereits untersucht worden¹⁻⁴. Dabei wurde gefunden, daß durch einige Ionen die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktionen in einer solchen Weise verändert wird, daß sich diese Änderungen nicht mit Hilfe der einfachen elektrostatischen Theorie des primären Salzeffektes erklären lassen. Ein solcher Verlauf wurde besonders bei Gegenwart von Elektrolyten beobachtet, die mehrwertige Kationen und Thallium(I)-Ionen³ oder mehrwertige Anionen⁴ enthalten. Nur bei Anwendung von uni-univalenten Elektrolyten entsprechen die Meßwerte der Gleichung⁵

$$\log k = \log k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu. \quad (1)$$

In Gegenwart anderer Elektrolyte wurden Abweichungen beobachtet. In den zitierten Arbeiten wird der Einfluß von Natriumperchlorat, das häufig zur Einstellung der Ionenstärke verwendet wird, nicht beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit orientierten wir uns auf die Untersuchung der Kinetik der alkalischen Hydrolyse von Kaliumäthylmalonat und Kaliumäthyloxalat im Medium von verschiedener Natriumperchlorat-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen, mit dem Ziel, Informationen über die Wirkung des Natriumperchlorats auf die Geschwindigkeit sowie auf die thermodynamischen Aktivierungsparameter der untersuchten Reaktionen zu erhalten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Kaliumäthylmalonat wurde nach Zit.⁶ und Kaliumäthylmalonat nach Zit.⁷ bereitet. Analysen: Für Kaliumäthylmalonat $C_5H_7KO_4$ (170,2) berechnet: 35,26% C, 4,14% H; gefunden: 34,7% C, 4,3% H. Für Kaliumäthylmalonat $C_4H_5KO_4$ (156,2) berechnet: 30,74% C, 3,22% H; gefunden: 30,8% C, 3,4% H. Natriumperchlorat war das Präparat der Fa. Fluka (Basel), und die übrigen benutzten Chemikalien waren Präparate der Fa. Lachema (Brno), alle von analytischer Reinheit. Bei der Untersuchung der Hydrolysekinetik wurde in nachstehender Weise verfahren. Die bereitete Lösung des Esters in einer Polyäthylenflasche und die in einem anderen Gefäß befindliche Natriumhydroxidlösung wurden in den Grenzen von $\pm 0,05^\circ$ auf die gewünschte Temperatur thermostatisiert. Nach der Temperierung der beiden Lösungen wurde mit einer Pipette, die mit einem Temperiermantel versehen war, die Hydroxidlösung in die Esterlösung pipettiert, durch die gleichzeitig ein Stickstoffstrom geleitet wurde. Als Reaktionsbeginn wurde die Zeit gerechnet, bei der die Hälfte der Hydroxidlösung aus der Pipette ausgeflossen war. Die Konzentration und das Volumen der Hydroxidlösung und des Esters wurden derart gewählt, daß nach ihrem Zusammenfügen jeweils eine Lösung von gleicher Ausgangskonzentration der reagierenden Stoffe entstand (5,13 mmol/l bei der Hydrolyse des Kaliumäthylmalonats und 1,25 mmol/l bei der Hydrolyse des Kaliumäthylmalonats). Natriumperchlorat wurde je nach Bedarf zu der Esterlösung zugefügt. Bei der Probeentnahme aus dem Reaktionsgemisch wurde ein Teil der Lösung aus dem Reaktionsgefäß mit Stickstoff in eine mit einem Kühlmantel versehene Bürette gedrückt und aus ihr das abgemessene Volumen in einen mit Eis gekühlten Titrierkolben ausfließen gelassen. Während der Titration wurde im Titrierkolben durch Durchleiten von Stickstoff eine inerte Atmosphäre unterhalten. Bei der Untersuchung der Hydrolysekinetik von Kaliumäthylmalonat wurde die entnommene Probe unmittelbar mit Oxalsäurelösung unter Anwendung von Thymolblau als Indikator titriert. Angesichts der höheren Hydrolysegeschwindigkeit von Kaliumäthylmalonat ließ man in diesem Fall das abgemessene Probevolumen in eine im Titrierkolben vorgelegte Lösung von saurem Kaliumphthalat fließen, wobei die Reaktion zum Stillstand kam³. Der Überschuß des sauren Phthalats wurde dann mit Natriumhydroxidlösung titriert. Für die Titration wurde in beiden Fällen eine automatische Bürette nach Fähnrich (FMB, Labora, Prag) benutzt. Jede ermittelte Geschwindigkeitskonstante ist ein Mittelwert aus drei bis vier unabhängigen Messungen. Der relative Fehler der Geschwindigkeitskonstanten überstieg bei der Hydrolyse von Kaliumäthylmalonat nicht 2%, und bei der Hydrolyse von Kaliumäthylmalonat war der relative Fehler bloß in einigen Fällen höher (maximal 2,7%).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die beiden untersuchten Reaktionen erfüllen unter den gegebenen Bedingungen die kinetische Gleichung zweiter Ordnung. Die für verschiedene Ionenstärken und Temperaturen erhaltenen Resultate sind in Tabelle I aufgeführt. Die angeführten Ionenstärken wurden aus den Anfangskonzentrationen berechnet. Die Änderung der Ionenstärke im Verlauf der Reaktionen war gegenüber dem angewandten Ionenstärkeintervall und der Anfangskonzentration klein (5% im Fall von Kaliumäthylmalonat und weniger als 5% im Fall von Kaliumäthylmalonat bei einem Reaktionsablauf bis 60%). Im Einklang damit war auch die kinetische Abhängigkeit $1/[OH^-] = f(t)$ bei beiden Reaktionen im gesamten untersuchten Bereich linear. Zur Auswertung der Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke diente die Beziehung (I), wobei der $\log k'_0$, definiert nach der Beziehung⁵

TABELLE I

Hydrolyse-Geschwindigkeitskonstanten von Kaliumäthylmalonat und Kaliumäthylloxalat in Abhängigkeit von der Temperatur und der Ionenstärke

$c(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{K}) = c(\text{NaOH}) = 5,137 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $c(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{K}) = c(\text{NaOH}) = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

°C	μ , mol/l	k , l mol ⁻¹ min ⁻¹	°C	μ , mol/l	k , l mol ⁻¹ min ⁻¹
Kaliumäthylmalonat					
20	0,01	0,732	30	0,06	1,653
20	0,02	0,769	30	0,08	1,713
20	0,03	0,788	30	0,10	1,799
20	0,06	0,844	35	0,01	1,885
20	0,08	0,890	35	0,02	2,073
20	0,10	0,926	35	0,03	2,202
25	0,01	1,042	35	0,06	2,358
25	0,02	1,084	35	0,08	2,361
25	0,03	1,119	35	0,10	2,439
25	0,06	1,203	40	0,01	2,605
25	0,08	1,223	40	0,02	2,743
25	0,10	1,292	40	0,03	2,891
30	0,01	1,398	40	0,06	3,036
30	0,02	1,512	40	0,08	3,281
30	0,03	1,582	40	0,10	3,425
Kaliumäthylloxalat					
10	0,01	14,11	20	0,08	31,51
10	0,03	15,66	20	0,10	34,04
10	0,06	17,14	25	0,01	30,43
10	0,08	18,13	25	0,03	35,77
10	0,10	19,10	25	0,06	38,16
15	0,01	18,08	25	0,08	41,60
15	0,03	20,25	25	0,10	42,10
15	0,06	22,85	30	0,01	39,05
15	0,08	23,53	30	0,03	44,05
15	0,10	24,46	30	0,06	51,26
20	0,01	23,91	30	0,08	53,20
20	0,03	27,41	30	0,10	54,90
20	0,06	30,45	—	—	—

$$\log k'_0 = \log k - 2A \sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) \quad (2)$$

aufgetragen wurde ($z_A z_B = 1$). Für die Konstante A bei verschiedenen Temperaturen wurden die Tabellenwerte⁸ herangezogen. Die Abhängigkeit des $\log k'_0$ von der Ionenstärke bei verschiedenen Temperaturen ist für die Hydrolyse von Kaliumäthylmalonat in Abb. 1 und für die Hydrolyse von Kaliumäthylmalonat in Abb. 2 graphisch dargestellt. Aus der gemessenen Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Ionenstärken und Temperaturen kann man die Abhängigkeit der thermodynamischen Aktivierungsparameter von der Ionenstärke bestimmen. Die Werte der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie in Abhängigkeit von der Ionenstärke sind in Tabelle II aufgeführt. Zur Ermittlung des Bestimmungsfehlers der Aktivierungsenergie wurde die Beziehung nach Zit.⁹ herangezogen. Der so berechnete relative Fehler überstieg nicht 2,5%. Aus den Werten in Tabelle II folgt, daß sich der Einfluß des Natriumperchlorats auf die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktionen vom Einfluß einiger anderer uni-univalenten Elektrolyten unterscheidet. Anstatt der linearen Abhängigkeit des $\log k'_0$ von der Ionenstärke (Beziehung (1)) ist besonders bei niedrigeren Temperaturen eine Krümmung zu beobachten (Abb. 1, 2). Aus diesem Grund ist die zuverlässige Bestimmung des Wertes k_0 bei niedrigeren Temperaturen nicht möglich. Für Kaliumäthylmalonat ergibt sich bei 35°C $k_0 = 1,58 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, was eine gute Übereinstimmung mit dem in Arbeit² angeführten Wert $1,503 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ist. Ähnlich wie in den vorangegangenen Arbeiten anderer Autoren^{3,4} resultiert auch aus unseren Beobachtungen, daß man die durch Zusatz der Elektrolyten zum Reaktionsgemisch bewirkten Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht im Rahmen der bloßen elektrostatischen Theorien befriedigend erklären kann. Zu einer ähnlichen Schluß-

TABELLE II

Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A (kcal/mol) und Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger (cal/mol K) der Kaliumäthylmalonat- und Kaliumäthylmalonat-Hydrolyse von der Ionenstärke μ (mol/l)

μ	0,01	0,02	0,03	0,06	0,08	0,10
Kaliumäthylmalonat						
E_A	11,59	11,57	11,71	11,83	11,95	11,92
ΔS^\ddagger	-29,5	-29,4	-28,9	-28,4	-27,9	-27,9
Kaliumäthylmalonat						
E_A	8,79	—	8,87	8,99	9,08	9,14
ΔS^\ddagger	-32,1	—	-31,6	-30,9	-30,5	-30,3

folgerung führt auch der Vergleich der gemessenen Abhängigkeiten der thermodynamischen Aktivierungsparameter von der Ionenstärke mit den theoretischen Beziehungen. Für die Abhängigkeit der Arrheniusschen Aktivierungsenergie von der Ionenstärke leitete Moelwyn-Hughes¹⁰ eine Beziehung ab, die in unserem Fall, nach Einsetzen der numerischen Werte der Konstanten, die Form

$$E_A = E_A^0 + 800 z_A z_B \sqrt{\mu} \quad (3)$$

besitzt. Aus den Daten in Tabelle II ist zu entnehmen, daß, in qualitativer Übereinstimmung mit Beziehung (3), die gemessene Aktivierungsenergie mit der Ionenstärke ansteigt, wobei man die betreffende Abhängigkeit unter Bezug auf die Streuung der experimentellen Werte für linear ansehen kann. Die gemessene Zunahme der Aktivierungsenergie ist aber in beiden untersuchten Fällen größer als die für das gegebene Ionenstärke-Intervall nach Beziehung (3) berechnete theoretische Zunahme. Für die Aktivierungsentropie sollte nach der einfachen elektrostatischen Theorie die approximative Beziehung¹¹ $\Delta S^* = -10z_A z_B$ erfüllt sein. Die von uns gemessenen ΔS^* -Werte sind zwar im Einklang mit dieser Beziehung im gesamten untersuchten

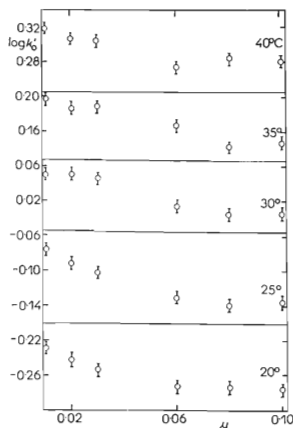


Abb. 1

Abhängigkeit $\log k'_0 = f(\mu)$ für die alkalische Hydrolyse von Kaliumäthylmalonat

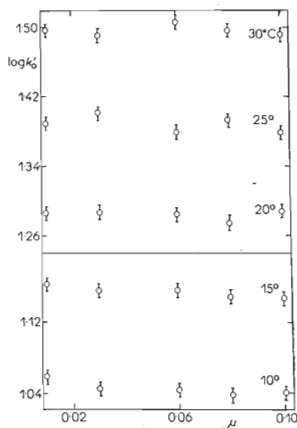


Abb. 2

Abhängigkeit $\log k'_0 = f(\mu)$ für die alkalische Hydrolyse von Kaliumäthylloxalat

Ionenstärke-Intervall negativ, aber der numerische Wert von ΔS^* ist bei beiden untersuchten Reaktionen etwa dreimal so hoch wie der theoretische Wert (Tab. II). Wie es sich gezeigt hatte, kann der spezifische Effekt der Elektrolyten auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen in der Wirkung der Ionen des zugesetzten Elektrolyten auf die Hydratationssphäre der reagierenden Ionen und des aktivierten Komplexes beruhen, womit der Einfluß des Elektrolyten auf die Struktur des Lösungsmittels^{12,13} eng zusammenhängt. Aus den spektroskopischen Messungen, die sich mit der Untersuchung des Einflusses der Elektrolyten auf die Struktur des Wassers befassen, folgt, daß das Perchloratanion einen ausgeprägten Einfluß besitzt, der auf der Brechung der Wasserstruktur beruht und zwar in erheblich stärkerem Maße als viele andere Anionen¹⁴⁻¹⁶. Ähnlich kann man konstatieren, daß der Zusatz von Perchlorat auf das Spektrum im nahen Infrarot den gleichen Einfluß wie die Temperaturerhöhung^{17,18} ausübt. Die Ergebnisse unserer Messungen ermöglichen eine Interpretation, die im Einklang mit den angeführten spektroskopischen Messungen steht. Es zeigt sich, daß die Abweichungen der gemessenen Abhängigkeiten von der Voraussage nach den elektrostatischen Theorien größer sind bei niedrigeren Temperaturen, bei denen sich der störende Einfluß des Perchloratanions auf die Struktur des Wassers stärker geltend machen kann.

LITERATUR

1. Westheimer F. H., Jones W. A., Lad R. A.: *J. Chem. Phys.* 10, 478 (1942).
2. Svirbely W. J., Mador I. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5699 (1950).
3. Hoppé J. I., Prue J. E.: *J. Chem. Soc.* 1775 (1957).
4. Indelli A., Nolan G., Amis E. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3237 (1960).
5. Guggenheim E. A., Prue J. E.: *Physicochemical Calculations, russische Übersetzung: Fiziko-chimičeskije Rasčoty*, S. 450. Izd. Inostr. Lit., Moskau 1958.
6. Breslow D. S., Baumgarten E., Hauser C. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1287 (1944).
7. La Mer V. K., Greenspan J.: *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1492 (1934).
8. Robinson R. A., Stokes R. H.: *Electrolyte Solutions, russische Übersetzung: Rastvory Elektrolitov*, S. 541. Izd. Inostr. Lit., Moskau 1963.
9. Indelli A., Amis E. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 82, 332 (1960).
10. Moelwyn-Hughes E. A.: *The Kinetics of Reactions in Solution*, S. 102. Clarendon Press, Oxford 1947.
11. Laidler K. J.: *Chemical Kinetics*, S. 134. Mc Graw-Hill, New York 1950.
12. Perlmutter-Hayman B., Stein G.: *J. Chem. Phys.* 40, 848 (1964).
13. Giacomelli A.: *Gazz. Chim. Ital* 100, 414 (1970).
14. Kecki Z., Witanowski J., Akst-Lipszyc K., Minc S.: *Roczniki Chem.* 40, 919 (1966).
15. Kecki Z., Dryjański P., Kozłowska E.: *Roczniki Chem.* 42, 1749 (1968).
16. Walrafen G. E.: *J. Chem. Phys.* 62, 4176 (1970).
17. Bonner O. D., Woolsey G. B.: *J. Phys. Chem.* 72, 899 (1968).
18. Luck W. A. P.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67, 186 (1963).

Übersetzt von M. Wichsová.