

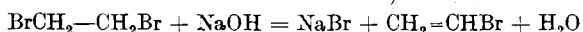
63. Reaktionsgeschwindigkeit und Solvatation.

Zur Theorie der Verseifung von Äthylenbromid
mit alkoholischem Alkalihydroxyd

von A. L. Bernoulli und J. Kaspar.

(31. III. 37.)

A. L. Bernoulli und W. Kampli¹⁾ gelang es bei der Verseifung von Äthylenbromid mit alkoholischem Alkalihydroxyd ein einheitliches Reaktionsprodukt, Vinylbromid, zu erhalten. Der Vorgang konnte als bimolekulare Reaktion, im Sinne der Gleichung:



gedeutet werden.

Die Geschwindigkeitskonstante in reinem Alkohol betrug bei 21° C.

$$k' = k \cdot 0,4343 = 0,01125$$

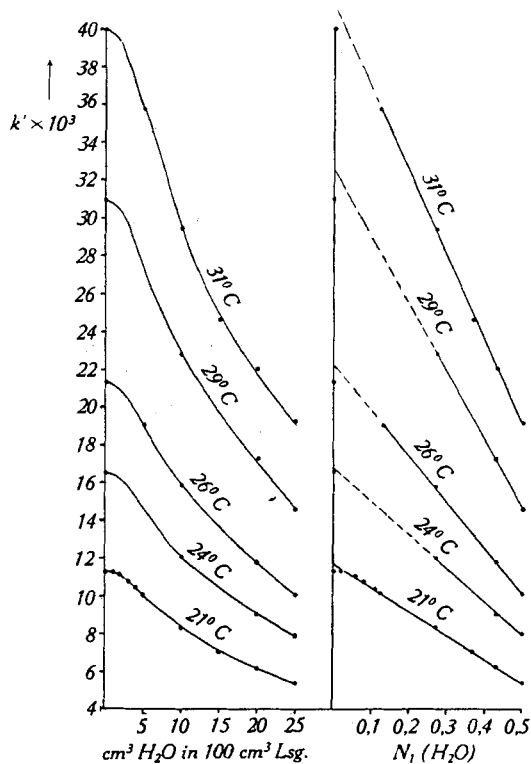


Fig. 1.

Fig. 2.

¹⁾ Helv. 16, 1187 (1933).

Bei Wasserzugabe blieb die Reaktion bimolekular, der Wert der Konstanten sank jedoch mit zunehmendem Wassergehalt ab. Einen Überblick über die erhaltenen Werte gibt Fig. 1 für Temperaturen von 21° bis 31° C (nach Werten von *B. u. K.*). Abzisse: cm³ H₂O in 100 cm³ Lösungsmittelgemisch, Ordinate: $k' \times 10^3$.

Eine einfache Gesetzmässigkeit war nicht zu erkennen.

Die Temperaturfunktion von k konnte innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes (21°—31° C) durch die Formel:

$$k_1' = k_2' e^{r(T_1 - T_2)}$$

T = absol. Temperatur.

wiedergegeben werden.

Sie galt unabhängig vom Wassergehalt der Lösung. r ist eine allgemeine Konstante von der Grösse:

$$r = 0,0547/0,4343 = 0,126$$

Eine theoretische Begründung der Formel wurde nicht gegeben, dagegen die Vermutung ausgesprochen, dass sie für grössere Temperaturbereiche wahrscheinlich keine Geltung besässe.

Es soll zunächst gezeigt werden, dass die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt in der oben gewählten Darstellungsweise durch die Volumenkontraktion beim Vermischen von Alkohol mit Wasser eine Verzerrung erfährt.

Man scheidet den Einfluss der Volumenkontraktion von vornherein aus, wenn man den Gehalt an Wasser in der Lösung in Molbruch verzeichnet.

Die Umrechnung wurde wie folgt vorgenommen: 0,5 cm³ H₂O wurde stets von den oben angegebenen cm³ H₂O abgezogen, da nach *Bernoulli* und *Kambli* durchschnittlich 0,5 cm³ H₂O zur Bildung des NaOH aus C₂H₅ONa (Na-Metall war in C₂H₅OH gelöst worden) verbraucht wurden. Die Zahl der Mole H₂O ergab sich, indem näherungsweise das Gewicht gleich dem Volumen gesetzt wurde.

$$n_1 = \frac{v}{M_1} \tag{1}$$

n_1 = Molzahl H₂O; M_1 = Molekulargew. H₂O; v = Volumen H₂O.

Ist V das Gesamtvolumen der Lösung und s ihr spezifisches Gewicht, so gilt für das Gewicht der Lösung:

$$V \cdot s = n_1 M_1 + n_2 M_2$$

n_2 = Molzahl C₂H₅OH; M_2 = Molekulargewicht C₂H₅OH,

wenn man die für das Gesamtbild unbedeutenden Mengen NaOH und BrCH₂—CH₂Br vernachlässigt.

$$n_1 = \frac{V \cdot s - n_2 \cdot M_2}{M_1} \tag{2}$$

Drückt man den Anteil des Alkohols an dem Gemisch in Gewichtsproz. (p) aus, so gilt:

$$\frac{n_2 \cdot M_2}{V \cdot s} = \frac{p}{100}$$

$$n_2 = \frac{V \cdot s \cdot p}{100 \cdot M_2} \tag{3 a}$$

In Verbindung mit (2) erhält man:

$$n_1 = \frac{V \cdot s}{M_1} \left(1 - \frac{p}{100}\right) \quad (3b)$$

Nach *Landolt-Börnstein*, Phys.-Chem. Tabellen I, Tab. 97, lässt sich jedem s ein p zuordnen.

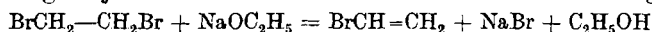
Man errechnet aus (3a) n_2 , aus (3b) n_1 , und stellt die Funktion $n_2 = f(n_1)$ graph. dar.

An Hand der erhaltenen Kurve lassen sich den nach (1) aus dem Experiment errechneten n_1 -Werten die zugehörigen n_2 -Werte zuordnen. Den Molenbruch erhält man mit

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Stellt man nun die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von dem Molenbruch H_2O (N_1) graphisch dar, so erhält man das Diagramm 2.

Mit Ausnahme der k' -Werte für reinen Alkohol und für 1 cm^3 , liegen sämtliche k' -Werte auf einer Geraden. *Bernoulli* und *Kambli* zogen aus der Tatsache, dass die k' -Werte für die ersten cm^3 Wasser noch nicht sehr vom k' -Wert des reinen Alkohols abweichen, den Schluss, dass Natriumhydroxyd und Natriumäthylat qualitativ wie quantitativ die gleiche Wirkung besitzen müssten. Die einfachen Verhältnisse des Diagramms 2 scheinen jedoch eher den Schluss nahezu legen, dass in reinem Alkohol, sowie bei sehr kleinem Wasserzusatz die Reaktion anders verläuft als im übrigen Mischungsgebiet. Tatsächlich gilt ja auch für reinen Alkohol die Gleichung:



Setzt man für diese Reaktion eine niedrigere Geschw.-Konstante als für die Reaktion mit Natriumhydroxyd an, und macht man die Annahme, dass bei sehr geringen Wasserzusätzen (bis 1 cm^3) noch nicht das gesamte Natriumäthylat zersetzt ist, so hat man eine einfache Erklärung für die aus dem Gesamtbild „herausfallenden“ k' -Werte.

Extrapoliert man aus den übrigen Werten den k' -Wert für reinen Alkohol, so erhält man einen Wert k'_0 , der für die nachfolgenden Rechnungen von einiger Bedeutung sein wird, dem aber aus den soeben erörterten Gründen eine reale Existenz nicht zugesprochen werden kann.

Die erhaltenen Geraden lassen sich durch die Formel:

$$k_1' = k_0' (1 - N_1 \cdot a) \quad (4)$$

wiedergeben.

$$a = 1,077$$

Theorie.

Es wird gezeigt werden, dass sich formal sowohl die Temperaturfunktion von k' (Gl. 1a) als auch die Abhängigkeit von dem Molenbruch des Wassers (Gl. 4) aus folgenden Annahmen herleiten lassen:

- I) Die reagierenden Stoffe werden aktiviert und solvatisiert.
- II) Es reagieren nur die nicht-hydratisierten, aktivierten Teilchen.

Die quantitative Formulierung des Solvatations- und Aktivierungseinflusses lässt sich auf folgende Weise gewinnen:

Verfolgen wir ein herausgegriffenes Teilchen eine längere Zeit auf seinem Wege durch das Lösungsgemisch, das pro Raumeinheit n_1 Mole vom Lösungsmittel I und n_2 Mole vom Lösungsmittel II enthalten möge, so wird sich das Teilchen einen gewissen Bruchteil der Zeit τ_1 in der Umgebung von Molekeln des Lösungsmittels I und den Bruchteil τ_2 in der Umgebung von Lösungsmittel-II-Molekeln befinden.

Sind keine besonderen Kräfte wirksam, so wird gelten:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

Ist jedoch eine bestimmte Arbeit notwendig, um in die Wirkungssphäre des Teilchens eine Lösungsmittel-I-Molekel an Stelle einer Lösungsmittel-II-Molekel zu bringen, so werden wir die rechte

Seite der Gleichung noch mit dem Energiefaktor $e^{-\frac{s}{kT}}$ zu multiplizieren haben:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{n_1}{n_2} e^{-\frac{s}{kT}} \quad \tau_1 \cdot \frac{n_2}{n_1} e^{\frac{s}{kT}} = \tau_2$$

$s = \text{molekulare (Um-)Solvatisierungsenergie}$

Wir addieren auf beiden Seiten τ_1 und erhalten:

$$\tau_1 \left(1 - \frac{n_2}{n_1} e^{\frac{s}{kT}} \right) = 1$$

Mit $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$

$$\tau_1 = \frac{N_1}{N_1 \left(1 - e^{\frac{s}{kT}} \right) + e^{\frac{s}{kT}}} \tag{5a}$$

Da die Solvatationsenergie s im allgemeinen negativ ist und, wie sich später ergeben wird, eine Grösse besitzt, derzufolge der Ausdruck $e^{\frac{s}{kT}}$ annähernd 1 wird, werden wir keinen besonderen Fehler begehen, wenn wir im Interesse der einfacheren Darstellung den Ausdruck $N_1 \left(1 - e^{\frac{s}{kT}} \right)$ im Nenner gegen $e^{\frac{s}{kT}}$ für kleinere Werte von N_1 vernachlässigen.

Wir erhalten:

$$\tau_1 = N_1 e^{-\frac{s}{kT}} \tag{5b}$$

Betrachten wir statt eines Teilchens eine lange Zeit hindurch alle Teilchen gleicher Art in einem gegebenen Augenblick, so wird sich die Zahl der mit dem Lösungsmittel I solvatisierten (hydratisierten) zur Gesamtzahl und bei kleinen Mengen die Konz. der hydratisierten

(c'_H) zur Gesamtkonz. (c') entsprechend Gleichung (5) verhalten müssen:

$$\frac{c'_H}{c'} = N_1 \cdot e^{-\frac{s}{kT}}$$

Die Konz. der „freien“ (nicht hydratisierten) Teilchen ist somit:

$$c'_f = c' - c'_H = c' \left(1 - N_1 e^{-\frac{s}{kT}} \right) \quad (6)$$

Von diesen sind aktiviert:

$$c'_a = c'_f e^{-\frac{q'}{kT}} \quad (7)$$

q' = molekulare Aktivierungs-Energie.

Der Reaktionspartner unterliege ebenfalls einer Aktivierung:

$$c''_a = c'' e^{-\frac{q''}{kT}} \quad (8)$$

Setzen wir (6), (7) und (8) in die Gleichung für eine bimolekulare Reaktion ein, so erhalten wir:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c' \cdot c'' = \frac{k \cdot c'_a \cdot c''_a e^{\frac{q' + q''}{kT}}}{1 - N_1 e^{-\frac{s}{kT}}} \quad (9)$$

Da alle aktivierten Teilchen reagieren, gilt:

$$\frac{dc}{dt} = km \cdot c'_a \cdot c''_a \quad (10)$$

km = maximales k .

Durch Gleichsetzen von (9) und (10) erhält man die allgemeine Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante:

$$\left\{ k' = k'_m \left(1 - e^{-\frac{s}{kT}} N_1 \right) \cdot e^{-\frac{(q' + q'')}{kT}} \right. \quad (11)$$

$k' = k \cdot 0,4343$.

I) Temperaturfunktion von k' .

Für das Verhältnis zweier Konstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen (in gleichem Lösungsmittelgemisch) ergibt sich aus (11):

$$\frac{k'_1}{k'_2} = \frac{\left(1 - N_1 \cdot e^{-\frac{s}{kT_1}} \right) e^{\frac{q' + q''}{kT_1 \cdot T_2} (T_1 - T_2)}}{\left(1 - N_1 \cdot e^{-\frac{s}{kT_2}} \right)}$$

Innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches wird der Bruch vor

$$e^{\frac{q' + q''}{kT_1 T_2} (T_1 - T_2)}$$

praktisch gleich 1 und $T_1 T_2 = T_k^2 = \text{konst.}$

Wir erhalten:

$$k'_1 = k'_2 e^{\frac{q' + q''}{k T_k^2} (T_1 - T_2)} \quad (12)$$

während von *Bernoulli* und *Kambli* erhalten wurde (empirisch): (1a)

$$k'_1 = k'_2 e^{r(T_1 - T_2)}$$

worin r somit die Bedeutung $\frac{q' \times q''}{k \cdot T_k^2}$ zukommt.

Der Ausdruck ist unabhängig vom Mischungsverhältnis und, wie von *A. L. Bernoulli* und *W. Kambli* richtig vermutet wurde, nur innerhalb eines kleineren Temperaturintervalles verwendbar.

II) *Abhängigkeit der Geschw.-Konstanten vom Wasserzusatz:*

Bei konstanter Temperatur ergibt sich für die Konstante (k'_1) eines bestimmten Wasser-Alkohol-Gemisches (N_1) gegenüber der Konstanten k'_e in reinem Alkohol ($N_1 = 0$) aus Gl. (11):

$$k'_1 = k'_e \left(1 - N_1 e^{-\frac{s}{kT}} \right) \quad (13)$$

Wir erhielten empirisch: (4)

$$k'_1 = k'_e (1 - N_1 \cdot a)$$

Dem Faktor a kommt somit die Bedeutung $e^{-\frac{s}{kT}}$ zu.

Unter Heranziehung der Zahlenwerte von r und a erhält man pro Mol eine Aktivierungsenergie von

$$Q = N_L \cdot (q' + q'') = 22140 \text{ cal.}$$

$$N_L = \text{Loschmidt'sche Zahl.}$$

und eine (Um-)Solvatisierungsenergie von

$$S = N_L \cdot s = -43 \text{ cal.}$$

Beide Zahlenwerte haben somit die erwartete Grössenordnung

Man wird bemerken, dass die Gleichungen (4) und (13) für $N_1 = 1$ einen negativen k -Wert ergeben, der offenbar keinen physikalischen Sinn haben kann. Empirisch wird man erwarten müssen, dass die k -Werte bei zunehmendem Wassergehalt nicht mehr auf einer Geraden liegen, sondern eine Kurve ergeben, die erst bei $N_1 = 1$ den 0-Wert erreicht.

Tatsächlich darf für N_1 -Werte über 0,5 auch keine Vernachlässigung mehr in Gleichung (5a) vorgenommen werden.

Ohne diese Vernachlässigung ergibt sich für k' an Stelle von Gleichung 11 die Gleichung:

$$k' = k'_m \left(1 - \frac{N_1}{N_1 \left(1 - e^{-\frac{s}{kT}} \right) + e^{-\frac{s}{kT}}} \right) \cdot e^{-\frac{(q' + q'')}{kT}} \quad (11 a)$$

Die von uns abgeleitete Gleichung für die Temperaturfunktion von k' innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls (12) erfährt durch die Verwendung von (11a) praktisch keine Änderung.

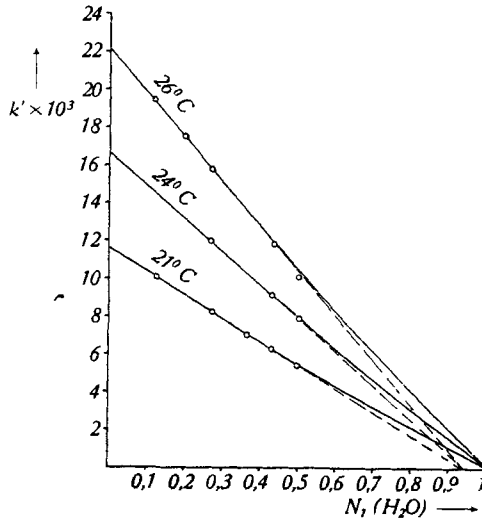


Fig. 3.

o emp. Werte. - - - - Gl. 13 (4). ——— Gl. 13a.

Wohl aber ergibt sich für die Abhängigkeit vom Molenbruch an Stelle von (13) die Gleichung:

$$k' = k'_e \left(1 - \frac{N_1}{N_1 \left(1 - e^{-\frac{s}{kT}} \right) + e^{-\frac{s}{kT}}} \right) \quad (13a)$$

Diese Gleichung ergibt für N_1 -Werte unterhalb 0,5 praktisch die Gerade der Gleichung (13), erreicht jedoch in der Tat erst bei $N_1 = 1$ den Wert $k = 0$ (Fig. 3).

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.