

Die Änderung der freien Aktivierungsenthalpie von  
 $S_N2$ -Reaktionen unter dem Einfluß von inter- und  
intramolekularen Wechselwirkungen

D i s s e r t a t i o n  
zur Erlangung des Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

RES 04900135588



von  
Georg Schmeer  
Saarbrücken  
1970

T 42/234

86/VE, 5075, S 347

Univ.-Bibliothek  
Regensburg

581870

Tag des Kolloquiums: 9. Februar 1970

Dekan: Professor Dr. H.-D. Dietze

Berichterstatter: Professor Dr. J. Barthel

Privatdozent Dr. K. Schank

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Barthel in der Zeit von Mai 1967 bis Dezember 1969 im Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes ausgeführt.

Herrn Professor Dr. J. Barthel möchte ich hier herzlich danken, daß er mich in das interessante Gebiet der chemischen Kinetik führte und daß er stets durch wertvolle Anregungen, Vorschläge und Diskussionen am Gelingen dieser Arbeit Anteil genommen hat.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Durchführung dieser Arbeit, indem sie Personal- und Sachbeihilfen gewährte, wofür ich ihr sehr danke.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie, Herrn Professor Dr. N. G. Schmahl, danke ich herzlich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und für deren wohlwollende Unterstützung.

Ferner gilt mein Dank den Mitarbeitern des Instituts, die durch wertvolle Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, wobei ich besonders allen Mitarbeitern der Werkstätten danke, die durch gewissenhaftes und problemgerechtes Arbeiten wesentlichen Anteil an der erfolgreichen Herstellung der Apparaturen hatten.



## Inhaltsverzeichnis

|   | Seite |
|---|-------|
| Einleitung  | 1     |
| I. Kapitel: Kinetische Grundlagen der alkalischen Solvolysereaktionen nach dem $S_N2$ - Mechanismus | 4     |
| I.1 Mechanismus der Reaktion  | 4     |
| I.2 Kinetische Gesetzmäßigkeiten  | 6     |
| II. Kapitel: Meßmethoden und Meßanordnung   | 7     |
| II.1 Aufstellung des Zeitgesetzes 2. Ordnung  | 7     |
| II.2 Meßanordnung   | 8     |
| II.3 Bestimmung der Wertepaare $\lambda$ und $t$  | 8     |
| II.4 Bestimmung von $\lambda_\infty$ und $R_\infty$   | 9     |
| II.5 Konstruktion zweier Leitfähigkeitszellen   | 10    |
| II.6 Bestimmung der Größen $\lambda_a$ und $(a-b)$  | 15    |
| II.7 Konstruktion eines Kühlthermostaten  | 18    |
| III. Kapitel: Herstellung und Reinigung der verwendeten Substanzen und Lösungen                     | 21    |
| III.1 Die Ester   | 21    |
| III.2 Die Amide   | 21    |
| III.2.1 Konstruktion einer Ringspaltkolonne   | 25    |
| III.3 Das Dioxan  | 28    |
| III.4 Die Mischlösungen   | 29    |
| III.5 Herstellung der alkalischen Lösungen  | 30    |
| III.6 Die Säuren  | 30    |
| III.7 Der Sauerstoff  | 30    |
| IV. Kapitel: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  | 31    |
| IV.1 Durchführung der Messungen   | 32    |
| IV.2 Beispiel einer graphischen Auswertung  | 34    |
| IV.3 Fehlerbetrachtung  | 38    |
| IV.4 Vergleich der erhaltenen Meßwerte mit Literaturdaten   | 40    |
| IV.5 Meßergebnisse  | 42    |

|   |     |
|---|-----|
| V. Kapitel: Diskussion der Geschwindigkeitskonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit                              | 46  |
| V.1 Aktivierungsgrößen chemischer Reaktionen  | 46  |
| V.2 Einfluß der chemischen Konstitution der Carbonsäurederivate auf die Hydrolysegeschwindigkeit                    | 49  |
| VI. Kapitel: Einfluß von elektrostatischen Wechselwirkungen auf die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ | 51  |
| VI.1 Berechnung des Potentials in Lösungen mit Elektrolytzusatz   | 54  |
| VI.1.1 Lösung der Poisson-Gleichung mit Randbedingungen   | 54  |
| VI.1.2 Berechnung des Reaktionsfeldes und elektrolythaltiger Lösung   | 60  |
| VI.2 Berechnung des Potentials in elektrolytfreier Lösung   | 64  |
| VI.2.1 Lösung der Poisson-Gleichungen   | 64  |
| VI.2.2 Bestimmung des Reaktionsfeldes in elektrolytfreier Lösung  | 66  |
| VII. Kapitel: Diskussion der Ergebnisse   | 68  |
| VII.1 Einfluß des Substituenten auf die Hydrolysegeschwindigkeit  | 71  |
| VII.1.1 Reaktionen in Wasser als Lösungsmittel  | 71  |
| VII.1.2 Reaktionen in Wasser-Dioxan-Mischungen  | 79  |
| VII.2 Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydrolysegeschwindigkeit   | 83  |
| VII.3 Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der basischen Esterhydrolyse                                | 90  |
| Zusammenfassung   | 101 |
| Literaturverzeichnis  | 104 |

## Einleitung

Die bisherigen Untersuchungen [1], [2] der alkalischen Verseifung von substituierten Essigsäurederivaten, die nach dem Schema einer  $S_N2$ -Reaktion



im Gesamtschritt irreversibel abläuft, führten bei Estern zu einer einfachen und exakten Formulierung des Substituenteneinflusses. (Im Verlauf der chemischen Reaktion bildet das  $OH^-$ -Ion mit dem polaren Molekül M, dessen Carbonylkohlenstoff das reaktive Zentrum ist, den aktivierten Zwischenkomplex  $X^\ddagger$ , der zu den Reaktionsprodukten A und  $Y^-$  zerfällt). Um die in loc. cit. [1] entwickelte Theorie zu erweitern, sollen in dieser Arbeit Ergebnisse von Solvolysereaktionen, die nach dem gleichen Reaktionsschema ablaufen, beschrieben und hinsichtlich des Substituenteneffektes diskutiert werden.

Für diese Reaktionen boten sich die von Staab [3] untersuchten schnell verseifbaren heterocyclischen Amide an, wobei als günstigste Verbindungsklasse die der N-Acylpyrazole gefunden wurde. Die verwendete Gleichung zur Beschreibung des Substituenteneffekts

$$\log(k/k_0) = \frac{e_0 \cdot z}{2,303 \cdot k_B T} \cdot F^* (\epsilon) \Delta[\mu(\cos\theta/R^2)]$$

resultiert als spezielle Lösung aus der allgemeinen Gleichung für das Potential eines polaren Moleküls mit beliebiger Ladungsverteilung.

Die Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion wird bezogen auf die Konstante  $k_0$  der Reaktion der unsubstituierten Verbindung;  $e_0 \cdot z$  ist die Ladung des Ions, dessen Lage im Zwischenkomplex gegenüber dem Substituenten mit dem Moment  $\mu$  durch die Koordinaten  $\theta$  und R fixiert ist.

Diese elektrostatische Behandlung des Phänomens baut auf der elektrostatischen Modellvorstellung zur Berechnung der Dissoziationskonstanten substituerter Essigsäuren von Westheimer

und Kirkwood [4] auf und berücksichtigt zugleich die Struktur des Zwischenkomplexes nach Bell und Coller [5]. Zur Diskussion der Funktion  $F^*(\epsilon)$ , die den Einfluß des Lösungsmittels und der Solvathülle des Zwischenkomplexes auf die Reaktion bestimmt, wurden Ester mit verschiedenen Substituenten in Wasser-Dioxan-Mischungen untersucht.

Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Esterverseifung kann bei kleinen Salzkonzentrationen auch aus dem Ansatz für das elektrostatische Potential beschrieben werden.

Die Anforderungen an die Meßanlage, die im ganzen Bereich der Geschwindigkeitskonstanten von  $10^{-3}$  bis  $10^6$  [l/Mol·min] eingesetzt werden konnte, waren sehr hoch, da quantitative Aussagen gemacht werden sollten. In den ungünstigsten Fällen betrug die Fehler 7%, verursacht durch die Konzentrationsbestimmung extrem verdünnter Lösungen. Die Leitfähigkeitsmeßanordnung selbst, die von Barthel und Walisch [6] entwickelt wurde, erlaubt dagegen stets eine Zuordnung von Konzentration und Zeit, die besser als 0,1% ist. Die beobachtete Reaktionsdauer war bei allen Kinetiken größer als vier Halbwertszeiten, so daß Neben- und Folgereaktionen stets erkannt werden konnten.

Um die Löslichkeit von Glas in alkalischen Lösungen, die in bestimmten Fällen eliminiert werden kann, zu umgehen, wurden zwei neu entwickelte Leitfähigkeitsmeßzellen aus Polypropylen eingesetzt.

Zur präparativen Darstellung der Amide mußten ein Handschuhkasten und eine Mikro-Ringspaltkolonne angefertigt werden.

Von den neu vermessenen Substanzen wurden die Aktivierungsgrößen über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von 5 °C bis 35 °C bestimmt.

Für die tiefen Temperaturen wurde ein neu konstruierter Kälte-thermostat eingesetzt, der es erlaubt, bei allen Temperaturen eine Temperaturkonstanz von 0,005 ° zu gewährleisten.

Das Anwendungsgebiet der beschriebenen Meßanlage kann zu noch größeren Reaktionsgeschwindigkeiten hin erweitert werden, wenn



die mechanische Anzeige der Meßwerte durch eine elektronische Registrierung ersetzt und eine Meßzelle mit sehr guter Durchmischung verwendet wird. Man kann dann in einem Bereich, der von extrem langsamen Reaktionen bis in das Gebiet der Reaktionen reicht, die mit Flow- oder Stopped-Flow-Apparaturen gemessen werden, die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstanten von chemischen Umsetzungen untersuchen, wobei alle Messungen nach der gleichen Methode und mit sehr großer Genauigkeit ausgeführt werden.



Der Zwischenkomplex  $X^\ddagger$ , der aus Analogieschlüssen [16], [17] postuliert, bisher aber noch nicht unmittelbar nachgewiesen wurde, liegt sicher in einer Energiemulde. Bei den schnell verseifbaren Carbonsäurederivaten, wie den hier untersuchten Estern und Amiden, ist die Bildung des Zwischenkomplexes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, während der Zerfall unter nachfolgender Bildung des mesomeriestabilisierten Säureanions irreversibel und sehr schnell verläuft.

Bei sehr langsamen Reaktionen, wie der Verseifung von aliphatischen Amiden, von Aniliden und substituierten Benzoesäureestern, werden dagegen die Reaktionen des Zwischenkomplexes geschwindigkeitsbestimmend. Sowohl die mögliche Umkehrung der ersten reversiblen Reaktion als auch die Bildung der korrespondierenden Säure kann durch Isotopenaustausch mit dem Lösungsmittel [18], [19], [20], [21] nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse sind nur mit dem angegebenen Reaktionsmechanismus vereinbar.

Die obige Formulierung der basischen Hydrolyse von schnell verseifbaren Carbonsäurederivaten erlaubt folgende Schlußfolgerungen:

1. Die Reaktion ist von 2.Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sowohl der Basen- als auch der Ester- (bzw. Amid-)konzentration proportional.
2. Wegen der Bildung des energetisch stabilen Carboxylatanions im letzten Reaktionsschritt verläuft die Reaktion praktisch irreversibel.
3. Die negative Ladung des Zwischenkomplexes läßt einen sehr starken Einfluß von polaren Substituenten erwarten.
4. Ein Einfluß des Lösungsmittels ist abhängig von der Größe des solvatisierten Zwischenkomplexes.

## I.2 Kinetische Gesetzmäßigkeiten

Das differentielle Zeitgesetz dieser irreversiblen Reaktion  
2.Ordnung nach dem Schema



lautet:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) \quad (\text{I-1})$$

Hierbei ist  $x$  die zur Zeit  $t$  vorhandene Konzentration eines Reaktionsproduktes,  $a$  die Anfangskonzentration an Base und  $b$  die an Ester oder Amid.  $(a-x)$  und  $(b-x)$  sind die entsprechenden Konzentrationen zur Zeit  $t$ ,  $k$  als Proportionalitätsfaktor ist die gesuchte Geschwindigkeitskonstante. Die Differentialgleichung läßt sich mit folgenden Randbedingungen

$$b < a \quad \text{und} \quad x = 0 \quad \text{für} \quad t = 0$$

integrieren:

$$\ln \frac{a - x}{b - x} = (a - b) \cdot k \cdot t + \ln \frac{a}{b} \quad (\text{I-2})$$

oder in dekadischen Logarithmen

$$\log \frac{a - x}{b - x} = 0,4343 \cdot (a - b) \cdot k \cdot t + \log \frac{a}{b} \quad (\text{I-3})$$

Bei der graphischen Auftragung  $\log \left( \frac{a - x}{b - x} \right)$  gegen  $t$  ergibt sich eine Gerade, die mit ihrer Steigung  $m$  die Konstante  $k$  nach

$$k = \frac{m \cdot 2,303}{(a-b)} \quad (\text{I-4})$$

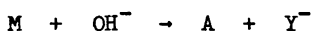
liefert.

## II. Kapitel

### Meßmethoden und Meßanordnung

#### II.1 Aufstellung des Zeitgesetzes 2.Ordnung

Da bei der basisch katalysierten Hydrolyse von Estern oder Amiden entsprechend der Reaktionsgleichung



(M = Ester oder Amid, A = Alkohol oder Amin,  $Y^-$  = Säureanion) die Konzentrationsänderung der Hydroxylionen mit einer ihr proportionalen Leitfähigkeitsänderung verbunden ist, können im Geschwindigkeitsgesetz 2.Ordnung (I-2) die Konzentrationen der Reaktionspartner nach den Regeln und im Gültigkeitsbereich der Konduktometrie durch die direkt meßbaren Leitfähigkeitsgrößen ersetzt werden:

$$\ln \frac{\lambda - \lambda_a}{\lambda - \lambda_\infty} = (a - b) \cdot k \cdot t + \ln \frac{\lambda_0 - \lambda_a}{\lambda_0 - \lambda_\infty} \quad (II-1)$$

Hierbei bedeuten:

$\lambda$  die gemessene Leitfähigkeit zur Zeit  $t$ ,

$\lambda_0$  und  $\lambda_\infty$  die Leitfähigkeitswerte vor Beginn und nach Beendigung der Reaktion,

$\lambda_a$  die Leitfähigkeit bei Ersatz aller  $OH^-$ -Ionen durch Säureanionen und

( $a-b$ ) den Basenüberschuß am Ende der Reaktion.

Die Gleichung (II-1) läßt sich wegen der Proportionalität zwischen  $\lambda$  und  $1/R$  umformen in:

$$\ln \frac{R_a - R}{R_\infty - R} = (a - b) \cdot k \cdot t + \ln \frac{R_a - R_0}{R_\infty - R_0} \quad (II-2)$$

Der Basenüberschuß ( $a-b$ ) muß zusammen mit  $\lambda_a$  bzw.  $R_a$  nach Ablauf der Reaktion bestimmt werden.

Die Auswertung der Gleichung (II-1) bezüglich der Geschwindig-

keitskonstante  $k$  kann graphisch aus der Auftragung  $\log(\lambda - \lambda_a) / (\lambda - \lambda_\infty) = f(t)$  erfolgen.

Ist die Reaktion eindeutig 2. Ordnung, so stellt diese Funktion eine Gerade dar, aus deren Steigung  $m$ , die invariant gegenüber einer Verschiebung des Beobachtungsbeginns ist, die Konstante  $k$  nach Gleichung (I-4) berechnet werden kann.

## II.2 Meßanordnung

Die Reaktionen, die alle unter sauerstoff- und kohlendioxid-freiem Stickstoff in thermostatisierten Tauchumlaufzellen stattfanden, wurden mit Hilfe einer Präzisions-Wheatstone-Brücke registriert. Das Anzeigegerät [6] ist ein auf Phasensprung abgleichendes Meßgerät mit symmetrischer Nullpunktskala. Die Frequenz des Brückenstromes beträgt 50 [Hz]. Der Fehler der Widerstandsanzeige ist kleiner als 0,03%. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung IV.1 dargestellt.

## II.3 Bestimmung der Wertepaare $\lambda$ und $t$

Die Bestimmung der Wertepaare  $\lambda$  (oder  $R$ ) und  $t$  erfolgte je nach Reaktionsdauer auf drei verschiedene Arten.

a) Wenn die Reaktionsdauer größer als 2 [min] war, wurden nach Auslösen der Reaktion auf der Widerstandsdekade Werte vorgegeben und die Zeit bei Nulldurchgang des Instrumentenzeigers gemessen. Dieser Vorgang wurde über mindestens fünf Halbwertszeiten wiederholt, um bei der späteren Auswertung eine hinreichend große Linearität der graphischen Auftragung zu gewährleisten.

b) Bei einer Reaktionsdauer zwischen 0,5 und 2 Minuten wurden die laufende Uhr, das Nullinstrument und die Dekade (ESI-Dekade mit konzentrisch angeordneten Drehknöpfen) bei Nulldurchgang des Zeigers photographisch aufgenommen. Dieser Vorgang wurde je nach Reaktionsdauer 5 bis 15 mal wiederholt.

Die verwendete Kamera war eine "ROBOT ROYAL" mit automatischem Aufzug.

Nicht genau im Nullpunkt registrierte Widerstandswerte können mittels einer Phasenkurve [6] - Ausschlag  $\alpha$  als Funktion der Brückenverstimmung  $\delta = (\Delta R/R)$  - mit ausreichender Genauigkeit korrigiert werden.

c) Für Reaktionszeiten zwischen 4 und 30 Sekunden ist auch das zuletzt genannte Verfahren nicht mehr anwendbar. Hier hat sich eine dritte Methode [22] bewährt, bei der bei konstant vorgegebenem Dekadenwiderstand der Zeigerausschlag als Funktion der Zeit registriert wird. Aus einer Phasenkurve, die am besten bei der konduktometrischen Titration der Gesamtlauge in der Reaktionslösung aufgenommen wird, lassen sich dann jedem Zeitpunkt die entsprechenden Widerstandswerte zuordnen.

Es ist günstig, den Beginn der Reaktion wegen der anfänglich großen Leitfähigkeitsänderungen in den gedämpften Teil der Phasenkurve zu legen, während das Reaktionsende mit den kleinen Leitfähigkeitsdifferenzen im linearen Bereich liegen soll. Bei einer großen Gesamtänderung der Leitfähigkeit läßt sich diese Bedingung in den meisten Fällen mit Hilfe eines variabel einstellbaren, in Serie geschalteten Widerstandes erfüllen.

Sehr große Reaktionsgeschwindigkeiten verursachen eine geringe systematische verfälschung der Meßwerte, die auf die Trägheit des Instrumentenzeigers zurückgeführt werden kann. Abhilfe könnte hier durch die Verwendung eines Oszillographen geschaffen werden. In Kombination mit einer Zelle mit sehr guter Mischungszeit ließen sich dann noch Kinetiken mit einer Reaktionsdauer von 1 Sekunde messen.

#### II.4 Bestimmung von $\lambda_{\infty}$ oder $R_{\infty}$

Bei sehr langsamen Reaktionen erfolgt die Bestimmung von  $R_{\infty}$  am besten durch Iteration [23], da störende Einflüsse bei langen Reaktionszeiten nur schwer verhindert werden können.

Bei Reaktionszeiten unter 30 Minuten stellt sich  $R_{\infty}$  (bzw.  $\lambda_{\infty}$ )

bei Ausschaltung aller Nebenreaktionen nach etwa 15 Halbwertszeiten ein und kann dann direkt abgelesen werden.

Ein mögliches Wegwandern des  $\lambda_{\infty}$ -Wertes hat mehrere Ursachen: Der störende Einfluß von Kohlendioxid und Sauerstoff kann durch Arbeiten unter reinem Stickstoff ausgeschlossen werden [24].

Bei Meßzellen aus Glas läßt sich daneben aber noch eine Reaktion der Base mit der Glasoberfläche feststellen. Da die Glasauflösung eine Kinetik nullter Ordnung ist, macht sich diese Reaktion in einem linearen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar. Die Korrektur aller Meßwerte einer Kinetik kann dann dadurch erfolgen, daß man in der Auftragung  $\lambda = f(t)$  die Zeitachse aus der Orthogonalität heraus in die Richtung der Geraden der Glasauflösung dreht und die  $\lambda$ -Werte der gezeichneten Kurve im nun schiefwinkligen Koordinatensystem neu bestimmt.

## II.5 Konstruktion zweier Leitfähigkeitsmeßzellen

Um die Glaslöslichkeit, die besonders bei kleinen Basenkonzentrationen ( $c < 10^{-4}$  [Mol/l]) beträchtliche Effekte verursachen kann, ganz auszuschließen, wurden zur Messung sehr kleiner Leitfähigkeiten zwei neue Meßzellen aus Polypropylen hergestellt.

a) Die erste zeigt Abbildung II.1 im Schnitt. Sie hat das gleiche Konstruktionsprinzip wie die Tauchumlaufzellen aus Glas. In die durch einen Magnetrührer gerührte Lösung taucht ein aus zwei Teilen bestehender Polypropylenkolben mit konzentrischer Bohrung, der mit zwei Polypropylenstäben am Schraubdeckel befestigt ist. In zwei Erweiterungen dieser Bohrung, die Länge und Querschnitt des Elektrolytleiters festlegt, sitzen die beiden übereinander angeordneten platinieren Platinielektroden. Die elektrischen Anschlüsse sind durch die beiden Polypropylenstäbe geführt.

Die elektrischen Eigenschaften dieser Zelle (geringe Polaris-



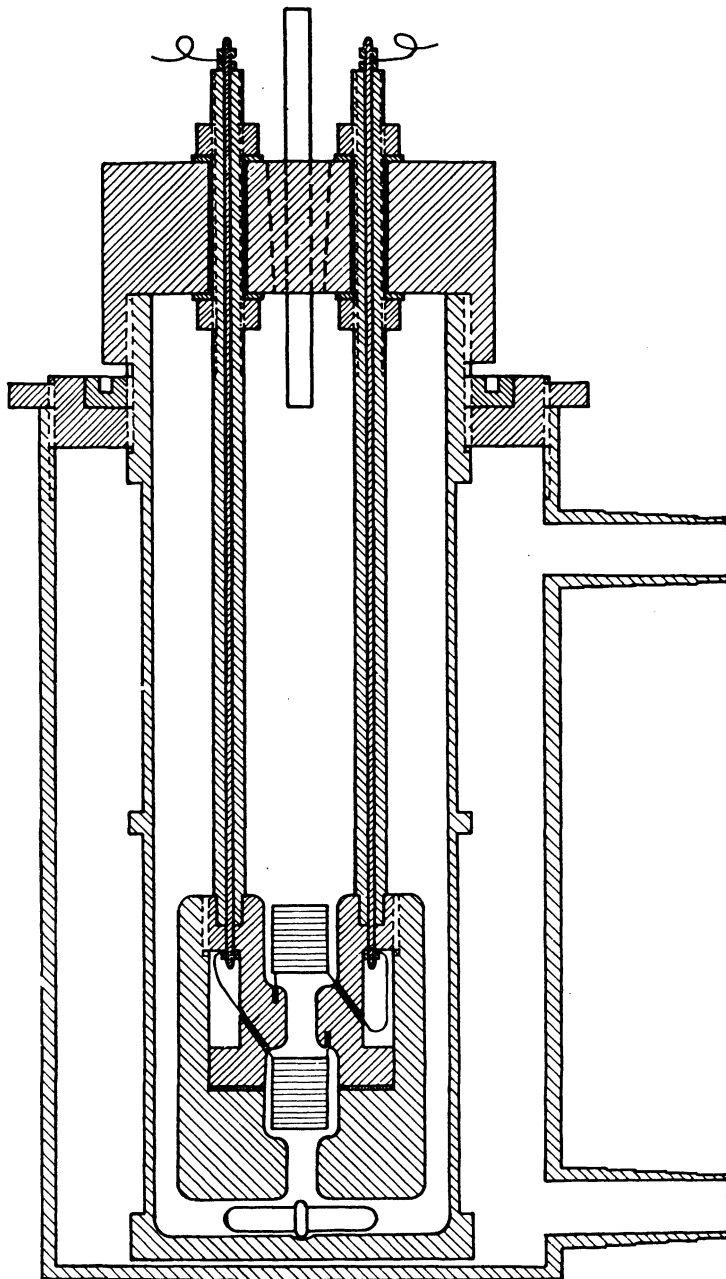


Abbildung II.1: Polypropylenzelle mit axialen Elektroden (a)

tion, Empfindlichkeit gegenüber äußeren Störströmen) ähneln denen von Glaszellen.

Störend wirkt sich die langsame Thermostatisierung des Zelleninhaltes wegen des geringen Wärmeübergangskoeffizienten des verwendeten farblosen Hart-Polypropylens aus. Tabelle (II.1) zeigt die durch Abkühlungsversuche gemessenen Wärmeübergangskoeffizienten  $\kappa$  in Abhängigkeit von der Wanddicke im Vergleich zu dem von Pyrexglas gebräuchlicher Wandstärke.

Tabelle (II.1)

| Material     | Wandstärke<br>[mm] | $\kappa$<br>[min <sup>-1</sup> ] | $\tau_{1/2}$<br>[min] |
|--------------|--------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Polypropylen | 4,0                | 0,10                             | 6,93                  |
| Polypropylen | 2,5                | 0,13                             | 5,54                  |
| Polypropylen | 1,0                | 0,20                             | 3,46                  |
| Glas         | 2,5                | 0,44                             | 1,56                  |

Eine untere Grenze der Wandstärke ist durch die Möglichkeit gesetzt, daß Polypropylen in dünnen Schichten gas- und wasser-durchlässig wird. Ein osmotischer Versuch hat ergeben, daß bei einer Wandstärke von 1 [mm] noch keine Diffusion von Wasser durch die Polypropylenwand festzustellen ist.

Die Zellkonstante, gemessen in Propanol mit Tri-i-Amylammonium-pikrat bekannter Leitfähigkeit, beträgt:

$$A = 2,757 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

b) Für Lösungen extrem kleiner Konzentrationen und für Wasser-Dioxan-Mischungen wurde eine Polypropylenzelle neuartiger Konstruktion entwickelt, bei der die Elektroden (mit oberflächenreichem Gold überzogene Messingelektroden) konzentrisch angeordnet sind. Vom Magnetprüher durch den inneren Ringspalt an den Elektroden vorbei angesaugt, strömt die Lösung an der Außenwand hoch und wird durch drei Umlenkschaukeln über der äußeren Elektrode nach innen zurück geleitet. Abbildung II.2 zeigt eine perspektivische Ansicht.

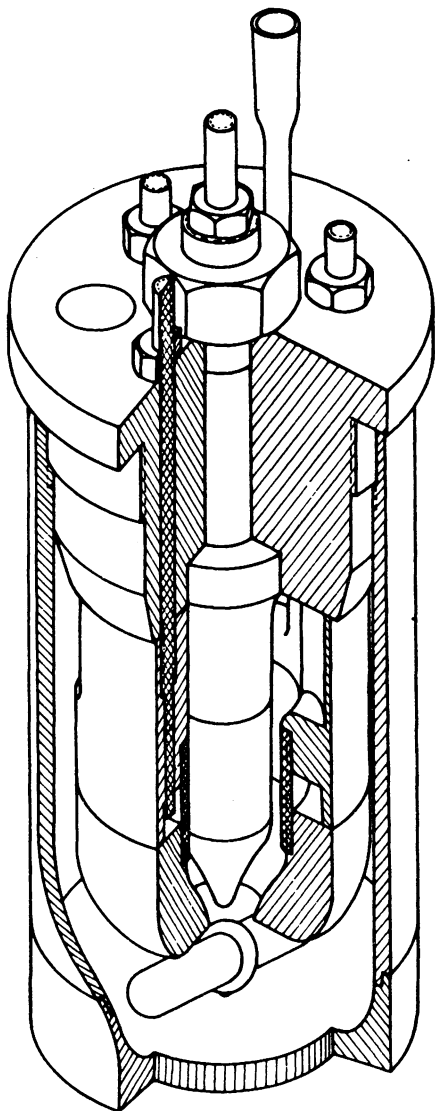


Abbildung II.2: Polypropylenzelle mit konzentrischen Elektroden (b)

Diese Zelle, ebenso aus farblosem Hart-Polypropylen gefertigt, besitzt eine sehr kleine Mischungszeit (0,5 [sec]).

Durch die Verwendung von Gold als Elektrodenoberfläche zeigt die Phasenkurve dieser Zelle im Vergleich zu einem ohmschen Widerstand eine recht erhebliche Polarisierung, verbunden mit einer relativ geringen Empfindlichkeit. In Abbildung II.3 sind die Phasenkurven der Zellen im Vergleich zu der eines ohmschen Widerstandes dargestellt.

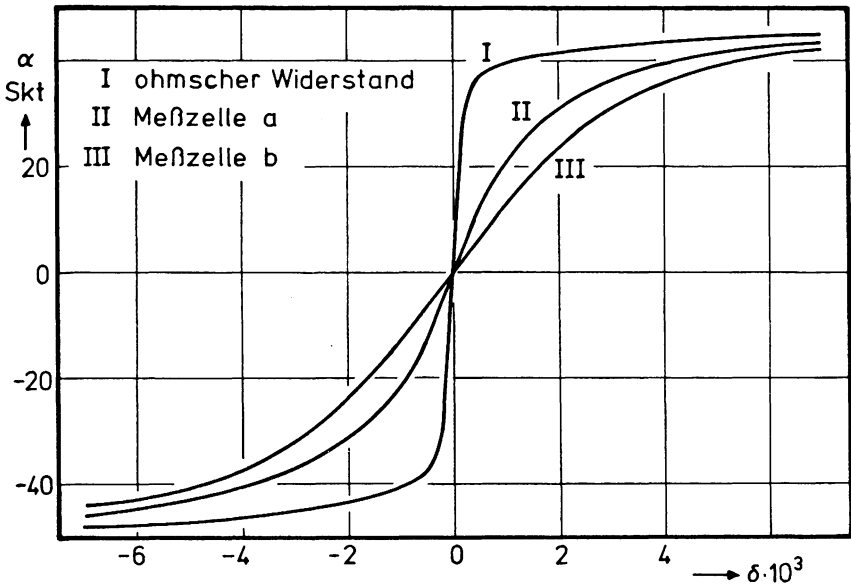


Abbildung II.3: Phasenkurven der Leitfähigkeitszellen

Die gegenüber einem ohmschen Widerstand große Polarisierung der beiden Polypropylenzellen hat zur Folge, daß die Linearität des Zeigerausschlags über einen größeren Widerstandsbereich ausgedehnt ist. Dies wirkt sich bei dem in Kapitel II.3.c angegebenen photographischen Verfahren zur Registrierung der kinetischen Messung günstig aus, da auch bei Kinetiken mit großer Leitfähigkeitsänderung das Auflösungsvermögen der Phasenkurve noch recht gut ist. Diese Eigenschaften der Polypropylenzellen sind sogar dem Verhalten von - mit einem variablen Widerstand in Serie ge-

geschalteten - polarisationsarmen Zellen vorzuziehen, da im letzteren Fall nur etwa die Hälfte der Anzeigeskala ausgenutzt werden kann. Durch den Abschirmeffekt der Elektrodenanordnung in der zweiten Polypropylenzelle - die äußere Elektrode liegt auf Erdpotential - sind keine störenden Einflüsse von außen bemerkbar.

Die Zellkonstante beträgt

$$A = 0,046 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Auch bei dieser Zelle machen sich schlechter Wärmeaustausch und geringe Lichtdurchlässigkeit störend bemerkbar.

## II.6 Bestimmung der Größen $\lambda_a$ und (a-b)

Für die untersuchten Substanzen, bei denen die korrespondierenden Säuren stabil und die entstehenden Salze leicht löslich und vollständig dissoziiert sind, können  $\lambda_a$  und (a-b) aus einer konduktometrischen Titration im Anschluß an die Kinetik bestimmt werden. Bei großen Dielektrizitätskonstanten ( $\epsilon \geq 45$ , das entspricht einem Dioxangehalt  $< 35$  Gew%) und im Gebiet von Konzentrationen, in dem sich noch nicht die Pufferwirkung der entstehenden Salze und auch des Wassers bemerkbar machen, d. h.  $c \geq 5 \cdot 10^{-4}$  [Mol/l], läßt sich dieses Verfahren mit guter Genauigkeit für (a-b) anwenden. Der Fehler ist hierbei kleiner als 1%.

Bei den anderen, ungünstigen Fällen (kleine DK und kleine Konzentration) kann (a-b) nur aus der genauen Einwaage der Reaktionspartner und  $\lambda_a$  aus der Extrapolation des linearen, basischen Astes der Titrationskurve bis zum durch (a-b) errechneten Äquivalenzpunkt erhalten werden.

Für den Fall, daß die korrespondierende Säure nicht zur Verfügung steht, läßt sich  $\lambda_a$  durch eine dritte Methode bestimmen.

Bei einer Versuchsserie mit konstanter Basenkonzentration a trägt man die Werte  $\lambda_{\infty}$  als Funktion der mit einer beliebigen Säure bestimmten Basenüberschüsse (a-b) auf. Die Extrapolation auf (a-b) = 0 ergibt den Wert  $\lambda_a$  für alle Reaktionen dieser Versuchsreihe [1].

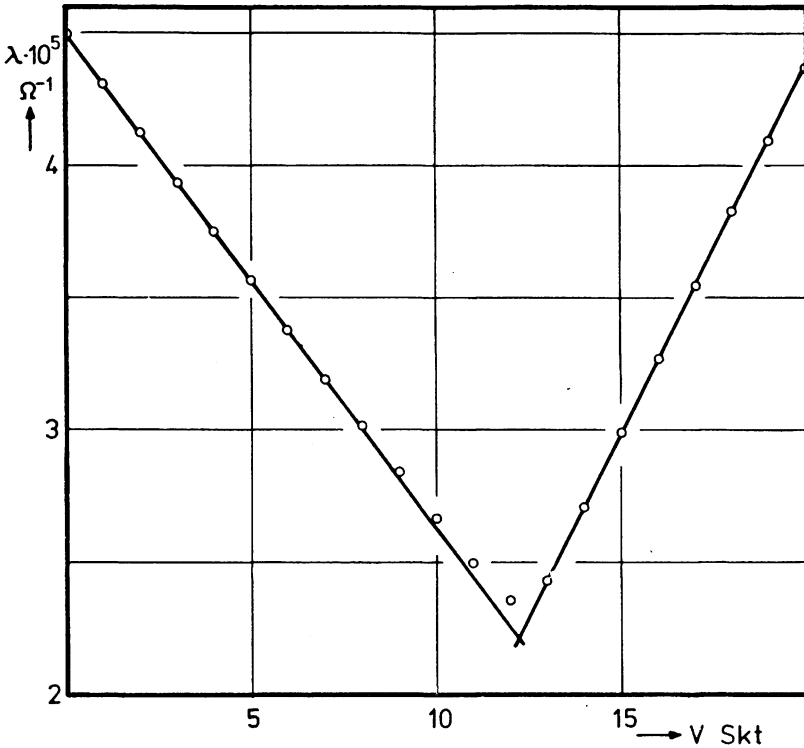


Abbildung II.4: Titration:  $\text{NaOH} + \text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  in Wasser

Auf den Abbildungen II.4, II.5, II.6 ist der Verlauf der Titrationskurven bei den verschiedenen Problemstellungen zu sehen.

Bild II.4 zeigt die Titrationskurve der starken Base  $\text{NaOH}$  ( $c \approx 10^{-3} \text{ [Mol/l]}$ ) mit der relativ starken Chloressigsäure in Wasser. Der durch Extrapolation erhaltene Äquivalenzpunkt stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem durch Einwaage bestimmbaren überein.

Bei der Verseifung der Amide, Abbildung II.5, wird außer dem Basenüberschuß auch noch das entstandene Amin mit der Säure titriert.

Im vorliegenden Fall - Verseifung von N-Acetylimidazol mit NaOH ( $c \approx 10^{-3}$  [Mol/l]) in Wasser - ist das Imidazoliumacetat so stark dissoziiert, daß zwei Äquivalenzpunkte bestimmt werden können.

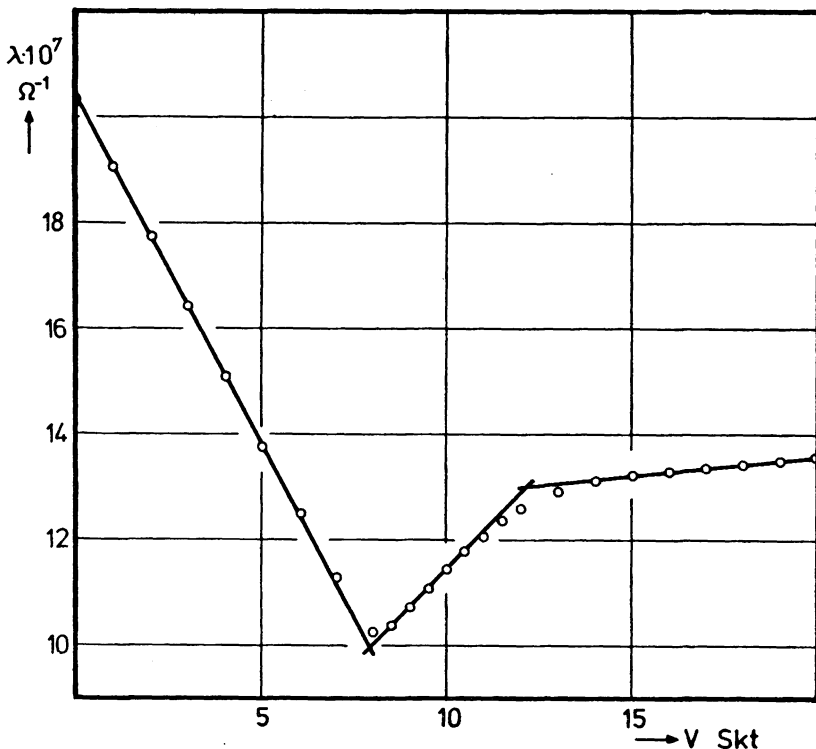


Abbildung II.5: Titration: (NaOH + Imidazol) + CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H in Wasser

In Wasser-Dioxan-Gemischen tritt mit steigender Dioxankonzentration der immer stärker werdende Effekt auf, daß durch die Bildung von stabilen H<sub>2</sub>O-Dioxan-Addukten der Leitungsmechanismus der OH<sup>-</sup>-Ionen verhindert wird und die Ionenbeweglichkeit auf den Wert der normal solvatisierten Anionen entsprechender Größe absinkt, wodurch der Äquivalenzpunkt, dessen Bereich immer stärker gedehnt wird, systematisch gegenüber dem aus der

Einwaage bestimmbarer Wert zu klein gefunden wird. Abbildung II.6 zeigt die Titration von NaOH ( $c \approx 10^{-3}$  [Mol/l], 32,7 Gew% Dioxan) mit Chloressigsäure.

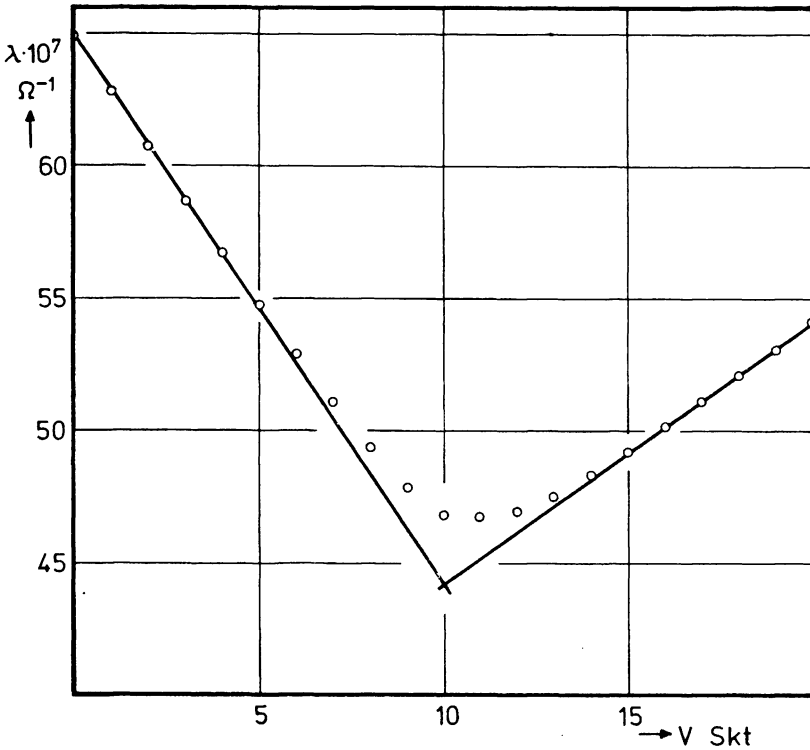


Abbildung II.6: Titration: NaOH + ClCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H in Wasser-Dioxan

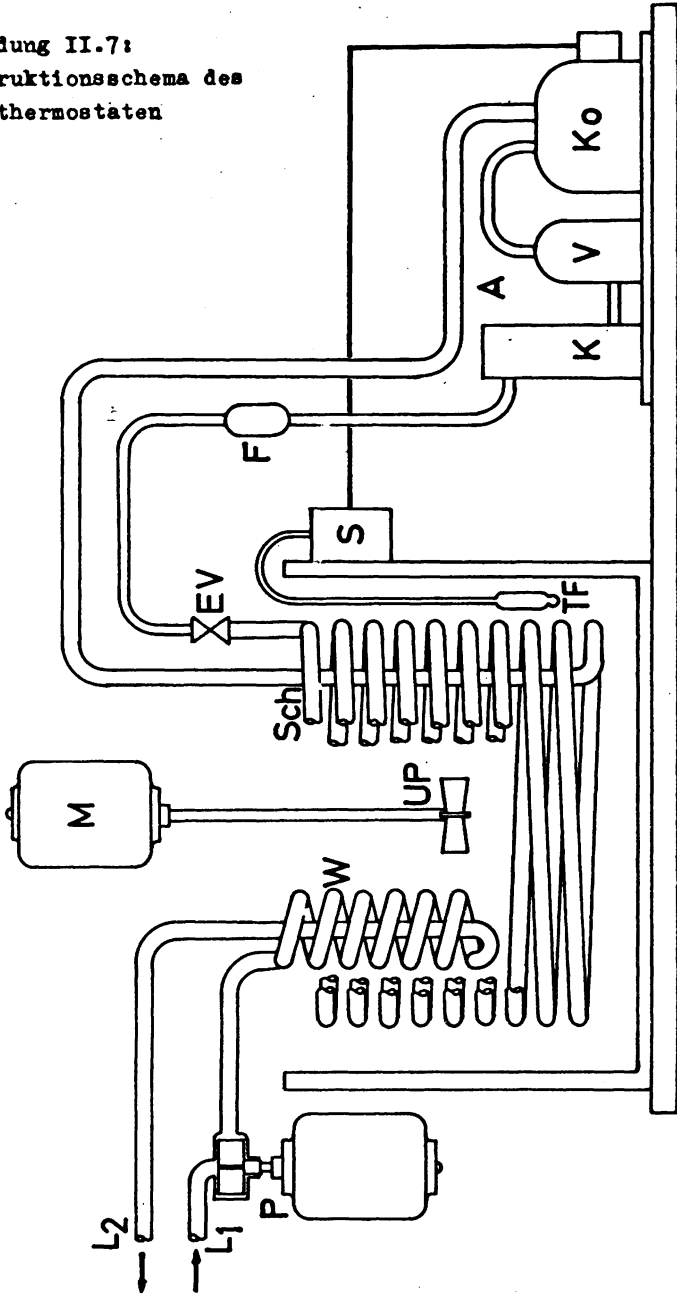
### II.7 Konstruktion eines Kühlthermostaten

Zur Erweiterung des Temperaturbereiches bei der Bestimmung der Aktivierungsgrößen wurde ein universell verwendbarer Eis-Wasser-Thermostat konstruiert. Bild II.7 zeigt das Konstruktionsschema.

Das Kühlaggregat A, bestehend aus Kompressor Ko, Frigenvorrats-



Abbildung II.7:  
Konstruktionschema des  
Kältethermostaten



behälter V und Lamellenkühler K mit Ventilator, produziert über das Expansionsventil EV Eis an der Kühlschlange Sch im mit Wasser gefüllten Thermostatenbehälter. Die Eisdicke wird über den Thermofühler TF und den Schalter S gesteuert. Das Wasser des zu kühlenden Thermostaten wird mit Hilfe der Pumpe P durch den Wärmeaustauscher W gepumpt, dessen Eintauchtiefe in das Eiswasser variabel ist.  $L_1$  und  $L_2$  sind Zu- und Ableitungen für das Thermostatenwasser. Die Umwälzpumpe UP mit Motor M sorgt für eine gleichmäßige Wassertemperatur im Eis-Wasser-Thermostaten. Bei Einsatz dieses Thermostaten lassen sich jederzeit Temperaturen im Bereich von  $5 [^{\circ}\text{C}]$  bis  $20 [^{\circ}\text{C}]$  einstellen. Die Temperaturen wurden auf  $0,01^{\circ}$  genau eingestellt und auf  $0,005^{\circ}$  konstant gehalten.

### III. Kapitel

=====

#### Herstellung und Reinigung der verwendeten Substanzen und Lösungen

##### III.1 Die Ester

Die beiden untersuchten Ester hatten den größtmöglichen handelsüblichen Reinheitsgrad. Sie wurden mit einer Vakuum-Füllkörperkolonne [25] destilliert und der Reinheitsgrad über den Brechungsindex geprüft. Die physikalischen Daten sind in Tabelle (III.1a) zu finden.

Für den Einsatz bei den Messungen wurden die Ester mit den entsprechenden Alkoholen auf die notwendigen Konzentrationen verdünnt.

Durch Zugabe von entsprechenden Mengen Alkohol oder auch Dioxan zur Reaktionslösung verringert sich die Grundleitfähigkeit nur um etwa 0,1 bis 0,2%, so daß diese Leitfähigkeitsänderung bei Reaktionen ohne Salzzusatz zu vernachlässigen ist.

##### III.2 Die Amide

Da die untersuchten Amide nicht käuflich zu erhalten sind, wurden sie - teilweise erstmalig - nach folgenden Methoden dargestellt:

- a) Darstellung von N-Acetylimidazol, N-Acetylpyrazol, N-(Methoxyacetyl)pyrazol und N-(Chloracetyl)pyrazol [26], [27], [28]

Zu 0,4 [Mol] heterocyclischem Amin in 200 [ml] absolut wasserfreiem Äther werden bei intensiver Kühlung ( $T < 0^{\circ}\text{C}$ ) 0,2 [Mol] Säurechlorid in 100 [ml] trockenem Äther tropfenweise zugegeben. Nach einstündigem Rühren wird das Aminhydrochlorid abfiltriert und die ätherische Lösung im Vakuum unter schwachem Erwärmen eingeeengt. Die gesuchte Substanz wird nun im Vakuum destilliert bzw. sublimiert oder aus Äther umkristallisiert.

Tabelle (III.1) enthält die Ergebnisse der Elementaranalyse und die gemessenen Schmelz- oder Siedepunkte.

Tabelle (III.1a) Physikalische Konstanten

| Substanz                          | Fp<br>[°C] | Kp/[mm]<br>[°C] | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> |
|-----------------------------------|------------|-----------------|------------------------------|
| N-Acetyl-<br>pyrrol               | -          | 78,5/10         | 1,5109                       |
| N-Acetyl-<br>pyrazol              | -          | 51,0/10         | 1,4929                       |
| N-(Methoxyace-<br>tyl)pyrazol     | -          | 82,1/1          | 1,4959                       |
| N-(Chlorace-<br>tyl)pyrazol       | -          | 64,4/1          | 1,5270                       |
| N-Acetyl-<br>imidazol             | 103,5      | -               | -                            |
| Difluoressig-<br>säureäthylester  | -          | 38,0/50         | 1,3469                       |
| Trifluoressig-<br>säureäthylester | -          | 72,5/760        | 1,3095                       |

Tabelle (III.1b) Daten der Elementaranalyse

| Substanz                      | C%    |      | H%   |      | N%    |      |
|-------------------------------|-------|------|------|------|-------|------|
|                               | ber   | gef  | ber  | gef  | ber   | gef  |
| N-Acetyl-<br>pyrrol           | 66,04 | 65,9 | 6,47 | 6,61 | 12,83 | 12,9 |
| N-Acetyl-<br>pyrazol          | 54,54 | 53,4 | 5,49 | 5,51 | 25,44 | 25,4 |
| N-(Methoxyace-<br>tyl)pyrazol | 51,42 | 50,9 | 5,74 | 5,80 | 19,99 | 21,5 |
| N-(Chlorace-<br>tyl)pyrazol   | 41,54 | 39,7 | 3,49 | 3,58 | 19,38 | 18,4 |
| N-Acetyl-<br>imidazol         | 54,54 | 52,8 | 5,49 | 5,49 | 25,44 | 25,0 |

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, daß die Proben der

hydrolyseempfindlichen Substanzen bei der Analyse Wasser aufgenommen haben. Da aber die Synthesen eindeutige Reaktionen sind, reichen die Analysedaten zur Identifizierung der Verbindungen aus. Die zu den kinetischen Messungen eingesetzten Substanzen sind weit weniger hydrolysiert, da sie unter trockenem Stickstoff gehandhabt wurden.

Die Darstellung von N-(Chloracetyl)imidazol wurde nach der Vorschrift von Staab [29], [30], [31] mit Chloressigsäure und N,N'-Carbonyldiimidazol (FLUKA) versucht; bei der Aufarbeitung aber zersetzte sich die Substanz trotz größter Vorsichtsmaßnahmen sehr rasch. In einem Vorversuch konnte nur festgestellt werden, daß die Verseifungsgeschwindigkeit mit der hier beschriebenen Anlage nicht mehr meßbar ist.

#### b) Darstellung von N-Acetylpyrrol [32], [33]

Da das Stickstoffatom im Pyrrol nicht basisch genug ist und deswegen der Angriff des Säurechlorids am 2-C-Atom erfolgt, muß zuerst das Pyrrolkalium hergestellt werden [34].

Zu 0,4 [Mol] frisch destilliertem Pyrrol in 250 [ml] hochsiedendem (120 - 140 [°C]) Petroläther werden in Stickstoffatmosphäre unter Rühren 0,4 [g-Atom] reines Kalium in kleinen Stücken zugegeben. Die unter Wasserstoffentwicklung ablaufende Reaktion muß durch wahlweises Erwärmen oder Abkühlen der Lösung unter Kontrolle gehalten werden. Wenn nach beendeter Zugabe die Umsetzung größtenteils stattgefunden hat, wird die Lösung unter ständigem Rühren vier Stunden zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das feste, schwach gelb gefärbte Pyrrolkalium unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und mit trockenem Äther gewaschen.

Zu dem Pyrrolkalium, aufgeschlämmt in wasserfreiem Äther, wird die äquimolare Menge Acetylchlorid in trockenem Äther bei - 10[°C] zugegeben. Nach Filtration des Kaliumchlorids wird die ätherische Lösung eingeengt und das Produkt im Vakuum destilliert.

Erschwerend ist das Auftreten großer Mengen an Neben- und Polymerisationsprodukten.

Abbildung III.1:  
Ansicht des Handschuh-  
kastens

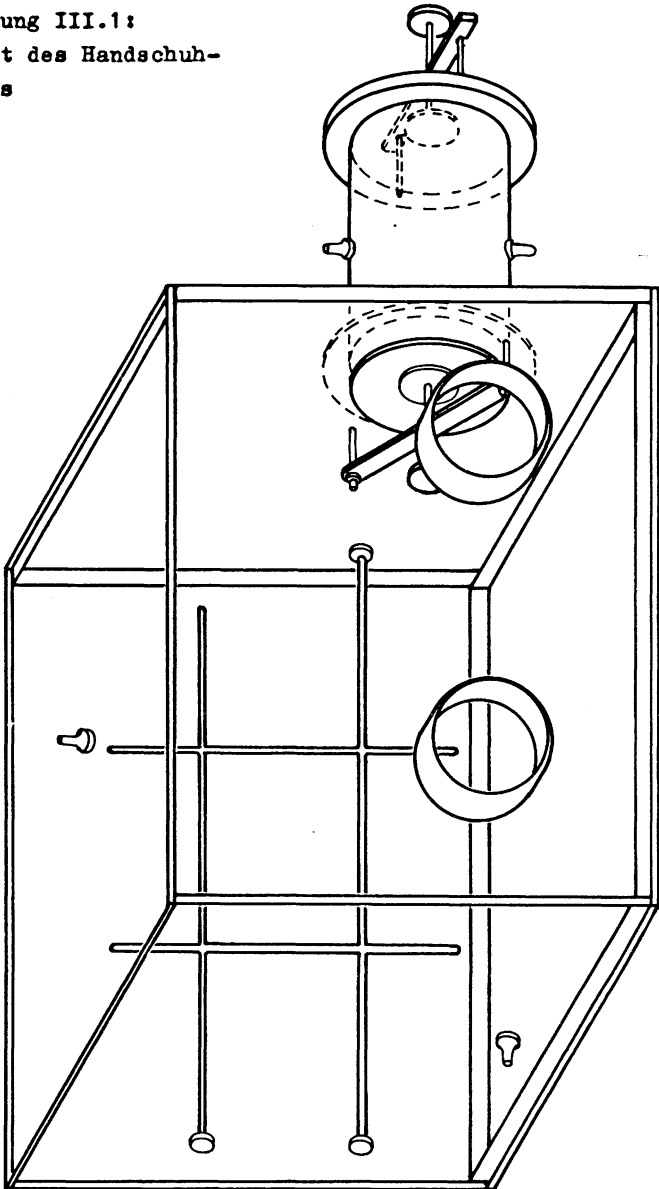


Tabelle (III.1) enthält auch die Analysedaten von N-Acetylpyrrol.

Ein analoger Versuch zur Darstellung von N-(Chloracetyl)pyrrol führte trotz größter Vorsichtsmaßnahmen nur zu nicht verwertbaren Polymerisationsprodukten.

Da die so dargestellten Substanzen sehr hydrolyseempfindlich sind, wurde für die präparativen Arbeiten ein Handschuhkasten, wie ihn Bild III.1 zeigt, gebaut. Dieser Handschuhkasten gestattet es, alle Arbeitsgänge unter Inertgasatmosphäre durchzuführen.

### III.2.1 Konstruktion einer Ringspaltkolonne

Zur destillativen Reinigung der bei Normaltemperatur flüssigen Verbindungen, die nur in kleinen Mengen zur Verfügung standen, wurde eine Vakuumdestillationskolonne mit sehr kleinem Betriebsinhalt entwickelt. Auf den Abbildungen III.2, III.3 und III.4 sind Bau und Schaltschema der Destillationskolonne, des Steuerteils und der Vakuumanlage dargestellt.

Die Trennsäule ist nach dem Prinzip der Ringspaltkolonne [35], [36] gebaut. Da der Durchmesser des Rohres klein ( $3\text{ [mm]}\varnothing$ ) ist, konnte der innere Einsatz fortgelassen werden. Damit die abwärts strömende Flüssigkeit das Rohr langsam und gleichmäßig benetzt, wurde in die Innenwand der Säule eine spiralförmige Nut eingeätzt. Die Abnahme des Destillats erfolgt in der Gasphase mit Hilfe eines Magnetventils, das durch den Elektromagneten M betätigt wird (siehe Abb. III.2). Der Arbeitsinhalt der Kolonne liegt zwischen 2 und 10 [ccm].

Die Temperaturen wurden mit den Cu-Konstantan-Thermoelementen  $T_{m1}$  im Ölbad,  $T_{m2}$  in der Blase,  $T_{m3}$  im Heizmantel und  $T_{m4}$  im Kolonnenkopf über eine Eich-tabelle bestimmt. Die Bezugstemperatur ist der Schmelzpunkt von Eis bei Normaldruck.

Das Ölbad wird mit der Heizwicklung  $H_1$  und der Kolonnenmantel mit der Heizwicklung  $H_2$  beheizt. Die Kolonnenzusatzheizung  $H_3$  wird über die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Kolonnen-

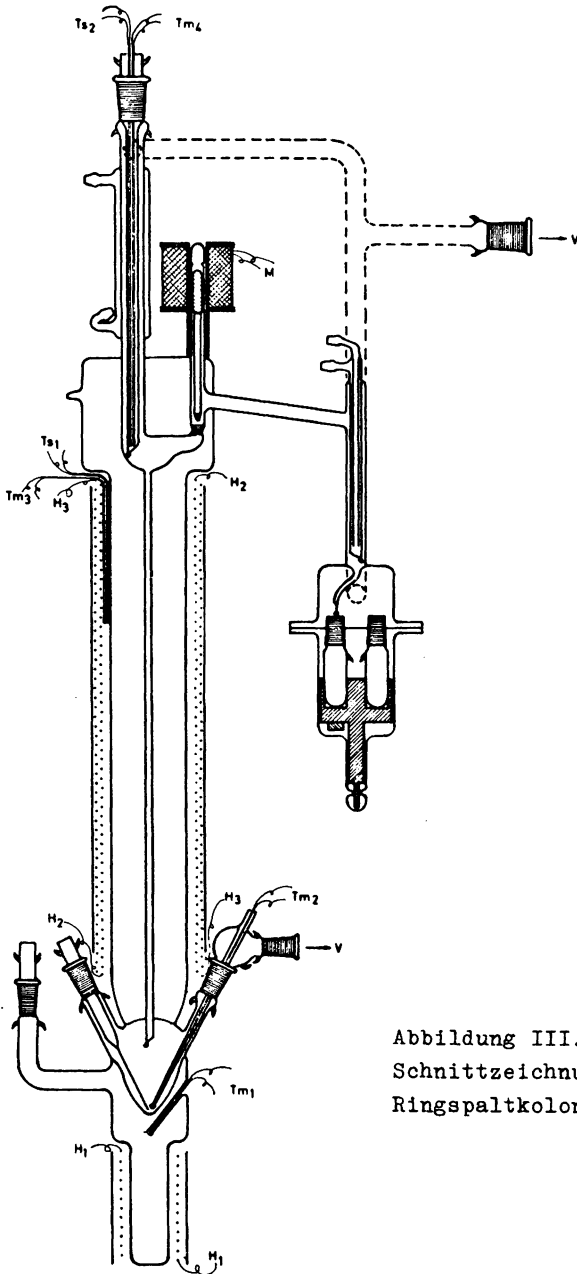


Abbildung III.2:  
Schnittzeichnung der  
Ringspaltkolonne



kopf - gemessen mit den Thermoelementen  $T_{s1}$  und  $T_{s2}$  - gesteuert. Die Vorlage für 6 Fraktionen ist unter Vakuum drehbar konstruiert.

Die Kolonne ist mit zwei Schliffverbindungen - an der Blase über eine lange und sehr enge Kapillare - an die Vakuumleitung V angeschlossen.

Die Trennfähigkeit der Säule wurde bei Normaldruck mit dem Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff geprüft [37]. Die Konzentrationen wurden über den Brechungsindex bestimmt.

Die minimale theoretische Trennstufenzahl läßt sich mit der Formel von Fenske [38] bei unendlichem Rücklaufverhältnis bestimmen:

$$n_{\min} = \frac{\log[x_E(100-x_B)] - \log[x_B(100-x_E)]}{\log \alpha} + 1$$

$x_E$  und  $x_B$  sind die Konzentrationen einer Komponente im Destillat bzw. in der Blase,  $\alpha$  ist das Dampfdruckverhältnis der beiden Komponenten.

Leider kann die Bedingung, daß sich das Konzentrationsverhältnis bei der Probenentnahme nicht ändern darf, wegen der Kleinheit der eingesetzten Mengen nur schwer eingehalten werden.

Für die Kolonne ergab sich aus drei Testdestillationen eine mittlere Zahl von 7 theoretischen Trennstufen. Diese Zahl, die sich bei weiterer Entwicklung der Kolonne vergrößern ließe, reicht für die vorliegenden Aufgaben aus.

Die Heizung, deren Schaltschema in Abbildung III.3 dargestellt ist, erfolgt mit stabilisiertem Gleichstrom über Thyristor-Leistungsregler.

Der Magnet M des Magnetventils wird über einen transistor-gesteuerten, variablen Timer betätigt.

Die Kolonnenzusatzheizung wird durch die Thermoelemente über ein Relais geschaltet.

Die Vakuumanlage ist mit Hilfe des Druckschalters (8) zwischen 1 und 120 [Torr] kontinuierlich einstellbar. Dieser Schalter steuert das Magnetventil (7) zwischen Vor- und Hauptvakuum (4) und (6). Hierdurch läßt sich der Druck sehr gut konstant halten ( $\Delta p/p \leq 1\%$  im ganzen Druckbereich). Das Vorvakuum (4) wird durch die

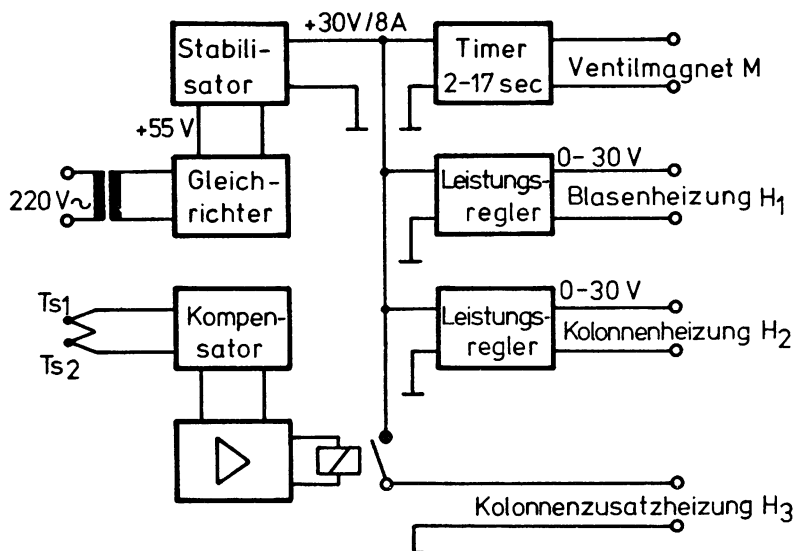


Abbildung III.3: Schaltschema der Steueranlage

Öldrehschieberpumpe (1), die über die flexible Verbindung (2) mit der Anlage verbunden ist, mit Hilfe des fest eingestellten Druckschalters (3) ständig auf 0,5 [Torr] gehalten.

Die beiden Vakuumbehälter können über das Handventil (5) direkt verbunden werden. Mit den Handventilen (9) werden die beiden Vakuumleitungen, die über die flexiblen Verbindungen (11) an die Apparaturen angeschlossen werden, wahlweise benutzt. Die Ventile (10) dienen zum Lufteinlaß (siehe dazu Abbildung III.4).

### III.3 Das Dioxan

Das für die Versuche in Lösungsmittelgemischen verwendete Dioxan wurde nach Frahm und Hess [39] gereinigt. Die Destillation erfolgte in einer Vigreux-Kolonne unter Stickstoffatmosphäre. Die

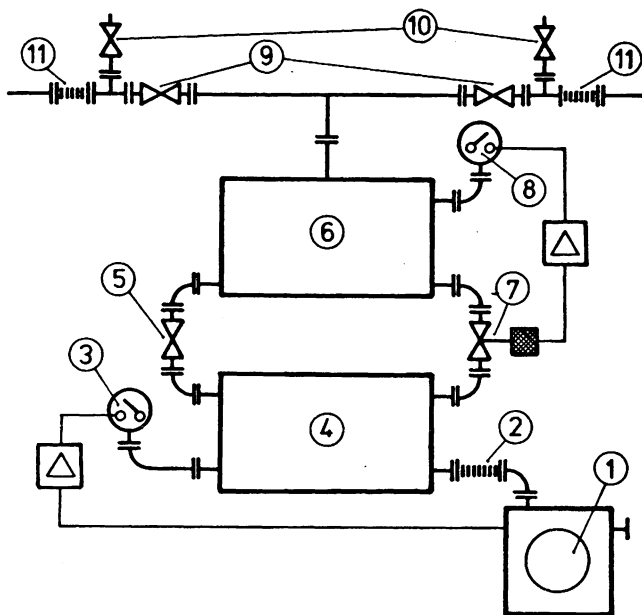


Abbildung III.4: Konstruktionsschema der Vakuumanlage

Reinheit wurde über den Schmelzpunkt geprüft ( $F_p = 11,80 [^{\circ}\text{C}]$ ). Der Wassergehalt, bestimmt nach Karl-Fischer mit Titravit-Anzeigegerät [40], war bei allen verwendeten Fraktionen kleiner als 0,001%.

Dasselbe Dioxan, das unter Stickstoff aufbewahrt wurde, diente auch zum Ansetzen der Amidlösungen bei den kinetischen Messungen.

#### III.4 Die Mischlösungen

Die Dioxan-Wasser-Gemische wurden aus Leitfähigkeitswasser, durch das mindestens zwei Stunden lang Stickstoff geströmt war, und gereinigtem Dioxan in Stickstoffatmosphäre hergestellt. Die Zusammensetzung wurde gravimetrisch bestimmt.

Die Dielektrizitätskonstanten der Mischungen wurden aus einer

mit Werten von Akerlöf [41] konstruierten Eichkurve genommen. Die entsprechenden Dichten wurden durch Interpolation der Eichkurven von Herz und Lorentz [42] bestimmt.

### III.5 Herstellung der alkalischen Lösungen

Die alkalischen Lösungen wurden in der Meßzelle durch Einspritzen einer konzentrierten wässrigen und genau dosierten NaOH-Lösung bekannter Konzentration in sauerstoff- und kohlendioxid-freies Leitfähigkeitswasser oder in die Wasser-Dioxan-Mischung bereitet. In Mischlösungen muß diese NaOH-Menge bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante und der Dichte berücksichtigt werden.

### III.6 Die Säuren

Die zu konduktometrischer Titration notwendigen Säuren wurden aus den handelsüblichen Produkten mit bestmöglichem Reinheitsgrad durch Auflösen in Wasser oder Wasser-Dioxan-Gemischen angesetzt. Der Titer wurde mit Natronlauge gegen Phenolphthalein eingestellt.

Geringe Verunreinigungen mit anderen Säuren sind im Titer enthalten und haben wegen der sehr ähnlichen Äquivalentleitfähigkeit der Säureanionen keinen Einfluß auf  $\lambda_a$ . Nichtionische Verunreinigungen beeinflussen (a-b) überhaupt nicht und  $\lambda_a$  nur in sehr geringem Maße.

### III.7 Der Stickstoff

Der bei allen Arbeitsgängen verwendete Stickstoff mit handelsüblicher Reinheit wurde zur Sauerstoffentfernung über reduzierten BTS-Katalysator bei 110 [°C] und anschließend durch Natronkalk zum Entfernen von Kohlendioxid geleitet. In einer nachgeschalteten Waschflasche, die mit Reaktionslösung gefüllt war, wurde der notwendige Lösungsdampfdruck zur Vermeidung von Konzentrationsänderungen eingestellt.

#### IV. Kapitel

=====

##### Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Es wurden einerseits die Konstanten der alkalischen Hydrolyse von folgenden Substanzen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen gemessen:

Difluoressigsäureäthylester bei 15 [°C] und 35 [°C],  
Trifluoressigsäureäthylester bei 15 [°C], 20 [°C], 25 [°C] und 30 [°C],  
N-Acetylpyrrol, N-Acetylpyrazol, N-Acetylimidazol, N-(Methoxyacetyl)pyrazol und N-(Chloracetyl)pyrazol bei 5 [°C], 15 [°C], 25 [°C] und 35 [°C].

Die Konstanten der beiden Ester sind auch in loc. cit. [1] angegeben.

Daneben wurde die alkalische Solvolyse folgender Ester in Wasser-Dioxan-Mischungen verschiedener Zusammensetzung bei 25 [°C] untersucht:

Essigsäureäthylester, Methoxyessigsäureäthylester und Chloroessigsäureäthylester.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte bei allen Reaktionen nach der konduktometrischen Methode mit der von Barthel und Mitarbeitern [6], [22], [24], [1] entwickelten Anlage.

Die Basenkonzentration variierte je nach Reaktionsgeschwindigkeit zwischen  $5 \cdot 10^{-2}$  und  $10^{-5}$  [Mol/l].

Das Verhältnis der Konzentration b an Ester bzw. Amid zur Basenkonzentration a lag bei jeder Meßreihe im Bereich.

$$0,2 \leq b/a \leq 0,6.$$

Eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von den Anfangskonzentrationen a und b sowie von deren Verhältnis konnte in keinem Fall festgestellt werden.

Die Registrierung der Meßwerte erfolgte nach den im III. Kapitel angegebenen Methoden.

#### IV.1 Durchführung der Messungen

Da alle Messungen nach der gleichen Methode in derselben Apparatur durchgeführt wurden, genügt es, den Verlauf der kinetischen Messung an einem Beispiel stellvertretend für alle Kinetiken zu beschreiben.

Abbildung IV.1 zeigt schematisch die Meßanlage.

Die Zelle wurde vor jedem Versuch mehrmals mit Leitfähigkeitswasser und anschließend einmal mit sauberem Aceton gespült. Nach dem Trocknen mit Filtrierpapier ließ man etwa eine Viertelstunde lang Stickstoff durch die Meßzelle strömen (Hahn  $H_1$  in Stellung 1, Hahn  $H_3$  geöffnet). Zugleich wurde das Vorratsgefäß, in dem vorher die Lösung unter Stickstoff angesetzt worden war, gewogen und über Hahn  $H_2$  an die zweite Stickstoffleitung angeschlossen. Nachdem in dieser Leitung die Luft durch Stickstoff verdrängt war (Hahn  $H_2$  in 1, Hahn  $H_1$  in 3 und Hahn  $H_3$  geschlossen), setzte man den Kolben mit der Kapillare K unter gegenströmendem Stickstoff auf die Zelle auf und trieb die Lösung mit Überdruck über ( $H_1$  in 2,  $H_2$  in 2 und  $H_3$  geöffnet). War die Zellenfüllung erreicht, wurde der Stickstoffstrom umgekehrt und der Kolben abgenommen. Nachdem man die Kapillare mit einer Schliffhülse verschlossen hatte, wurde der Kolben zur Bestimmung des Zelleninhaltes zurückgewogen. Der Magnetührer wurde dann mit größtmöglicher Rührgeschwindigkeit eingeschaltet.

Nach Beendigung der Thermostatisierung wurde unter schwachem Stickstoffstrom die konzentrierte NaOH-Lösung in genau dosierter Menge mittels einer Präzisionspritze (HAMILTON, Genauigkeit der Graduierung 1%) zugegeben.

Wenn sich eine konstante Leitfähigkeit eingestellt hatte, wurde ebenfalls unter schwachem Stickstoff-Gegenstrom die eingewogene Menge an Ester- oder Amidlösung eingespritzt und hierdurch die Reaktion gestartet.

Vorher hatte man auf der Widerstands- oder Leitfähigkeitsdekade den nach etwa 5 Sekunden zu erwartenden Wert eingestellt.

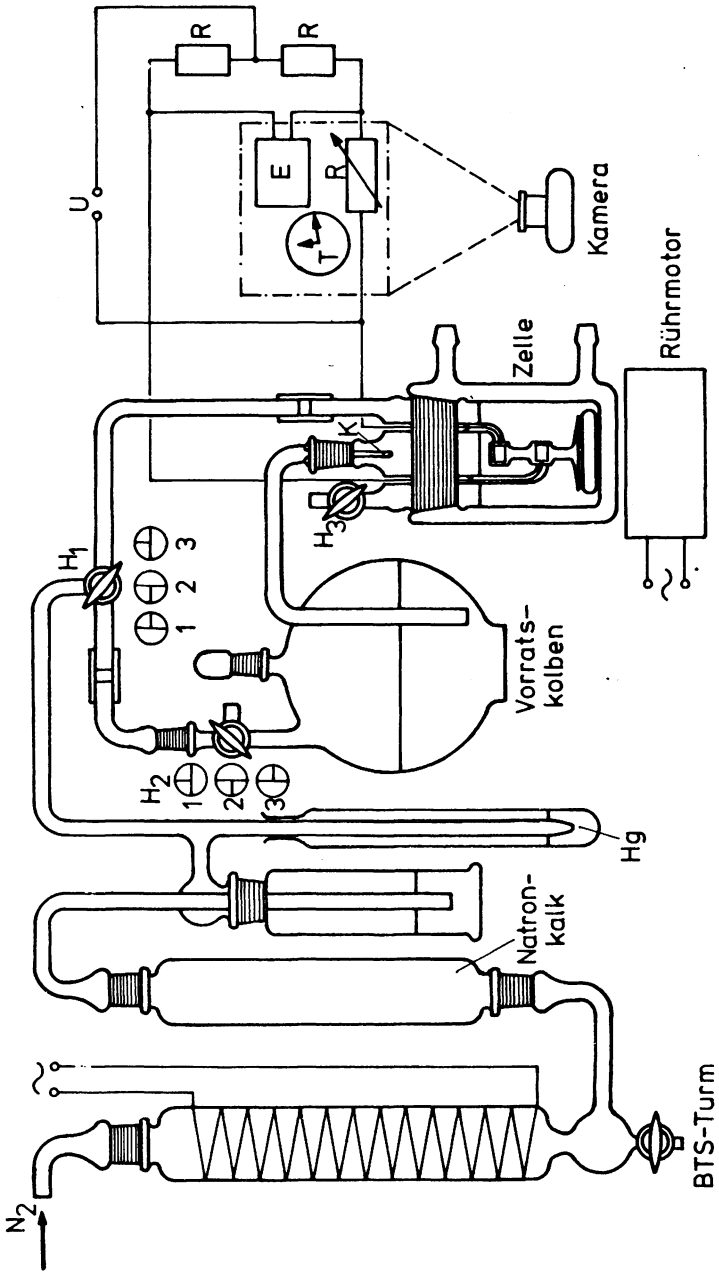


Abbildung IV.1: Meßanlage

Die Registrierung der Zeit bei Nulldurchgang des Instrumentenzeigers wurde 10 bis 20 mal wiederholt.

Zur photographischen Registrierung des Nulldurchganges wurde die Uhr vor Beginn der Reaktion eingeschaltet. Bei der Aufnahme der Phasenkurve blieb der Widerstand auf der Dekade nach Vorgabe eines bestimmten Wertes unverändert. Die laufende Uhr wurde zusammen mit dem wandernden Zeiger aufgenommen.

Alle Reaktionen waren so schnell beendet, daß  $\lambda_{\infty}$  oder  $R_{\infty}$  bei allen drei Verfahren direkt abgelesen werden konnte.

Hieran schloß sich die konduktometrische Titration an, die mit einer durch eine Mikrometerschraube angetriebenen Kolbenspritze ausgeführt wurde. Die Skala der Mikrometerschraube wurde für jede Spritze mit destilliertem Wasser gravimetrisch geeicht. Die Genauigkeit der Volumenzugabe beträgt 0,02 Skalenteile des Mikrometermaßstabes. Um Tropfenfehler zu vermeiden, tauchte die Stahlkannüle (0,1 [mm] Innendurchmesser) der Spritze (HAMILTON) in die Reaktionslösung ein. Der Volumenfehler der Titratorlösung ist zu vernachlässigen.

Bei den konzentrierten Lösungen ( $c = 5 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l]) wurde die Titration mit einer 2-ml-Bürette ausgeführt und der dabei entstehende Volumenfehler korrigiert.

#### IV.2 Beispiel einer graphischen Auswertung

Für die alkalische Hydrolyse von N-Acetylpyrazol bei 35 [°C] gibt die Tabelle (IV.1) die gemessenen Werte  $\lambda$  und  $t$  und die mit  $\lambda_{\infty}$  und  $\lambda_a$  berechneten Werte  $\log (\lambda - \lambda_a) / (\lambda - \lambda_{\infty})$  an.



Tabelle (IV.1) Verseifung von N-Acetylpyrazol

bei 35 [°C]

$$\lambda_o = 2,537 \cdot 10^{-4} [\Omega^{-1}]$$

$$\lambda_\infty = 2,049 \cdot 10^{-4} [\Omega^{-1}]$$

$$\lambda_a = 0,988 \cdot 10^{-4} [\Omega^{-1}]$$

| t [min] | $\lambda \cdot 10^4 [\Omega^{-1}]$ | $\log \frac{\lambda - \lambda_a}{\lambda - \lambda_\infty}$ |
|---------|------------------------------------|---|
| 0,00    | 2,470                              | 0,547   |
| 0,06    | 2,320                              | 0,692   |
| 0,22    | 2,160                              | 1,024   |
| 0,34    | 2,110                              | 1,265   |
| 0,51    | 2,075                              | 1,620   |
| 0,64    | 2,063                              | 1,886   |
| 0,82    | 2,055                              | 2,250   |
| 1,05    | 2,051                              | 2,726   |

Tabelle (IV.2) enthält die Meßwerte der konduktometrischen Titration.

Tabelle (IV.2) Titration der Reaktionslösung mit

n/10 Essigsäure (f = 2,461)

1 [Skt] entspricht 0,01665 [ml]

| v [Skt] | $\lambda \cdot 10^4 [\Omega^{-1}]$ | v [Skt] | $\lambda \cdot 10^4 [\Omega^{-1}]$ |
|---------|------------------------------------|---------|------------------------------------|
| 0,0     | 2,047                              | 10,0    | 0,999                              |
| 1,0     | 1,917                              | 11,0    | 1,005                              |
| 2,0     | 1,787                              | 12,0    | 1,011                              |
| 3,0     | 1,656                              | 13,0    | 1,017                              |
| 4,0     | 1,527                              | 14,0    | 1,022                              |
| 5,0     | 1,398                              | 15,0    | 1,028                              |
| 6,0     | 1,272                              | 16,0    | 1,034                              |
| 7,0     | 1,149                              | 17,0    | 1,040                              |
| 8,0     | 1,036                              | 18,0    | 1,045                              |
| 9,0     | 0,990                              |         |                                    |

Abbildung IV.2 zeigt die Titrationskurve zur Bestimmung von  $\lambda_a$  und  $(a-b)$ .

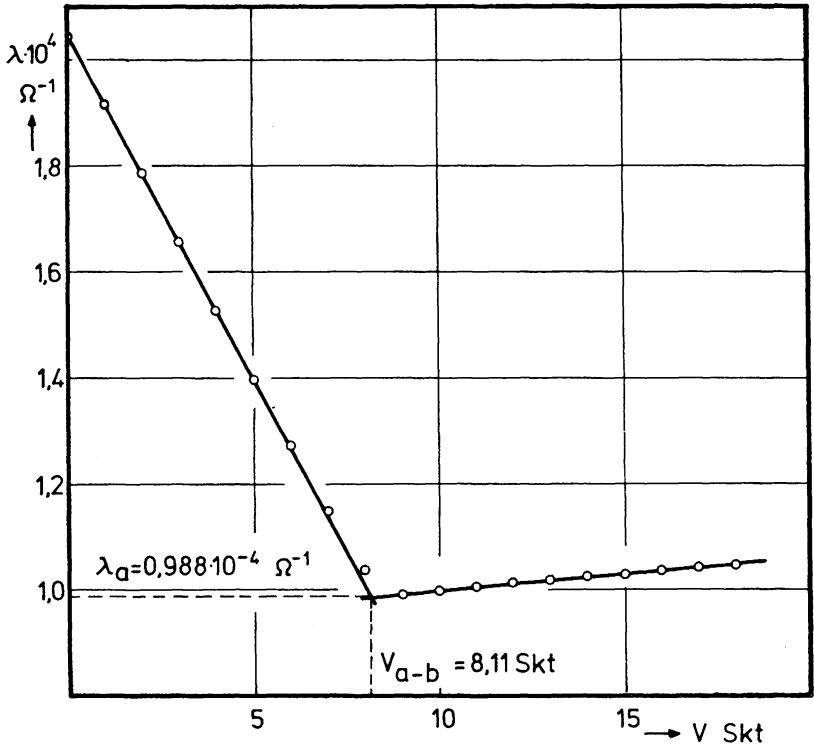


Abbildung IV.2: Titration der Reaktionslösung

In Abbildung IV.3 ist die Funktion  $\log \frac{\lambda - \lambda_a}{\lambda - \lambda_{\infty}} = f(t)$  dargestellt.

Sie zeigt den erwarteten linearen Verlauf bis etwa 8 Halbwertszeiten.

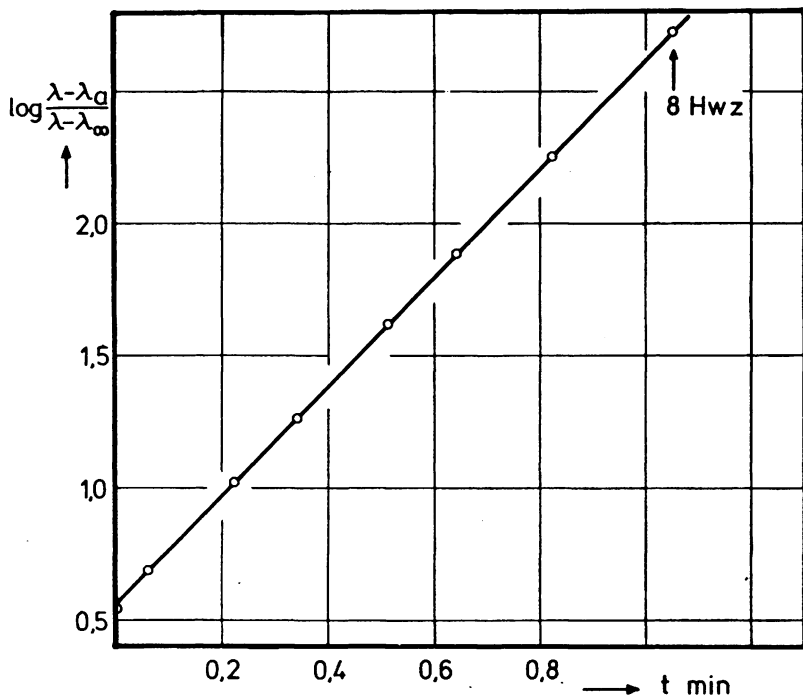


Abbildung IV.3: Logarithmische Auftragung der Reaktionskinetik

Mit den Daten

|                    |  |           |                          |
|--------------------|--|-----------|--------------------------|
| $m$                | $= 2,061 \text{ [min}^{-1}\text{]}$                  | $d$       | $= 0,997 \text{ [g/ml]}$ |
| $M$                | $= 51,28 \text{ [g]}$                                | $n$       | $= 0,1 \text{ [Mol/l]}$  |
| $\lambda_{\infty}$ | $= 2,049 \cdot 10^{-4} \text{ [\Omega}^{-1}\text{]}$ | $f$       | $= 2,461$                |
| $\lambda_a$        | $= 0,988 \cdot 10^{-4} \text{ [\Omega}^{-1}\text{]}$ | $v_{a-b}$ | $= 0,135 \text{ [ml]}$   |

ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante

$$k = \frac{2,303 \cdot m \cdot M}{v_{a-b} \cdot n \cdot f \cdot d} = \frac{2,303 \cdot 2,061 \cdot 51,28 \cdot 10}{0,135 \cdot 2,461 \cdot 0,997}$$

$$k = 7350 \text{ [1/Mol} \cdot \text{min]}.$$

Bei dem Difluoressigsäureäthylester wurde  $\lambda_a$  nach dem in loc. cit. [1] angegebenen Extrapolationsverfahren bestimmt.

Bei dem Trifluoressigsäureester, bei N-(Chloracetyl)pyrazol und bei den Kinetiken in höheren Dioxankonzentrationen konnten (a-b) nur aus der genauen Einwaage der Reaktionspartner und  $\lambda_a$  durch Extrapolation, wie in II.6 beschrieben, ermittelt werden.

In allen anderen Fällen wurde die konduktometrische Titration zur Bestimmung von  $\lambda_a$  und (a-b) angewandt.

#### IV.3 Fehlerbetrachtung

Der maximale Fehler in k ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\left| \frac{\Delta k}{k} \right| = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta M}{M} \right| + \left| \frac{\Delta V_{a-b}}{V_{a-b}} \right| + \left| \frac{\Delta f}{f} \right|$$

Der Fehler im Gesamtvolumen M ist gegenüber allen anderen Fehlern zu vernachlässigen. Er resultiert aus der Wägenauigkeit und einem eventuell vorhandenen Wasserrest in der Zelle.

Für den Fehler im Faktor der Säure sind zwei Titrationsen verantwortlich, so daß sich ergibt:

$$\Delta f/f = 1\%$$

Der Fehler  $\Delta V_{a-b}$  wird zusammen mit  $\Delta \lambda_a$  aus der Titrationskurve durch Konstruieren der Extremgeraden gewonnen. Als wahrscheinlichster Wert aus mehreren Titrationsen hat sich  $\Delta V_{a-b}/V_{a-b}$  zu 0,5% ergeben.

In den Fehler der Steigung, der graphisch aus den Abweichungen von der Bestgeraden ermittelt wird, gehen die Fehler von  $\lambda$ ,  $\lambda_{\infty}$ ,  $\lambda_a$  und t ein.

$\Delta \lambda_a$  wird aus der graphischen Mittelwertbildung der Titrationsgeraden gewonnen.  $\Delta \lambda$  und  $\Delta \lambda_{\infty}$  werden gleich groß mit dem halben Intervall der letzten Dekade eingesetzt. Der

Zeitfehler, für den das Zeitintervall, mit dem der Zeiger durch den Nullpunkt wandert, angenommen wird, ist zu Beginn der Reaktion vernachlässigbar klein. Im Verlauf der Reaktion wird eine lineare Zunahme des Fehlers  $\Delta t$  bis 0,2 [min] bei einer Reaktionsdauer von 30 [min] angenommen. Dazwischen liegende Werte werden linear interpoliert.

Für die Geschwindigkeitskonstanten unter 10000 [1/Mol·min] ergibt sich damit:

$$\Delta m/m = 1\%$$

für solche über 10000 [1/Mol·min]:

$$\Delta m/m = 2\%$$

Man berechnet hiermit für den Größtfehler in k:

$$k < 10000 \quad \Delta k/k = 2,5\%$$

$$k > 10000 \quad \Delta k/k = 3,5\%$$

Bei den Versuchen mit vorgegebenen Ausgangskonzentrationen ist der Maximalfehler in k:

$$\left| \frac{\Delta k}{k} \right| = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta(a-b)}{(a-b)} \right|$$

Für  $\Delta m/m$  kann der oben gefundene Wert eingesetzt werden. In  $\Delta(a-b)$  geht die Unsicherheit der Bestimmung der beiden Anfangskonzentrationen ein.

Der Fehler in der Basenkonzentration ergibt sich zu

$$\Delta a/a = 3\%.$$

$\Delta b/b$  setzt sich aus mehreren Wägefehlern zusammen und ergibt im ungünstigsten Fall 1%. Die benutzte Waage ist eine METTLER Halbmikrowaage B 6 H 26 mit  $\Delta g = 0,000025$  [g] bei einer Luftdichte von 1200 [mg/l], geeicht auf scheinbare Masse von 8,4 [g/cm<sup>3</sup>].

Hieraus resultiert ein mittlerer Wert für  $\Delta(a-b)/(a-b)$ :

$$\Delta(a-b)/(a-b) = 5\%$$

Für sehr große Geschwindigkeitskonstanten und in Wasser-

Dioxan-Mischungen ergibt sich damit für den Fehler in  $k$ :

$$\Delta k/k = 7\%$$

#### IV.4 Vergleich der erhaltenen Meßwerte mit Literaturdaten

Von den schnell verseifbaren Estern, für die erst seit einigen Jahren leistungsfähige Meßanlagen auf der Grundlage physikalischer Meßmethoden zur Verfügung stehen, sind in der Literatur erst wenige Daten zu finden.

Nolan und Amis [43] untersuchten die alkalische Esterverseifung in Wasser-Alkohol-Gemischen mit einer potentiometrischen Meßmethode bei gleichen Anfangskonzentrationen, konnten aber die großen Geschwindigkeitskonstanten nicht mehr in reinem Wasser messen.

Es ist fraglich, ob die angegebenen Werte der Hydrolyse in Mischungen mit 91,77 Vol% Äthanol nur der Hydrolyse mit Hydroxylionen zuzuordnen sind.

Von Jencks und Carriuolo [44], die die basische Hydrolyse halogenierter Essigsäureäthylester in Pufferlösungen durch photometrische Konzentrationsbestimmung einzelner entnommener Proben untersuchten, stammen nur angenäherte, extrapolierte Werte für die großen Geschwindigkeitskonstanten.

Die Verseifungskonstante des Trifluoressigsäureäthylesters, die zusammen mit der des Difluoressigsäureäthylesters in loc. cit. [1] veröffentlicht wurde, haben Euran-to und Moisiso [45] durch potentiometrische Messung in nahezu neutralem Medium bestimmt. Die Konstante, die mit einem großen Fehler behaftet ist, wird von den Autoren nur mit Vorbehalt angegeben.

Von den hier untersuchten reaktionsfähigen Amiden sind in der Literatur noch keine Daten zu finden. Lediglich

bei Staab [46], der übrigens einen Mechanismus ohne tetraedrische Struktur des Zwischenkomplexes für richtig hält, ist zu finden, daß die alkalische Hydrolyse von N-Acyl-Heterocyclen mit außerordentlich großer Geschwindigkeit verläuft.

Der Einfluß von Dioxan in Dioxan-Wasser-Mischungen auf die Geschwindigkeitskonstante der basischen Esterhydrolyse ist zwar schon oft untersucht worden, aber meist im Zusammenhang mit anderen Effekten, die die Behandlung des Lösungsmiteleinflusses erschweren.

Bei der Lösung des Problems, daß bei stark verzweigten Alkoholgruppen die C-O-Bindung des Alkohols gespalten werden kann, untersuchten Anantakrishnan et al. [47] diese Reaktionen wie auch normal verlaufende Esterverseifungen [48] in Wasser-Dioxan-Gemischen.

Die alkalische Verseifung von Malonsäuremonoäthylester, die nicht ganz exakt als reine Ionenreaktion interpretiert wird, und die von Dicarbonsäurediestern wurden von Svirbely und Mitarbeitern [49], [50], [51] in Wasser-Dioxan-Gemischen gemessen, wobei aber zugleich noch ein Salzeffekt zu berücksichtigen war.

Auch Tommila [52] befaßte sich im Laufe seiner Untersuchungen des Lösungsmiteleinflusses mit der alkalischen Esterverseifung in Wasser-Dioxan-Mischungen.

Alle Autoren finden zumindest bei kleinen Dioxankonzentrationen einen Abfall der Geschwindigkeitskonstante mit fallender Dielektrizitätskonstante, wie er auch bei der vorliegenden Arbeit diskutiert wird. Der Zusammenhang zwischen Substituenten- und Lösungsmiteleffekt auf die alkalische Hydrolyse von aliphatischen Estern wurde von Tommila [53] in Wasser-Alkohol-Gemischen untersucht.

Messungen in Dioxan-Wasser-Gemischen und mit Estern, die reaktionsbeschleunigende Substituenten tragen, sind noch nicht durchgeführt worden.

Bemerkenswert ist, daß für den Essigsäureäthylester, der hier erstmalig auch unter Inertgasatmosphäre untersucht wurde, in reinem Wasser ein Wert gefunden wurde, der über dem bisher bekannten liegt, was in Einklang mit der geschwindigkeitserniedrigenden Einwirkung der von Barthel und Bäder [24] beschriebenen Folgereaktionen steht.

#### IV.5 Meßergebnisse

Die Ergebnisse der alkalischen Hydrolyse in reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle (IV.3) zusammengefaßt. Alle Substanzen wurden unter gleichen Bedingungen gemessen. Der größte Teil der Meßwerte liegt innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

Tabelle (IV.3) Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse von Carbonsäurederivaten R-COR' mit Mittelwerten bei verschiedenen Temperaturen

| Substanz                            | k [l/Mol·min] |         |
|-------------------------------------|---------------|---------|
|                                     | 15 [°C]       | 35 [°C] |
| R' = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |               |         |
| R = F <sub>2</sub> CH               | 113000        | 267000  |
|                                     | 106000        | 259000  |
|                                     | 109000        | 261000  |
|                                     |               | 266000  |
|                                     |               | 270000  |
|                                     |               | 275000  |
|                                     | 109000        | 266000  |



Fortsetzung: Tabelle (IV.3)

| Substanz  | 15 [°C] | 20 [°C] | 25 [°C] | 30 [°C] |
|---|---------|---------|---------|---------|
| R' = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>R = F <sub>3</sub> C | 673000  | 820000  | 1205000 | 1350000 |
|   | 703000  | 868000  | 1180000 | 1450000 |
|   | 622000  | 885000  | 1038000 | 1470000 |
|   | 681000  |         | 1025000 | 1345000 |
|   |         |         | 1065000 |         |
|   | 682000  | 858000  | 1102000 | 1406000 |
| Substanz  | 5 [°C]  | 15 [°C] | 25 [°C] | 35 [°C] |
| R' = Pyrrol<br>R = CH <sub>3</sub>                          | 31,88   | 52,82   | 84,83   | 134,34  |
|   | 33,27   | 53,73   | 81,20   | 135,81  |
|   | 32,74   | 53,71   | 86,85   | 136,04  |
|   | 32,98   | 50,55   | 85,92   | 130,54  |
|   | 32,08   | 53,04   | 81,21   | 134,08  |
|   |         | 52,43   | 81,95   | 134,13  |
|   | 32,6    | 52,7    | 83,7    | 134,2   |
| R' = Pyrazol<br>R = CH <sub>3</sub>                         | 1260    | 2320    | 4130    | 7350    |
|   | 1260    | 2320    | 4150    | 7380    |
|   | 1290    | 2270    | 4200    | 7470    |
|   | 1240    | 2320    | 4140    | 7370    |
|   |         | 2315    | 4020    |         |
|   |         | 2350    | 4190    |         |
|   |         | 2320    | 4160    |         |
|   |         | 2340    | 4100    |         |
|   | 1260    | 2320    | 4140    | 7390    |

Fortsetzung: Tabelle (IV.3)

| Substanz   | 5 [°C]                               | 15 [°C] | 25 [°C] | 35 [°C] |
|--|--------------------------------------|---------|---------|---------|
| R' = Pyrazol<br>R = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> | 20390                                | 36760   | 62870   | 100600  |
|  | 19870                                | 35120   | 60930   | 101400  |
|  | 20240                                | 36600   | 60110   | 101700  |
|  | 20440                                | 35850   | 63720   | 101200  |
|  | 20840                                | 35940   | 61630   | 103700  |
|  | 20340                                | 36050   | 61930   | 101700  |
|  | 210000                               | 457000  | 940000  | 1720000 |
| R' = Pyrazol<br>R = ClCH <sub>2</sub>                | 224000                               | 472000  | 864000  | 1748000 |
|  | 214000                               | 440000  | 960000  | 1753000 |
|  | 215000                               | 491000  | 972000  | 1930000 |
|  |                                      | 463000  | 906000  | 1610000 |
|  |                                      | 470000  |         |         |
|  | 216000                               | 466000  | 928000  | 1750000 |
|  | R' = Imidazol<br>R = CH <sub>3</sub> | 5700    | 10400   | 18300   |
| 5550   |                                      | 10500   | 18100   | 28600   |
| 5800   |                                      | 10300   | 18500   | 30200   |
| 5650   |                                      | 10300   | 17600   | 31600   |
|  |                                      |         | 18300   | 31700   |
|  |                                      |         | 17800   | 30700   |
|  |                                      |         | 18600   | 30100   |
|  |                                      |         | 18200   |         |
|  |                                      |         | 18000   |         |
|  |                                      |         | 18500   |         |
|  |                                      |         | 18600   |         |
|  |                                      |         | 18300   |         |
| 5680   | 10360                                | 18200   | 30500   |         |

Die Ergebnisse der Untersuchungen in Wasser-Dioxan-Mischungen sind in Tabelle (IV.4) aufgeführt. Auch hier stimmt der größte Teil der Werte innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle (IV.4) Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Hydrolyse substituierter Essigsäureäthylester in Wasser-Dioxan-Mischungen bei 25[°C]

Ester  $\hat{=}$   $\text{RCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

|                                      |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| R = CH <sub>3</sub>                  |       |       |       |       |       |
| Dioxan Gew%                          | 0,0   | 25,76 | 39,66 | 44,83 |       |
| DK ε                                 | 78,54 | 55,6  | 43,4  | 38,8  |       |
| k [1/Mol·min]                        | 7,54  | 6,36  | 5,60  | 5,14  |       |
|                                      | 7,56  | 6,29  | 5,48  | 5,11  |       |
|                                      | 7,49  | 6,39  | 5,48  | 5,12  |       |
| -<br>k                               | 7,53  | 6,35  | 5,52  | 5,12  |       |
| R = CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> |       |       |       |       |       |
| Dioxan Gew%                          | 18,29 | 31,21 | 43,96 | 52,55 | 63,03 |
| DK ε                                 | 62,2  | 50,8  | 39,6  | 32,2  | 23,3  |
| k [1/Mol·min]                        | 81,58 | 73,98 | 68,52 | 64,21 | 61,46 |
|                                      | 81,04 | 75,78 | 68,52 | 62,44 | 59,99 |
|                                      | 80,32 | 75,59 | 68,24 | 64,67 | 62,42 |
|                                      | 79,45 |       | 67,40 | 63,98 | 59,95 |
|                                      | 81,15 |       | 69,13 | 65,15 | 60,85 |
| $\bar{k}$                            | 80,7  | 75,1  | 68,4  | 64,1  | 60,9  |
| R = ClCH <sub>2</sub>                |       |       |       |       |       |
| Dioxan Gew%                          | 19,40 | 32,70 | 51,80 |       |       |
| DK ε                                 | 61,2  | 49,3  | 32,7  |       |       |
| k [1/Mol·min]                        | 1630  | 1570  | 1480  |       |       |
|                                      | 1590  | 1550  | 1490  |       |       |
|                                      | 1590  | 1540  | 1470  |       |       |
|                                      | 1620  | 1540  | 1490  |       |       |
| $\bar{k}$                            | 1610  | 1550  | 1480  |       |       |

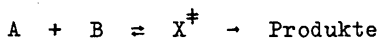
## V. Kapitel

=====

### Diskussion der Geschwindigkeitskonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit

#### V.1 Aktivierungsgrößen chemischer Reaktionen

Die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit, die, auf den grundlegenden Arbeiten von London [54] aufbauend, hauptsächlich von Eyring [55], [56], [57], [58] in ihrer heutigen, allgemeingültigen Form [59] entwickelt wurde, fordert, daß die Reaktionspartner über einen aktivierten Zwischenkomplex  $X^\ddagger$  miteinander zu den Endprodukten reagieren, wobei zwischen den Ausgangsverbindungen und dem Zwischenkomplex ein thermodynamisches Gleichgewicht bestehen soll:



Die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A][B] \quad (V-1)$$

ist danach gleich der Zerfallsgeschwindigkeit des Zwischenkomplexes:

$$v = - \nu [X^\ddagger] \quad (V-2)$$

Die Zerfallsfrequenz  $\nu$  läßt sich aus der Quantenstatistik als bei konstanter Temperatur reaktionsunabhängige Konstante bestimmen:

$$\nu = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \quad (V-3)$$

$R/N$  ist die Boltzmannkonstante,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $T$  die absolute Temperatur.

Die Kombination der Gleichungen (V-1), (V-2) und (V-3) ergibt:

$$k = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} K_C^\ddagger \quad (V-4)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_C^\ddagger$ , die in Konzentrationsein-

heiten angegeben ist und die sich aus der statistischen Thermodynamik herleiten läßt

$$K_C^\ddagger = \frac{F_X^\ddagger}{F_A \cdot F_B} \cdot e^{-E_0/RT} \quad (V-5)$$

(Die Symbole  $F_1$  stehen für die reduzierten Zustandssummen der beteiligten Teilchen,  $E_0$  ist die Differenz der entsprechenden Nullpunktsenergien), ist mit einer freien Standard-Aktivierungsenthalpie verknüpft:

$$\Delta G^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln K_C^\ddagger \quad (V-6)$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ergibt sich damit:

$$k = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot e^{(-\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S_C^\ddagger/R)} \quad (V-7)$$

Bei der Aktivierungsentropie muß entsprechend der Gleichgewichtskonstante das Maßsystem angegeben werden.

Ein bei Gasreaktionen zu berücksichtigender Probabilitätsfaktor ist bei Reaktionen in Lösungen gleich Eins, da stets genügend Lösungsmittelmoleküle zur Aufnahme der überschüssigen Stoßenergie vorhanden sind.

Die von Arrhenius [60] definierte empirische Aktivierungsenergie  $E_a$  zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante nach der Gleichung

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (V-8)$$

läßt sich mit der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  in Beziehung setzen. Differentiation der Gleichungen (V-7) und (V-8) nach der Temperatur und Gleichsetzen ergibt:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T + p \cdot \Delta V^\ddagger \quad (V-9)$$

Die Volumenzunahme  $\Delta V^\ddagger$  bei der Bildung des Zwischenkomplexes ist in Lösungen verschwindend klein, so daß in flüssiger Phase gilt:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T \quad (V-10)$$

Die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  läßt sich mit dem Arrheniuschen Frequenzfaktor verknüpfen:

$$A = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot e^{(1 + \Delta S_c^\ddagger / R)} \quad (\text{V-11})$$

Während bei Gasen  $\Delta G^\ddagger$  aus den Zustandssummen der beteiligten Moleküle - mit einigen Hypothesen für den Zwischenkomplex - mit der Genauigkeit der zur Verfügung stehenden spektroskopischen Daten berechenbar ist, ist dies bei Reaktionen in Lösung nicht möglich, da man die Energieverteilungsfunktionen hier nicht kennt.

In Tabelle (V.1) sind die mit Gleichung (V-7) berechneten Aktivierungsgrößen der Amide und der in loc. cit. [1] angegebenen Essigsäureester zusammengefaßt. Die notwendigen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte der gemessenen Größen.

Tabelle (V.1) Aktivierungsgrößen der alkalischen Hydrolyse von Carbonsäurederivaten

| Substanz<br>R-COR'                                 | $\Delta G^\ddagger$<br>[Kcal/Mol] | $\Delta H^\ddagger$<br>[Kcal/Mol] | $\Delta S^\ddagger$<br>[Cl/Mol] |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| R' = OCH <sub>3</sub>                              |                                   |                                   |                                 |
| R = CH <sub>3</sub>                                | 18,5                              | 11,6                              | -22,6                           |
| R = CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>               | 16,8                              | 9,6                               | -22,2                           |
| R = CH <sub>2</sub> Cl                             | 15,1                              | 9,2                               | -19,9                           |
| R = CHCl <sub>2</sub>                              | 13,3                              | 7,5                               | -19,3                           |
| R = CCl <sub>3</sub>                               | 12,6                              | 7,2                               | -22,9                           |
| R' = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                |                                   |                                   |                                 |
| R = CH <sub>3</sub>                                | 18,8                              | 11,3                              | -25,2                           |
| R = CH <sub>2</sub> OH                             | 17,3                              | 10,7                              | -22,3                           |
| R' = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                |                                   |                                   |                                 |
| R = CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>               | 17,2                              | 9,2                               | -26,9                           |
| R = CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 17,5                              | 9,3                               | -26,8                           |
| R = CH <sub>2</sub> F                              | 15,8                              | 9,6                               | -20,8                           |
| R = CHF <sub>2</sub>                               | 12,7                              | 7,3                               | -18,2                           |
| R = CF <sub>3</sub>                                | 11,6                              | 8,1                               | -13,5                           |
| R = CH <sub>2</sub> Cl                             | 15,5                              | 8,7                               | -22,7                           |
| R = CHCl <sub>2</sub>                              | 13,7                              | 6,9                               | -22,9                           |

Fortsetzung Tabelle (V.1)

| R-COR'                               | $\Delta G^\ddagger$ | $\Delta H^\ddagger$ | $\Delta S^\ddagger$ |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| R = CCl <sub>3</sub>                 | 12,9                | 6,8                 | -20,7               |
| R = CH <sub>2</sub> Br               | 15,3                | 8,3                 | -23,6               |
| R = CH <sub>2</sub> J                | 15,8                | 8,0                 | -26,3               |
| R' = Pyrrol                          |                     |                     |                     |
| R = CH <sub>3</sub>                  | 17,1                | 7,5                 | -32,5               |
| R' = Pyrazol                         |                     |                     |                     |
| R = CH <sub>3</sub>                  | 14,9                | 9,4                 | -17,8               |
| R = CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> | 13,3                | 8,5                 | -16,1               |
| R = CH <sub>2</sub> Cl               | 11,7                | 9,8                 | - 6,5               |
| R' = Imidazol                        |                     |                     |                     |
| R = CH <sub>3</sub>                  | 14,1                | 9,2                 | -16,4               |

## V.2 Einfluß der chemischen Konstitution der Carbonsäurederivate auf die Hydrolysegeschwindigkeit

Die alkalische Verseifung der Ester verläuft relativ schnell, da die Estermesomerie bedeutend weniger ausgeprägt ist als die Mesomerie des Carboxylations.

Der beschleunigende Einfluß von sogenannten "elektronenanziehenden" Substituenten soll in folgenden Kapiteln diskutiert werden.

Bei Betrachtung der Aktivierungsgrößen fällt auf, daß, wenn auch  $\Delta G^\ddagger$  sich entsprechend den Geschwindigkeitskonstanten systematisch ändert, die Größen  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  charakteristische Unregelmäßigkeiten zeigen. Die Aktivierungsentropien der Äthylester sind wegen der größeren Mobilität des Äthylrestes etwa vier Entropieeinheiten kleiner als die Methylester, während die Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  der Ester mit hydratisierenden Substituenten - F, OH, OCH<sub>3</sub> - größer als die der anderen vergleichbaren Ester sind.

Ein übertragbarer Zusammenhang zwischen  $\Delta H^\ddagger$  bzw.  $\Delta S^\ddagger$  und der Geschwindigkeitskonstante ist deshalb nur in Substanzreihen gegeben, bei denen Solvatationseffekte und sterische Einflüsse sehr ähnlich sind.

Im Gegensatz zu aliphatischen, nicht-heterocyclischen Aminen, die extrem langsam hydrolysiert werden, lassen sich die hier untersuchten heterocyclischen Amide außerordentlich rasch durch Basen spalten.

Hierbei ist deutlich eine Zunahme der Verseifungsgeschwindigkeit mit steigender Mesomeriefähigkeit des cyclischen Amins festzustellen. Außerdem steigt die Reaktionsfähigkeit mit der Zahl der Stickstoffatome, wie auch Staab [46], [61] bei seinen Untersuchungen an Acyl-imidazolen, -triazolen und -tetrazolen feststellen konnte.

Durch die Teilnahme der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome an der Ringmesomerie wird die Carbonamidmesomerie, die bei den offenkettigen Amiden für deren Stabilität verantwortlich ist, praktisch aufgehoben. Zu diesem Verhalten paßt auch die Tatsache, daß Acetylpyrrol und die Acylpyrazole flüssig und die Acylimidazole, -triazole und -tetrazole sehr leicht sublimierbar sind.

Entsprechend den größeren Geschwindigkeitskonstanten sind die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  gegenüber den Estern mit der gleichen Säuregruppe wesentlich kleiner.

Bemerkenswert ist bei den Acylpyrazolen und bei Acetyl-imidazol die starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion, die große Werte für  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  verursacht. Die großen Werte der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  lassen sich mit den Eigenschaften des starren Ringsystems des heterocyclischen Amins erklären.



## VI. Kapitel

=====

### Einfluß von elektrostatischen Wechselwirkungen auf die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$

Wie schon im vorigen Kapitel gesagt wurde, ist es nicht möglich,  $\Delta G^\ddagger$  - und damit die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion - in kondensierter Phase aus unabhängigen Daten vollständig zu berechnen.

In bezug auf eine Standardreaktion

$$k_0 = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT}$$

kann man aber Verschiebungen der Geschwindigkeitskonstante bei Variation der Versuchsbedingungen aus der Änderung der freien Aktivierungsenthalpie bestimmen, wenn sich der Mechanismus der Reaktion und die Struktur des Zwischenkomplexes nicht ändern.

Bei konstanter Temperatur gilt dann:

$$\ln(k/k_0) = \frac{1}{R \cdot T} (\Delta G_0^\ddagger - \Delta G^\ddagger) \quad (\text{VI-1})$$

Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  stellt die reversible Arbeit dar, die notwendig ist, um den Zwischenkomplex aus den Ausgangsverbindungen aufzubauen. Sie ist die Summe aller Teilarbeiten, die im Verlauf der Bildung des Übergangskomplexes aufgebracht werden müssen.

Man kann nun stets diese Arbeitsleistungen für die einzelnen Teilschritte so in zwei Größen  $\Delta G_1^\ddagger$  und  $\Delta G_2^\ddagger$  mit der Bedingung

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_1^\ddagger + \Delta G_2^\ddagger$$

zusammenfassen, daß der Anteil  $\Delta G_2^\ddagger$  der freien Aktivierungsenthalpie bei Variation der Reaktionsbedingungen nahezu konstant bleibt, während  $\Delta G_1^\ddagger$  alle dabei auftretenden zusätzlichen Arbeitsleistungen aufnimmt.

Aus Gleichung (VI-1) ergibt sich dann:

$$\ln(k/k_0) = \frac{1}{R \cdot T} [(\Delta G_{O1}^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger) + (\Delta G_{O2}^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger)] \quad (\text{VI-2})$$

mit der Zusatzbedingung

$$(\Delta G_{O2}^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger) \ll (\Delta G_{O1}^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger),$$

so daß schließlich Gleichung (VI-1) als

$$\ln(k/k_0) = \frac{1}{R \cdot T} (\Delta G_{O1}^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger) \quad (\text{VI-3})$$

geschrieben werden kann.

Bei Reaktionen zwischen Ionen und polaren Molekülen bietet sich für die Festlegung von  $\Delta G_1^\ddagger$  an, nur die Energieanteile der einer Änderung unterworfenen elektrostatischen Wechselwirkungen des Reaktionszentrums innerhalb des Zwischenkomplexes mit polaren Substituenten und außerhalb mit dem Reaktionsmilieu in  $\Delta G_1^\ddagger$  zusammenzufassen. Für  $\Delta G_1^\ddagger$  wird dann  $\Delta G^{el}$  geschrieben. Die Größe  $\Delta G_2^\ddagger$  enthält daraufhin im wesentlichen nichtelektrostatische Energieanteile aus sterischer Beeinflussung, Induktion, Solvatation, Mesomerie und Dispersion.

Gleichung (VI-3) geht schließlich über in

$$\ln(k/k_0) = \frac{1}{R \cdot T} (\Delta G_0^{el} - \Delta G^{el}) = \frac{1}{R \cdot T} \Delta \Delta G^{el} \quad (\text{VI-4})$$

Aus der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta \Delta G^{el}$  müssen sich alle Effekte erklären lassen, die elektrostatische Ursachen haben, ohne daß zusätzliche Hypothesen über Aktivitätskoeffizienten der am Aktivierungsgleichgewicht beteiligten Teilchen berücksichtigt zu werden brauchen. Hierzu gehören der Substituenteneffekt, der Salzeffekt und der DK-Effekt des Lösungsmittels.

Die elektrostatische Energie  $\Delta G^{el}$  ist die reversible Arbeit, die aufgebracht werden muß, um die Ionen mit der Ladung  $e_0 \cdot z$  im Potential  $U$  der Moleküle mit allgemeiner Ladungsverteilung aus unendlicher, wechselwirkungsfreier Entfernung an die Stelle  $P_0$ , die sie im Zwischenkomplex einnehmen, zu bringen:

$$\Delta G^{el} = e_0 \cdot z \cdot N [U(P_0) - U(P_{\infty})] \quad (\text{VI-5})$$

Hierbei bedeutet  $N$  die Zahl der Teilchen pro Mol.

Die polaren Moleküle müssen so weit voneinander entfernt bleiben, daß keine Überlagerungspotentiale infolge Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen entstehen.

Das Potential  $U$ , das in guter Näherung mit dem Quadrat des Abstandes abnimmt, kann in unendlicher Entfernung -  $P_{\infty}$  - gleich Null gesetzt werden.

Es gilt dann:

$$\Delta G^{el} = N \cdot e_0 \cdot z \cdot U(P_0) \quad (\text{VI-6})$$

Zur Berechnung des Potentials  $U(P)$  des polaren Moleküls wird die Lage seiner einzelnen Ladungen durch ein Koordinatensystem mit dem Ursprung im Molekül selbst festgelegt.

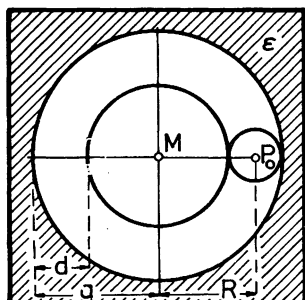


Abbildung VI.1: Modell der dielektrischen Kugel

Dieses Molekül, dessen Struktur vorerst nicht bekannt zu sein braucht, wird in eine dielektrische, polarisierbare Kugel mit der inneren Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_i = 1$  so eingebettet, daß der Mittelpunkt dieser Kugel mit dem Ursprung des Koordinatensystems zusammenfällt [4]. Der Radius  $a$  der Kugel, dem keine struktur-relevante Bedeutung zukommt, sei so groß gewählt, daß sich alle zum Aufbau der Ladungsverteilung notwendigen Ladungen im Innern dieser Kugel innerhalb einer konzentrischen, kleineren

Kugel mit dem Radius  $b$  befinden [62], so daß das Hydroxylion bei der Bildung des Übergangskomplexes in eine ladungsfreie Kugelschale mit der DK  $\epsilon = 1$  und der Dicke  $d = a - b$  eindringt. Die Kugel selbst mit dem Radius  $a$  ist von der homogenen, isotropen Lösung mit der makroskopischen DK  $\epsilon$  umgeben. In Abbildung VI.1 ist dieses Modell dargestellt.

## VI.1 Berechnung des Potentials in Lösungen mit Elektrolytzusatz

### VI.1.1 Lösung der Poisson-Gleichung mit Randbedingungen

Da stets Ionen, die selbst durch ihre Ladungsverteilung in der Lösung das Potential des polaren Moleküls beeinflussen, auf Grund des gesamten Reaktionsablaufes im Reaktionsmilieu vorhanden sind, ist es notwendig, das Potential  $\bar{U}(P)$  des polaren Moleküls in einer Lösung mit beliebiger Anzahl von Ionen zu berechnen. Der Lösungsweg zur Potentialberechnung einer linearen Ladungsverteilung in einer Elektrolytlösung ist von Barthel [63] angegeben. Diese Ableitungen werden nun auf ein Molekül mit allgemeiner Ladungsverteilung, dessen Potential in elektrolytfreier Lösung Böttcher [64] hergeleitet hat, erweitert.

Es befinden sich  $s$  Arten von als Punktladungen angenommenen Ionen mit den Valenzen  $z_i$  und den jeweiligen Konzentrationen  $n_i$  pro ccm zusammen mit den Molekülen in einem homogenen, isotropen Medium mit der DK  $\epsilon$ , wobei eine elektrostatische Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen stattfinden kann. Dagegen sollen die einzelnen polaren Moleküle so weit voneinander entfernt sein, daß sie sich nicht gegenseitig beeinflussen können.

Über die Poisson-Gleichung lassen sich die Potentiale der dielektrischen Kugel innerhalb und außerhalb der Kugeloberfläche mit  $r = a$  berechnen:

$$\Delta U_1 = 0 \quad \text{für } b < r \leq a \quad (\text{VI-7a})$$

$$\Delta U_2 = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho \quad \text{für } a \leq r \leq \infty \quad (\text{VI-7b})$$

Hierfür gelten die Randbedingungen:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_2 = 0 \quad (\text{VI-8a})$$

$$(U_1)_{r=a} = (U_2)_{r=a} \quad (\text{VI-8b})$$

$$\left( \frac{\partial U_1}{\partial r} \right)_{r=a} = \epsilon \left( \frac{\partial U_2}{\partial r} \right)_{r=a} \quad (\text{VI-8c})$$

$$\lim_{a \rightarrow \infty} U_1 = \psi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{VI-8d})$$

Das Potential  $\psi(r, \theta, \varphi)$  ist das Potential der dielektrischen Kugel im Vakuum.

Zur Bestimmung der Ladungsdichte  $\rho$  der Lösung wird wie in der Debye-Hückel-Theorie der Ansatz aus der Boltzmannstatistik gemacht: ( $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante)

$$\rho = \sum_{i=1}^s e_o \cdot z_i \cdot n_i \cdot e^{-\left( e_o \cdot z_i \cdot U_2 / k_B \cdot T \right)} \quad (\text{VI-9})$$

Innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Debye-Hückel-Theorie können nach der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion die nicht-linearen Glieder vernachlässigt werden:

$$\rho = \sum_{i=1}^s e_o \cdot z_i \cdot n_i \left( 1 - e_o \cdot z_i \cdot U_2 / k_B \cdot T \right) \quad (\text{VI-10})$$

Die Bedingung der Elektroneutralität führt zu:

$$\rho = -\frac{e_o^2}{k_B T} \sum_{i=1}^s n_i \cdot z_i^2 \cdot U_2 \quad (\text{VI-11})$$

Daraus ergibt sich:

$$\rho = -\frac{\epsilon}{4\pi} \cdot \kappa^2 \cdot U_2 \quad (\text{VI-12})$$

mit

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e_o^2}{\epsilon k_B T} \sum_{i=1}^s n_i \cdot z_i^2 \quad (\text{VI-13})$$

Die Größe  $\kappa$  ist der reziproke Radius der Ionenwolke um ein zentrales Teilchen. Mit Gleichung (VI-12) ergibt sich für die Poisson-Gleichungen (VI-7a) und (VI-7b):

$$\Delta U_1 = 0 \quad b < r \leq a \quad (\text{VI-14a})$$

$$\Delta U_2 = \kappa^2 U_2 \quad a \leq r \leq \infty \quad (\text{VI-14b})$$

Diese Beziehungen lauten in Kugelkoordinaten:

$$\Delta U_1 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial U_1}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial U_1}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 U_1}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (\text{VI-15a})$$

$$\Delta U_2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial U_2}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial U_2}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 U_2}{\partial \varphi^2} = \kappa^2 U_2 \quad (\text{VI-15b})$$

Zur Lösung dieser Gleichungen wird ein Separationsansatz gemacht, der das Potential in drei unabhängige Funktionen aufspaltet [66]:

$$U(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot T(\theta) \cdot Q(\varphi) \quad (\text{VI-16})$$

Da die Ionenwolke um das polare Molekül die gleiche Symmetrie hat wie dessen Potential, beeinflusst sie nur den von r abhängigen Term, so daß die Lösungen der Gleichungen (VI-15a) und (VI-15b) bis zur Bestimmung von R(r) identisch sind.

Die Differentialgleichungen liefern nach Durchführung des Separationsansatzes zuerst die Ausdrücke für die winkelabhängigen Terme. Aus dem Ansatz

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \kappa^2 r^2 \sin^2 \theta + \frac{\sin \theta}{T} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) = - \frac{1}{Q} \frac{d^2 Q}{d\varphi^2} \quad (\text{VI-17})$$

folgt über

$$\frac{1}{Q} \frac{d^2 Q}{d\varphi^2} = - m^2, \text{ wobei } m^2 \text{ eine unabhängige Konstante ist, die}$$

Lösung für Q mit:

$$Q_{1,2}^{(m)} = e^{im\varphi} \quad (\text{VI-18})$$

Die Trennung der Relation

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \kappa^2 r^2 \sin^2 \theta + \frac{\sin \theta}{T} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) = m^2 \quad (\text{VI-19})$$

nach r und  $\theta$  liefert für T( $\theta$ ) die Differentialgleichung:

$$\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{T \sin \theta} \frac{d}{d\theta} (\sin \theta \frac{dT}{d\theta}) = \beta^{(m)} \quad (\text{VI-20})$$

Wenn für die zweite unabhängige Konstante  $\beta^{(m)}$

$$\beta^{(m)} = j(j+1)$$

gesetzt wird, sind die Integrale dieser Gleichung die zugeordneten Legendreschen Polynome  $P_j^{(m)}(\cos \theta)$ .

$$T_{1,2}(\theta) = P_j^{(m)}(\cos \theta) \quad (\text{VI-21})$$

Für die ganzzahligen Laufzahlen  $j$  und  $m$  gelten die Bedingungen:

$$0 \leq j \leq \infty$$

$$-j \leq m \leq j$$

Die Lösung der Funktion  $R_2(r)$  - außerhalb der dielektrischen Kugel - folgt aus der inhomogenen Differentialgleichung:

$$\frac{d}{dr} (r^2 \frac{dR_2}{dr}) - [k^2 r^2 + j(j+1)] \cdot R_2 = 0, \quad (\text{VI-22})$$

die sich mit  $r \cdot R_2(r) = u(r)$  schreiben läßt:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} - [k^2 + \frac{j(j+1)}{r^2}] \cdot u = 0 \quad (\text{VI-23})$$

Entsprechend dem Lösungsweg von Barthel [63] für die lineare Ladungsverteilung wird zuerst die homogene Differentialgleichung gelöst und die Inhomogenität durch Variation der Integrationskonstanten, die als Polynome in  $1/r$  angesetzt werden, berücksichtigt.

$$u_1(r) = \sum_n \frac{A_{jn}}{r^n} \cdot e^{+\kappa r} \quad (\text{VI-24a})$$

$$u_2(r) = \sum_n \frac{B_{jn}}{r^n} \cdot e^{-\kappa r} \quad (\text{VI-24b})$$

Durch Differentiation dieser Gleichungen erhält man die Rekursionsformeln zur Bestimmung von  $A_{jn}$  und  $B_{jn}$ .

$$A_{j,n+1} = A_{j,n} \cdot \frac{n(n+1) - j(j+1)}{2\kappa \cdot (n+1)} \quad (\text{VI-25a})$$

$$B_{j,n+1} = B_{j,n} \cdot \frac{j(j+1) - n(n+1)}{2\kappa \cdot (n+1)} \quad (\text{VI-25b})$$

Beide Reihenentwicklungen brechen für  $n = 0$  und  $n = j$  ab, so

daß sie Polynome in  $1/r$  vom Grad  $j$  darstellen. Die noch frei verfügbaren Anfangsglieder  $A_{j,0}$  und  $B_{j,0}$  werden gleich Eins gesetzt.

Die Gesamtlösung der Funktion  $R_2(r)$  ist damit:

$$R_2(r) = C_j^! \cdot e^{\kappa r} \cdot \sum_{n=0}^j \frac{A_{jn}}{r^{n+1}} + D_j^! \cdot e^{-\kappa r} \cdot \sum_{n=0}^j \frac{B_{jn}}{r^{n+1}} \quad (\text{VI-26})$$

Das Potential  $U_2$  ist bei diskreten Werten von  $j$  und  $m$  gegeben zu:

$$U_{2j}^{(m)} = R_2 \left( \begin{matrix} m \\ j \end{matrix} \right) \cdot P_j^{(m)}(\cos\theta) \cdot Q^{(m)}(\varphi) \quad (\text{VI-27})$$

$$= \left[ C_j^{(m)} e^{\kappa r} \sum_{n=0}^j \frac{A_{jn}}{r^{n+1}} + D_j^{(m)} e^{-\kappa r} \sum_{n=0}^j \frac{B_{jn}}{r^{n+1}} \right] P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

Die Koeffizienten  $C_j^{(m)}$  und  $D_j^{(m)}$  sind die Integrationskonstanten des Gesamtpotentials  $U_2 \left( \begin{matrix} m \\ j \end{matrix} \right)$ .

Die Summation in  $m$  erfolgt von  $-j$  bis  $+j$ :

$$U_{2j} = \sum_{m=-j}^j \left[ C_j^{(m)} e^{\kappa r} \sum_{n=0}^j \frac{A_{jn}}{r^{n+1}} + D_j^{(m)} e^{-\kappa r} \sum_{n=0}^j \frac{B_{jn}}{r^{n+1}} \right] P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-28})$$

Für das Gesamtpotential der allgemeinen Ladungsverteilung in elektrolythaltiger Lösung gilt dann:

$$U_2(r, \theta, \varphi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[ C_j^{(m)} e^{\kappa r} \sum_{n=0}^j \frac{A_{jn}}{r^{n+1}} + D_j^{(m)} e^{-\kappa r} \sum_{n=0}^j \frac{B_{jn}}{r^{n+1}} \right] P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-29})$$

Die Lösung für das Potential  $U_1$  verläuft bis Gleichung (VI-21) analog. Für die Funktion  $R_1(r)$  ergibt sich dagegen nach der Substitution  $v(r) = r \cdot R_1(r)$ :

$$\frac{d^2 v}{dr^2} - \frac{j(j+1)}{r^2} \cdot v = 0 \quad (\text{VI-30})$$

Hierfür existiert die Lösung:

$$R_1 \left( \begin{matrix} m \\ j \end{matrix} \right) = E_j^! \cdot r^j + \frac{F_j^!}{r^{j+1}} \quad (\text{VI-31})$$



Das Geampotential  $U_1(r, \theta, \varphi)$  lautet damit:

$$U_1(r, \theta, \varphi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[ E_j^{(m)} r^j + F_j^{(m)} r^{-(j+1)} \right] P_j^{(m)}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-32})$$

Die Integrationskonstanten  $C_j^{(m)}$ ,  $D_j^{(m)}$ ,  $E_j^{(m)}$  und  $F_j^{(m)}$  müssen aus den Randbedingungen bestimmt werden.

Aus Gleichung (VI-7a) folgt, daß für alle  $j$  und  $m$  die Koeffizienten  $C_j^{(m)}$  Null sein müssen.

Einsetzen der Potentialgleichungen (VI-29) und (VI-32) in (VI-8b) bzw. (VI-8c) führt, da die  $P_j^{(m)}(\cos \theta)$  linear unabhängige Funktionen sind, zu:

$$E_j^{(m)} a^j + F_j^{(m)} a^{-(j+1)} = D_j^{(m)} e^{-\kappa a} \sum_{n=0}^j \frac{B_{jn}}{a^{n+1}} \quad (\text{VI-33})$$

$$j E_j^{(m)} a^{j-1} - (j+1) \frac{F_j^{(m)}}{a^{j+2}} = -\epsilon D_j^{(m)} e^{-\kappa a} \sum_{n=0}^j \left[ \frac{n+1}{a^{n+2}} + \frac{1}{a^{n+1}} \right] B_{jn} \quad (\text{VI-34})$$

Hieraus lassen sich die Koeffizienten  $D_j^{(m)}$  und  $E_j^{(m)}$  bestimmen, wobei man die Zusammenfassung der in der Rechnung auftretenden Größen

$$\sum_{n=0}^j \left[ j + \epsilon(n+1+\kappa a) \right] a^{j-n} B_{jn} = X_j \quad (\text{VI-35})$$

$$\sum_{n=0}^j \left[ j + 1 - \epsilon(n+1+\kappa a) \right] a^{j-n} B_{jn} = Y_j \quad (\text{VI-36})$$

macht.

$$D_j^{(m)} = \frac{2j+1}{X_j} \cdot e^{\kappa a} \cdot F_j^{(m)} \quad (\text{VI-37})$$

$$E_j^{(m)} = \frac{1}{a^{2j+1}} \cdot \frac{Y_j}{X_j} \cdot F_j^{(m)} \quad (\text{VI-38})$$

Setzt man diese Ergebnisse in die beiden Potentialgleichungen (VI-29) und (VI-32) ein, so ergibt sich:

$$U_1 = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[ \frac{r^j}{a^{2j+1}} \frac{Y_j}{X_j} + \frac{1}{r^{j+1}} \right] F_j^{(m)} P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-39})$$

$$U_2 = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[ \frac{2j+1}{X_j} F_j^{(m)} \cdot e^{\kappa(a-r)} \sum_{n=0}^j \frac{B_{jn}}{r^{n+1}} \right] P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-40})$$

Das Potential  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  einer allgemeinen Ladungsverteilung im Vakuum ist durch folgende Formel gegeben:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j f_j^{(m)} \frac{1}{r^{j+1}} \cdot P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-41})$$

Die Größe und die geometrische Anordnung der einzelnen Ladungen ist durch die Koeffizienten  $f_j^{(m)}$  festgelegt. Das Potential  $U_1$  geht für  $a \rightarrow \infty$  in  $\Psi$  über, wenn die Koeffizienten  $F_j^{(m)}$  mit den  $f_j^{(m)}$  identisch sind.

$$U_1 = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[ \frac{r^j}{a^{2j+1}} \frac{Y_j}{X_j} + \frac{1}{r^{j+1}} \right] f_j^{(m)} P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-42})$$

$$U_2 = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j \left[ \frac{2j+1}{X_j} f_j^{(m)} \cdot e^{\kappa(a-r)} \sum_{n=0}^j \frac{B_{jn}}{r^{n+1}} \right] P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-43})$$

### VI.1.2 Berechnung des Reaktionsfeldes in elektrolythaltiger Lösung

Infolge der elektrostatischen Wechselwirkung des polaren Moleküls mit den polarisierbaren Lösungsmittelmolekülen erzeugt die durch das Molekül polarisierte Umgebung ein in dessen Innern wirksames Reaktionsfeld  $\vec{R}$ . Diese Definition des Reaktionsfeldes stammt von Böttcher [64], während Onsager [66] ein Reaktionsfeld unter der Wirkung eines äußeren Feldes berechnet hat. Barthel [63] erweiterte die Theorie des Reaktionsfeldes auf die Wechselwirkungen zwischen einem Molekül mit linearer Ladungsverteilung und einer Elektrolytlösung. Hier soll sie nun auf ein Molekül mit allgemeiner Ladungsverteilung angewandt werden.

Das Potential dieses Reaktionsfeldes ergibt zusammen mit dem Potential der Ladungsverteilung im Vakuum das unter den gegebenen Bedingungen im Molekül herrschende Potential.

$$U_R = U_1(r, \theta, \varphi) - \psi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{VI-44})$$

$$U_R = \sum_j \sum_m \frac{r^j}{a^{2j+1}} \frac{Y_j}{X_j} f_j^{(m)} P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-45})$$

Entsprechend der Definition des elektrischen Feldes

$$\vec{R} = - \text{grad } U_R \quad (\text{VI-46})$$

ergibt sich für die einzelnen Komponenten von  $\vec{R}$ :

$$\begin{aligned} R_r &= - \frac{\partial U_R}{\partial r} = \\ &= - \sum_j \sum_m \frac{j r^{j-1}}{a^{2j+1}} \frac{Y_j}{X_j} f_j^{(m)} P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \end{aligned} \quad (\text{VI-47a})$$

$$\begin{aligned} R_\theta &= - \frac{1}{r} \frac{\partial U_R}{\partial \theta} = \\ &= \sum_j \sum_m \frac{r^{j-1}}{a^{2j+1}} \frac{Y_j}{X_j} f_j^{(m)} \sin\theta \frac{dP_j^{(m)}(\cos\theta)}{d(\cos\theta)} e^{im\varphi} \end{aligned} \quad (\text{VI-47b})$$

$$\begin{aligned} R_\varphi &= - \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial U_R}{\partial \varphi} = \\ &= - \sum_j \sum_m \frac{r^{j-1}}{a^{2j+1}} \frac{Y_j}{X_j} f_j^{(m)} \frac{im}{\sin\theta} P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \end{aligned} \quad (\text{VI-47c})$$

Es ist sinnvoll, ein mittleres Reaktionsfeld  $\vec{R}$  folgendermaßen zu definieren:

$$\vec{R} = \bar{R}_x \cdot \vec{e}_x + \bar{R}_y \cdot \vec{e}_y + \bar{R}_z \cdot \vec{e}_z \quad (\text{VI-48})$$

Die Komponenten  $\bar{R}_x$ ,  $\bar{R}_y$  und  $\bar{R}_z$  ergeben sich aus den Größen  $R_x$ ,  $R_y$  und  $R_z$  nach:

$$\bar{R}_x = \frac{3}{4\pi a^3} \int_0^a \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_x \cdot r^2 dr \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \quad (\text{VI-49})$$

mit entsprechenden Ausdrücken für  $\bar{R}_y$  und  $\bar{R}_z$ .

Die Komponenten von  $\bar{R}$  in Kartesischen Koordinaten lassen sich aus denen in Kugelkoordinaten wie folgt berechnen:

$$R_x = R_r \sin\theta \cos\varphi + R_\theta \cos\theta \cos\varphi - R_\varphi \sin\varphi \quad (\text{VI-50a})$$

$$R_y = R_r \sin\theta \sin\varphi + R_\theta \cos\theta \sin\varphi + R_\varphi \cos\varphi \quad (\text{VI-50b})$$

$$R_z = R_r \cos\theta - R_\theta \sin\theta \quad (\text{VI-50c})$$

Hiermit erhält man bei Einführung der Abkürzungen  $\cos\theta = \tau$  und

$$\frac{-Y_j}{X_j \cdot a^{2j+1}} = Z_j \quad (\text{VI-51})$$

$$R_x = \sum_j \sum_m Z_j f_j^{(m)} r^{j-1} e^{im\varphi} \left[ j\sqrt{1-\tau^2} P_j^{(m)}(\tau) \cos\varphi - \tau\sqrt{1-\tau^2} \frac{dP_j^{(m)}(\tau)}{d\tau} \cos\varphi - \frac{im}{\sqrt{1-\tau^2}} P_j^{(m)}(\tau) \sin\varphi \right] \quad (\text{VI-52a})$$

$$R_y = \sum_j \sum_m Z_j f_j^{(m)} r^{j-1} e^{im\varphi} \left[ j\sqrt{1-\tau^2} P_j^{(m)}(\tau) \sin\varphi - \tau\sqrt{1-\tau^2} \frac{dP_j^{(m)}(\tau)}{d\tau} \sin\varphi + \frac{im}{\sqrt{1-\tau^2}} P_j^{(m)}(\tau) \cos\varphi \right] \quad (\text{VI-52b})$$

$$R_z = \sum_j \sum_m Z_j f_j^{(m)} r^{j-1} e^{im\varphi} \left[ j\tau P_j^{(m)}(\tau) + (1-\tau^2) \frac{dP_j^{(m)}(\tau)}{d\tau} \right] \quad (\text{VI-52c})$$

Wegen der Struktur der Funktionen  $P_j^{(m)}(\tau)$  und  $e^{im\varphi}$  verschwinden in  $\bar{R}_x$  und  $\bar{R}_y$  alle Integrale mit  $|m| \neq 1$  und  $j \neq 1$ .

In  $\bar{R}_z$  bleibt nur das Integral mit  $m = 0$  und  $j = 1$  übrig.

Für  $\bar{R}_x$ ,  $\bar{R}_y$  und  $\bar{R}_z$  lassen sich dann folgende Gleichungen berechnen:

$$\bar{R}_x = Z_1 (f_1^{(1)} + f_1^{(-1)}) \quad (\text{VI-53a})$$

$$\bar{R}_y = i \cdot z_1 (f_1^{(1)} - f_1^{(-1)}) \quad (\text{VI-53b})$$

$$\bar{R}_z = z_1 f_1^{(0)} \quad (\text{VI-53c})$$

Mit den Ausdrücken

$$(f_1^{(1)} + f_1^{(-1)}) = m_x, \quad i \cdot (f_1^{(1)} - f_1^{(-1)}) = m_y, \quad f_1^{(0)} = m_z,$$

$\vec{m} = m_x \cdot \vec{e}_x + m_y \cdot \vec{e}_y + m_z \cdot \vec{e}_z$ , der Rekursionsformel (VI-25b) und den Gleichungen (VI-51), (VI-35) und (VI-36) kann man das mittlere Reaktionsfeld berechnen:

$$\vec{R} = \frac{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) - 2(1+\kappa a)}{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) + (1+\kappa a)} \cdot \frac{\vec{m}}{a^3} \quad (\text{VI-54})$$

oder

$$\vec{R} = f \cdot \vec{m} \quad (\text{VI-55})$$

mit

$$f = \frac{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) - 2(1+\kappa a)}{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) + (1+\kappa a)} \frac{1}{a^3} \quad (\text{VI-56})$$

$\vec{m}$  ist das außen wirksame und meßbare Dipolmoment des polaren Moleküls.

Ist das Molekül polarisierbar, so ist das induzierte Dipolmoment dem durch dieses neue Dipolmoment beeinflussten Reaktionsfeld  $\vec{R}^*$  proportional.

$$\vec{R}^* = f(\vec{m} + \alpha \vec{R}^*) \quad (\text{VI-57})$$

Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  läßt sich mit der Gleichung von Clausius-Mosotti berechnen, wobei die innere DK  $\epsilon_1$  gleich  $n^2$  gesetzt wird.

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{3}{4\pi N_{cc}} \quad (\text{VI-58})$$

$N_{cc}$  ist die Zahl der Moleküle pro cm.

Wenn die Moleküle den zur Verfügung stehenden Raum ganz ausfüllen, gilt:

$$\frac{4\pi}{3} a^3 N_{cc} = 1 \quad (\text{VI-59})$$

Hiermit ergibt sich für das Reaktionsfeld  $\vec{R}^*$  bei Verwendung von (VI-55) und (VI-59)

$$\vec{R}^* = f \cdot \frac{n^2+2}{3} \frac{\epsilon(2+2\kappa a+\kappa^2 a^2) + (1+\kappa a)}{\epsilon(2+2\kappa a+\kappa^2 a^2) + n^2(1+\kappa a)} \cdot \vec{m} \quad (\text{VI-60})$$

Das wirksame Gesamtmoment  $\vec{m}^*$  des Moleküls ergibt sich wegen (VI-55) zu:

$$\vec{m}^* = \frac{n^2+2}{3} \frac{\epsilon(2+2\kappa a+\kappa^2 a^2) + (1+\kappa a)}{\epsilon(2+2\kappa a+\kappa^2 a^2) + n^2(1+\kappa a)} \cdot \vec{m} \quad (\text{VI-61})$$

Wegen der Bildung des räumlichen Mittelwertes besitzt das Reaktionsfeld die höchste bei einem polaren Molekül erreichbare Symmetrie, so daß man bei einem Molekül mit allgemeiner Ladungsverteilung die gleiche Formel erhält wie bei linearer Ladungsverteilung [63]. Selbst wenn man die Vorstellungen von Bell [67] über das Reaktionsfeld eines idealen Dipols auf Elektrolytlösungen erweitert, ergibt sich formal das gleiche Ergebnis, wobei bei nicht-idealen Dipolen das Moment  $m$  das der gesamten Ladungsverteilung, bezogen auf den Koordinatenursprung, darstellt.

## VI.2 Berechnung des Potentials in elektrolytfreier Lösung

### VI.2.1 Lösung der Poisson-Gleichungen

Bei der Diskussion des Substituenteneffektes und des DK-Effektes von Mischlösungen ist es vorteilhaft, die Reaktionen ohne Zusatz vom Fremdelektrolyt bei kleinen Konzentrationen auszuführen, so daß  $\kappa$  sehr kleine Werte annimmt.

Für die Poisson-Gleichungen innerhalb und außerhalb der dielektrischen Kugel resultieren dann die Formulierungen:

$$\Delta U_1 = 0 \quad \text{für } b < r \leq a$$

$$\Delta U_2 = \kappa^2 U_2 \quad \text{für } a \leq r \leq \infty \text{ mit der Zusatzbedingung } \kappa \rightarrow 0.$$

Die Randbedingungen werden auch für diesen Fall durch die Gleichungen (VI-8a) bis (VI-8d) festgelegt.

In den daraus berechenbaren Potentialen

$$U_1(r, \theta, \varphi) = \sum_j \sum_m \left[ \frac{1}{r^{j+1}} - r^j Z_j \right] f_j^{(m)} P_j^{(m)}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-62})$$

$$U_2(r, \theta, \varphi) = \sum_j \sum_m f_j^{(m)} (2j+1) H_j P_j^{(m)}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-63})$$

lassen sich bei kleinen Werten von  $\kappa$  Vereinfachungen einführen. In den Größen

$$H_j = e^{\kappa(a-r)} \frac{1}{X_j} \sum_n \frac{B_{jn}}{r^{n+1}}$$

und  $Z_j$  gemäß Gleichung (VI-51)

können zuerst alle in  $\kappa$  nicht-linearen Glieder vernachlässigt werden:

$$Z_j = - \frac{1}{a^{2j+1}} \frac{(1-\epsilon)(1+j)k_j + \kappa a[(1+j(1-\epsilon))k_{j-1} - \epsilon k_j]}{(j+\epsilon(1+j))k_j + \kappa a[j(1+\epsilon)k_{j-1} + \epsilon k_j]} \quad (\text{VI-64})$$

$$H_j = \frac{1}{r^{j+1}} \frac{k_j + \kappa r k_{j-1}}{(j+\epsilon(1+j))k_j + \kappa a[j(1+\epsilon)k_{j-1} + \epsilon k_j]} \cdot e^{\kappa(a-r)} \quad (\text{VI-65})$$

Die  $k_n$  sind die von  $\kappa$  unabhängigen Koeffizienten der Größen  $B_{jn}$ .

Da der Einfluß von stark verdünnten Salzlösungen geringer als die Fehlerbreite der kinetischen Messung ist, kann mit guter Näherung  $\kappa = 0$  gesetzt werden.

Bei dem Übergang  $\kappa \rightarrow 0$  ergibt sich für  $Z_j$  und  $H_j$ :

$$Z_j = \frac{1}{a^{2j+1}} \frac{(\epsilon - 1)(j+1)}{j + \epsilon(j+1)} \quad (\text{VI-66})$$

$$H_j = \frac{1}{r^{j+1}} \frac{1}{j + \epsilon(j+1)} \quad (\text{VI-67})$$

Die Potentiale  $U_1$  und  $U_2$  schreiben sich dann:

$$U_1 = \sum_j \sum_m f_j^{(m)} \left[ \frac{1}{r^{j+1}} - \frac{(\epsilon-1)(j+1)}{j + \epsilon(j+1)} \frac{r^j}{a^{2j+1}} \right] P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-68})$$

$$U_2 = \sum_j \sum_m f_j^{(m)} \frac{2j+1}{j + \epsilon(j+1)} \frac{1}{r^{j+1}} P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-69})$$

### VI.2.2 Bestimmung des Reaktionsfeldes in elektrolytfreier Lösung

Für das Reaktionsfeld  $\vec{R}$ , das ja durch die Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen verursacht wird, gilt auch in elektrolytfreier Lösung:

$$U_R = U_1(r, \theta, \varphi) - \Psi(r, \theta, \varphi)$$

$$U_R = \sum_j \sum_m f_j^{(m)} \frac{(\epsilon-1)(j+1)}{j + \epsilon(j+1)} \frac{r^j}{a^{2j+1}} P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VI-70})$$

In zum Abschnitt VI.1.2 analogen Rechenschritten kann hieraus ein mittleres Reaktionsfeld  $\vec{R}$  bzw. bei Berücksichtigung der Polarisierbarkeit ein  $\vec{R}^*$  berechnet werden. Dieses Reaktionsfeld erhält man aber auch, wenn in den Gleichungen (VI-54) bzw. (VI-60) der Übergang zu verschwindend kleinen Konzentrationen, d.h.  $\kappa \rightarrow 0$ , gemacht wird:

$$\vec{R} = \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{\vec{m}}{a^3} \quad (\text{VI-71})$$

und mit

$$f = \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{1}{a^3}$$

$$\vec{R} = f \cdot \vec{m}$$

Für polarisierbare Moleküle gilt:

$$\vec{R}^* = f \frac{n^2+2}{3} \frac{2\epsilon+1}{2\epsilon+n} \vec{m} \quad (\text{VI-72})$$

Das wirksame Gesamtmoment  $\vec{m}^*$  des Moleküls ist in elektrolytfreier Lösung:

$$\vec{m}^* = \frac{n^2+2}{3} \frac{2\epsilon+1}{2\epsilon+n} \vec{m} \quad (\text{VI-73})$$



Die hier hergeleiteten Potentialfunktionen (VI-39) und (VI-40) berücksichtigen sowohl den elektrostatischen Einfluß des Lösungsmittels, der sich in einer Änderung der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  manifestiert (DK-Effekt), als auch den Einfluß von freien Ladungen im Reaktionsmilieu. Dieser Salzeffekt kann aber nur im Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel-Theorie durch den Ansatz der Poisson-Gleichung richtig zu erklären versucht werden.

Bei der Untersuchung des DK-Effektes und des Substituenteneinflusses ist es günstig, bei sehr kleinen Elektrolytkonzentrationen zu arbeiten, so daß das Potential in der Form (VI-68) verwendet werden kann.

Dagegen ist bei dem Salzeffekt neben der elektrostatischen Wirkung der Ladungen stets auch ein Einfluß der DK der Salzlösung vorhanden, da die DK einer Elektrolytlösung von der Salzkonzentration abhängig ist.

VII. Kapitel  
=====

Diskussion der Ergebnisse

In Kapitel VI wurde ein elektrostatisches Modell hergeleitet, das nur die Voraussetzung macht, daß sich der Übergangskomplex innerhalb einer dielektrischen Kugel befindet. Die Kugel hat die innere Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_1 = 1$  oder  $n^2$  bei einer Berücksichtigung der Polarisierbarkeit.

Die Koordinaten des Hydroxylions im Zwischenkomplex und dessen Struktur waren bisher noch nicht festgelegt worden. Über diese Größen darf noch frei verfügt werden.

Nun hat aber der reale Zwischenkomplex eine Struktur, die aus dem im ersten Kapitel formulierten Reaktionsmechanismus in vernünftiger Weise postuliert werden kann und mit der das elektrostatische Modell in Einklang stehen muß. Das bisher beste Strukturmodell, das von Bell [5] -- in einer hiermit

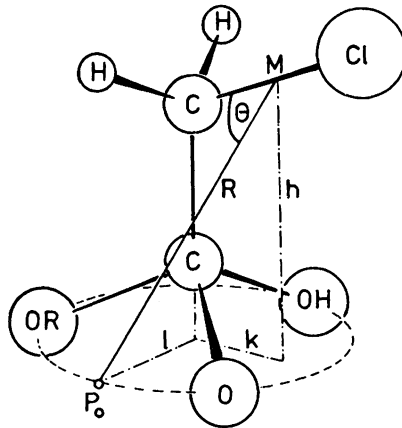


Abbildung VII.1: Struktur des Zwischenkomplexes für die Reaktion  $\text{Cl-CH}_2\text{-CO}_2\text{R} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Produkte}$



Bei der Untersuchung der  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$  und  $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -Derivate muß noch zusätzlich freie Drehbarkeit der C-O-Bindung berücksichtigt werden, wie Abbildung VII.2 für den Methoxyessigsäurester zeigt.

Im Falle der Amide, bei denen die Gruppe OR durch  $\text{NR}_2$  zu ersetzen ist, muß das Bild geändert werden, wie es in Abbildung VII.3 dargestellt ist.

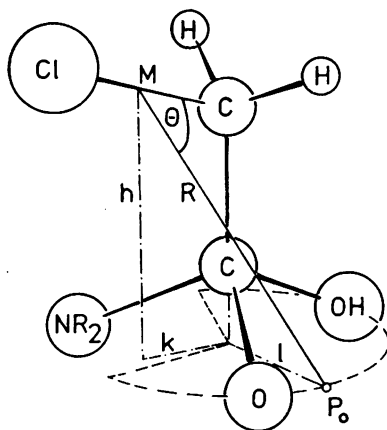


Abbildung VII.3: Struktur des Zwischenkomplexes für die Reaktion  $\text{Cl-CH}_2\text{CONR}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Produkte}$

Die tetraedrische Struktur bleibt erhalten, aber wegen der kleineren Elektronegativität des Stickstoffs gegenüber dem Sauerstoff ist die Drehung um die C-C-Achse nicht mehr ungehindert.

Mit guter Näherung kann die periodische Funktion der Elektronegativität durch eine Rechteckfunktion mit einem Minimum im Bereich des Stickstoffs ersetzt werden. Der Sprung befindet sich in der Mitte des Kreisabschnitts zwischen Sauerstoff- und Stickstoffatom, wie dies in Abbildung VII.4 schematisch

dargestellt ist. ( $E$  ist die Elektronegativität nach Pauling [68]).

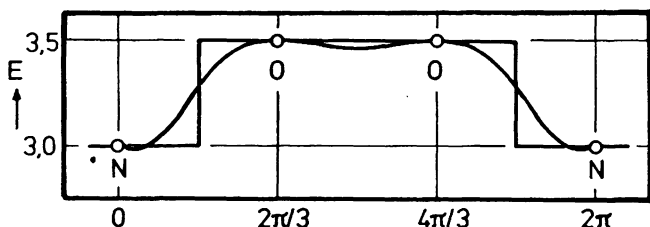


Abbildung VII.4: Verlauf der Elektronegativität bei Amiden

Dadurch wird gefolgert, daß der Substituent über der Amin-  
gruppe fixiert ist. Das Potential  $U(P_0)$  ist dann als Mittel-  
wert der Konfigurationen über einen Kreisabschnitt von  $\pi/3$   
durch die beiden Sauerstoffatome bis  $5\pi/3$  zu bilden.

## VII.1 Einfluß des Substituenten auf die Hydrolyse- geschwindigkeit

### VII.1.1 Reaktionen in Wasser als Lösungsmittel

Zur quantitativen Beschreibung des Substituenteneffektes  
muß die zur Bildung des Zwischenkomplexes notwendige mitt-  
lere elektrostatische Energie  $\overline{\Delta G^{e1}}$  bestimmt werden. Sie  
läßt sich aus dem Potential  $U_1(P_0)$ , das innerhalb der di-  
elektrischen Kugel auf das Ion wirkt, berechnen. Da in die-  
sem Abschnitt eine Wechselwirkung innerhalb des Moleküls  
diskutiert werden soll, ist es günstig, bei vernachlässig-  
bar kleiner Elektrolytkonzentration zu arbeiten, so daß  
das Potential  $U(P)$  nach Gleichung (VI-68) eingesetzt wer-  
den kann.

Die Bezugsgröße ist die elektrostatische Arbeit bei der

am  $\alpha$ -C-Atom nicht substituierten Verbindung.

Die Koeffizienten  $f_j^{(m)}$  müssen nun nicht vollständig bestimmt werden, da sich in der Differenz  $U_o(P_o) - U(P_o)$  nur die Potentialanteile der Substituentendipole und der durch sie ersetzten C-H-Dipole unterscheiden, während das Potential des Restmoleküls nicht geändert wird.

$$\begin{aligned}
 U_1(P) = U(P) &= \sum_j \sum_m f_j^{(m)} \left[ \frac{1}{r^{j+1}} - \frac{(\epsilon-1)(j+1)}{j + \epsilon(j+1)} \right] P_j^{(m)} (\cos\theta) e^{im\varphi} \\
 &+ \left[ \frac{1}{r^2} - \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{r}{a^3} \right] \mu \cdot \cos\theta \quad (\text{VII-1}) \\
 &= \left[ \frac{1}{r^2} - \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{r}{a^3} \right] \mu \cdot \cos\theta + U^*(r, \theta, \varphi)
 \end{aligned}$$

In den Koeffizienten  $f_j^{(m)}$  ist der Anteil  $\mu$  aus  $f_1^{(0)}$ , der das Dipolmoment des Substituenten ist, nicht mehr enthalten.

Die Wirkung des Reaktionsfeldes auf das polare Molekül kann in entsprechender Weise aufgespalten werden. Das effektive Dipolmoment  $\vec{m}^*$  des Moleküls ist die Vektorsumme aus dem Dipolmoment  $\vec{\mu}^*$  des Substituenten und dem des Restmoleküls  $\vec{m}^{**}$ .

$$\vec{m}^* = \frac{(2\epsilon+1)(n^2+2)}{3(2\epsilon+n^2)} \cdot (\vec{\mu} + \vec{m}^*) \quad (\text{VII-2})$$

Daraus folgt für  $U^*$ , das Potential im Reaktionsfeld:

$$U^*(P) = \left[ 1 - \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{r^3}{a^3} \right] \frac{(2\epsilon+1)(n^2+2)}{3(2\epsilon+n^2)} \frac{\mu \cos\theta}{r^2} + U^{**}(r, \theta, \varphi) \quad (\text{VII-3})$$

Da die Restpotentiale  $U^*$  unabhängig vom Substituenten sind,

$$U_o^{**} \approx U^{**}$$

ergibt sich bei der Differenzbildung nach Gleichung (VI-4) für die Konfiguration im Zwischenkomplex mit den Koordinaten  $r = R$  und  $\theta = \Theta$  :

$$\begin{aligned}
 \Delta G^{e1} &= N e_o z [\overline{U_o(P_o)} - U(P_o)] \\
 &= N e_o z \left[ \left[ 1 - \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{R^3}{a^3} \right] \frac{(2\epsilon+1)(n_o^2+2)}{3(2\epsilon+n^2)} \mu_o (\cos\Theta / R_o^2) \right]
 \end{aligned}$$

$$- \left[ 1 - \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{R^3}{a^3} \right] \frac{(2\epsilon+1)(n^2+2)}{3(2\epsilon+n^2)} \mu(\overline{\cos\theta/R^2}) \quad (\text{VII-4})$$

Das Verhältnis  $R/a$  kann mit guter Näherung als invariant angesehen werden, so daß man, da auch die Brechungsindizes der einzelnen Ester nicht sehr verschieden sind, bei konstanter Dielektrizitätskonstante schreiben kann:

$$\Delta G^{el} = N_{e_0} z \left[ 1 - \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{R^3}{a^3} \right] \frac{(2\epsilon+1)(n^2+2)}{3(2\epsilon+n^2)} \left[ \mu_0(\overline{\cos\theta_0/R_0^2}) - \mu(\overline{\cos\theta/R^2}) \right] \quad (\text{VII-5})$$

Mit der Abkürzung

$$F^*(\epsilon, n, a) = \left[ 1 - \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{R^3}{a^3} \right] \frac{(2\epsilon+1)(n^2+2)}{3(2\epsilon+n^2)} \quad (\text{VII-6})$$

gilt:

$$\Delta G^{el} = N_{e_0} z F^*(\epsilon, n, a) \left[ \mu_0(\overline{\cos\theta_0/R_0^2}) - \mu(\overline{\cos\theta/R^2}) \right] \quad (\text{VII-7})$$

und schließlich auch:

$$\ln(k/k_0) = \frac{e_0 \cdot z}{k_B \cdot T} \cdot F^*(\epsilon, n, a) \left[ \mu_0(\overline{\cos\theta_0/R_0^2}) - \mu(\overline{\cos\theta/R^2}) \right] \quad (\text{VII-8})$$

Der Substituentenparameter  $(\overline{\cos\theta/R^2})$  kann mit den in den Abbildungen VII.1, VII.2 und VII.3 angegebenen Symbolen und mit  $\star \overline{kl} = \psi$  berechnet werden.

$$\overline{\cos\theta/R^2} = \frac{1}{\psi_2 - \psi_1} \int_1^2 (\cos\theta(\psi)/R^2(\psi)) d\psi \quad (\text{VII-9})$$

Es gilt:

$$R^2(\psi) = h^2 + k^2 + l^2 - 2kl \cdot \cos\psi \quad (\text{VII-10})$$

$$\cos\theta(\psi) = (R^2 - B^2)/R \cdot d_{C-X} \quad (\text{VII-11})$$

$$B^2 = (d_{C-C} + d_{C-O} \cdot \cos 70^\circ)^2 + l^2 - (d_{C-X}/2)^2 \quad (\text{VII-12})$$

und hiermit:

$$\overline{\cos\theta/R^2} = \frac{1}{\psi_2 - \psi_1} \int_1^2 \frac{h^2+k^2+l^2-B^2-2kl\cos\psi}{d_{C-X}(h^2+k^2+l^2-2kl\cos\psi)^{3/2}} d\psi \quad (\text{VII-13})$$

Das Integral kann durch Reihenentwicklung gelöst werden. Für

Ester, bei denen über den gesamten Winkel  $2\pi$  integriert wird, gilt:

$$\overline{(\cos\theta/R^2)} = (\cos\theta/R^2)_{\theta=\pi/2} \left[ 1 + \frac{3}{4} \left( \frac{k_1}{R^2} \right)^2 \frac{R^2 - 5B^2}{R^2 - B^2} + \frac{105}{1024} \left( \frac{k_1}{R^2} \right)^4 \frac{R^2 - 9B^2}{R^2 - B^2} + \dots \right]_{\theta=\pi/2} \quad (\text{VII-14})$$

Bei der Diskussion der Gleichung (VII-8) reicht die Berücksichtigung des ersten Gliedes der Reihenentwicklung aus. Das zweite Glied hat noch einen Einfluß von 10% auf  $(\cos\theta/R^2)$ , der aber vernachlässigt werden kann, da er in derselben Größenordnung wie die Ungenauigkeiten der Strukturparameter liegt. Die Größen  $h$ ,  $k$  und  $l$  lassen sich aus bekannten Bindungslängen [69], [70], [71] und Bindungswinkeln berechnen.

Die Momente der Bindungen erhält man aus den Momenten der entsprechend substituierten Äthane und Methane [72], [73] nach den Regeln der Vektorrechnung [74], wobei einer gegenseitigen Induktion der Substituenten unmittelbar durch die Verwendung experimentell bestimmter Dipolmomente Rechnung getragen wird.

Bei mehrfacher Substitution am gleichen  $\alpha$ -C-Atom wirken die einzelnen Dipole unabhängig voneinander auf die negative Ladung, so daß an Stelle von Gleichung (VII-8) geschrieben wird:

$$\ln(k/k_0) = \frac{e_0 \cdot z}{k_B \cdot T} \cdot F^*(\epsilon, n, a) \cdot \left[ \sum_{\nu=1}^3 [\mu_0(\overline{\cos\theta/R_0^2})]_{\nu} - \sum_{\nu=1}^3 [\mu(\overline{\cos\theta/R^2})]_{\nu} \right] \quad (\text{VII-15})$$

Bei gleichartiger Substitution vereinfacht sich Gleichung (VII-15) zu:

$$\ln(k/k_0) = \frac{e_0 \cdot z}{k_B \cdot T} \cdot F^*(\epsilon, n, a)_{\nu} [\mu_0(\overline{\cos\theta/R_0^2}) - \mu(\overline{\cos\theta/R^2})] \quad (\text{VII-16})$$

mit  $\nu = 1, 2, 3$ ,  
oder



$$\ln(k/k_0) = \frac{e_0 \cdot z}{k_B \cdot T} \cdot F^*(\epsilon, n, a) \cdot \Delta[\mu(\cos\theta/R^2)] \quad (\text{VII-16a})$$

mit

$$\Delta[\mu(\cos\theta/R^2)] = \sqrt{[\mu_0(\overline{\cos\theta_0/R^2}) - \mu(\cos\theta/R^2)]}$$

Für  $\nu = 1$  ist Gleichung (VII-16) mit (VII-8) identisch.

Bei den Amidin werden die Substituentenparameter durch Integration der Gleichung (VII-13) von  $\pi/3$  bis  $5\pi/3$  bestimmt.

$$\begin{aligned} \overline{(\cos\theta/R^2)} &= (\cos\theta/R^2)_{\psi=\pi/2} \cdot \left[ 1 + \frac{3}{4} \left(\frac{k_1}{R^2}\right)^2 \frac{R^2-5B^2}{R^2-B^2} + \dots \right]_{\psi=\pi/2} \\ &- \frac{3\sqrt{3}}{4} (\cos\theta/R^2)_{\psi=\pi/2} \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{k_1}{R^2}\right) \frac{R^2-3B^2}{R^2-B^2} + \frac{3}{64} \left(\frac{k_1}{R^2}\right)^2 \frac{R^2-5B^2}{R^2-B^2} \right. \\ &\left. + \frac{45}{192} \left(\frac{k_1}{R^2}\right)^3 \frac{R^2-7B^2}{R^2-B^2} + \frac{245}{4096} \left(\frac{k_1}{R^2}\right)^4 \frac{R^2-9B^2}{R^2-B^2} + \dots \right]_{\psi=\pi/2} \end{aligned} \quad (\text{VII-17})$$

Die zweite Reihe hebt den Einfluß der auf 1 folgenden Glieder der ersten Reihenentwicklung nahezu vollständig auf, so daß hier mit guter Näherung

$$\overline{(\cos\theta/R^2)} = (\cos\theta/R^2)_{\psi=\pi/2}$$

gesetzt werden kann.

Die zur Bestimmung der Größen  $\Delta[\mu(\cos\theta/R^2)]$  erforderlichen Daten und auch die daraus berechneten Werte sind in Tabelle (VII-1) angegeben. Die Tabelle enthält sowohl die Logarithmen der - auf die in dieser Arbeit neu bestimmten Geschwindigkeitskonstante des unsubstituierten Essigsäureäthylester bezogenen - relativen Konstanten der in loc. cit. [1] beschriebenen substituierten Essigsäureäthylester als auch die der relativen Konstanten der Acylpyrazole.

Tabelle (VII.1.a) Strukturparameter der Carbon-  
säurederivate R-COR<sup>a</sup>

| Rest<br>R                                      | C-X<br>(O-X)                       | d <sub>C-X</sub><br>[Å] | ∠ CCX        | μ <sub>C-X</sub><br>[D] | [R] <sub>π/2</sub><br>[Å] | [cosθ] <sub>π/2</sub> |
|--|------------------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|
| CH <sub>3</sub>                                | C-H                                | 1,09                    | 109,5        | 0,4                     | 2,63                      | - 0,469               |
| CH <sub>2</sub> OH                             | O-C<br>(O-H)                       | 1,43<br>(0,97)          | 109<br>(105) | 0,7<br>(1,6)            | 3,15                      | 0,674                 |
| CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>               | (O-CH <sub>3</sub> )               | (1,43)                  | (105)        | (1,1)                   | 3,15                      | 0,674                 |
| CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | (O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) | (1,43)                  | (105)        | (1,1)                   | 3,15                      | 0,674                 |
| CH <sub>2</sub> F                              | F-C                                | 1,39                    | 109,5        | 1,41                    | 2,71                      | 0,516                 |
| CHF <sub>2</sub>                               | F-C                                | 1,35                    | 110          | 1,34                    | 2,70                      | 0,506                 |
| CF <sub>3</sub>                                | F-C                                | 1,33                    | 110          | 1,19                    | 2,69                      | 0,503                 |
| CH <sub>2</sub> Cl                             | Cl-C                               | 1,77                    | 109,5        | 1,46                    | 2,81                      | 0,561                 |
| CHCl <sub>2</sub>                              | Cl-C                               | 1,77                    | 110          | 1,00                    | 2,81                      | 0,561                 |
| CCl <sub>3</sub>                               | Cl-C                               | 1,77                    | 109          | 0,65                    | 2,81                      | 0,561                 |
| CH <sub>2</sub> Br                             | Br-C                               | 1,93                    | 109,5        | 1,39                    | 2,85                      | 0,580                 |
| CH <sub>2</sub> J                              | J-C                                | 2,13                    | 109,5        | 1,21                    | 2,91                      | 0,602                 |
| C <sup>O</sup><br>CH <sub>3</sub>              | O=C                                | 1,24                    | 120          | 2,5                     | 2,42                      | 0,830                 |
|  | C-CH <sub>3</sub>                  | 1,54                    | 120          | 0,4                     |                           |                       |

Tabelle (VII.1.b) Substituentenparameter

| Rest<br>R                                      | Δ[μ(cosθ/R <sup>2</sup> )]<br>π/2 | R' = OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | log(k/k <sub>0</sub> )<br>R' = Pyrazol |
|--|-----------------------------------|-------------------------------------|--|
| CH <sub>2</sub> OH                             | - 0,047                           | 1,004                               |  |
| CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>               | - 0,056                           | 1,079                               | 1,117                                  |
| CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | - 0,056                           | 1,073                               |  |
| CH <sub>2</sub> F                              | - 0,126                           | 2,088                               |  |
| CHF <sub>2</sub>                               | - 0,247                           | 4,369                               |  |
| CF <sub>3</sub>                                | - 0,329                           | 5,165                               |  |
| CH <sub>2</sub> Cl                             | - 0,131                           | 2,351                               | 2,361                                  |
| CHCl <sub>2</sub>                              | - 0,196                           | 3,633                               |  |
| CCl <sub>3</sub>                               | - 0,220                           | 4,202                               |  |
| CH <sub>2</sub> Br                             | - 0,126                           | 2,474                               |  |
| CH <sub>2</sub> J                              | - 0,113                           | 2,073                               |  |
| C(=O)CH <sub>3</sub>                           | - 0,205                           | 3,795                               |  |

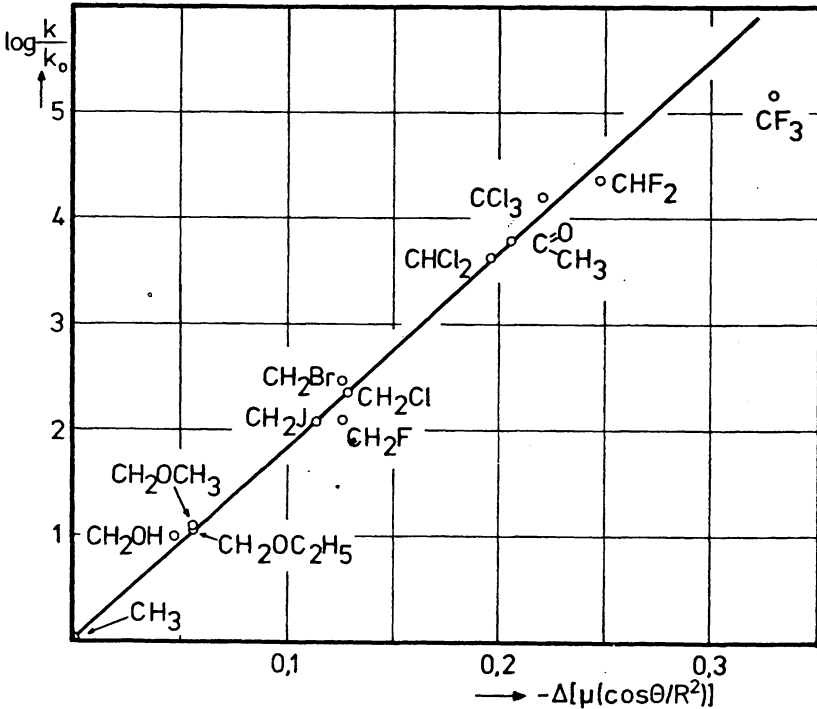


Abbildung VII.5: Darstellung  $\log(k/k_0) = f(\Delta[\mu(\cos\theta/R^2)])$  für Ester

Die graphische Auftragung der Funktion

$$\log(k/k_0) = f(\Delta[\mu(\cos\theta/R^2)])$$

ist für die Ester in Abbildung VII.5 dargestellt. Die von der Theorie geforderte Linearität der Funktion ist über den gesamten Bereich der basischen Esterhydrolyse gewährleistet, so daß die Änderung der elektrostatischen Wechselwirkung

die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstanten in richtiger Weise erklärt. Lediglich bei dem Trifluoressigsäure-äthylester ist eine wahrscheinlich durch das Experiment bedingte Abweichung festzustellen. In Abbildung VII.6 sind die Funktionswerte von  $\log(k/k_0) = f(\Delta[\mu(\cos\theta/R^2)])$  für die substituierten N-Acylpyrazole zusammen mit der bei den Estern ermittelten Gerade gezeichnet.

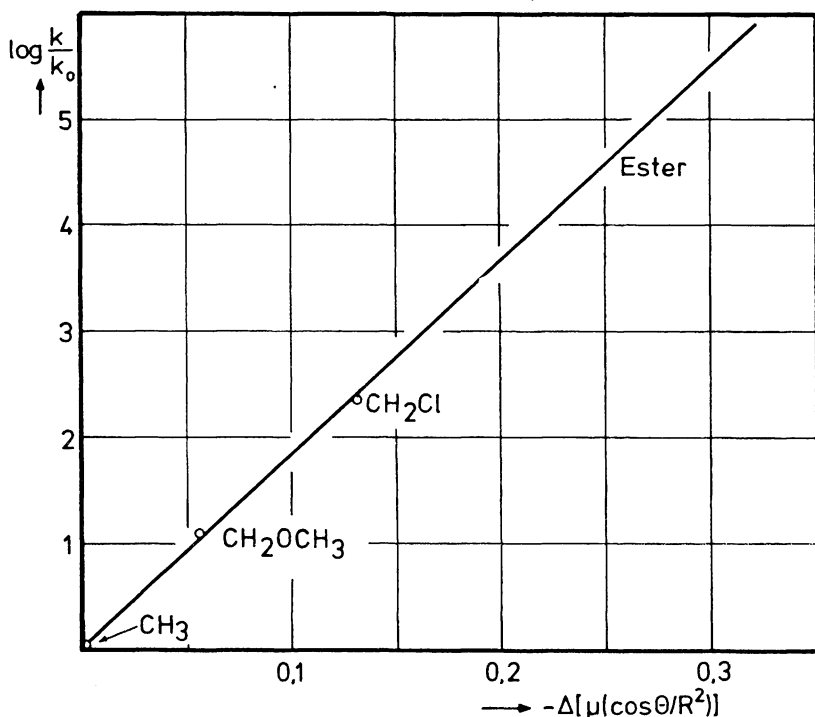


Abbildung VII.6: Darstellung  $\log(k/k_0) = f(\Delta[\mu(\cos\theta/R^2)])$  für Amide

Das Bild zeigt nicht nur eine gleichermaßen lineare Abhängigkeit zwischen  $\log(k/k_0)$  und  $\Delta[\mu(\cos\theta/R^2)]$ , sondern auch eine Übereinstimmung der Steigungen beider Funktionen.

Dieses Resultat bekräftigt den Anspruch der hier hergeleiteten Theorie, die elektrostatischen Einflüsse der Substituenten auf die alkalische Solvolyse der Verbindungen  $R-COR'$  unabhängig vom austretenden Rest  $R'$  quantitativ zu beschreiben, wobei die Reaktionen natürlich über den gleichen Mechanismus, wie er im I. Kapitel formuliert wurde, ablaufen müssen.

Eine Aussage über die Größe  $a$ , die nur durch die Randbedingungen der Poisson-Gleichungen eingeführt werden mußte und keine absolut meßbare Größe darstellt, ist unabhängig vom kinetischen Experiment nicht möglich. Demgegenüber sind die Größen  $R$ ,  $\cos\theta$  und  $\mu$  mit einer hiervon unabhängigen Genauigkeit bestimmbar. Die Funktion  $F^*(\epsilon, n, a)$  bedeutet die Steigung der logarithmischen Auftragung der Abbildung VII.5, so daß man aus ihr einen mittleren Wert für  $a$  berechnen kann, wenn für die Größen  $R$  und  $n^2$  Mittelwerte aus den zur Verfügung stehenden Daten eingesetzt werden.

Es wurde gefunden, daß  $a$  etwa 10% größer als  $R$  ist. Dieser Wert von  $a$  ist vernünftig, da ja das elektrostatische Modell fordert, daß das Ion bei der Bildung des Zwischenkomplexes in die dielektrische Kugel eindringt. Zugleich ergibt sich hieraus, daß sich vom reaktiven Zentrum weiter entfernte Partien des polaren Moleküls, hierbei auch weit herausragende Teile der austretenden Gruppe, nicht innerhalb der dielektrischen Kugel befinden.

#### VII.1.2 Reaktionen in Wasser-Dioxan-Mischungen

Auch hier muß die Änderung der elektrostatischen Energie  $\Delta\Delta G^{el}$  bei Variation der Substituenten bestimmt werden, wobei zusätzlich noch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels geändert wird, so daß es auch hier nützlich ist, bei sehr kleinen Elektrolytkonzentrationen zu arbeiten.

Die Potentialfunktion kann dann in der Form (VI-3) eingesetzt werden.

Die von der DK des Lösungsmittels beeinflusste Größe hierin

ist die Funktion,

$$F^*(\epsilon, n, a) = \left[ 1 - \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{R^3}{a^3} \right] \frac{(2\epsilon+1)(n^2+2)}{3(2\epsilon+n^2)}$$

die bei konstanten Werten von  $n^2$  und  $R/a$  lediglich von der Dielektrizitätskonstante abhängt.

$$F^*(\epsilon, n, a) \rightarrow F^*(\epsilon)$$

Bei DK-Werten, die sehr viel größer als 1 sind, und für  $R < a$  ist diese Funktion verhältnismäßig unempfindlich gegenüber einer Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

In Tabelle (VII.2) sind Werte für  $F^*(\epsilon)$  bei verschiedenen DK-Werten berechnet, wobei für die dazu benötigten Parameter mittlere Größen eingesetzt wurden.

Tabelle (VII.2)  $F^*(\epsilon)$  als Funktion der DK

|            | $a = R \cdot 1,11$                              | $n^2 = 2$       |
|------------|---|-----------------|
| $\epsilon$ | $\frac{(2\epsilon+1)(n^2+2)}{3(2\epsilon+n^2)}$ | $F^*(\epsilon)$ |
| 78,54      | 1,325   | - 0,3735        |
| 70,0       | 1,324   | - 0,376         |
| 60,0       | 1,322   | - 0,3780        |
| 50,0       | 1,320   | - 0,3815        |
| 40,0       | 1,317   | - 0,3870        |

Die Funktionswerte zeigen, daß  $F^*(\epsilon)$  nur außerordentlich wenig von  $\epsilon$  abhängt. Außerdem verringert sich der Einfluß der äußeren DK des Lösungsmittels bei Vergrößerung der dielektrischen Kugel.

In Abbildung VII.7 sind die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten von drei Essigsäureestern bezogen auf die Konstante in reinem Wasser in Abhängigkeit von der DK der Lösung ge-

zeichnet. Aus dieser Zeichnung wurden bei bestimmten DK-Werten Geschwindigkeitskonstanten interpoliert. Sie sind in Tabelle (VII.3) angegeben.

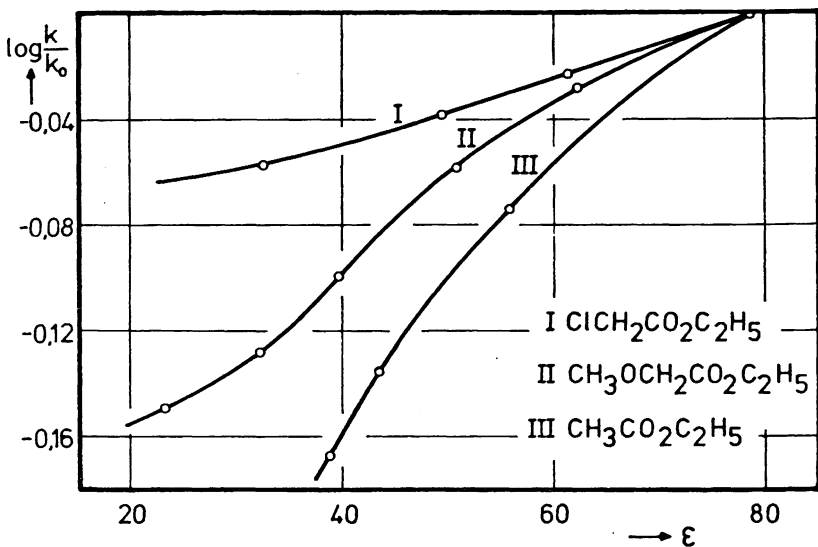


Abbildung VII.7: Geschwindigkeitskonstanten substituierter Essigsäureester in Lösungen verschiedener DK

Mit diesen Werten kann dann bei entsprechenden Dielektrizitätskonstanten der Substituenteneffekt berechnet werden. Die hierzu gehörenden Größen sind in Tabelle (VII.3) zusammengefaßt.

Tabelle (VII.3) Substituenteneffekt der Ester  $\text{RCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  bei variabler DK

| R                         | $\Delta\left(\frac{\mu \cdot \cos\theta}{R^2}\right)$ | $\log(k/k_0)$   |               |               |               |               |
|---------------------------|---|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                           |   | $\epsilon=78,5$ | $\epsilon=70$ | $\epsilon=60$ | $\epsilon=50$ | $\epsilon=40$ |
| $\text{CH}_3$             | 0,000   | 0,000           | 0,000         | 0,000         | 0,000         | 0,000         |
| $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ | 0,056   | 1,058           | 1,066         | 1,082         | 1,097         | 1,119         |
| $\text{CH}_2\text{Cl}$    | 0,131   | 2,351           | 2,362         | 2,385         | 2,414         | 2,461         |

Abbildung VII.8 zeigt die graphische Darstellung  $\log(k/k_0) = f(\Delta[\mu(\cos\theta/R^2)])$  bei verschiedenen DK-Werten.

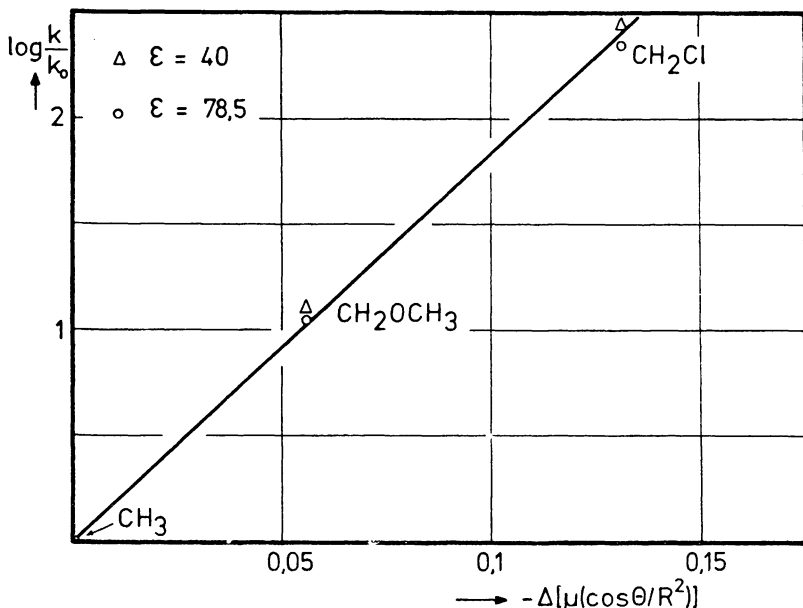


Abbildung VII.8: Substituenteneffekt bei verschiedenen DK-Werten

Alle Werte von  $\log(k/k_0)$  liegen jeweils innerhalb des Bereiches, der durch die beiden äußeren Punkte für  $\epsilon = 78,5$  und  $\epsilon = 40$  gekennzeichnet ist, wobei die Werte in der von der Theorie geforderten Reihenfolge wachsen, wie aus Tabelle (VII.2) zu entnehmen ist.

Diese Darstellung zeigt, daß bei der basischen Esterhydrolyse ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Funktion  $F^*(\epsilon)$  beobachtbar ist. Von der Struktur der Funktion  $F^*(\epsilon)$  her war aber zu erwarten, daß eine Wirkung der makroskopischen DK der Lösung auf den Substituenteneffekt sehr klein ist, so daß die Funktion  $F^*(\epsilon)$  für den Substituenteneffekt, der den Lösungs-



mitteleffekt um mehrere Zehnerpotenzen übersteigt, eine konstante Größe ist. Bei der Diskussion des Substituenteneinflusses ist deshalb die DK ein Parameter, dessen absoluter Wert nicht bekannt zu sein braucht.

Es ist nicht möglich, hier zu entscheiden, ob neben dem reinen DK-Effekt der als homogen und isotrop betrachteten Lösung nicht auch ein Einfluß durch spezifische Solvata-tion vorhanden ist. Dieser Einfluß würde entweder den Pa-rameter  $a$  der dielektrischen Kugel oder die DK des nahen Reaktionsmilieus verändern. Zudem kann die Lösung dann nicht mehr als homogen und isotrop angesehen werden.

## VII.2 Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydrolyse- geschwindigkeit

Wie schon die Einschränkungen bei der Definition der elek-trostatischen Arbeit  $\Delta G^{el}$  festlegen, kann hier nur der Ein-fluß der makroskopischen DK der Lösung auf  $\Delta G^{el}$  quantitativ diskutiert werden.

Die elektrostatische Arbeit bei der Bildung des Zwischenkom-plexes in reinem Wasser  $\Delta G_o^{el}$  ist die Bezugsgröße.

Da bei verschwindend kleinen Ionenkonzentrationen gearbeitet wurde, kann die notwendige Potentialfunktion durch Gleichung (VI-68) beschrieben werden.

Dieses Potential setzt sich aus dem von der äußeren DK unab-hängigen Potential der Ladungsverteilung und dem von der äus-seren Umgebung her in der dielektrischen Kugel wirksamen Po-tential zusammen.

Diese zweite Größe, die ja das Potential des Reaktionsfeldes darstellt, lautet:

$$U_R = - \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^{+j} r_j^{(m)} \frac{(\epsilon-1)(j+1)}{j + \epsilon(j+1)} \frac{r^j}{a^{2j+1}} P_j^{(m)}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VII-18})$$

Die Entwicklung nach den beiden ersten Gliedern der Doppel-

summe ergibt, da  $f_0^{(0)}$  wegen fehlender singulärer Ladung Null ist:

$$U_R = - \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{r}{a^3} \left[ (f_1^{(1)} + f_1^{(-1)}) \sin\theta \cos\varphi + i(f_1^{(1)} - f_1^{(-1)}) \sin\theta \cdot \sin\varphi + f_1^{(0)} \cos\theta \right] - U_{R2} \quad (\text{VII-19})$$

Für das Potential  $U_{R2}$  beginnt die Summation über  $j$  bei  $j=2$ . Es stellt dehalb das Potential der höheren Multipole dar.

Die konjugiert komplexen Größen  $(f_1^{(1)} \pm f_1^{(-1)})$  und  $f_1^{(0)}$  sind die Komponenten des Gesamtmomentes in einem in den Mittelpunkt der dielektrischen Kugel transformierten Kartesischen Koordinatensystem.

$$(f_1^{(1)} + f_1^{(-1)}) = m_x$$

$$(f_1^{(1)} - f_1^{(-1)}) \cdot i = m_y$$

$$f_1^{(0)} = m_z$$

Die räumliche Kombination dieser drei Momente ergibt das Gesamtmoment  $m_r$  des Moleküls in Richtung der Reaktionskoordinate  $r$  des hier festgelegten Koordinatensystems. Dieses Moment ist nicht identisch mit dem meßbaren Dipolmoment.

Das folgende Glied der Summe mit  $j = 2$  ist das Potential des Quadrupolmomentes, das gegenüber dem des Dipolmomentes schon sehr klein ist, und deshalb einen vernachlässigbaren Beitrag zu  $U_R$  liefert.

Bei dem Übergang vom Lösungsmittel mit der DK  $\epsilon_0$  zu irgendeinem Gemisch mit der DK  $\epsilon$  ergibt sich für die Änderung der elektrostatischen Energie im Zwischenkomplex:

$$\Delta\Delta G^{el} = N e_0 z \left[ \frac{2\epsilon-2}{2\epsilon+1} \frac{1}{a^3} - \frac{2\epsilon_0-2}{2\epsilon_0+1} \frac{1}{a_0^3} \right] R \cdot m_r \quad (\text{VII-20})$$

Wenn der Einfluß der makroskopischen DK diskutiert werden soll, bleibt der Radius der dielektrischen Kugel konstant,  $a = a_0$ .

Es ergibt sich dann:

$$\Delta\Delta G^{el} = Ne_0 z \left[ \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right] 2 \left(\frac{R}{a}\right)^3 \frac{m_r}{R^2} \quad (\text{VII-21})$$

oder

$$\Delta\Delta G^{el} = Ne_0 z \frac{\epsilon - \epsilon_0}{(2\epsilon + 1)(2\epsilon_0 + 1)} 6 \left(\frac{R}{a}\right)^3 \frac{m_r}{R^2} \quad (\text{VII-21a})$$

und damit:

$$\log(k/k_0) = \frac{e_0 \cdot z}{2,303 \cdot k_B T} \frac{\epsilon - \epsilon_0}{(2\epsilon + 1)(2\epsilon_0 + 1)} 6 \left(\frac{R}{a}\right)^3 \frac{m_r}{R^2} \quad (\text{VII-22})$$

Hieraus kann man folgern, daß die Änderung der Geschwindigkeitskonstante  $\log(k/k_0)$  eine lineare Funktion des Ausdrucks  $(\epsilon - \epsilon_0)/((2\epsilon + 1)(2\epsilon_0 + 1))$  sein soll.

In Tabelle (VII.4) sind die mit den aus Abbildung VII.7 interpolierten Wertepaaren  $\log(k/k_0)$  und  $\epsilon$  berechneten Größen angegeben.

Tabelle (VII.4)  $\log(k/k_0)$  als Funktion von  $(\epsilon - \epsilon_0)/((2\epsilon + 1)(2\epsilon_0 + 1))$

| $\epsilon$ | $\frac{\epsilon - \epsilon_0}{(2\epsilon + 1)(2\epsilon_0 + 1)}$ | $\log(k/k_0)$ für $\text{RCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ |                                    |                                 |
|------------|--|--|------------------------------------|---------------------------------|
|            |  | $\text{R}=\text{CH}_3$                               | $\text{R}=\text{CH}_2\text{OCH}_3$ | $\text{R}=\text{CH}_2\text{Cl}$ |
| 78,5       | 0,000000   | 0,000  | 0,000                              | 0,000                           |
| 70,0       | 0,000382   | 0,022  | 0,014                              | 0,011                           |
| 60,0       | 0,000968   | 0,057  | 0,033                              | 0,023                           |
| 50,0       | 0,001786   | 0,101  | 0,061                              | 0,037                           |
| 40,0       | 0,003008   | 0,159  | 0,098                              | 0,050                           |

Die graphische Darstellung  $\log(k/k_0)=f(\epsilon - \epsilon_0)/((2\epsilon + 1)(2\epsilon_0 + 1))$  zeigt Abbildung VII.9.

Für den unsubstituierten Essigsäureäthylester und für den Methoxyessigsäureäthylester ist die geforderte Linearität gegeben, wenn auch nicht über den gesamten Bereich. Hingegen ist bei Chloressigsäureäthylester in keinem Abschnitt der Funktion Linearität festzustellen, wobei die Abweichungen nicht durch Berücksichtigung höherer Glieder der Reihenent-

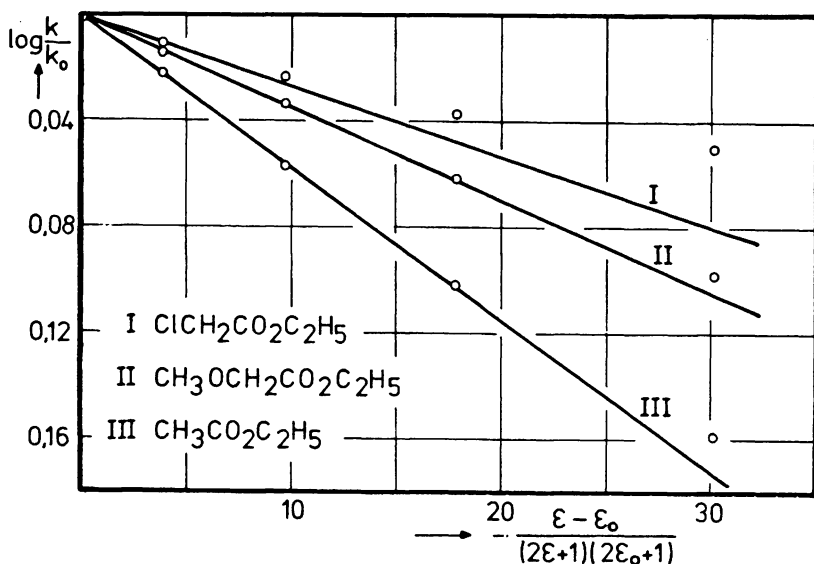


Abbildung VII.9: Lösungsmiteleinfluß auf substituierte Essigsäureester

wicklung verringert werden können. Aus den Geraden, die aus dem Gebiet in der Nähe des Nullpunktes extrapoliert wurden, können über ihre Steigungen die zu den einzelnen Estern gehörenden Momente  $m_r$  berechnet werden, da die übrigen Größen in Gleichung (VII-22) bekannt sind.

Ein Vergleich dieser Werte zeigt, daß das Moment  $m_r$  des Chloressigsäureesters am kleinsten ist, obwohl das meßbare Moment das größte in der hier untersuchten Substanzreihe ist. Diese Inversion der Steigungen läßt sich nicht erklären, wenn bei dem Austausch der Substituenten die Struktur des Reaktionsmilieus als fixierte Konfiguration angenommen wird, sondern nur, wenn man die Solvathülle sich in den verschiedenen Feldern der Substituenten individuell aufbauen

läßt. Für die Unregelmäßigkeiten ist hier also die verschiedene Solvatation der einzelnen Zwischenkomplexe in Wasser-Dioxan-Mischungen gleicher DK verantwortlich. Barthel [63] untersuchte den Einfluß des Lösungsmittels auf die alkalische Solvolyse verschiedener Ketole in Wasser-Dioxan-Gemischen und fand dagegen bei diesen Reaktionen, daß der Solvatationsgrad für alle Zwischenkomplexe gleich ist und die Stärke des Lösungsmittelleffektes lediglich von der Größe des Ketolmoleküls abhängt.

Die systematische Abweichung von der Linearität, die auch bei den anderen Estern im unteren Bereich der Darstellung auftritt, führt zu der Schlußfolgerung, daß das elektrostatische Modell zwar in der Lage ist, die Wirkung von polaren Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Benutzung eines Anpassungsparameters vollständig und richtig zu beschreiben, nicht aber den Einfluß der Umgebung des Zwischenkomplexes quantitativ zu berücksichtigen.

Die stark vereinfachte Vorstellung einer dielektrischen Kugel - der Ersatz dieser Kugel durch ein Ellipsoid bringt keine detailliertere Einsicht in die Struktur, sondern nur einen zusätzlichen, nicht bestimmaren Abstandsparameter - mit dem sprunghaften Anstieg der Dielektrizitätskonstante an der Kugeloberfläche von 1 auf den Wert der makroskopischen DK berücksichtigt in keiner Weise die Strukturen des solvatisierten Zwischenkomplexes und der nahen Solvathülle.

Es kann deshalb keine Aussage darüber getroffen werden, ob in der Solvathülle die globale, über die gesamte Lösung gemittelte DK wirksam ist, oder ob in der nahen Solvathülle die durch Orientierungseffekte beeinflusste lokale DK einen anderen Wert besitzt.

Es ist anzunehmen, daß der Zwischenkomplex, der anders als die Ausgangsverbindungen solvatisiert sein kann, am reaktiven Zentrum in reinem Wasser von mit dem positiven Ladungsschwerpunkt zum Zwischenkomplex hin orientierten Wassermolekülen umgeben ist. Bei Zugabe von Dioxan zur Reaktionslösung ändert sich diese DK nicht linear mit der zugegebenen

Menge an Dioxan. Die Struktur des Reaktionsmilieus in den Gemischen hängt auch von den Wechselwirkungskräften zwischen dem Übergangskomplex und den Lösungsmittelmolekülen ab. Je stärker diese Kräfte zwischen dem polaren Molekül und den Wassermolekülen sind, desto weniger kann das Wasser aus der Solvathülle verdrängt werden. Die beobachtete Erscheinung der dielektrischen Sättigung zeigt, daß der Anteil des Wassers in der Reaktionssphäre auch bei vermehrter Zugabe von Dioxan erhalten bleibt.

Solange aber die Struktur des orientierten Reaktionsmilieus nicht exakt zu beschreiben ist, kann das Problem des Lösungsmittelleffektes nicht endgültig geklärt werden. Es ist nicht möglich, die mikroskopische Dielektrizitätskonstante und die Größe der dielektrischen Kugel durch ein kinetisches Experiment gleichzeitig zu bestimmen, zumal die zwei Größen nicht unabhängig voneinander sind, da sie beide ein Maß für die Nahwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem Zwischenkomplex sind.

Bei DK-Messungen an hochkonzentrierten, wäßrigen LiCl-Lösungen ( $c \approx 13$  [Mol/l]) [75] hat man gefunden, daß die statische DK  $\epsilon_s$  von Wasser, dessen eigene, in reiner Phase vorhandene Struktur völlig verschwunden ist und das starken intermolekularen elektrostatischen Kräften ausgesetzt ist, bis etwa auf den Wert von  $\epsilon_s \approx 20$  fällt. Man kann hieraus folgern, daß die Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmilieus in dieser Größenordnung liegen müßte.

Durch Relaxationsmessungen an den solvatisierten Dipolmolekülen in ternären Ester-Wasser-Dioxan-Gemischen mit Hilfe von niederfrequenten Mikrowellen könnte man vielleicht Auskunft über die Struktur der Solvatsphäre um Estermoleküle erhalten, wenn auch, neben den experimentellen Schwierigkeiten, die Auswertung des dabei auftretenden Spektrums von Relaxationszeiten außerordentlich kompliziert wird.

Das mittlere Reaktionsfeld  $\bar{R}$ , gemäß der Definition von Böttcher [65], das die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen und polaren Molekülen für

nicht assoziierende Lösungen quantitativ beschreibt, kann hier nur mit Vorbehalt berücksichtigt werden. Durch die spezifische Solvatation der Estermoleküle und durch die Bildung von  $H_2O$ -Dioxan-Addukten wird das Reaktionsmilieu so stark orientiert, daß die zur Bestimmung des mittleren Reaktionsfeldes notwendige räumliche Mittelwertbildung über alle Dipolkonfigurationen nicht mehr möglich ist.

Messungen in isodielektrischen Lösungen, die z. B. von Svrbely [49] und Anantakrishnan [48] durchgeführt wurden, zeigen sehr deutlich, daß das Lösungsmittel nicht über die globale DK, sondern über eine spezifische Solvatation der Reaktionspartner und des Zwischenkomplexes in den Reaktionsablauf eingreift.

In den aus der Literatur bekannten Gleichungen zur Beschreibung des Lösungsmittelleffektes bestehen die gleichen Schwierigkeiten, das Reaktionsmilieu in der richtigen Weise zu berücksichtigen.

Von Laidler und Eyring [76] wurde eine Gleichung zur Diskussion des Lösungsmittelleinflusses aufgestellt, die über die Richtung des Effektes keine Aussage machen kann. Durch die generelle Festlegung auf eine positive Abhängigkeit zwischen  $\ln k$  und  $1/\epsilon$  führt diese Formel im vorliegenden Fall zu einer widersprechenden Aussage. In der Gleichung von Amis und Jaffé [77], [78] wird zwar bei der Herleitung die Struktur des polaren Moleküls durch die Koordinaten  $r_0$  und  $\theta_0$  berücksichtigt, bei der Anwendung aber muß das Vorzeichen von  $\cos \theta_0$  dem Verlauf der elektrostatischen Effekte entsprechend festgesetzt werden, und  $r_0$  wird dem Radius der dielektrischen Kugel angeglichen. Um dann die Ergebnisse der Rechnung den Meßergebnissen anzupassen, müssen das Dipolmoment und der Brechungsindex des untersuchten Moleküls in weitem Maße vergrößert werden. Die Anwendung der Theorie von Amis auf den Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die alkalische Hydrolyse von Essigsäureäthylester führt zu unsinnig großen Dipolmomenten [79]. Eine neuere Gleichung von Amis [80], [81], die als Bezugsgröße die Reaktionskon-

stante in einer Lösung mit unendlich großer DK enthält, liefert dagegen bei vorgegebenem Dipolmoment Werte für  $r$  - den Abstand zwischen Dipol und Ion im Zwischenkomplex - aus der Steigung der Auftragung  $\ln k$  gegen  $1/\epsilon$ . Aber auch hier ist diese Größe  $r$  ein Parameter des elektrostatischen Modells und nicht der Struktur des Zwischenkomplexes.

Ebenso führt die Gleichung von Laidler und Landskroener [82] zu einer linearen Abhängigkeit zwischen  $\ln k$  und  $1/\epsilon$ . Der aus der Steigung berechenbare Parameter  $b_{\pm}$  wird zwar als Radius des Wirkungsquerschnittes des Moleküls aufgefaßt, wurde im Grunde aber auch durch das elektrostatische Modell eingeführt.

Die Referenzgröße liefert in diesem Fall die fiktive Reaktion in einer Lösung mit der DK  $\epsilon = 1$ .

Im Gegensatz hierzu wurde in der vorliegenden Arbeit eine Gleichung für eine echte Änderung der elektrostatischen Energie beim Übergang von der Reaktion in reinem Lösungsmittel zu der in Mischlösungen angegeben. Allen diesen in der Literatur zu findenden Gleichungen liegt die Ungenauigkeit zugrunde, daß die durch das elektrostatische Modell bedingten Parameter mit echten Strukturgrößen verquickt werden. Sie können deshalb weder über die Struktur des Zwischenkomplexes noch über die des Reaktionsmilieus eine genaue Aussage machen. Dagegen wurde in der vorliegenden Arbeit darauf geachtet, daß alle Parameter, die von dem elektrostatischen Modell herrühren, stets von den Größen, die das kinetische Modell erfordert, unterschieden werden.

### VII.3 · Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit der basischen Esterhydrolyse

Im Anschluß an die Diskussion des Lösungsmittelleffektes stellt sich die Frage, welche Information das elektrostatische Modell bei dem Einfluß von Neutralsalzen auf die



Hydrolysegeschwindigkeit liefern kann.

In diesem Modell wird der Einfluß der Ionen, die ohne Einschränkung der Aussagemöglichkeit durch punktförmige Ladungen dargestellt werden können, als Wirkung der weitreichenden Coulomb-Kräfte und der durch die Ionen veränderten Dielektrizitätskonstante der Lösung angesehen.

Der Austausch des Lösungsmittels Wasser durch eine wäßrige Elektrolytlösung ist bei der Esterhydrolyse von einer Änderung der elektrostatischen Energie  $\Delta G^{e1}$  begleitet, die eine Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante verursacht.

In der Salzlösung, deren Konzentration innerhalb des Debye-Hückel-Bereiches liegen soll, wirkt auf das  $\text{OH}^-$ -Ion im Zwischenkomplex das in Gleichung (VI-42) angegebene Potential. Auch hier genügt es zu dessen Darstellung, die beiden ersten Glieder der Reihenentwicklung bezüglich  $j$  zu berücksichtigen, wobei wegen fehlender singulärer Ladungen im Dipolmolekül der Koeffizient  $f_0^{(o)}$  gleich Null ist. Die Potentialanteile der höheren Multipole können vernachlässigt werden.

$$U(P_o) = \left[ 1 - \frac{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) - 2(1+\kappa a)}{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) + (1+\kappa a)} \left(\frac{R}{a}\right)^3 \right] \cdot \frac{m_r}{R^2} \quad (\text{VII-23})$$

Das Moment  $m_r$  ist die Komponente des Gesamtmomentes des Moleküls in Richtung der  $r$ -Koordinate.

Die im Verschiebungsansatz notwendigen Bezugsgrößen  $k_o$  und  $U_o(P_o)$  liefert die Reaktion in elektrolytfreier Lösung. Das Potential des Dipolmoleküls ist hier:

$$U_o(P_o) = \left[ 1 - \frac{2\epsilon_o - 2}{2\epsilon_o + 1} \left(\frac{R}{a}\right)^3 \right] \cdot \frac{m_r}{R^2} \quad (\text{VII-24})$$

Der Ansatz für die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante unter dem Einfluß einer Elektrolytlösung lautet dann:

$$\begin{aligned} \log(k/k_0) &= \frac{e_0 \cdot z}{2,303 \cdot k_B T} [U_0(P_0) - U(P_0)] & \text{(VII-25)} \\ &= \frac{e_0 \cdot z}{2,303 \cdot k_B T} \left[ \left[ 1 - \frac{2\epsilon_0 - 2}{2\epsilon_0 + 1} \left(\frac{R}{a}\right)^3 \right] \frac{m_r}{R^2} \right. \\ &\quad \left. - \left[ 1 - \frac{\epsilon(2+2\chi a + \chi^2 a^2)}{\epsilon(2+2\chi a + \chi^2 a^2) + (1+\chi a)} \left(\frac{R}{a}\right)^3 \right] \frac{m_r}{R^2} \right] \end{aligned}$$

Der Abstand R des OH<sup>-</sup>-Ions vom Ursprung des Koordinatensystems ist hier konstant, da er eine intramolekulare Strukturgröße ist; zusätzlich wird auch noch der Radius a der dielektrischen Kugel als konstant angesehen.

Die sekundären Wechselwirkungen des polaren Moleküls mit seiner Umgebung erzeugen ein Reaktionsfeld  $\vec{R}$ . Wird diese Umgebung im Sinne der Elektrostatik als homogenes Kontinuum aufgefaßt, so gelten für das Reaktionsfeld  $\vec{R}$  die im Abschnitt VI.1.2 hergeleiteten Gesetzmäßigkeiten. Ist das Molekül polarisierbar, so induziert dieses mittlere Reaktionsfeld ein zusätzliches Moment, das dem permanenten Moment gleichgerichtet ist.

Das effektive Moment  $\vec{m}^*$  kann hiermit durch die Rechenoperation

$$\vec{m}^* = f_m \cdot \vec{m}$$

aus dem Moment  $\vec{m}$  des Moleküls im Vakuum erhalten werden.

Der Faktor  $f_m$  lautet:

$$f_{m0} = \frac{2\epsilon_0 + 1}{2\epsilon_0 + n^2} \frac{n^2 + 2}{3}$$

in elektrolytfreier Lösung und

$$f_{m\chi} = \frac{\epsilon(2+2\chi a + \chi^2 a^2) + (1+\chi a)}{\epsilon(2+2\chi a + \chi^2 a^2) + n^2(1+\chi a)} \frac{n^2 + 2}{3}$$

in elektrolythaltiger Lösung.

Da das induzierte Moment und das permanente Moment gleichgerichtet sind, sind es auch die Komponenten der r-Koordinate:

$$m_r^* \cdot \vec{e}_r = f_m \cdot m_r \cdot \vec{e}_r$$

( $\vec{e}_r$  ist der Einheitsvektor der r-Koordinate)

Aus Gleichung (VII-25) ergibt sich dann bei Berücksichtigung des mittleren Reaktionsfeldes:

$$\log(k/k_0) = \frac{e_0 \cdot z}{2,303 \cdot k_B T} \left[ \left[ 1 - \frac{2e_0 - 2}{2e_0 + 1} \left(\frac{R}{a}\right) \right] f_{m0} \frac{m_r}{R^2} \right. \\ \left. - \left[ 1 - \frac{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) - 2(1+\kappa a)}{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) + (1+\kappa a)} \left(\frac{R}{a}\right)^3 \right] f_{m\kappa} \frac{m_r}{R^2} \right] \quad (\text{VII-26})$$

Die Gesetzmäßigkeiten müssen am Experiment überprüft werden. Hierzu wurden die Meßergebnisse der alkalischen Hydrolyse von Essigsäureäthylester in KCl-Lösungen verwendet. Diese Messungen führte Schade [23] aus. Der Konzentrationsbereich wird auf das Gebiet zwischen 0 und 0,5 [Mol/l] beschränkt. Die zugehörigen DK-Werte wurden graphisch aus der Kurve der Konzentrationsabhängigkeit der statischen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_s$  von KCl-Lösungen ermittelt.

Die  $\epsilon_s$ -Werte hat Schmithals [83] durch Mikrowellen-Relaxationsmessungen bestimmt.

Für die Größen a und R wurden mittlere Werte eingesetzt, die aus der Gleichung für den Substituenteneffekt erhalten wurden. Die gemessenen und berechneten Daten sind in Tabelle (VII.5) zusammengefaßt.

Tabelle (VII.5) Daten zum Salzeffekt bei Essigsäure-äthylester in KCl-Lösungen

$$\frac{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) - 2(1+\kappa a)}{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) + (1+\kappa a)} = Q$$

$$a = 2,9 \text{ [\AA]}; R = 2,6 \text{ [\AA]}; n = 1,37; z = -1$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ [erg/Grad]}; T = 298,2 \text{ }^\circ\text{K}; e_0 = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ [esE]}$$

| c             | 0       | 0,25    | 0,5     | [Mol/l] |
|---------------|---------|---------|---------|---------|
| $\epsilon$    | 78,5    | 75,7    | 72,9    |         |
| Q             | 0,98102 | 0,98175 | 0,98212 |         |
| $\log(k/k_0)$ | 0,0     | - 0,007 | - 0,015 |         |
| $f_m$         | 1,28499 | 1,28527 | 1,28541 |         |

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, kann der Faktor  $f_m$  des Reaktionsfeldes in erster Näherung als konstant angesehen werden. Es gilt dann:

$$f_{m0} = f_{m\kappa}$$

Gleichung (VII-26) vereinfacht sich deshalb zu:

$$\log(k/k_0) = \frac{e_0 \cdot z}{k_B T \cdot 2,303} \cdot f_{m0} \cdot m_r \cdot \frac{R}{a^3} \left[ \frac{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) - 2(1+\kappa a)}{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) + (1+\kappa a)} - \frac{2\epsilon_0 - 2}{2\epsilon_0 + 1} \right] \quad (\text{VII-27})$$

Die graphische Darstellung von  $\log(k/k_0)$  in Abhängigkeit von der Größe  $Q$  müßte eine lineare Funktion liefern, aus deren Steigung das Dipolmoment  $m_r$  zu berechnen ist. Diese Darstellung ist in Abbildung VII.10 gezeigt.

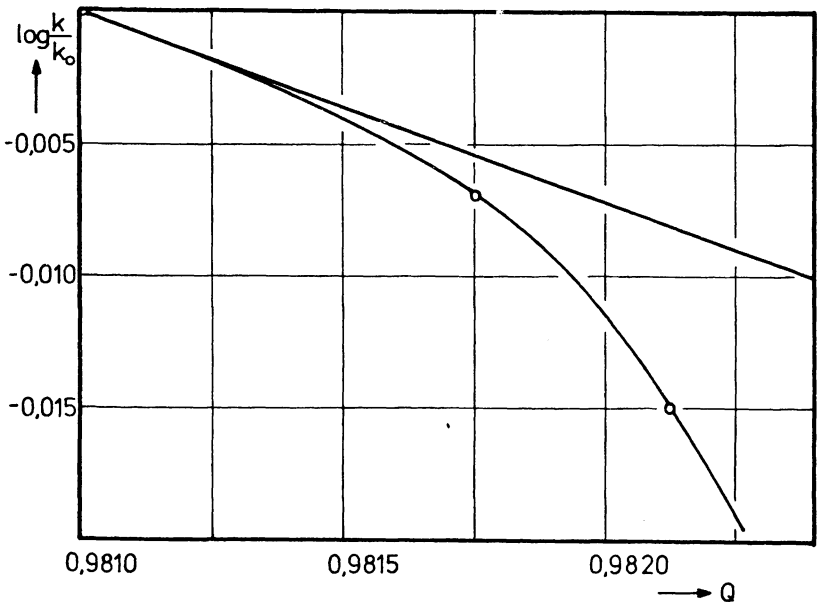


Abbildung VII.10: Einfluß von Neutralsalz (KCl) auf die Hydrolyse von Essigsäureäthylester

Das Bild zeigt, daß schon bei kleinen Konzentrationen Abweichungen von der Linearität auftreten. Da aber die Beziehung (VII-27) umso besser erfüllt sein muß, je kleiner die Konzentration ist, läßt sich aus der Steigung der Grenzgeraden in der Nähe des Nullpunktes das Moment  $m_r$  und hieraus das effektive Moment  $m_r^*$ , das das Molekül in elektrolytfreier Lösung besitzt, bestimmen. Aus der Steigung und den in Tabelle (VII.5) angegebenen Daten ergeben sich die Werte:

$$m_r = 1,0 [D]$$

$$m_r^* = 1,3 [D]$$

Die Abweichungen der Funktion  $\log(k/k_0) = f(Q)$  von der Linearität nach Gleichung (VII-27) können damit erklärt werden, daß das Reaktionsfeld bei Salzzusatz nicht konstant bleibt.

Wie aus den  $f_m$ -Werten ersichtlich ist, wird das mittlere Reaktionsfeld einer als Kontinuum aufgefaßten Elektrolytlösung bei Konzentrationserhöhung in geringem Maße vergrößert.

Wird diese Variation des mittleren Reaktionsfeldes in Gleichung (VII-26) berücksichtigt, um mit dem bekannten Moment  $m_r$  des Moleküls die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante zu berechnen, so folgen daraus Werte für  $\log(k/k_0)$ , die im Betrag weit unter den tatsächlich gefundenen liegen.

In Gleichung (VI-60) wurde das mittlere Reaktionsfeld unter der Voraussetzung hergeleitet, daß die Konfiguration, die vom polaren Molekül und von der homogenen Ionen- und Solvatsphäre gebildet wird, zeitlich unabhängig und konstant ist. Diese Vorstellung bedeutet, daß die Konfiguration allein durch das Potential des Dipolmoleküls festgelegt wird. Die gesamte Solvatsphäre mit ihren Ladungen muß dann alle Bewegungen des Zentralmoleküls synchron mitmachen..

Wenn man diese Voraussetzung fallen läßt, muß man das aus der elektrostatischen Kontinuumstheorie hergeleitete mittlere Reaktionsfeld  $\bar{R}$  durch ein effektives Reaktionsfeld  $\bar{R}_{\text{eff}}$

ersetzen, das bei den einzelnen Elektrolytkonzentrationen durch die spezifischen Wechselwirkungen erzeugt wird. Hiermit muß auch das Dipolmoment, das in der Theorie des mittleren Reaktionsfeldes durch  $f_m \cdot m_r$  dargestellt wurde, durch das effektive Moment  $m_{\text{eff}}$  ersetzt werden. Das effektive Moment  $m_{\text{eff}}$  kann aus dem kinetischen Experiment bestimmt werden. Gleichung (VII-25) wird hierzu folgendermaßen geschrieben:

$$\log(k/k_0) = \frac{e_0 \cdot z}{2,303 \cdot k_B \cdot T} \left[ \left[ 1 - \frac{2\epsilon_0^{-2}}{2\epsilon_0 + 1} \left(\frac{R}{a}\right)^3 \right] \frac{m_{\text{eff},0}}{R^2} - \left[ 1 - \frac{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) - 2(1+\kappa a)}{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) + (1+\kappa a)} \left(\frac{R}{a}\right)^3 \right] \frac{m_{\text{eff}}}{R^2} \right] \quad (\text{VII-28})$$

Das Moment  $m_{\text{eff},0}$  ist die r-Komponente des effektiven Moments in reinem Lösungsmittel und  $m_{\text{eff}}$  die in der betreffenden Elektrolytlösung.

Die Gleichung (VII-28) läßt sich umschreiben in:

$$\log(k/k_0) = \frac{e_0 \cdot z}{2,303 \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{R}{a^3} \cdot \frac{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) - 2(1+\kappa a)}{\epsilon(2+2\kappa a + \kappa^2 a^2) + (1+\kappa a)} \cdot m_{\text{eff}} - \frac{e_0 \cdot z}{2,303 \cdot k_B \cdot T} \left[ \frac{2\epsilon_0^{-2}}{2\epsilon_0 + 1} \cdot \frac{R}{a^3} \cdot m_{\text{eff},0} - \frac{1}{R^2} (m_{\text{eff},0} - m_{\text{eff}}) \right] \quad (\text{VII-29})$$

Die Auftragung von  $\log(k/k_0)$  gegen  $Q$ , die mit der nach Gleichung (VII-27) identisch und in Abbildung VII.10 dargestellt ist, führt dann zu einer nicht linearen Funktion.

Die Steigung des linearen Bereiches in der Nähe des Nullpunktes liefert für  $m_{\text{eff},0}$  den schon bekannten Wert von

$$m_{\text{eff},0} = m_{\text{ro}}^* = 1,3 [D].$$

Die Größe kann im Vergleich zum Gesamtmoment von  $2,2D$  als vernünftig angesehen werden. Dieses Gesamtmoment ist das effektive Moment unter der Wirkung des mittleren Reaktionsfeldes im reinen Lösungsmittel. In ladungsfreien Lösungen kann das Reaktionsfeld in dieser Form angesetzt werden.

Mit der bekannten Größe  $m_{\text{eff},0}$  und mit den experimentell ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten kann dann aus Gleichung (VII-28) das bei verschiedenen Konzentrationen gültige effektive Moment  $m_{\text{eff}}$  berechnet werden. Diese Momente sind in Tabelle (VII.6) angegeben.

Tabelle (VII.6) Das effektive Moment  $m_{\text{eff}}$  bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen

| c                | 0     | 0,25  | 0,5   | [Mol/l] |
|------------------|-------|-------|-------|---------|
| $\epsilon$       | 78,5  | 75,7  | 72,9  |         |
| $m_{\text{eff}}$ | 1,300 | 1,299 | 1,297 | [D]     |

Innerhalb der Fehlergrenzen, die durch das Experiment gesetzt sind, könnte  $m_{\text{eff}}$  als konstant angesehen werden. Dies würde wieder zu einer der Gleichung (VII-27) analogen linearen Funktion führen, die aber nicht realisiert ist. Für die Abweichung von der Linearität ist deshalb die sehr kleine Verringerung des Momentes  $m_{\text{eff}}$  verantwortlich. Wie man aus Gleichung (VII-29) erkennen kann, hängt der Betrag von  $\log(k/k_0)$  in großem Maße von der Differenz ( $m_{\text{eff},0} - m_{\text{eff}}$ ) ab. Die Absolutwerte der Momente sind dabei von weit geringerer Bedeutung, da der Verschiebungsansatz ja nur die Änderung einer Wechselwirkung berücksichtigt.

Setzt man voraus, daß in dem Konzentrationsbereich, der etwas über das Gebiet, für das die Debye-Hückel-Theorie hergeleitet wurde, hinausgeht, die DK des Reaktionsmilieus durch  $\epsilon_s$  repräsentiert wird, dann führt der Zusatz von Neutralsalzen zu einer sehr kleinen Verringerung des effektiven Momentes  $m_{\text{eff}}$  und damit zu einer entsprechenden Variation des effektiven Reaktionsfeldes  $\bar{R}_{\text{eff}}$ . Hierfür kann die folgende Ursache angegeben werden.

Das Dipolmolekül richtet die Lösungsmittelmoleküle und die Ionenladungen des Reaktionsmilieus in seinem Feld teilweise aus. Die Rückwirkung dieser polarisierten Umge-

bung erzeugt im Dipolmolekül das Reaktionsfeld. Die Konfiguration der solvatisierten Ionenladungen in der Reaktionssphäre hat aber eine größere Relaxationszeit als das solvatisierte Molekül, so daß das effektive Reaktionsfeld des Dipolmoleküls, das durch die thermische Energie ständig in Bewegung ist, durch das Feld der nicht synchron mitbewegten Ionen-Ladungsverteilung gestört wird. Diese Störung führt dazu, daß das effektive Reaktionsfeld bei Konzentrationserhöhung kleiner wird. Ungünstig ist dabei, daß schon sehr kleine Änderungen des effektiven Reaktionsfeldes sehr große Verschiebungen der Geschwindigkeitskonstante verursachen. Der gemessene Salzeffekt  $-\log(k/k_0)$  ist aber sehr klein und trotz der erreichbaren Genauigkeit von 1% in  $k$  mit einem großen Fehler behaftet, so daß die Schlußfolgerungen über das effektive Reaktionsfeld nur eine Aussage über die Richtung, nicht aber über das Ausmaß der Änderung des effektiven Momentes zulassen.

Durch Reihenentwicklungen in Gleichung (VII-29) kann für die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante eine in der Elektrolytkonzentration  $c$  lineare Abhängigkeit hergeleitet werden:

$$\log(k/k_0) = b \cdot c \quad (\text{VII-30})$$

Die Steigung  $b$  dieser linearen ersten Näherung des Salzeffektes enthält alle Korrekturgrößen, die durch die Reihenentwicklungen automatisch in die Gleichung hereingenommen werden, so daß in  $b$  keine Trennung der Parameter mehr möglich ist.

Die gleiche Beziehung wie (VII-30) läßt sich aus dem Verschiebungsansatz über die Aktivitätskoeffizienten

$$k = k_0 \cdot \frac{f_A \cdot f_{\text{OH}^-}}{f_X^\ddagger} \quad (\text{VII-31})$$

herleiten. (Das Symbol  $A$  steht für das ungeladene Molekül). Für die Aktivitätskoeffizienten der geladenen Teilchen wird die, von Hückel um einen in  $C$  linearen Term erweiterte Debye-Hückel-Gleichung und für den Aktivitätskoeffizienten des ungeladenen Moleküls die Näherung von Deye



und McAulay eingesetzt. Als Verschiebungsansatz des Salzeffektes ergibt sich damit die von Laidler [84] angegebene Formel:

$$\ln(k/k_0) = (b_A + b_{OH^-} - b_X^{\ddagger}) \quad (\text{VII-32})$$
$$= b \cdot c$$

Die Koeffizienten  $b_i$  sind die spezifischen Parameter der Hückel-Erweiterung. Sie berücksichtigen die intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen der Reaktionspartner. Aber auch die gemessene Größe  $b$ , die die Summe der einzelnen Koeffizienten gemäß Gleichung (VII-32) und formal mit der Größe nach Gleichung (VII-30) identisch ist, läßt keine Aufschlüsselung der in ihr enthaltenen Parameter und damit auch keinen Einblick in die kinetischen und elektrostatischen Gesetzmäßigkeiten zu.

Diese Formel von Laidler ist eine gekürzte Form der allgemeineren Gleichung von Laidler und Eyring [76], die auch von Gleichung (VII-31) ausgeht. Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen werden in der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung angesetzt. Der Aktivitätskoeffizient des polaren Moleküls wird aus dem hypothetischen Arbeitsaufwand gewonnen, der notwendig ist, um das ungeladene gasförmige Molekül in das Lösungsmittel einzubringen, die DK auf den Wert der Salzlösung abzusenken und anschließend die ladungsfreie Lösung mit den Ionen zu versetzen. Zusätzlich enthält die Gleichung von Laidler und Eyring, die auch zur Diskussion des Lösungsmittelleffektes herangezogen wurde, noch einen nicht-elektrostatischen Term.

Die Besonderheit der Gleichungen von Laidler und Laidler-Eyring ist, daß nicht die Änderung der Bildungsenergie des Zwischenkomplexes bei Variation der Salzkonzentration bestimmt wird sondern die Differenz der überschüssigen Energieinhalte, die die am Aktivierungsgleichgewicht beteiligten Spezies gegenüber einer Reaktion im Idealzustand besitzen. Diese Spezies - dazu gehört auch der Zwischenkomplex - werden als fertige, in der Lösung vorge-

gebene Moleküle oder Ionen vorausgesetzt. Da der Zwischenkomplex ebenso wie der geladene Reaktionspartner als kugelförmiges Ion angesehen wird, können die Gleichungen natürlich über die Struktur des Zwischenkomplexes und damit auch über das Vorzeichen des Salzeffektes - unabhängig vom Experiment - nichts aussagen.

In der Gleichung von Amis [77], [78] dagegen ist die Bildung des Zwischenkomplexes bei der Berechnung der Aktivierungsenthalpie genau wie in der hier hergeleiteten Theorie der entscheidende Vorgang, wobei das polare Molekül als idealer Dipol betrachtet wird. Zu entsprechenden Gleichungen kommen auch Schade [23] und Popp [85], die als freie Aktivierungsenthalpie die Arbeit definieren, die im Verlauf der Bildung des Zwischenkomplexes aufgewendet werden muß.

In diesen Gleichungen ist der Ansatz zur Berücksichtigung der Struktur des Zwischenkomplexes in der richtigen Weise gemacht. Um dann aber die Ergebnisse der Rechnung den Messungen anzupassen, werden stets die Strukturparameter des Zwischenkomplexes bis zur Übereinstimmung variiert. Die Trennung der Strukturgrößen von den elektrostatischen Parametern wird dabei nicht eingehalten. Demgegenüber erlaubt es Gleichung (VII-29), die die Differenz der elektrostatischen Aktivierungsenergien zweier verschiedener, realisierbarer Reaktionen in flüssiger Phase angibt, sich Vorstellungen davon zu machen, wie Ionen die Reaktion zwischen einem ungeladenen polaren und einem geladenen Reaktionspartner beeinflussen.

Hierbei wird deutlich, daß die Theorie des homogenen, dielektrischen Kontinuums auch bei dem Einfluß von Neutralsalzen im Ansatz richtig ist, daß aber die Wirkung des Reaktionsmilieus nur mit seiner lokalen, diskontinuierlichen Struktur erklärt werden kann, wobei man durch die Einführung des effektiven Reaktionsfeldes dieser Struktur in vernünftiger Weise Rechnung trägt.

## Zusammenfassung

Bei Reaktionen zwischen einem Ion und einem polaren Molekül trägt die elektrostatische Arbeit bei der Bildung des Zwischenkomplexes einen wesentlichen Anteil zur freien Aktivierungsenthalpie bei. Durch diese elektrostatische Arbeit werden die elektrischen Felder wirksam, die innerhalb und außerhalb des polaren Moleküls herrschen.

Eine Änderung der elektrostatischen Energie und damit der Reaktionskonstante kann deswegen so erfolgen, daß entweder das Feld im Innern des Moleküls durch verschiedene Substituenten oder das außerhalb durch Änderung des Reaktionsmilieus variiert wird. Der zweite Effekt umfaßt den Einfluß der DK des Lösungsmittels und den Einfluß von Elektrolyten.

Für alle drei Effekte wurden auf der Grundlage der Elektrostatik Gleichungen hergeleitet, die die Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante mit spezifischen Parametern in Beziehung setzen.

Der zur quantitativen Beschreibung notwendige Substituentenparameter  $\Delta[\mu(\cos\theta/R^2)]$  enthält die Koordinaten  $R$  und  $\theta$ , die aus einem räumlichen Strukturmodell des Zwischenkomplexes mit Hilfe von Bindungsabständen und Bindungswinkeln, die alle aus unabhängigen Messungen bekannt sind, berechnet werden können. Auch das Moment  $\mu$  des Substituentendipols ist unabhängig vom kinetischen Experiment zugänglich.

Die Untersuchungen wurden nicht nur an aliphatischen Estern sondern auch an Amiden durchgeführt, um die Allgemeingültigkeit des Verschiebungsansatzes sicherzustellen.

Das Ergebnis zeigt, daß elektrostatische Wechselwirkungen zwischen polaren Substituenten und dem Reaktionszentrum einen dominierenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der basischen Hydrolyse von Carbonsäurederivaten haben, wobei dieser Einfluß unabhängig von der abzuspaltenden Gruppe ist, wenn, wie im I. Kapitel gezeigt wurde, der Mechanismus der Solvolyse der gleiche ist.

Zur Definition des Potentials des polaren Moleküls mußte der in der beschriebenen Form existente Zwischenkomplex in das Modell einer dielektrischen Kugel - umgeben von dem homogenen, isotropen Medium - eingefügt werden. Mit den im VI. Kapitel entwickelten Formeln, die sowohl die Felder innerhalb als auch außerhalb der dielektrischen Kugel berücksichtigen, kann auch der Einfluß des Reaktionsmilieus über die DK oder die Elektrolytkonzentration diskutiert werden.

Hier gelangt man aber sehr schnell an die Grenzen einer quantitativen Aussage, da die angenommene Homogenität der gesamten Lösung nicht den wirklichen Gegebenheiten der nahen Solvatsphäre um das polare Molekül entspricht.

Die untersuchten Substanzen waren Methyl- und Äthylester und heterocyclische Amide von  $\alpha$ -substituierten Essigsäuren. Zur Herstellung, Reinigung und Untersuchung dieser Verbindungen mußten neue Apparaturen entwickelt und konstruiert werden.

Die heterocyclischen Amide, deren Darstellung und Reinigung im III. Kapitel beschrieben ist, wurden wegen ihrer großen Hydrolyseempfindlichkeit in einem eigens hierzu gebauten Handschuhkasten unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Die Destillation der Ester und der flüssigen Amide erfolgte in einer Mikro-Ringspaltkolonne.

Die kinetischen Messungen selbst wurden alle nach Leitfähigkeitsmethoden, die im II. Kapitel beschrieben sind, durchgeführt. Um den bei Glaszellen störenden Einfluß der Glaslöslichkeit in alkalischen Lösungen zu umgehen, wurden zwei neue Meßzellen aus Polypropylen hergestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante wurde im Temperaturbereich von 5 bis 35 °C unter Verwendung eines Kühlthermostaten untersucht.

Aus dem theoretischen Ansatz folgt, daß der Lösungsmittel-effekt - wie auch das Experiment beweist - im Gegensatz zum Substituenteneffekt sehr klein ist. Die Ungenauigkeit der Messungen läßt deshalb keine endgültige Entscheidung zu, ob und in welchem Ausmaß in Lösungen neben dem rein elektrostatischen DK-Effekt eine spezifische Solvatation der Reaktionspartner

und des Zwischenkomplexes auftritt. Die Untersuchungen wurden dabei auf einen DK-Bereich beschränkt, in dem mit Sicherheit noch keine Ionenassoziation zu erwarten ist.

Mit den hergeleiteten elektrostatischen Gesetzmäßigkeiten können die untersuchten Effekte nur im Gültigkeitsbereich des zu Grunde liegenden elektrostatischen Modells diskutiert werden.

Im Innern der dielektrischen Kugel ist die Struktur des Übergangskomplexes exakt darstellbar, so daß der Einfluß von Substituenten durch den elektrostatischen Ansatz bei allen untersuchten Carbonsäurederivaten richtig beschrieben wird. Rückwirkend kann die gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment als Bestätigung der Struktur des Zwischenkomplexes angesehen werden. Diese Struktur ist völlig unabhängig vom elektrostatischen Modell.

Dagegen wird das Reaktionsmilieu nur durch Parameter repräsentiert, die durch die Theorie des dielektrischen Kontinuums eingeführt wurden. Diese Parameter können deshalb keine spezifischen Wechselwirkungen in der Reaktionssphäre berücksichtigen. Die Struktur dieses Lösungsmittelbereiches, der die Wechselwirkungen verursacht, ist noch sehr wenig bekannt.

Wenn die experimentellen Werte Abweichungen von den hergeleiteten Gleichungen aufweisen, dann bedeutet das, daß solche spezifischen Wechselwirkungen und Solvatationseffekte auftreten. Wenn auch deshalb keine quantitative Aussage möglich ist, so wird doch die Richtung der Effekte der Reaktionssphäre durch die Gleichungen richtig erfaßt.

Sobald einmal die Struktur des Reaktionsmilieus besser bekannt ist, werden sich spezifische Lösungsmittelleffekte, die sich durch Abweichungen von den bisherigen Gleichungen zu erkennen geben, vollständig beschreiben lassen. Diese Struktur muß aber, wie es bei der des Übergangskomplexes der Fall ist, in Messungen, die unabhängig vom kinetischen Experiment sind, untersucht und geklärt werden, damit sie nicht über Anpassungsparameter in den Verschiebungsansatz der elektrostatischen Aktivierungsenthalpie eingeführt wird.

Literaturverzeichnis

- [ 1 ] J. Barthel, G. Bäder, G. Schmeer,  
Z. phys. Chem. N.F. 62, 63 (1968)
- [ 2 ] G. Bäder,  
Dissertation, Saarbrücken (1966)
- [ 3 ] H. A. Staab,  
Angew. Chem. 74, 407 (1962)
- [ 4 ] F. H. Westheimer, J. G. Kirkwood,  
J. Chem. Phys. 6, 506 (1938); *ibid.* 6, 513 (1938)
- [ 5 ] R. P. Bell, B. A. W. Collier,  
Trans. Farad. Soc. 61, 1445 (1965)
- [ 6 ] W. Walisch, J. Barthel,  
Z. phys. Chem. N.F. 34, 38 (1962)
- [ 7 ] B. Holmberg,  
Chem. Ber. 45, 2997 (1912)
- [ 8 ] C. Prévost,  
Ann. Chim. 10, 147 (1928)
- [ 9 ] C. K. Ingold, E. H. Ingold,  
J. Chem. Soc. 1932, 756
- [10] S. C. Datta, J. N. E. Day, C. K. Ingold,  
J. Chem. Soc. 1939, 838
- [11] M. Polanyi, A. L. Szabo,  
Trans. Farad. Soc. 30, 508 (1934)
- [12] L. P. Hammett,  
Physical Organic Chemistry, S. 355, New York (1940)
- [13] M. L. Bender,  
Technique of Organic Chemistry, vol. 8, part 2, S. 1499,  
editor: A. Weissberger, 2. Auflage, New York (1963)  
M. L. Bender, Chem. Rev. 60, 53 (1960)
- [14] S. L. Johnson,  
Advances in Physical Organic Chemistry,  
Vol. 5, S. 237, London (1967)

- [15] C. A. Bunton, B. Nayak, Ch. O'Connor,  
J. Org. Chem. 33, 572 (1968)
- [16] M. L. Bender,  
J. Amer. Chem. Soc. 75, 5986 (1953)
- [17] loc. cit. [14] Seite 239
- [18] M. L. Bender,  
J. Amer. Chem. Soc. 73, 1626 (1951)
- [19] M. L. Bender, R. D. Ginger,  
J. Amer. Chem. Soc. 77, 348 (1955)
- [20] C. A. Bunton, T. A. Lewis, D. R. Llewellyn,  
Chem. and Ind. (London) 1954, 1154
- [21] M. L. Bender, R. J. Thomas,  
J. Amer. Chem. Soc. 83, 4183 (1961); *ibid.* 83, 4189 (1961)
- [22] J. Barthel, G. Bäder,  
Z. phys. Chem. N.F. 48, 109 (1966)
- [23] E. Schade,  
Dissertation, Saarbrücken (1965)
- [24] J. Barthel, G. Bäder,  
Z. phys. Chem. N.F. 48, 114 (1966)
- [25] J. Barthel, J. E. Dubois,  
Z. phys. Chem. N.F. 23, 37 (1960)
- [26] L. Knorr,  
Chem. Ber. 28, 714 (1895)
- [27] Th. Wieland, G. Schneider,  
Liebigs Ann. Chem. 580, 159 (1953)
- [28] H. A. Staab,  
Liebigs Ann. Chem. 622, 31 (1959)
- [29] H. A. Staab,  
Liebigs Ann. Chem. 609, 75 (1957)
- [30] H. A. Staab, G. Walther,  
Chem. Ber. 95, 2070 (1962)
- [31] H. A. Staab, G. Malek,  
Chem. Ber. 99, 2955 (1966)

- [32] G. L. Ciamician, M. Dennstedt,  
Chem. Ber. 16, 2348 (1883)
- [33] G. L. Ciamician,  
Chem. Ber. 37, 4200 (1904)
- [34] J. E. Reynolds,  
J. Chem. Soc. 1909, 506
- [35] E. Jantzen, O. Wieckhorst,  
Chemie-Ing. Technik 26, 392 (1954)
- [36] H. Stage, L. Gemmeker, G. Fischer, R. Richter,  
Glas- u. Instrumententechnik 5 (8), 301 (1961);  
ibid. 5 (9), 347 (1961); ibid. 5 (10), 370 (1961)
- [37] E. Krell,  
Handbuch der Laboratoriumsdestillation, Berlin (1958)
- [38] M. R. Fenske, C. O. Tongberg, D. Quiggle,  
Ind. and Engng. Chem. 26, 1169 (1934)
- [39] H. Frahm, K. Hess,  
Chem. Ber. 71, 2627 (1938)
- [40] W. Walisch,  
Ann. Univ. Sarav. Scientia, VII-1958, 291
- [41] G. Akerlöf, O. A. Short,  
J. Amer. Chem. Soc. 58, 1241 (1936)
- [42] W. Herz, E. Lorentz,  
Z. phys. Chem. 140, 406 (1929)
- [43] G. J. Nolan, E. S. Amis,  
J. Phys. Chem. 65, 1556 (1961)
- [44] W. P. Jencks, J. Carriuolo,  
J. Amer. Chem. Soc. 83, 1743 (1961)
- [45] E. K. Euranto, A. L. Moisio,  
Suomen Kemistilehti B 37, 92 (1964)
- [46] H. A. Staab,  
Chem. Ber. 89, 1927 (1956)
- [47] S. V. Anantkrishnan, P. S. Radhakrishnamurti,  
Indian J. Chem. 3, 336 (1965)



- [48] S. V. Anantkrishnan, R. V. Venkataratnam,  
Indian J. Chem. 4, 379 (1966)
- [49] W. J. Svirebely, I. L. Mador,  
J. Amer. Chem. Soc. 72, 5699 (1950)
- [50] W. J. Svirebely, B. W. Lewis,  
J. Phys. Chem. 56, 1006 (1952)
- [51] W. J. Svirebely, A. D. Kuchta,  
J. Phys. Chem. 65, 1333 (1961)
- [52] E. Tommila,  
Suomen Kemistilehti B 37, 117 (1964)
- [53] E. Tommila, S. Hietala,  
Acta Chem. Scand. 8, 257 (1954)
- [54] F. London,  
Z. Elektrochem. 35, 552 (1929)
- [55] H. Eyring, M. Polanyi,  
Z. phys. Chem. B 12, 279 (1931)
- [56] H. Eyring,  
J. Chem. Phys. 3, 107 (1935)
- [57] W. F. K. Wynne-Jones, H. Eyring,  
J. Chem. Phys. 3, 492 (1935)
- [58] H. Eyring, D. W. Urry,  
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 67, 731 (1963)
- [59] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring,  
The Theory of Rate Processes, London (1941)
- [60] S. Arrhenius,  
Z. phys. Chem. 4, 226 (1889)
- [61] H. A. Staab,  
Chem. Ber. 89, 2088 (1956)
- [62] Ch. Tanford,  
J. Amer. Chem. Soc. 79, 5348 (1957)
- [63] J. Barthel,  
Habilitationsschrift, Saarbrücken (1958)

- [64] C. F. J. Böttcher,  
The Theory of Electric Polarisation, S. 469,  
Amsterdam (1952)
- [65] loc. cit. [64], S. 63
- [66] L. Onsager,  
J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 (1936)
- [67] R. P. Bell,  
Trans. Farad. Soc. 27, 797 (1931)
- [68] L. Pauling,  
Die Natur der chemischen Bindung, Weinheim (1962)
- [69] A. D. Mitchell, L. C. Cross (editors),  
Tables of Interatomic Distances and Configuration in  
Molecules and Ions, London (1958)
- [70] Landolt-Börnstein,  
Zahlenwerte und Funktionen, Band I, Atom- und Molekular-  
physik, 2. Teil, Berlin (1951)
- [71] H. Preuss,  
Quantentheoretische Chemie I, Band 43 B.I.-Reihe,  
Mannheim (1963)
- [72] Landolt-Börnstein,  
Zahlenwerte und Funktionen, Band I, Atom- und Molekular-  
physik, 3. Teil, Berlin (1951)
- [73] D. R. Lide Jr.,  
J. Amer. Chem. Soc. 74, 3548 (1952)
- [74] J. R. Partington,  
An Advanced Treatise on Physical Chemistry,  
Vol. 5, London (1954)
- [75] R. Pottel,  
Chemical Physics of Ionic Solutions, S. 581,  
editors: B. E. Conway, R. G. Barradas, New York (1964)
- [76] K. J. Laidler, H. Eyring,  
Ann. N. Y. Acad. Sci. 39, 303 (1940)
- [77] E. S. Amis, G. Jaffé,  
J. Chem. Phys. 10, 598 (1942)

- [78] E. S. Amis,  
Kinetics of Chemical Change in Solution, New York (1949)
- [79] J. E. Potts Jr., E. S. Amis,  
J. Amer. Chem. Soc. 71, 2112 (1949)
- [80] E. S. Amis,  
J. Chem. Educ. 30, 351 (1953)
- [81] J. E. Quinlan, E. S. Amis,  
J. Amer. Chem. Soc. 77, 4187 (1955)
- [82] K. J. Laidler, P. A. Landskroener,  
Trans. Farad. Soc. 52, 200 (1956)
- [83] F. Schmithals,  
Dissertation, Saarbrücken (1969)
- [84] K. J. Laidler,  
Chemical Kinetics, S. 131, New York (1950)
- [85] G. Popp,  
Dissertation, Saarbrücken (1968)