

Reaktionen von Organometallverbindungen, 3. Mitt.^{1*}:
Zur Kinetik der Reaktionen von Tetraorganoplumbanen mit
Essigsäure**

Von

H. Horn und F. Huber

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1967)

Die beiden Reaktionen (1) $\text{PbR}_4 + \text{Hac} \rightarrow \text{R}_3\text{Pbac} + \text{HR}$,
(2) $\text{R}_3\text{Pbac} + \text{Hac} \rightarrow \text{R}_2\text{Pbac}_2 + \text{HR}$ laufen bei der Um-
setzung von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und Essigsäure in wasserfr. Toluol bei
60°, 80° und 100° als konkurrierende Folgereaktionen 2. Ordnung
ab. Der Reaktionsablauf wurde durch Titration der Essigsäure mit
 KOCH_3 -Lösung in wasserfr. Medium verfolgt, wobei die
Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien der
Reaktionen ermittelt wurden.

During the reaction of $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ and acetic acid in anhy-
drous toluene at 60, 80 and 100° C the two reactions (1) and (2)
proceed as competitive consecutive second order reactions. The
reaction was studied by nonaqueous titration of acetic acid
with KOCH_3 -solution. Rate constants and activation energies
have been determined.

Die Umsetzung von Tetraorganoplumbanen mit Säuren wird häufig als
bequeme Methode zur Darstellung von Verbindungen der Typen R_3PbX
und R_2PbX_2 (R = Alkyl, Aryl; X = Säurerest) angegeben (vgl. z. B.²).
Voraussetzung dafür ist jedoch, daß die Acidolyse von PbR_4 durch Wahl
geeigneter Versuchsbedingungen so gesteuert werden kann, daß das ge-

* Herrn Professor Dr.-Ing. habil. *F. Asinger* zum 60. Geburtstag
gewidmet.

** Auszug aus der Promotionsarbeit *H. Horn*, Techn. Hochsch. Aachen
1966.

¹ 2. Mitt.: *F. Huber, H. Horn und H.-J. Haupt*, *Z. Naturforsch.*, im
Druck.

² *S. Möller und P. Pfeiffer*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **49**, 2441 (1916).

wünschte Reaktionsprodukt rein entsteht¹, da die Trennung dieser beiden Produkte oft nur umständlich zu erzielen ist. Versuche einer über die Stufe des R_2PbX_2 hinausgehenden Substitution von R führen zu anorganischen Blei(II)-Verbindungen.

Der großen Zahl von Untersuchungen der PbR_4 -Acidolyse mit präparativer Zielsetzung — sie wurden in verschiedenen Übersichtsarbeiten zusammengestellt^{3, 4, 5, 6} — stehen nur wenige systematische Arbeiten und fast keine Untersuchungen über den Mechanismus dieser Reaktion gegenüber.

Krause und *Schlöttig*⁷ erkannten, daß bei der Acidolyse unsymmetrisch substituierter Tetraorganoplumbane des Typs $PbR_{4-n}R'_n$ mit Halogenwasserstoffsäuren entsprechend der Reihe: α -naphthyl > p-xylyl > p-tolyl > phenyl > methyl > äthyl > n-propyl > iso-butyl > iso-amyl > cyclohexyl, die aromatischen Gruppen leichter abgespalten werden als die aliphatischen. Wir können heute annehmen, daß es sich dabei um eine Reaktivitätsreihe ionischer Substitutionen an der Pb—C-Bindung handelt. Erst einige Jahre nach diesen Arbeiten von *Krause* und *Schlöttig* wurden durch die Untersuchungen von *Paneth*⁸ die Erkenntnisse vorbereitet, daß eine Reaktivitätsreihe für das Radikalbildungsvermögen von Organoplumbanen wegen der im Verhältnis zu den Tetraalkylplumbanen hohen thermischen Stabilität der Tetraarylplumbane in umgekehrter Anordnung erwartet werden muß.

*G. C. Robinson*⁹ stellte erstmals kinetische Untersuchungen der Acidolyse von Tetraalkylplumbanen an. Bei der Einwirkung von Essigsäure (Hac), die 0,2% Wasser enthielt, bzw. $HClO_4$ (in Hac) auf PbR_4 fand er als Reihenfolge abnehmender Abspaltbarkeit der Gruppen R: methyl > äthyl > n-propyl \simeq n-butyl \simeq iso-amyl, was praktisch in Übereinstimmung mit den präparativen Befunden von *Krause* und *Schlöttig*⁷ steht.

Bott, *Eaborn* und *Greasley*¹⁰ verfolgten die Abspaltungsgeschwindigkeit des aromatischen Restes R' aus unsymmetrischen R_3MR' -Verbindungen [$M = Si, Ge, Sn, Pb$; R = äthyl (bei Si = methyl)] mit HCl in H_2O - bzw. D_2O /Dioxan-Lösung. Auf Grund der wesentlich geringeren

³ *E. Krause* und *A. von Grosse*, „Die Chemie der Metallorganischen Verbindungen“, S. 372—429, Berlin 1937.

⁴ *R. W. Leeper*, *L. Summers* und *H. Gilman*, Chem. Rev. **54**, 101 (1954).

⁵ *L. C. Willemssens*, „Organolead Chemistry“, New York 1964.

⁶ *M. Dub*, „Organometallic Compounds“, Vol. II, S. 255—379, Berlin 1961.

⁷ *E. Krause* und *O. Schlöttig*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 427 (1925).

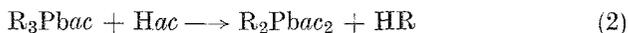
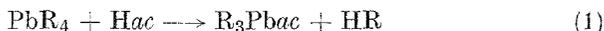
⁸ *F. Paneth* und *W. Lautsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2702 (1931).

⁹ *G. C. Robinson*, J. org. Chem. **28**, 843 (1963).

¹⁰ *R. W. Bott*, *C. Eaborn* und *P. M. Greasley*, J. chem. Soc. [London] **1964**, 4804.

Reaktionsgeschwindigkeit in der D₂O-haltigen Lösung soll der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in jedem Falle die Protonenübertragung vom Oxoniumion auf die aromatische Verbindung sein, die über ein Zwischenprodukt $[R'(H)(MR_3)]^+$ verlaufen soll. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Chemie von Organobleiverbindungen haben wir Arbeiten über die Acidolyse von Organoplumbanen aufgenommen, die einerseits präparativen Zielsetzungen dienen, andererseits aber letztlich zu Aussagen über Mechanismen von Reaktionen an Pb—C-Bindungen führen sollen. Hier wird zunächst über kinetische Messungen der Acidolyse von Pb(C₂H₅)₄ (1) und Pb(C₆H₅)₄ (2) mit wasserfreier Essigsäure (Hac) berichtet.

Für die Kontrolle der Geschwindigkeiten der Reaktionsfolge



boten sich für die „Gesamtreaktion“ [(1) + (2)] als auch für die „Primärreaktion“ (1) und die „Sekundärreaktion“ (2) verschiedene Methoden an:

a) Bestimmung von freier Hac im wasserfreien Medium. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Fehlermöglichkeiten konnte Hac mit Kaliummethylat gegen Thymolblau als Indikator rasch und mit hinreichender Genauigkeit titriert werden.

Die kontinuierliche konduktometrische Verfolgung des Hac-Gehaltes war nicht möglich, da sich die Leitfähigkeiten von Hac und die der übrigen Reaktionsteilnehmer nicht genügend stark unterscheiden.

b) Zeitabhängige Verhältnisbestimmung der entstehenden Mono- und Disubstitutionsprodukte R₃Pbac (A) und R₂Pbac₂ (B).

Kristallisationsverfahren waren wegen ähnlicher Löslichkeitseigenschaften von A und B hierfür ebenso ungeeignet wie die zeitraubenden Analysen der Reaktionspartner. Die Verhältnisbestimmung mit Hilfe des Brechungsindex war zu ungenau; Lösungen von jeweils 0,06 g (C₂H₅)₃Pbac bzw. (C₂H₅)₂Pbac₂ in 5 ml Methanol zeigten folgende Brechungsindices: $n_D^{20} = 1,3296$ bzw. 1,3302.

Zur Verhältnisbestimmung konnte jedoch eine konduktometrische Methode entwickelt werden, die die Erfassung der Alkyl- und Arylbleiacetate mit hinreichender Genauigkeit ermöglichte; das Verhältnis von A und B ließ sich nämlich aus der Abhängigkeit des Widerstandes von der Konzentration ermitteln.

c) Bestimmung des Reaktionsproduktes HR. Die Untersuchung der Acidolyse von Alkylplumbanen war durch kontinuierliche Bestimmung des Volumens der entstehenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe RH leicht möglich; hierüber wird getrennt berichtet werden.

Titrimetrische Verfolgung der Reaktion von Tetraäthylplumbanen mit Essigsäure

Die Reaktion von äquimolaren Mengen 1 und Hac wurde in Toluol durchgeführt, da sie sich in diesem Lösungsmittel bis 100° verfolgen ließ. Als Reaktionsgefäß diente ein Dreihalskolben, der durch einen Ultrathermostaten auf der gewünschten Temp. gehalten wurde. Als Badflüssigkeit diente bis zu

80° Wasser, bei höheren Reaktionstemperaturen Äthylenglycol. Auf dem Zentralhals des Gefäßes befand sich ein KPG-Rührer und auf einem seitlichen Hals ein Rückflußkühler mit Feuchtigkeitsabschluß; durch den anderen seitlichen Hals wurden in gewissen Zeitabständen Proben abpipettiert. Der Fehler, der durch Pipettieren bei höheren Temperaturen entstand, wurde berücksichtigt.

Die Ermittlung des *Hac*-Gehaltes geschah anfänglich mit wäbr. 0,1*N*-KOH gegen Phenolphthalein bzw. andere Indikatoren, doch war der Farbumschlag in dem Zweiphasensystem nur schleppend. Bei Zugabe von Methanol vor der Titration wurde die wäbr. KOH-Maßlösung vom Toluol—Methanol-Gemisch aufgenommen, wenn ihr Anteil nicht zu groß wurde; der Umschlagspunkt konnte daraufhin besser erkannt werden.

Am vorteilhaftesten war es aber, *Hac* in wasserfr. Milieu mit alkohol. Kaliummethylatlösung gegen den Indikator Thymolblau (gelöst in Dimethylformamid [*DMF*]) zu titrieren. Der Farbumschlag von gelb nach dunkelgrün wurde bei Anwesenheit von **A** nicht gestört, wenn *DMF* Verwendung fand, das nach dem Trocknen mit CaCl_2 nicht vom Trocknungsmittel abdestilliert, sondern nur abdekantiert wurde oder dem nach dem Abdestillieren wieder etwas CaCl_2 zugesetzt worden war. Die 0,1*N*- KOCH_3 -Lösung wurde durch Eintragen von 5 g K in ein Gemisch von 20 ml CH_3OH und 50 ml Benzol, anschließende Zugabe von 55 ml CH_3OH und Auffüllen mit Benzol auf 1 l hergestellt und gegen reinste Benzoesäure eingestellt¹¹. Die Indikatorlösung (2 g Thymolblau in 2,5 l *DMF*) wurde nach eintäg. Stehen über CaCl_2 abdekantiert; sie hatte einen geringen Blindwert gegenüber KOCH_3 -Lösung und wurde deshalb soweit titriert, daß eine Probe von 20 ml innerhalb von 3 Tropfen = etwa 0,1 ml 0,1*N*- KOCH_3 umschlug.

Den aus dem Reaktionsgemisch entnommenen Proben wurden jeweils 20 ml dieser *DMF*-Indikator-Lösung zugesetzt und mit 0,1*N*- KOCH_3 -Lösung titriert. Die Meßwerte gegen Ende der Reaktionen sind nur bedingt brauchbar, da die Reaktionsprodukte wegen der schlechten Löslichkeit in Toluol teilweise auskristallisierten und — soweit es sich um **A** handelte — dem weiteren Angriff von *Hac* entzogen waren.

Ergebnisse

*G. C. Robinson*⁹ ging bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Säurespaltung von Tetraalkylplumbanen von der Voraussetzung aus, daß in dem von ihm untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich (24,9—60,0° C; ca. 0,01*M*-Lösungen) die Acidolysereaktion nach (1) verläuft. Untersucht man jedoch die Reaktionsprodukte der Acetolyse, so findet man, daß schon unter diesen Reaktionsbedingungen neben **A** auch das Disubstitutionsprodukt **B** entsteht. Somit ist auch die Reaktion (2) bzw. die Gesamtreaktion [(1) + (2)] zu berücksichtigen. Tatsächlich lassen die von uns bei 60, 80 und 100° C Reaktionstemperatur erhaltenen Versuchsergebnisse der Reaktion von **1** und *Hac* in Toluol, die in Tab. 1 aufgeführt und in Abb. 1 als Konzentrations—Zeit-Diagramm wiedergegeben sind, auf einen komplexen Reaktionsverlauf schließen.

¹¹ *W. Huber*, „Titrationen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln“, S. 126, Frankfurt/M., 1964.

Tabelle 1. Reaktion: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und Hac in Toluol, Konzentrationen; jeweils 0,2 Mol/l;
 Probenmenge; jeweils 10 ml

a) Reaktionstemperatur: 60,0°				b) Reaktionstemperatur: 80,0°				c) Reaktionstemperatur: 100,0°			
t_i Stdh.	Verbrauch [ml 0,1N-KOCH ₃]	C_{Hac} [Mol/l]		t_i Stdh.	Verbrauch [ml 0,1N-KOCH ₃]	C_{Hac} [Mol/l]		t_i Stdh.	Verbrauch [ml 0,1N-KOCH ₃]	C_{Hac} [Mol/l]	
0,0	20,60	0,206		0,0	20,40	0,204		0,0	20,00	0,200	
4,0	20,15	0,202		1,0	20,30	0,203		0,1	19,75	0,198	
6,0	20,05	0,201		3,0	20,00	0,200		0,5	19,15	0,192	
9,0	19,90	0,199		6,0	19,25	0,193		1,0	19,00	0,190	
17,5	19,35	0,194		7,6	18,90	0,189		2,0	17,80	0,178	
20,1	19,30	0,193		10,5	17,80	0,178		3,0	16,60	0,166	
27,0	18,90	0,189		18,75	12,90	0,129		5,0	13,00	0,130	
43,3	17,95	0,180		22,2	10,80	0,108		6,0	11,55	0,116	
51,1	17,20	0,172		24,6	9,60	0,096		8,0	8,75	0,088	
68,0	14,90	0,149		26,6	8,25	0,083		10,75	5,70	0,057	
90,0	10,30	0,103		28,5	6,90	0,069		19,0	0,77	0,008	
117,0	3,00	0,030		40,5	2,20	0,022		23,2	0,27	0,003	
139,0	1,10	0,011									
147,0	0,55	0,006									
163,0	0,40	0,004									

Nach Einsetzen der Meßwerte in die integrierten Gleichungen der Ansätze für Reaktionen erster und auch zweiter Ordnung ergaben sich keine Geraden, sondern gekrümmte Kurven (Abb. 2 und 3).

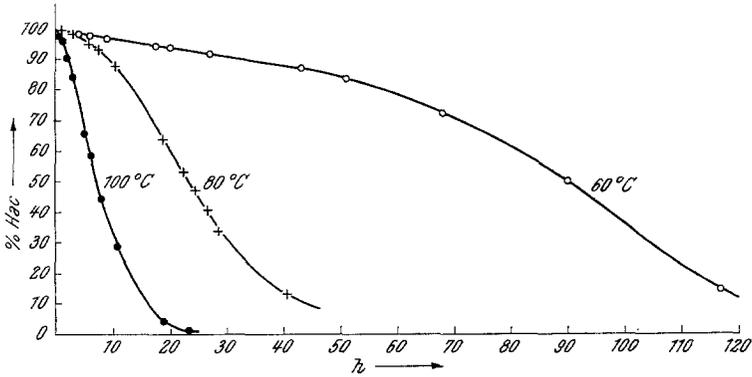


Abb. 1. Gesamtreaktion von $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ und CH_3COOH . CH_3COOH -Menge in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Da bei überlagerten Reaktionen die Gesamtreaktionsordnung nach diesem einfachen Verfahren nicht zu bestimmen ist, wurde versucht, die Teilordnungen bezüglich der einzelnen Reaktionspartner zu ermitteln, und

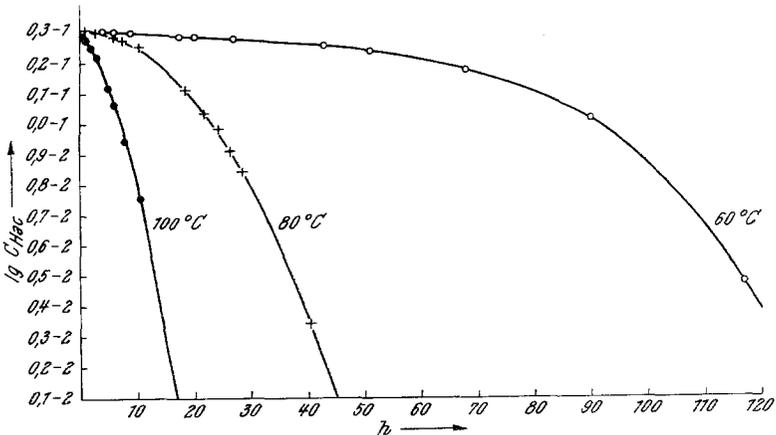


Abb. 2. Gesamtreaktion. Auftragung der Meßwerte nach dem Zeitgesetz einer Reaktion erster Ordnung

zwar um die Primärreaktion (1) erfassen zu können zu einem Zeitpunkt des Reaktionsgeschehens, bei dem die Sekundärreaktion (2) noch keinen sehr merklichen Einfluß gewann.

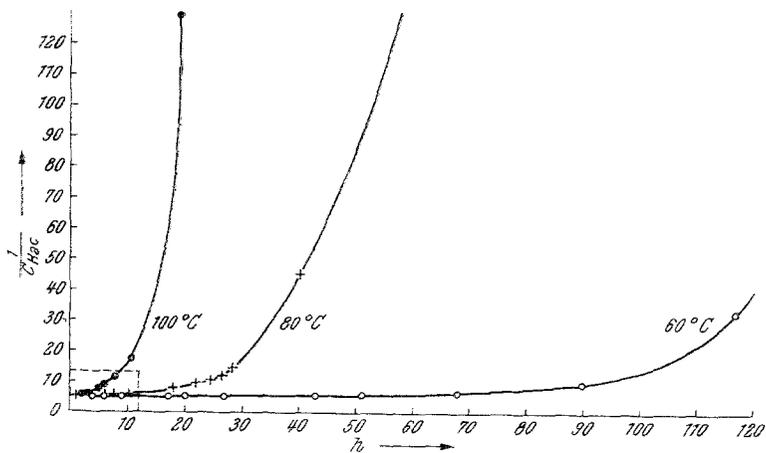


Abb. 3. Gesamtreaktion.
 Auftragung der Meßwerte nach dem Zeitgesetz einer Reaktion zweiter Ordnung

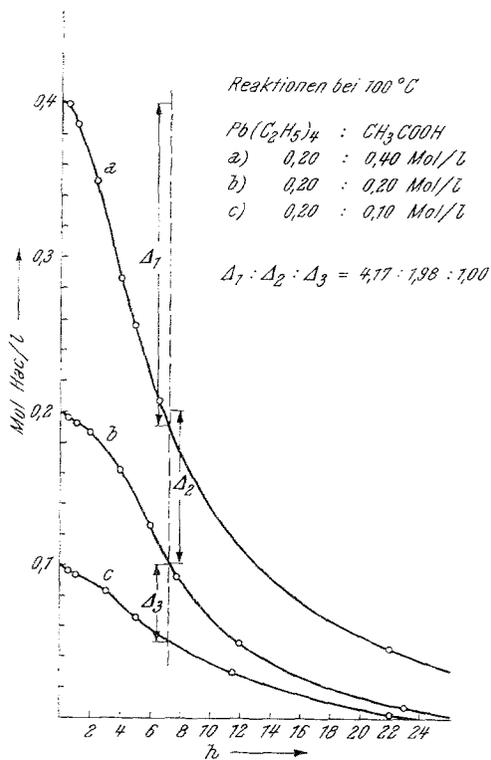


Abb. 4. Ermittlung der Teilreaktionsordnung n_1

Die Primärreaktion

Es wurde zunächst die Reaktion von **1** und *Hac* bei gleichen Ausgangskonzentrationen an **1** und unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen an *Hac* verfolgt, um hieraus Schlüsse auf die Teilreaktionsordnung in bezug auf *Hac* ziehen zu können. Nach dem allgemeinen Zeitgesetz

$$-\frac{d[Hac]}{dt} = k \cdot [Hac]^{n_1} [PbR_4]^{n_2}$$

war unter den genannten Voraussetzungen eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration an *Hac* zu erwarten. Es zeigte sich (vgl. Tab. 2 und Abb. 4), daß die molaren Konzentrationsänderungen der *Hac* bei einer Reaktionstemperatur von 100° nach 7,2 Stunden den Ausgangskonzentrationen einfach proportional waren ($\Delta_1 = 0,209$; $\Delta_2 = 0,099$; $\Delta_3 = 0,050$ Mol/l entsprechend $\Delta_1 : \Delta_2 : \Delta_3 = 4,18 : 1,98 : 1,00$). Die Reaktion verlief also bezüglich *Hac* nach 1. Ordnung.

Tabelle 2. Reaktion: $Pb(C_2H_5)_4$ und *Hac* in Toluol;
Reaktionstemp. 100,0°, Probenmengen 5 ml

a) Konzentrationen: 0,4 Mol *Hac*/l; 0,2 Mol **1**/l

b) Konzentrationen: jeweils 0,2 Mol/l

c) Konzentrationen: 0,1 Mol *Hac*/l; 0,2 Mol **1**/l

a)			b)			c)		
t_i Stdn.	* [ml]	C_{Hac} [Mol/l]	t_i Stdn.	* [ml]	C_{Hac} [Mol/l]	t_i Stdn.	* [ml]	C_{Hac} [Mol/l]
0,0	20,00	0,400	0,0	10,00	0,200	0,0	5,00	0,100
0,5	20,00	0,400	0,5	9,80	0,196	0,55	4,80	0,096
1,0	19,30	0,386	1,0	9,60	0,192	1,0	4,70	0,094
2,3	17,45	0,349	2,0	9,35	0,187	3,0	4,20	0,084
4,0	14,30	0,286	4,0	8,10	0,162	5,0	3,25	0,065
5,0	12,80	0,256	6,0	6,30	0,126	6,75	2,65	0,053
6,5	10,40	0,208	7,75	4,60	0,092	11,5	1,50	0,030
22,0	2,30	0,046	12,0	2,45	0,049	22,0	0,15	0,003
			23,0	0,35	0,007			

* Verbrauch ml 0,1 *N*- $KOCH_3$ -Lösung.

Bei Konstanthaltung der Ausgangskonzentration an *Hac* und Variation der Ausgangskonzentration an **2** ergab sich, daß die Reaktion auch bezüglich PbR_4 nach 1. Ordnung verlief (vgl. Tab. 3 und Abb. 5).

Nach 23 Stunden betragen die Änderungen der eingesetzten 0,1 Mol *Hac*/l

$$\Delta_1 = 0,0300 \text{ Mol/l}$$

$$\Delta_2 = 0,0617 \text{ Mol/l}$$

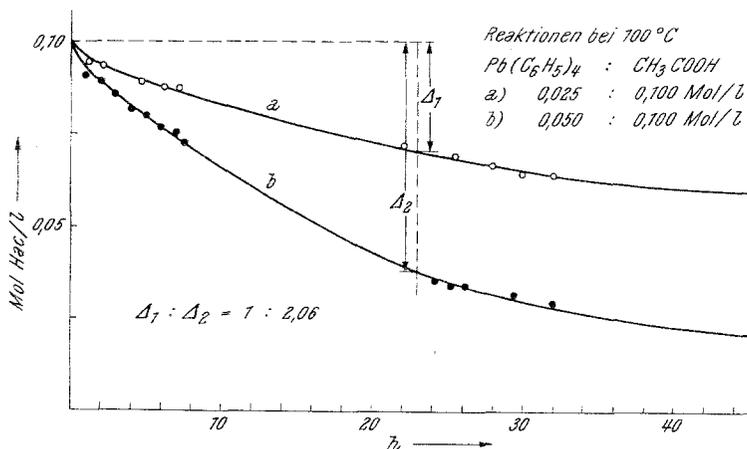
entsprechend $\Delta_1 : \Delta_2 = 1,00 : 2,06$.

Tabelle 3. Reaktion: $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ und Hac in Toluol; Reaktionstemp.: $100,0^\circ$, Probenmenge: 10 ml

- a) Konzentrationen: 10,3 g 2/400 ml Toluol, entsprechend 0,05 Mol/l
 2,4 g Hac/400 ml Toluol, entsprechend 0,10 Mol/l
- b) Konzentrationen: 5,15 g 2/400 ml Toluol, entsprechend 0,025 Mol/l
 2,4 g Hac/400 ml Toluol, entsprechend 0,10 Mol/l

t , Stdn.	a) * [ml]	C_{Hac} [Mol/l]	t , Stdn.	b) * [ml]	C_{Hac} [Mol/l]
0,0	6,50	0,100	0,0	6,40	0,100
1,0	5,90	0,091	1,25	6,05	0,095
2,0	5,80	0,089	2,2	6,00	0,094
3,0	5,55	0,086	4,7	5,70	0,089
4,0	5,30	0,082	6,25	5,50	0,086
5,0	5,20	0,080	7,2	5,50	0,086
6,0	5,00	0,077	22,2	4,60	0,072
7,0	4,90	0,076	25,6	4,45	0,070
24,25	2,30	0,036	27,9	4,25	0,067
25,25	2,20	0,034	30,4	4,10	0,064
26,25	2,20	0,034	32,2	4,10	0,064
29,5	2,10	0,032			
32,0	1,90	0,029			
39,0	0,70	0,011			
57,0	0,30	0,005			

* Verbrauch ml 0,1 N-KOCH₃; $f = 1,54$.

Abb. 5. Ermittlung der Teilreaktionsordnung n_2

Aus der Summierung der ermittelten Teilordnungen $n_1 + n_2$ kann gefolgert werden, daß die Reaktion (1) von 2. Ordnung ist. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis ließ sich bei Auftragung der zu Beginn

der Reaktion erhaltenen Meßdaten aus Tab. 1 nach dem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung ein annähernd linearer Kurvenverlauf feststellen. Abb. 6 stellt die vergrößerte Wiedergabe des anfänglichen Kurvenverlaufs von Abb. 3 dar.

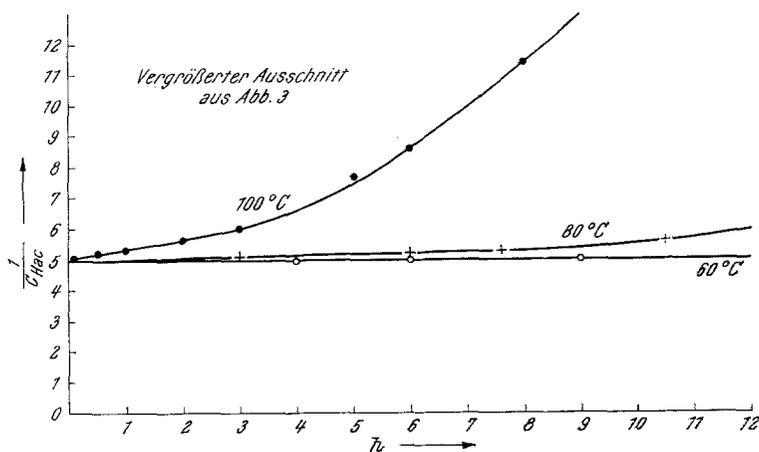
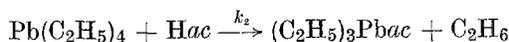


Abb. 6. Primärreaktion

Tabelle 4

Reaktionstemp., °C	Geschwindigkeits- konstante k_2 [l · Mol ⁻¹ · h ⁻¹]	1/T x 10 ³	lg k_2
60,0°	1,6 · 10 ⁻²	3,00	0,204—2
80,0°	7,85 · 10 ⁻²	2,83	0,895—2
100,0°	2,1 · 10 ⁻¹	2,68	1,322—2

Aus diesem linearen Teilbereich ergaben sich die in Tab. 4 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion



und aus der Arrheniusschen Geraden nach

$$E_A = \tan \alpha \cdot (-R) \cdot 2,303$$

als Arrheniussche Aktivierungsenergie $E_A \sim 15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Robinson⁹ untersuchte die Acetolyse von PbR_4 bei großem Überschuß von Hac, die noch 0,2% Wasser enthielt. Die Bedingungen seiner Versuche unterschieden sich damit nicht unerheblich von denen der unseren. Da er bei praktisch gleichbleibender Essigsäurekonzentration arbeitete, mußte er zu dem Ergebnis kommen, es handle sich bei (1) um eine Reaktion pseudo-1. Ordnung. Die von ihm (für die Reaktion bei 60° C) ermittelte Geschwindigkeitskonstante ($k_1 = 28,7 \pm 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) kann daher nicht mit dem von uns ermittelten Wert k_2 verglichen werden. Der Unterschied in den Aktivierungsenthalpie-

werten — von *Robinson* wurde $\Delta H^* = 20,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ gefunden; aus dem oben ermittelten Wert für E_A ergibt sich $\Delta H^* \sim 14,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ — dürfte vermutlich mit Lösungsmiteleinflüssen bzw. mit der Gegenwart von Feuchtigkeit bei den *Robinson*schen Versuchen zusammenhängen.

Die Sekundärreaktion

Die Sekundärreaktion (2), die sich — wie wir auf Grund der experimentellen Befunde zunächst nur annehmen konnten — der Primärreaktion (1)

Tabelle 5. Reaktion: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}ac$ und $\text{H}ac$ in Toluol; Konzentration: jeweils 0,028 Mol/l

a) Reaktionstemperatur: $80,0^\circ$; Probenmengen 10 ml

b) Reaktionstemperatur: $100,0^\circ$; Probenmengen 20 ml

a)			b)		
t , Std.	*	$C_{\text{H}ac}$ [Mol/l]	t , Std.	*	$C_{\text{H}ac}$ [Mol/l]
0,0	3,20	0,0280	0,0	6,35	0,0280
0,5	2,90	0,0254	0,5	3,96	0,0175
2,2	2,35	0,0206	1,0	3,00	0,0132
6,7	1,60	0,0140	2,0	1,90	0,0084
18,5	0,90	0,0079	4,0	1,05	0,0046
			5,5	0,715	0,0032
			7,25	0,50	0,0022
			11,6	0,16	0,0007

* Verbrauch 0,1N-KOCH₃.

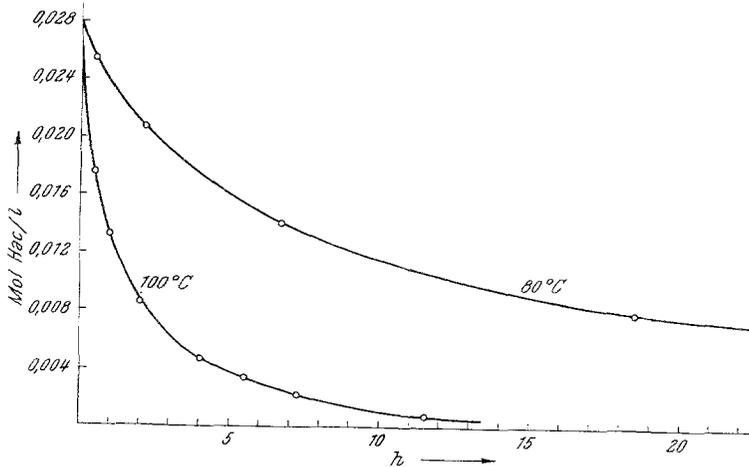


Abb. 7. Sekundärreaktion.
 CH_3COOH -Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

zur Gesamtreaktion [(1) + (2)] überlagert, konnte wegen der Isolierbarkeit des Zwischenproduktes $\text{R}_3\text{Pb}ac$ getrennt von der Primärreaktion (1)

untersucht werden. Wir haben dazu die Umsetzung von gereinigtem $(C_2H_5)_3Pbac$ mit äquimolaren Mengen Hac bei 80° und 100° in gleicher Weise verfolgt wie die Primärreaktion (vgl. Tab. 5 und Abb. 7, 8 und 9).

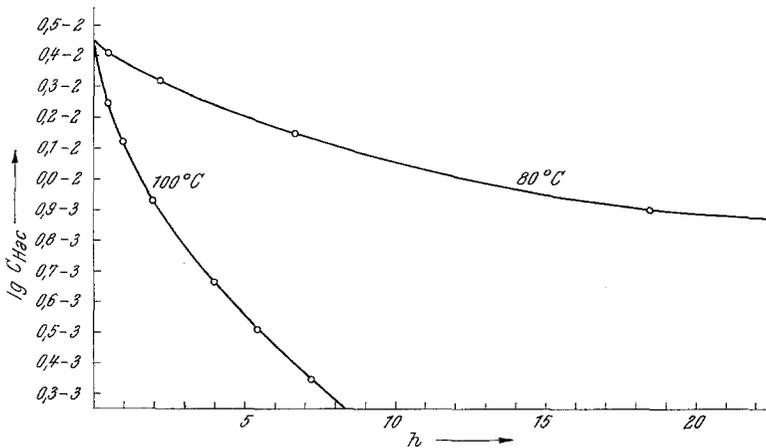


Abb. 8. Sekundärreaktion.

Auftragung der Meßwerte nach dem Zeitgesetz einer Reaktion erster Ordnung

Der Kurvenverlauf der Konzentrationsabnahme der Hac (Abb. 7) deutete auf eine einfache Reaktion hin. Bild 8 zeigt, daß sie nicht nach den Gesetzen 1. Ordnung verläuft.

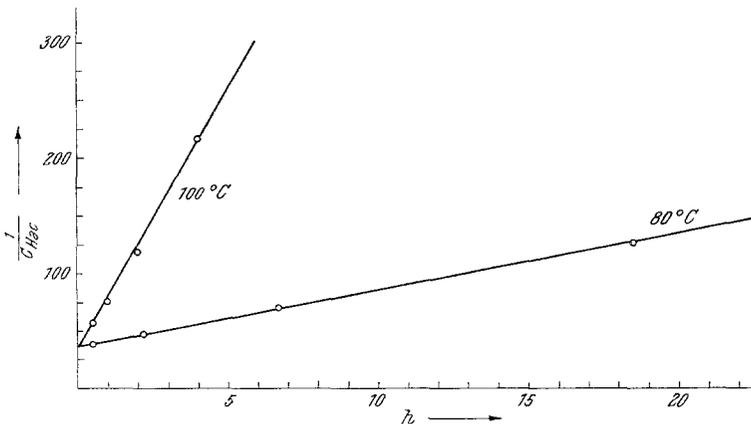


Abb. 9. Sekundärreaktion.

Auftragung der Meßwerte nach dem Zeitgesetz einer Reaktion zweiter Ordnung

Vielmehr ergab die Prüfung durch Auftragung der Versuchsdaten nach dem Gesetz einer Reaktion 2. Ordnung (vgl. Abb. 9) Geraden, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstanten der Sekundärreaktion ermittelt

werden konnten (vgl. Tab. 6). Aus der Geraden $\lg k$ gegen $1/T$ ergab sich $\tan \alpha = 5,3 \cdot 10^3$ und daraus $E_A = 22,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, bzw. $\Delta H^* = 21,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabelle 6

Reaktionstemp., °C	Geschwindigkeits- konstante k [l · Mol ⁻¹ · h ⁻¹]	$1/T$ x 10 ³	lg k
80,0	4,93	2,83	0,693
100,0	45,0	2,68	1,653

Die Gesamtreaktion

Die Gesamtreaktion kann nach den bisherigen Überlegungen und Ergebnissen als Überlagerung der beiden konkurrierenden Folgereaktionen 2. Ordnung* (1) und (2) verstanden werden. Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Primär- und Sekundärreaktion führt zum Schluß, daß (2) bei 80° und 100° mit größerer Geschwindigkeit abläuft als (1). Aus den Aktivierungsenergien ergibt sich, daß (2) erst bei höheren Temperaturen zunehmend an Einfluß gewinnt, d. h. daß die Gesamtreaktion bei tieferen Temperaturen im wesentlichen durch die Primärreaktion (1) bestimmt wird. Dieses Ergebnis deckt sich mit experimentellen Beobachtungen bei der Präparation von R_3Pbac bzw. R_2Pbac_2 .

Konduktometrische Verfolgung der Reaktion von Tetraäthylplumban mit Essigsäure

Die Konzentrationsabnahme der Hac konnte im Verlaufe der Reaktion von **1** mit Hac nicht direkt auf konduktometrischem Wege verfolgt werden, da der Leitfähigkeitsabnahme durch Verbrauch der schwachen Säure Hac ein recht merklicher Leitfähigkeitsanstieg durch die sich bildenden Reaktionsprodukte gegenüberstand. Die unterschiedliche Leitfähigkeit von gleichkonzentrierten Lösungen der Reaktionsprodukte $(C_2H_5)_3Pbac$ und $(C_2H_5)_2Pbac_2$ gestattete aber die Aufstellung einer Eichkurve für eine zeitabhängige Verhältnisbestimmung der während der Reaktion entstehenden Mono- und Disubstitutionsprodukte; da die Konzentrationsermittlung über eine Eichkurve erfolgte, war es nur notwendig, Widerstandsmessungen jeweils unter gleichen Bedingungen durchzuführen.

Bei 20° zeigten etwa 0,5proz. Lösungen der Reinsubstanzen $(C_2H_5)_3Pbac$ und $(C_2H_5)_2Pbac_2$ (100 mg in 20 ml Wasser) die größte Leitfähigkeitsdif-

* Wir haben zwischenzeitlich nachweisen können, daß die bei Acidolyse-reaktionen von PbR_4 experimentell ermittelten Kurven der Konzentrationsabnahme der aciden Komponente HX den mit Hilfe eines Analogrechners errechneten Kurven konkurrierender Folgereaktionen 2. Ordnung entsprechen. — Vgl. Diplomarbeit *V. Bade*, Techn. Hochsch. Aachen 1967.

ferenz [$R_x(C_2H_5)_3Pbac = 0,100 \cdot 10^4 \Omega$; $R_x(C_2H_5)_2Pbac_2 = 0,635 \cdot 10^3 \Omega$]. Die Eichkurve wurde mit Lösungen von jeweils 100 mg eines Gemisches wechselnder Zusammensetzung an Reinprodukten aufgestellt. An Hand dieser Eichkurve konnte aus der Leitfähigkeit einer Lösung von 100 mg des isolierten festen Reaktionsproduktes in 20 ml Wasser auf dessen Zusammensetzung geschlossen werden. Zur Isolierung der festen Reaktionsprodukte wurden 100 ml Reaktionslösung abpipettiert, das Lösungsmittel und *Hac* bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal mit Hexan gewaschen, um alle PbR_4 -Reste zu entfernen.

Ergebnisse

Die Meßergebnisse der Tab. 7 beweisen, daß bei der Reaktion von äquimolaren Mengen 1 und *Hac* mit fortschreitender Reaktionsdauer in zunehmendem Maße Disubstitutionsprodukt auftritt.

Tabelle 7. Reaktion: $Pb(C_2H_5)_4$ und *Hac* in Toluol; Konzentration: jeweils 0,089 Mol/l; Probenmenge: jeweils 100 ml; Reaktionstemperatur: 100°

t Std.	R_x [Ω]	Gew. % Monoacetat im festen Reaktions- produkt
4,0	$0,995 \cdot 10^3$	99,5
7,5	$0,990 \cdot 10^3$	99,3
11,0	$0,970 \cdot 10^3$	97,5
24,5	$0,905 \cdot 10^3$	90,0

Für die präparative Darstellung von R_3PbX durch Acidolyse von PbR_4 läßt sich daraus ableiten, daß selbst bei Verwendung äquimolarer Ausgangsmengen kein reines Monosubstitutionsprodukt erwartet werden kann und daß nach Ablauf der Reaktion ein Rest an unverbrauchtem PbR_4 vorliegt.

Dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. *M. Schmeißer*, danken wir für die Förderung und die Unterstützung dieser Arbeiten sehr herzlich.