

Ermittlung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus relaxationskinetischen Meßergebnissen, gewonnen bei verschiedenen Ionenstärken

Von

Z. A. Schelly*, R. D. Farina** und E. M. Eyring

Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112,
U.S.A.

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Oktober 1969)

Das Dimerisierungsgleichgewicht geladener Moleküle $2M^z \rightleftharpoons D^{2z}$ wurde als einfaches Modellsystem gewählt, um — unter Verwendung von bei verschiedenen Ionenstärken gewonnenen relaxationskinetischen Meßergebnissen — die Bestimmung ionenstärkenunabhängiger Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante zu demonstrieren.

*Evaluation of Rate Constants Utilizing Relaxation Data
Obtained at Variable Ionic Strength*

The monomer-dimer equilibrium of charged molecules $2M^z \rightleftharpoons D^{2z}$ has been used as a simple model to demonstrate how ionic strength independent rate parameters and the thermodynamic equilibrium constant can be determined from relaxation kinetic data obtained at variable ionic strength.

Einführung

Zur kinetischen Untersuchung sich rasch einstellender Gleichgewichte in Lösungen stehen verschiedene Relaxationsverfahren zur Verfügung¹. Bei diesen Untersuchungen wird gewöhnlich die Ionenstärke für eine Reihe von Versuchen durch Zusatz eines inerten Salzes zum Reaktionsgemisch konstant gehalten. Die auf diese Weise erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gelten dann nur für die eine, im Experiment eingestellte Ionenstärke.

* Promovierter Mitarbeiter von der Technischen Hochschule Wien.

** Gegenwärtige Adresse: Dept. of Chemistry, Western-Kentucky University, Bowling Green, Ky. 42101, U.S.A.

¹ M. Eigen und L. DeMaeyer, „Technique of Organic Chemistry“, Vol. VIII, part II, S. L. Friess, E. S. Lewis und A. Weissberger, Ed., Interscience, New York-London, 1963, S. 895 ff.

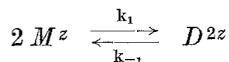
Diese Arbeitsweise läßt sich aber nicht immer anwenden. Zum Beispiel tritt im Falle der Dimerisierung vieler geladener Farbstoffmoleküle weitere Polymerisation bei hohen Ionenkonzentrationen auf². Weitere Polymerisation bedeutet aber die Einstellung mehrerer simultaner Gleichgewichte, was gewöhnlich zu einem Relaxationsspektrum mit mehreren verschiedenen Relaxationszeiten führt. Wenn der Polymerisationsgrad nicht bekannt ist, schlagen Versuche, die einzelnen Konzentrationen zu berechnen, fehl und die Lösung des Problems ist damit unmöglich geworden. In Fällen, wo die Unterschiede der verschiedenen Relaxationszeiten geringer sind als das Auflösungsvermögen der angewandten Methode, erhält man ein Relaxationskontinuum. Auch in diesem Fall ist eine Lösung nicht möglich.

Wendet man aber eine Relaxationsmethode wie z. B. die Konzentrationsprungmethode³ oder die Laser-Temperaturprungmethode⁴ an, die aus experimentellen Gründen keinen Zusatz eines Elektrolyten erfordern, so kann man erreichen, daß die Ionenstärke nur durch die reagierende Species bestimmt wird und auf so geringen Werten gehalten wird, daß nur das Gleichgewicht zwischen Monomerem und Dimerem vorliegt. In solchen Fällen hat man es in einer Versuchsreihe mit mehreren Ionenstärken zu tun oder bei einigen Ionengleichgewichten mit einer im Lauf der Reaktion veränderlichen Ionenstärke.

In dieser Arbeit beschreiben wir eine Methode für die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für ionische Dimerisierungsgleichgewichte mit einem einstufigen Mechanismus.

Diskussion

Betrachten wir ein ionisches Gleichgewicht zwischen dem Monomeren M^z und dem Dimeren D^{2z} der Form



mit den Geschwindigkeiten k_1 und k_{-1} für die Hin- bzw. Rückreaktion und der Gesamtkonzentration $C_T = C_M + 2 C_D$. Der zeitliche Mittel-

² K. Bernauer und S. Fallab, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1287 (1961); Th. Förster und E. König, *Z. Elektrochem.* **61**, 344 (1957); G. Scheibe, *Kolloid Z.* **82**, 1 (1938); J. F. Paddy, *J. Physic. Chem.* **72**, 1259 (1968); E. Braswell, *ibid.* **72**, 2477 (1968); G. R. Haugen und E. R. Hardwick, *ibid.* **67**, 725 (1963); W. West und S. Pearce, *ibid.* **69**, 1894 (1965); M. E. Lamm und D. M. Neville, *ibid.* **69**, 3872 (1965); S. E. Sheppard und A. L. Geddes, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1995, 2003 (1944); G. S. Levinson, W. T. Simpson und W. Curtis, *ibid.* **79**, 4134 (1957); E. Rabinovitch und L. F. Epstein, *ibid.* **63**, 69 (1941).

³ J. H. Swinehart und G. W. Castellan, *Inorg. Chem.* **3**, 278 (1964).

⁴ W. H. Inskip, D. R. Jones, W. T. Silfvast und E. M. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sci. [USA]* **59**, 1027 (1968); H. Hoffmann, E. Yeager und J. Stuehr, *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 649 (1968).

wert der effektiven Ladung z kann jede reelle Größe annehmen, vorausgesetzt, daß der Absolutwert $|z|$ klein genug bleibt, daß trotz gleichnamiger Ladung Dimerisierung erfolgen kann. Anders gesagt, nach der Assoziation soll die Ladungsdichte der Konstituenten klein genug sein, daß die quantenmechanische Anziehung die elektrostatische Abstoßung überwiegt⁵. Erstere hängt von der Symmetrie, Geometrie und Konfiguration des Monomeren ab. In praktischen Fällen ist $-4 \leq z < 0$ oder $0 < z \leq 4$. Für ein gegebenes Elektrolytsystem hängt z von C_T und wegen der Ionenpaarbildung von der Ionenstärke I ab. $|z|$ nimmt für verschwindendes C_T und I seinen maximalen Wert an. Solange die Ionenstärke I_1 des Systems durch einen inerten Elektrolytzusatz bestimmt wird und für eine Reihe von Relaxationversuchen konstant gehalten wird, ist der Reziprokwert der Relaxationszeit τ^{-1} für kleine Störungen des Systems gegeben durch

$$\tau^{-1} = k_{-1} + 4k_1 \infty C_M. \quad (1)$$

∞C_M bedeutet C_M bei der Zeit $t = \infty$. Aus dem linearen Zusammenhang von τ^{-1} gegen ∞C_M sind k_{-1} und k_1 erhältlich, die aber nur für eine Ionenstärke I_1 gültig sind (Abb. 1). Wenn die Reaktion langsam genug ist, daß man die Einstellung der Ionenatmosphären als augenblicklich betrachten kann, lassen sich k_1 und k_{-1} als Funktion der von der Ionenstärke unabhängigen Geschwindigkeitskonstanten ${}_0k_1$ bzw. ${}_0k_{-1}$ darstellen:

$$k_{-1} = {}_0k_{-1} \frac{f_D}{f_{\pm}} \quad \text{und} \quad k_1 = {}_0k_1 \frac{f_M^2}{f_{\pm}} \quad (2)$$

f_i ist der Aktivitätskoeffizient der Species i und f_{\pm} der des aktivierten Komplexes. Die Ladung des aktivierten Komplexes ist die Summe der Ladungen der reagierenden Teilchen, in unserem Falle 2 z .

Nehmen wir in guter Näherung an, daß die Ionenradien des aktivierten Komplexes und des dimeren Produkts vergleichbar sind, so wird f_D/f_{\pm} Eins. Mit dieser Vereinfachung ergibt sich durch Einsetzen von (2) in (1) der Reziprokwert der Relaxationszeit für jede Ionenstärke I_i zu

$$\tau^{-1} = {}_0k_{-1} + 4 {}_0k_1 \frac{f_M^2}{f_{\pm}} \infty C_M. \quad (3)$$

Auch dieser Zusammenhang ist in Abb. 1 dargestellt.

Vergleicht man Gl. (1) und (3), so sieht man, daß, gleichgültig bei welchem konstanten I eine Versuchsreihe durchgeführt wird, der Achsen-

⁵ Über die Natur der Bindungskräfte in Farbstoffaggregaten vgl. K. K. Rohatgi und G. S. Singhal, *J. Physic. Chem.* **70**, 1695 (1966) und die dort zitierte Literatur.

abschnitt des τ^{-1} vs. ∞C_M -Diagramms immer gleich ist, und zwar ${}_0k_{-1}$. Aus dem Anstieg der Geraden erhält man nur k_1 , nicht ${}_0k_1$, weil sich f_{\pm} gewöhnlich nicht berechnen läßt. Man erhält also nicht die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K = C_D/C_M^2 \cdot f_D/f_{\pm}^2 = {}_0k_1/{}_0k_{-1}$, sondern nur ein Konzentrationsverhältnis $Q = C_D/C_M^2 = k_1/k_{-1}$, das man mit anderen Werten, die nicht aus der Kinetik gewonnen wurden, vergleichen kann.

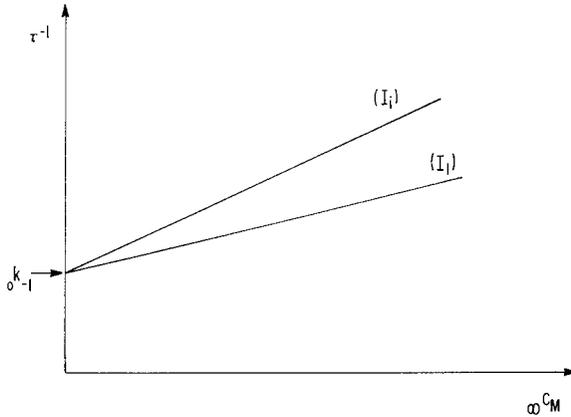


Abb. 1. τ^{-1} gegen ∞C_M für zwei Ionenstärken mit $I_1 < I_2$

Wenn die Größe der Ladung z unsicher ist, kann man nicht einmal f_i und I berechnen. Folglich läßt sich letztere auch nicht konstant halten. Einige andere Gründe, warum die Konstanthaltung der Ionenstärke verhindert wird, wurden in der Einleitung erwähnt.

Obwohl die Lage verwickelter ist, wenn die Ionenstärke durch die reagierenden Teilchen selbst bestimmt wird⁶, lassen sich doch aus den kinetischen Daten mehr Informationen gewinnen. Eine Verlagerung des Gleichgewichtes verändert I und f_i im Laufe der Reaktion in Abhängigkeit von der momentanen Konzentration des reagierenden Teilchens. Wenn man das berücksichtigt, so erhält man die Relaxationszeit in folgender Weise:

Wir führen die neuen Symbole $\alpha \equiv f_M^2/f_{\pm}$ und $\beta \equiv f_D/f_{\pm}$ ein. Dann gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit zu jedem Zeitpunkt

$$-\frac{1}{2} \frac{dC_M}{dt} = \frac{dC_D}{dt} = {}_0k_1 \alpha C_M^2 - {}_0k_{-1} \beta C_D \quad (4)$$

⁶ Der Einfluß veränderlicher Ionenstärke auf die Form der Relaxationsgleichung wurde allgemein behandelt: loc. cit.¹, S. 904.

und für die Relaxationszeit des Systems ergibt sich

$$-\frac{d(C_D - {}_{\infty}C_D)}{dt} = -\frac{dC_D}{dt} = \tau^{-1}(C_D - {}_{\infty}C_D). \quad (5)$$

${}_{\infty}C_D$ bedeutet hierbei C_D zur Zeit $t = \infty$. Vergleich von (4) und (5) ergibt

$$\frac{dC_D}{dt} = {}_0k_1 \alpha C_M^2 - {}_0k_{-1} \beta C_D = -\tau^{-1}(C_D - {}_{\infty}C_D) \quad (6)$$

und für die differentielle Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Variablen und ihrer Differentiale

$$d\left(\frac{dC_D}{dt}\right) = {}_0k_1 d\alpha C_M^2 + {}_0k_1 \alpha 2C_M dC_M - {}_0k_{-1} d\beta C_D - {}_0k_{-1} \beta dC_D. \quad (7)$$

Offensichtlich gilt auch

$$d\left(\frac{dC_D}{dt}\right) = -\tau^{-1} dC_D. \quad (8)$$

Stellt man Gl.(7) um und setzt $-2 dC_D$ für dC_M , so ergibt sich zusammen mit Gl. (8) für den augenblicklichen Reziprokwert der Relaxationszeit τ^{-1}

$$\tau^{-1} = {}_0k_{-1} \beta \left(1 + \frac{d \ln \beta}{d \ln C_D}\right) + 2 {}_0k_1 \left(2 + \frac{d \ln \alpha}{d \ln C_M}\right) C_M. \quad (9)$$

Mit der vorherigen Vereinfachung $\beta \approx 1$ wird (9) zu

$$\tau^{-1} = {}_0k_{-1} + 2 {}_0k_1 \left(2 + \frac{d \ln \alpha}{d \ln C_M}\right) C_M. \quad (10)$$

Nimmt die Gesamtkonzentration von Versuch zu Versuch gegen Null ab, so konvergieren die Aktivitätskoeffizienten gegen Eins. Folglich geben die Gl. (9) und (10) die Grenzwerte

$$\lim_{C_T \rightarrow 0} \frac{d(\tau^{-1})}{dC_M} = 4 {}_0k_1 \quad \text{und} \quad \lim_{C_T \rightarrow 0} \tau^{-1} = {}_0k_{-1}. \quad (11)$$

Daher ergibt der Achsenabschnitt des nichtlinearen τ^{-1} vs. C_M -Diagramms ${}_0k_{-1}$ und der Grenzanstieg der Kurve ist $4 {}_0k_1$ (Abb. 2). Da Gl.(10) momentane τ^{-1} -Werte ergibt, muß man in einer Versuchsreihe die τ^{-1} -Werte für ein bestimmtes festgehaltenes Reaktionsausmaß [z. B. ${}_0\tau^{-1}$ (Anfangswert), ${}_{\infty}\tau^{-1}$ (Endwert) oder ein dazwischenliegendes ${}_i\tau^{-1}$] gegen die entsprechenden C_M auftragen (Abb. 2). Gibt $\ln \Delta C_D$, gegen die Zeit aufgetragen, eine lineare Abhängigkeit (Abb. 3) (z. B. bei sehr kleinen Störungen des Systems), so zeigt das, daß der Einfluß der Änderung von f_i auf die Relaxationszeit unterhalb des experimentellen Fehlers liegt.

In diesem Falle läßt sich Gl. (3) statt Gl. (10) anwenden. Die Grenzwerte sind die von Gl. (11).

Eine nichtlineare Abhängigkeit von $\ln \Delta C_M$ gegen die Zeit bedeutet ein Relaxationskontinuum mit beobachtbaren Effekten durch die Änderung der Aktivitätskoeffizienten (Abb. 3). ${}_0\tau^{-1}$ und ${}_\infty\tau^{-1}$ sind der Anfangs- und der Endanstieg dieser Kurve und lassen sich in Gl. (10) einsetzen.

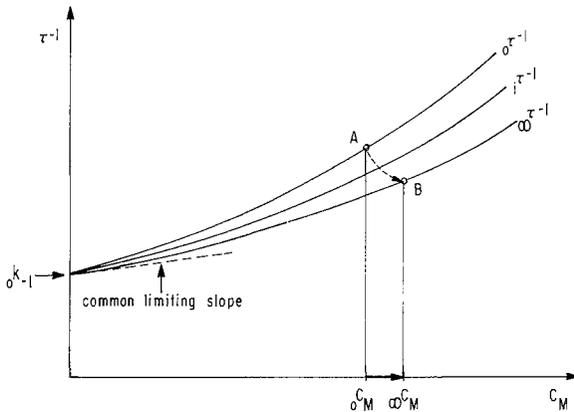


Abb. 2. τ^{-1} gegen C_M für veränderliche Ionenstärke. Während eines Relaxationsversuches wächst C_M von einem Anfangswert ${}_0C_M$ auf den Endwert ${}_\infty C_M$, wohingegen τ^{-1} in Übereinstimmung mit Gl. (10) von ${}_0\tau^{-1}$ (A) auf ${}_\infty\tau^{-1}$ (B) abnimmt

Der Quotient ${}_0k_1/{}_0k_{-1}$ gibt die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K , die sich nicht ermitteln läßt, wenn man bei konstanter Ionenstärke arbeitet. Wenn die Konzentrationsverhältnisse Q für verschiedene C_T des Systems zur Verfügung stehen, kann man sogar aus Gl. (3) oder (10) die theoretische Kurve für ${}_\infty\tau^{-1}$ berechnen. So ist für jede Gleichgewichtskonzentration $Q/K = f_M^2/f_D = \alpha/\beta$. Da $\beta \approx 1$ ist, ergibt Q/K den Wert von f_M^2/f_{\pm} , der in Gl. (3) eingesetzt werden kann. Ebenso erhält man aus den Anstiegen der Kurve $\ln(Q/K)$ gegen $\ln {}_\infty C_M$ die gesuchten Werte von $d \ln \alpha / d \ln {}_\infty C_M$ für Gl. (10).

Die theoretischen und experimentellen Kurven fallen jedoch, besonders im Falle schwacher Elektrolyte, nicht über einen großen C_T -Bereich zusammen, da die für ${}_0k_{\pm 1}$ aus Gl. (11) erhaltenen Werte die kleinsten — den höchsten möglichen Ladungen der Reaktanten entsprechenden — Werte darstellen, wie sie sich für die Annäherung an unendliche Verdünnung ergeben. Als Folge der Ionenpaarbildung bei wachsender Gesamtkonzentration sind die von der Ionenstärke unabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ${}_0k_1$ und ${}_0k_{-1}$ Funk-

tionen der z. Es gilt für sie, wie es auf Grundlage einer Arbeit von *Scatchard*⁷ abgeleitet wurde

$$\ln k_{\pm 1} = \ln k'_0 - \frac{Nz^2 e_0^2}{\epsilon RT r_{\ddagger}} \quad (12)$$

Außer den bekannten Symbolen N , e_0 , R und T treten in Gl. (12) k'_0 , die spezifische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in einem Medium mit unendlicher Dielektrizitätskonstante, r_{\ddagger} der Radius des aktivierten Komplexes, und ϵ , die Dielektrizitätskonstante des Mediums, auf. Aus der Abweichung der theoretischen von der experimentellen Kurve läßt sich das Ausmaß der Ionenpaarbildung und umgekehrt aus diesem die Abweichung schätzen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es im Gegensatz zur üblichen Vorgangsweise vorteilhaft ist, in Fällen, auf die sich das beschriebene Modell anwenden läßt, bei veränderlicher Ionenstärke zu arbeiten, selbst wenn man nicht dazu gezwungen ist, da sich so aus den kinetischen Meßergebnissen mehr Informationen ableiten lassen.

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch AFOSR(SRC)-OAR, USAF, Grant Nr. 69-1717.

⁷ *G. Scatchard*, *Chem. Revs.* **10**, 229 (1932); vgl. *A. A. Frost* und *R. G. Pearson*: „Kinetics and Mechanism“, 2nd ed., J. Wiley, New York, 1965, S. 145.

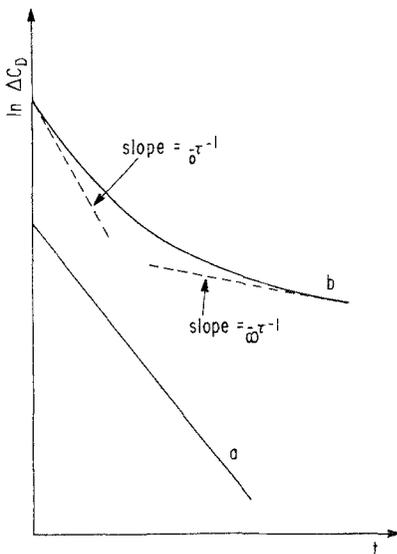


Abb. 3. $\ln \Delta C_D$ gegen Zeit ($\Delta C_D = C_D - \infty C_D$). Kurve a: Kein beobachtbarer Einfluß durch die Veränderung von f_i ; Kurve b: Relaxationskontinuum mit Anfangs- und Endanstieg