

## Beziehungen zwischen Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit.

Von Geheimrat Prof. Dr. OTTO DIMROTH, Chemisches Institut der Universität Würzburg.

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Würzburg am 10. Juni 1933.

(Eingeg. 3. Juli 1933.)

Die Frage nach einem Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität wird in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie meist gar nicht angeschnitten, oder wenn überhaupt gestellt, dann abgelehnt. So heißt es in dem Lehrbuch der Thermodynamik von Lewis u. Randall: „Die Thermodynamik liefert keinen Anhaltspunkt dafür, wieviel Zeit zu einem Reaktionsablauf erforderlich ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Faktoren bestimmt, die sich bisher jeder exakten Analyse entzogen haben.“ Und Michaelis schreibt in seinem Buch über Oxydations- und Reduktionspotentiale: „Von allen Thermodynamikern wird mit Recht immer wieder betont, daß Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität (Potential) in keinem erkennbaren Zusammenhang stehen.“ Im Gegensatz dazu steht das Verhalten der Organiker, welche von — oft nur schätzungsweise ermittelten — Reaktionsgeschwindigkeiten Schlüsse auf die treibende Kraft der Reaktion, auf „Haftfestigkeit“ von Atomen, auf „Valenzbeanspruchung“ zu ziehen pflegen, also unter Benützung oft wenig scharf definierter Begriffe und mehr qualitativ doch ein Parallelgehen von Affinität und Geschwindigkeit sehr weitgehend von vornherein annehmen. Wer hat nun recht, oder inwiefern haben sie beide recht?

Zuerst ist zu definieren, welche Größen verglichen werden sollen. Wenn wir zwei verschiedene Reaktionen miteinander vergleichen wollen, können jedenfalls nicht die konzentrations-

abhängigen momentanen Geschwindigkeiten  $\frac{dC}{dt}$ , sondern nur die nach den bekannten Methoden der Kinetik bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  zum Vergleich dienen. Und als Maß der treibenden Kraft kann nur der Abfall der freien Energie, die von der Reaktion geleistete maximale Arbeit dienen, die man entweder, wenn man die Reaktion in einem galvanischen Element verlaufen lassen kann, aus der elektromotorischen Kraft berechnen kann:  $A = nFE = n \cdot 23,062 \text{ E kcal}$  ( $n$  die Zahl der umgesetzten Äquivalente,  $E$  die elektromotorische Kraft in Volt). Oder aber aus der Gleichgewichtskonstante:  $A = RT \ln K$ .

Da nun chemische Vorgänge nur freiwillig verlaufen, wenn sie mit einem Abfall der freien Energie verknüpft sind, scheint es natürlich, zu fragen, ob nicht die Geschwindigkeit mit der Größe dieses Energieabfalles in Beziehung steht. Aber die Sachlage ist doch recht verwickelt. Erstens, weil die Tatsache, daß es überhaupt chemische Vorgänge gibt, die Zeit brauchen, nur so verstanden werden kann, daß die reagierenden Stoffe erst Aktivierungsenergie aufnehmen müssen. Und es wird gesagt — darauf komme ich zurück, es ist der springende Punkt —, die Größe dieser Aktivierungsenergie stehe in gar keinem Zusammenhang mit dem endgültigen Verlust an freier Energie bei der Reaktion.

Die zweite ganz große Schwierigkeit besteht darin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber der Energieabfall vom Reaktionsweg abhängig ist. Und unsere Reaktionsgleichungen sagen so ganz wenig über das wahre Geschehen. Sie sagen nur etwas über Anfangs- und Endstoffe, nichts über die Zwischenstadien. Es erscheint in ihnen oft als einfacher Vorgang, was in Wirklichkeit eine Reihe von Folgereaktionen ist. Gelegentlich sind uns Zwischenstufen bekannt, meist aber unbekannt; zuweilen, aber längst nicht immer, kann man sie aus kinetischen Messungen, aus der Ordnung der Reaktion erschließen. Sehr häufig — und das ist der übliche Weg der Organiker — konstruiert man sich die Zwischenstufen gefühlsmäßig unter Benützung von Analogiegründen. Von diesen Zwischenstufen ist dann eine, die langsamste, für die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges maßgebend, und man darf sicherlich nicht erwarten, daß eine vernünftige Beziehung zwischen dieser Geschwindigkeit und dem Energieabfall der Gesamtreaktion besteht. Der

enorme Einfluß von oft minimalen Mengen eines Katalysators, der das Vorhandensein von Beziehungen zwischen Affinität und Geschwindigkeit so aussichtslos erscheinen läßt, gehört auch in das Gebiet der Folgereaktionen.

Es ist also klar, daß es niemals möglich sein wird, ganz allgemein bei beliebigen chemischen Vorgängen Zusammenhänge zwischen diesen beiden Größen, Geschwindigkeitskonstante und freier Energie, aufzustellen. Es hat keinen Sinn, die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Wasserstoff mit Fluor einerseits, mit Sauerstoff andererseits mit dem Energieabfall der beiden Vorgänge in Beziehung setzen zu wollen; nicht einmal die Reaktionen von Wasserstoff mit Chlor, Brom und Jod sind in diesem Sinne vergleichbar, denn es ist festgestellt, daß die Reaktionswege ganz verschieden sind.

Aber soll man mit dem Skeptizismus so weit gehen, jede Suche nach einem Zusammenhang für nutzlos zu halten? Der eingangs geschilderte Weg der Organiker hat doch recht oft zu vernünftigen Schlußfolgerungen geführt. Man konnte nur durch Versuche entscheiden, bei denen sowohl Geschwindigkeit wie Affinität gemessen wird. Bei der Auswahl des Versuchsmaterials ist allerdings scharfe Kritik vonnöten.

Folgende Bedingungen sind zu stellen:

1. Reaktionsgeschwindigkeit und Abfall der freien Energie der zu vergleichenden Vorgänge müssen exakt meßbar sein. Die Reaktionen müssen also grundsätzlich umkehrbar sein, da sonst Affinitäten nicht meßbar sind. Und die untersuchten Geschwindigkeiten und Affinitäten müssen sich über ein großes Intervall erstrecken, damit nicht kleine Störungen oder Nebeneinflüsse, mit denen bei kinetischen Messungen durchaus zu rechnen ist, die bestehenden Beziehungen trüben oder überkompensieren.

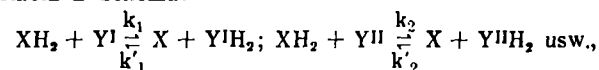
2. Der Reaktionsweg der zu vergleichenden Vorgänge muß derselbe und er muß ein möglichst einfacher sein. Die Geschwindigkeit darf nicht von Zwischenstufen abhängen, deren Bildungsaffinität mit der meßbaren Affinität des Gesamtvorganges in keinem Zusammenhang steht.

3. Es erwies sich als geeignet, daß Reaktion und Gegenreaktion möglichst symmetrische Vorgänge sind, daß also nicht etwa die Reaktion in der einen Richtung der monomolekulare Zerfall eines Stoffes, die Gegenreaktion aber eine bimolekulare Addition ist.

Was bisher zu der genannten Fragestellung an Untersuchungen vorliegt, ist sehr wenig und entspricht nicht den genannten Bedingungen.

Häufig zitiert wird eine Arbeit von Davis<sup>1)</sup>, in der das Gleichgewicht bei der Bildung von Formaniliden aus Anilin und substituierten Anilinen mit Ameisensäure und die Hydrolysen-geschwindigkeit dieser Anilide untersucht wurde, ohne daß sich irgendein Zusammenhang ergab. Aber die Kinetik dieser Reaktion, in wäßrigem Pyridin ausgeführt, ist ganz undurchsichtig. Ameisensäure katalysiert in ungeklärter Weise die Hydrolyse. Ferner seien Arbeiten von Adkins und Adams erwähnt, in welchen Gleichgewichte und Geschwindigkeit bei der Bildung von Acetalen untersucht wurden. Aber die Bildung der Acetale ist eine Stufenreaktion, sie geht über die Halbacetale.

Wir wählten Dehydrierungsvorgänge von dem allgemeinen Schema:



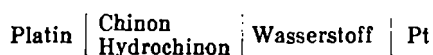
wobei YI, YII usw. absolut analoge Stoffe sein mußten, deren Affinität zu Wasserstoff bekannt war. Wir variieren also diese

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 78, 353 [1912]. Journ. chem. Soc. London 107, 728 [1915].

Affinität und fragen, ob sich eine quantitative Beziehung zwischen dieser Affinität und den Geschwindigkeitskonstanten ergibt. Als sehr geeignetes Material erwiesen sich Chinone, deren Affinität zu Wasserstoff in weitem Maße durch Einführung von Substituenten variierbar und elektrometrisch exakt meßbar ist.

Die Arbeiten, über welche ich berichte, sind schon vor vielen Jahren begonnen worden, als über Messung des Oxydations-Reduktionspotentials von Chinon nur die Arbeit von *Haber* und *Ruß* (1904) vorlag. Inzwischen sind von *Biilman*, *La Mer*, *Clark*, *Conant* und *Fieser* und anderen zahlreiche Oxydationspotentiale bestimmt worden. Die Arbeiten, die ich mit einer Reihe von Schülern durchgeführt habe, sind davon ganz unabhängig gewesen; in der Arbeit von *Haber* und *Ruß* ist ja alles Grundlegende enthalten. Unsere Potentiale beziehen sich auf Eisessig als Lösungsmittel, das wir aus bestimmten Gründen für die Kinetik als Lösungsmittel benutzten.

Mit den Chinonen dehydrierten wir Hydrazoverbindungen, ferner Dihydrokollidindicarbonsäureester und Phenyllutidindicarbonsäureester; auch in umgekehrter Richtung hydrierten wir eine Azoverbindung durch Hydrochinone bekannten Potentials. Durch Messung der elektromotorischen Kraft der Kette:

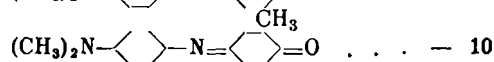
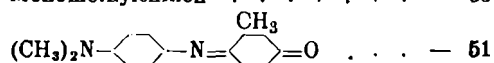


in welcher sich der grundsätzlich reversible Vorgang:  $\text{Chinon} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Hydrochinon}$  abspielt, erfährt man die Affinität des Chinons zu Wasserstoff:  $A = 2.23,062 \text{ E kcal}$ . Für Benzochinon sind das 32,3 kcal, für andere Chinone entsprechend mehr oder weniger. Aus praktischen Gründen haben wir nicht gegen die Wasserstoffelektrode gemessen, sondern gegen die Benzochinhydronelektrode in demselben Lösungsmittel. In der Tabelle,

#### Normalpotentiale.

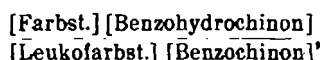
Eisessiglösung; 20°; mV; Benzochinon = 0.

Tetramethylchinon . . . . .	— 236
Trimethylchinon . . . . .	— 172
Thymochinon . . . . .	— 114
p-Dimethylchinon . . . . .	— 110
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ N} : \text{N CO NH C}_6\text{H}_5$ . . . . .	— 97
Monomethylchinon . . . . .	— 55



Benzochinon . . . . .	0
2,3-Dichlorchinon . . . . .	+ 16
Monochlorchinon . . . . .	+ 16
Symm. Hexanitroazobenzol . . . . .	+ 21
2,5-Dichlorchinon . . . . .	+ 31
2,6-Dichlorchinon . . . . .	+ 33
p-Tolylsulfonylchinon . . . . .	+ 107
Tetrabrom-o-chinon . . . . .	+ 164
1,4,5,8-Naphthodichinon . . . . .	+ 257

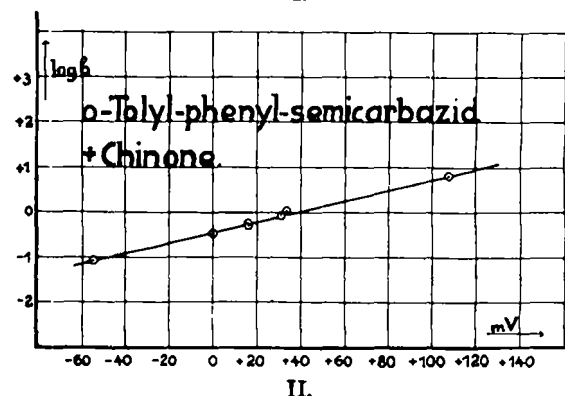
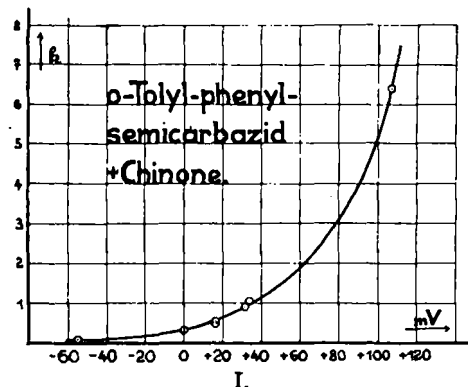
einem kleinen Auszug aus einer sehr großen Liste, sind alle Potentiale auf die Benzochinhydronelektrode als Nullwert bezogen; will man auf die Wasserstoffelektrode beziehen, so sind rund 0,7 V zu addieren. Auch mit reversibel reduzierbaren Farbstoffen haben wir die Potentiale gemessen. Man bestimmt colorimetrisch das Gleichgewicht



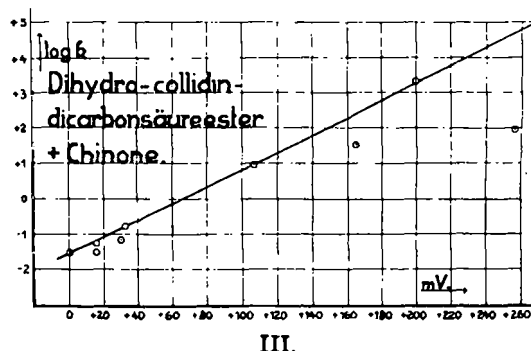
bekommt aus der Gleichgewichtskonstante das Potential des Farbstoffes, setzt dann diesen mit einem anderen Hydrochinon in das Gleichgewicht und ermittelt so dessen Potential. Diese Gleichgewichtsmessungen haben den Nachteil, daß man nur Stoffe mit kleinen Potential-

differenzen vergleichen kann, da die Bestimmung ungenau wird, wenn das Gleichgewicht zu sehr auf einer Seite liegt. Einer Potentialdifferenz von 50 mV entspricht schon 87,85% Reduktion. Dafür hat man den Vorteil, von den Tücken potentiometrischer Messungen verschont zu sein, die gelegentlich große Fehler zur Folge haben. Wir haben meist die eine Methode durch die andere kontrolliert. Alle kinetischen Versuche sind in Eisessig, der aus Quarzgefäßen destilliert war, ausgeführt worden, da alle käuflichen Eisessigsorten kleine Mengen Kupfer enthalten, das, wie sich herausstellte, die Reaktion stark katalysiert.

Wir haben zuerst durch Geschwindigkeitsmessungen bei variierten Konzentrationen festgestellt, daß die Reaktion glatt nach zweiter Ordnung verläuft.

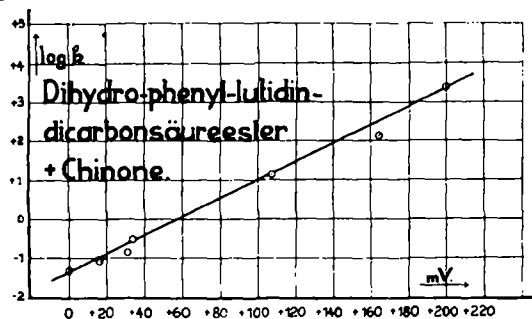


Aus Bild I, das die Dehydrierungsgeschwindigkeit des Tolyphenylsemicarbazids  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}-\text{NHCO}-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  mit verschiedenen Chinonen zeigt — Abszisse = Potential; Ordinate = Geschwindigkeitskonstante  $k$  —, ergibt sich, daß  $k$  mit steigendem Potential viel mehr als proportional ansteigt; aus Bild II ist zu sehen, daß Proportionalität

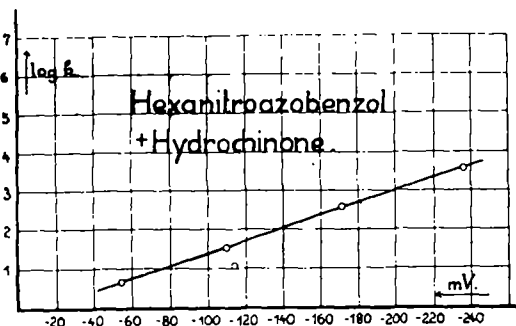


zwischen  $\log k$  und dem Potential besteht. Dasselbe gilt auch für die Dehydrierung von Dihydrokollidindicarbonsäureester (III) und Phenyllutidindicarbonsäureester (IV) und schließlich auch für die Reduktion von Hexanitroazobenzol  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$  mit verschiedenen Hydrochinonen steigender Reduktionsaffinität (V). Die Werte für Tetrabrom-o-chinon und für 1,4,5,8-Naphtho-

dichinon fallen stark heraus. Das ist nicht verwunderlich, man darf ein Orthochinon nicht mit para-Chinonen vergleichen, und das Naphthodichinon, das fast farblos ist, während sein Hydrochinon, das Naphthazarin, tief farbig ist, nicht mit normalen Chinonen.



IV.



V.

Das Ergebnis dieser Versuche ist also die Feststellung der Beziehung:

$$(1) \quad \log \frac{k_2}{k_1} = m(E_2 - E_1).$$

Der Wert der Proportionalitätsfaktoren  $m$  ist, wie die Kurven zeigen, innerhalb jeder Versuchsserie recht gut konstant. Die Neigung der verschiedenen Kurven ist sehr ähnlich; das bedeutet, daß bei allen untersuchten Reaktionen die Werte von  $m$  nicht sehr verschieden sind, sie bewegen sich um den Mittelwert  $m = 17$ .

Was ist nun der physikalische Sinn dieser Gleichung, und was bedeutet die um 17 herum liegende Proportionalitätskonstante  $m$ ? Die einzig allgemein anerkannte Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Affinität ist gegeben durch die Gleichung:

$$(2) \quad \frac{k}{k'} = K = e^{-\frac{A}{RT}}$$

wobei  $k$  und  $k'$  die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion bedeuten. Der Inhalt dieser Gleichung ist vielleicht noch nicht völlig ausgeschöpft worden.

Wenn man Reaktionen von dem allgemeinen Typus:



vergleicht, die zu den Gleichgewichten:

$$(3) \quad \frac{k_1}{k'_1} = K_1 \quad \frac{k_2}{k'_2} = K_2 \quad \frac{k_3}{k'_3} = K_3 \text{ usw.}$$

führen und bei denen  $Y^I, Y^{II}$  usw. Stoffe sind, die einander im übrigen möglichst ähnlich sind, sich aber wesentlich durch die Affinität zu  $R$  unterscheiden, so ist die Frage berechtigt, ob nicht das Anwachsen der  $K$ -Werte in einer vernünftigen Beziehung zu der Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion stehen wird. Wenn die Affinität in dem Sinne  $Y^{III} > Y^{II} > Y^I$  wächst, also  $K_3 > K_2 > K_1$  ist, und vorausgesetzt, daß dieses Anwachsen der Affinität eine Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion im Sinne der Reaktion von links nach rechts zur Folge hat, wenn also  $k_3 > k_2 > k_1$  ist, so wird bei der

Rückreaktion, bei der eben diese Affinität überwunden werden muß, umgekehrt  $k'_1 > k'_2 > k'_3$  sein müssen. Die Gleichungen

$$(4) \quad \frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^n \quad \frac{k_3}{k_1} = \left(\frac{K_3}{K_1}\right)^n \quad \text{und}$$

$$(5) \quad \frac{k'_1}{k'_2} = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{1-n} \quad \frac{k'_1}{k'_3} = \left(\frac{K_3}{K_1}\right)^{1-n}, \text{ wobei } n > 0 < 1 \text{ ist}^2),$$

bringen dies zum Ausdruck und entsprechen der notwendigen Voraussetzung, daß

$$(6) \quad \frac{K_2}{K_1} = \frac{k_2 k'_1}{k_1 k'_2}$$

ist. Die von uns studierten Vorgänge sind gut symmetrisch; sowohl von links nach rechts wie von rechts nach links eine Dehydrierung. Dies legt die Annahme nahe, daß die  $k$ -Werte etwa in demselben Maße wachsen, wie die  $k'$ -Werte sich vermindern. Als Grenzfall idealer Symmetrie wäre es zu bezeichnen, wenn die Quotienten (4) und (5) einander völlig gleich werden. Das ist nur dann der Fall, wenn  $n = 0,5$  wird. Dann wird aus Gleichung (4) und (5):

$$(7) \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{k'_1}{k'_2} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = e^{-\frac{0,5(A_2 - A_1)}{RT}}$$

und wenn wir dann für  $A$  die Potentiale  $E$  einsetzen und für  $T$  die Versuchstemperatur 293 und Briggsche Logarithmen an Stelle der natürlichen, so wird:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = 17,2(E_2 - E_1).$$

Vergleichen wir mit dem empirisch gefundenen Resultat, so sehen wir eine schöne Übereinstimmung, wir kommen zu derselben Gleichung (1), und auch die Werte  $m$  der verschiedenen Reaktionen liegen, wie erwähnt, um 17, also die Werte von  $n$  um 0,5 herum. Ideal symmetrisch sind ja unsere Reaktionen nicht, da wir in der einen Richtung eine Hydrazoverbindung, beziehungsweise ein Dihydropyridin, in der anderen Richtung ein Hydrochinon dehydrierten.

Solche Reihen von Stoffen, wie es bei unseren Versuchen die Chinone sind, mögen als „dynamisch homologe“ bezeichnet werden. Unser Bemühen geht dahin, noch andere „dynamisch homologe Reihen“ aufzufinden. Allgemein läßt sich das kinetische Verhalten derselben formulieren durch die Gleichung:

$$(8) \quad k = k_0 K^n = k_0 \cdot e^{-\frac{nA}{RT}}$$

wobei  $k_0$  die Geschwindigkeitskonstante einer der Reihe zugehörigen Reaktion ist, für welche die Gleichgewichtskonstante  $K = 1$ , der Abfall der freien Energie  $A = 0$  ist, die also damit endet, daß bei Anwendung äquivalenter Mengen der Ausgangsmaterialien diese schließlich zur Hälfte umgewandelt werden. Für den Idealfall völliger Symmetrie der Hin- und Rückreaktion wird  $n = 0,5$ .

Der Befund „dynamisch homologer Reihen“ ist zunächst ein empirischer. Seine Bedeutung läßt sich in folgender Betrachtung schärfer erfassen:

Es gilt bekanntlich ganz allgemein:

$$(9) \quad k = \alpha e^{-\frac{q}{RT}},$$

wobei  $\alpha$ , die Aktionskonstante, von der Zahl der am Reaktionsort sich treffenden Zusammenstöße der Mole-

<sup>2)</sup> Wenn der Exponent  $n$  jeden beliebigen, auch negativen Wert annehmen kann, so gelten, wie sich aus Zerlegung der Gleichung (6) leicht ableiten läßt, diese Gleichungen für je zwei Reaktionen, auch wenn diese gar nicht untereinander vergleichbar sind, ganz allgemein. Sie sind aber dann rein formal und ohne Interesse. Für unsere Versuche ist das Wesentliche, daß der Faktor  $n$  für eine Serie analoger Reaktionen konstant ist.

küle abhängt und  $q$  die Aktivierungsenergie ist. Nennen wir  $q_1$  die Aktivierungswärme des Chinons I mit der Hydrazoverbindung, so gilt für diese, hier als ideal symmetrisch angesehene Reaktion:

$$(10) \quad k_1 = \alpha_1 e^{-\frac{q_1}{RT}}$$

für ein Chinon II aber, das eine um  $A_2 - A_1$  größere Affinität zu Wasserstoff hat, folgt dann aus Gleichung (7) notwendig:

$$(11) \quad k_2 = \alpha_1 e^{-\frac{q_1 - 0,5(A_2 - A_1)}{RT}}$$

Diese Gleichung muß natürlich physikalisch identisch sein mit einer nach:

$$k_2 = \alpha_2 e^{-\frac{q_2}{RT}}$$

gebildeten Form. Ist  $q_1 - 0,5(A_2 - A_1) = q_2$ , so wird automatisch  $\alpha_1 = \alpha_2$ , die Aktionskonstanten innerhalb der dynamisch homologen Reihe werden identisch. Dagegen erhebt sich das Bedenken, daß die Aktivierungswärmen praktisch temperaturunabhängig sind, während die maximalen Arbeiten dies nicht sind. Zu fordern ist jedoch nur, daß die Differenzen der maximalen Arbeiten  $A_2 - A_1$  temperaturunabhängig sind. Diesbezügliche Versuche werden von uns unternommen; schon jetzt läßt sich aus Versuchen anderer Autoren über den Temperaturkoeffizienten der Oxydationspotentiale von Chinonen schließen, daß dies im wesentlichen zutrifft. Ohne diese Voraussetzung wäre kaum zu verstehen, wie bei einer größeren Serie von Reaktionen das der Gleichung (1) entsprechende Verhalten empirisch herauskommen sollte.

Als „ideal dynamisch homologe“ wären also solche Stoffe zu bezeichnen, welche bei der Einwirkung auf ein bestimmtes Reagens Konstanz der Aktionskonstanten  $\alpha$  und des Exponenten  $n$  aufweisen. Bei „ideal symmetrischen Reaktionen“ derselben wird  $n = 0,5$ . Das Verhalten der Chinone gegen dehydrierbare Stoffe läßt sich mit guter Annäherung in dieser Weise beschreiben. Bei solchen Vorgängen wirkt also die Affinität in dem Sinne, daß sie die Aktivierungswärme um den halben Betrag der freien Energie verringert.

Eingangs sagte ich, daß der Skeptizismus, Beziehungen zwischen Affinität und Geschwindigkeit anzunehmen, sich darauf gründe, daß „die Affinität von der mittleren Energie der Anfangs- und Endstoffe abhängt, während in die Gleichung der Geschwindigkeitskonstante diese mittlere Energie gar nicht einginge, sondern nur der Unterschied zwischen dieser und der kritischen Energie, die Aktivierungswärme“ (Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie). Dieser ablehnende Standpunkt ist aber, wie ich glaube, nicht berechtigt; bei wirklich vergleichbaren einfachen chemischen Vorgängen geht tatsächlich die Affinität in die Aktivierungsenergie ein; zunehmende Affinität bedeutet abnehmende Aktivierungsenergie.

Davon kann man sich auch ganz gut ein Bild machen: Das Wesentliche an solchen Vorgängen ist, daß ein Atom von einem Molekül zum anderen herübergezogen wird:

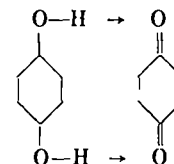
$$X-R + Y \rightleftharpoons X + R-Y.$$

Der Vorgang ist so zu denken, daß sich zunächst unter Aufnahme von Energie das bildet, was Trautz das Reaktionsknäuel nennt. Man kann es schreiben:  $X \cdots R \cdots Y$ . Die Aktivierungsenergie muß Arbeit leisten, einerseits um die Bindung zwischen X und R — bei unseren Versuchen zwischen O und H — zu

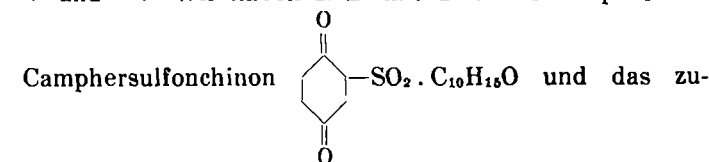
<sup>3)</sup> Ein solches Reaktionsknäuel ist nicht etwa identisch mit einer Molekülverbindung; das Reaktionsknäuel, nicht aber die Molekülverbindung ist charakterisiert durch die Aufnahme der Aktivierungsenergie.

dehnen, andererseits um Y — in unserem Falle die C=O-Gruppe — so zu deformieren, daß ihre Elektronengruppierung bereit ist, das Atom R aufzunehmen, also, wenn man das bildlich darstellen will, die Gruppe C=O in C—O..... umzuformen. Es wird eine Lage von R geben, in der die Wahrscheinlichkeit, zu X hinüberzuwandern, gleich groß ist wie die, zu Y zurückzukehren. Geht die Deformierung noch weiter, so wächst die eine, schwindet die andere Wahrscheinlichkeit. Das ist die Situation, welche durch die Aktivierungsenergie geschaffen werden muß. Wenn wir nun das XR in dem Sinne variieren, daß wir die Spaltungsarbeit abnehmen lassen, dabei aber Y konstant lassen, so ist einzusehen, daß für die Dehnung, um R in die kritische Situation zu bringen, geringere Energiezufuhr, also geringere Aktivierungswärme nötig ist. Andererseits wird, wenn man bei konstantem XR das Y in dem Sinne variiert, daß die Affinität zu R zunimmt, für die Umformung geringerer Energieaufwand nötig sein. Der zu überschreitende Energieberg wird kleiner. Ich bin mir sehr bewußt, daß meine Untersuchungen noch nach vielen Richtungen der Ergänzung bedürfen. Vor allem ist noch exakt festzustellen, daß die Temperaturkoeffizienten der Oxydationspotentiale der von uns benützten Chinone wesentlich identisch sind.

Ferner geht meine Absicht dahin, Vorgänge zu untersuchen, bei denen Hin- und Rückreaktion noch symmetrischer sind. Es ist bekannt, daß Chinone und Hydrochinone sich gegenseitig reduzieren und oxydieren. So erhält man aus Benzochinon und Thymohydrochinon Benzohydrochinon und Thymochinon. Zur Untersuchung in homogener Lösung bedurfte es zunächst der Ausarbeitung einer analytischen Methode. Der einfachste Fall ist der Platzwechsel der Wasserstoffatome zwischen Hydrochinon und dem zugehörigen Chinon:



Um das zu studieren, müßte man es ähnlich machen wie die Bienenforscher, welche die Bienen, um sie wiederzuerkennen, mit Farbflecken tupfen. Das läßt sich mit einem kleinen Kniff auch bei Chinon und Hydrochinon machen, man tupft mit optischer Aktivität, + und —. Wir haben z. B. mit d- und l-Campher das



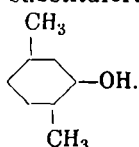
gehörige Hydrochinon hergestellt. Mischt man d-Camphersulfonchinon mit l-Camphersulfonhydrochinon in äquivalenter Menge, so ist die Lösung optisch aktiv, da Chinon und Hydrochinon nicht das gleiche Drehungsvermögen haben. Dann erfolgt die Umsetzung, die bei der völligen energetischen Gleichheit von d- und l-Verbindung dazu führen muß, daß d- und l-Chinon ebenso wie d- und l-Hydrochinon schließlich in gleicher Menge vorliegen. Die Gleichgewichtskonstante ist 1, der Abfall der freien Energie ähnlich wie bei der Autoracemisierung, der diese Reaktion äußerlich gleicht, = 0. Man beobachtet also eine Abnahme der Drehung, die schließlich auf 0 sinkt. Die Reaktion geht keineswegs schnell, wie man vielleicht vermutet. In  $\frac{1}{100}$  molarer Eisessiglösung bei 20° beträgt die Halbwertszeit rund 1½ Tage. Wenn man nun ein optisch aktives Chinon

auf ein Hydrochinon anderen Potentials einwirken läßt, so wird man, wie ich hoffe, die Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Potential und den Sinn allfallsiger Abweichungen von der angegebenen Idealformel noch exakter herausarbeiten können, da dann Reaktion und Gegenreaktion noch symmetrischer sind als in den bisher angestellten Versuchen.

Wenn ich auf die anfangs gestellte Frage zurückkomme: Wer hat recht, die Thermodynamiker, welche einen Zusammenhang zwischen Affinität und Geschwindigkeit verneinen, oder die Organiker, welche ihn von vornherein als etwas Gegebenes betrachten, so glaube ich sagen zu dürfen, daß in gewissem Sinne beide recht haben. Die Thermodynamiker insofern, als wirklich keine Beziehungen herauskommen können, wenn, wie bei den meisten chemischen Vorgängen, sich zwischen Anfangs- und Endzustand Zwischenstufen einschieben, welche geschwindigkeitsbestimmend sind, aber mit dem Abfall der freien Energie der Gesamtreaktion, die man mißt, nichts zu tun haben. Die Organiker aber haben insofern recht, als die von ihnen angenommene Beziehung tatsächlich besteht, vorausgesetzt, daß man nur wirklich Vergleichbares miteinander vergleicht. Dann aber läßt sich, wie ich zu zeigen versuchte, auch quantitativ die Form der Abhängigkeit angeben.

Wie steht es aber mit der Frage, wie sie von den Organikern gestellt wird: Darf man umgekehrt aus Reaktionsgeschwindigkeiten auf Affinitäten schließen und wie allgemein darf man das? Ich möchte sehr zur Vorsicht raten. Ich will ganz absehen von solchen Vorgängen, deren Reaktionsmechanismus verwickelt und undurchsichtig ist, wo man also nicht sicher ist, die Affinitäten welcher Atome in Frage kommen, und nur die Frage stellen, wie weit geht bei einfachen Vorgängen die Vergleichbarkeit. Wir haben gesehen, man kann ein Chinon mit einem anderen vergleichen, das andere Substituenten im Kern hat. Der Schluß, daß das schneller oxydierende Chinon die größere Affinität zum Wasserstoff hat, ist im allgemeinen zuverlässig. Darf man den Vergleich auch auf andere ähnlich gebaute Stoffe ausdehnen, also etwa ein Chinon mit einem Chinonimin oder einem Chinondiimin vergleichen? Darauf ist zu antworten, daß dieser Vergleich gänzlich unzulässig ist. Einige Beispiele von Versuchen mögen das zeigen. Ich dehydriere Tolyphenylsemicarbazid einerseits mit Benzochinon, da ist die Halbwertszeit in  $\frac{1}{1000}$  molarer Lösung rund 1500 min, andererseits mit einem Chinonimin, dem Dimethylamino-phenyl-chinonimin  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=0$ . Bei diesem ist die

Halbwertszeit etwa  $\frac{1}{2}$  min, die Reaktion geht also rund 3000mal schneller. Wenn man aber daraus den Schluß ziehen würde, das Chinonimin habe ein höheres Potential, eine größere Affinität zu Wasserstoff, so wäre dies ein sehr großer Irrtum, es hat fast genau dasselbe Potential, es ist sogar noch um 10 mV tiefer. Oder ein Beispiel in der umgekehrten Richtung: Ich hydriere eine Azoverbindung, Hexanitroazobenzol, einerseits mit Toluhydrochinon, da beträgt die Halbwertszeit in der genannten Konzentration 106 min, andererseits mit einem substituierten Aminophenol,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$



Da geht die Reaktion so schnell, daß man nicht messen kann. Und auch dies Chinonimin hat fast genau dasselbe Potential wie Toluhydrochinon, die Affinität der Reaktion ist um 4 mV kleiner.

Chinone und die nahe verwandten Chinonimine oder Chinondiimine gehören nicht zu derselben dynamisch homologen Reihe. Schlüsse von Affinität auf Reaktionsgeschwindigkeit und umgekehrt sind unzulässig. Ganz allgemein wirken Chinonimine und Diimine viel schneller oxydierend, Aminophenole und Phenylendiamine viel schneller reduzierend als Hydrochinone desselben Potentials, ihre Reaktionsträgheit ist geringer.

Dieser Begriff: Reaktionsträgheit ist notwendig schärfer zu definieren. Meist wird gesagt, ein Stoff sei reaktionsträger als ein anderer, wenn er mit einem und demselben Reagens langsamer reagiert. Aber das kann entweder an der Aktionskonstante liegen oder an der Aktivierungswärme. Daß in dem genannten Fall die Aktionskonstante die Ursache ist, ist nach allerdings noch unvollständigen Vorversuchen sehr unwahrscheinlich; die ganze Körperklasse zeigt diese große Reaktionsgeschwindigkeit, unabhängig von Substituenten im Benzolkern. Der Grund liegt sicherlich in Unterschieden der Aktivierungswärme. Geringere Aktivierungswärme kann verursacht sein durch größere Affinität. Das trifft für diesen Fall nicht zu, die Affinität ist dieselbe. Und so kommen wir zu folgender Definition: Wir nennen von zwei Stoffen denjenigen reaktions-träger, der zu der Reaktion mit demselben Reagens bei gleicher Aktionskonstante und gleicher Affinität die größere Aktivierungswärme braucht.

Man wird das so aufzufassen haben, daß der Bruchteil der Spaltungsarbeit, der zur Dehnung bis zum kritischen Punkt nötig ist, größer ist als bei weniger trägen Stoffen. Vielleicht können vom Standpunkt der Quantentheorie aus diese Verhältnisse klarer gesehen werden.

Trägheit ist wiederum ein Grenzbegriff, ebenso wie der Begriff der dynamisch homologen Reihe. Reale Stoffe, die sich ganz ausschließlich durch Trägheit in diesem Sinne unterscheiden, werden sich wohl ebenso schwer finden lassen wie solche, die sich ganz ausschließlich durch die Affinität unterscheiden; aber Stoffe, deren kinetisches Verhalten sich mit großer Annäherung als Trägheitsunterschiede charakterisieren läßt, existieren.

Die exakteste Definition eines Begriffes ist die durch eine mathematische Gleichung.

Für zwei durch die Affinität sich unterscheidenden Stoffe einer dynamisch homologen Reihe gilt bei ideal symmetrischer Reaktion die Gleichung:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k'_1}{k'_2}$$

Ist die Hinreaktion schneller, so ist die Rückreaktion in demselben Verhältnis langsamer. Je höher das Potential eines Chinons ist, desto schneller wirkt es oxydierend, desto langsamer wird das zugehörige Hydrochinon oxydiert.

Für zwei Stoffe aber, die sich ausschließlich durch Trägheit unterscheiden, die natürlich nicht ein und derselben dynamisch homologen Reihe angehören können, gilt die Gleichung:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k'_2}{k'_1}$$

Je schneller die Hinreaktion, desto schneller auch die Rückreaktion. Chinonimine oxydieren schneller als Chinone desselben Potentials, und umgekehrt werden Aminophenole und Phenylendiamine schneller oxydiert als Hydrochinone desselben Potentials. Für zwei Stoffe desselben Potentials ist auch die Gleichgewichtskonstante dieselbe, also

$$\frac{k_1}{k'_1} = \frac{k_2}{k'_2} = K;$$

daraus folgt ohne weiteres die angeschriebene Gleichung. Das sind also die Definitionsgleichungen für die beiden Grenzbegriffe, Reaktionen, unterschieden nur durch Affinität, und Reaktionen, unterschieden nur durch Trägheit.

*Michael* hat vor mehr als 30 Jahren einen Satz aufgestellt, den er das Additions-Abspaltungsgesetz nannte und den man etwa so aussprechen kann: Bei Addition an eine ungesättigte Verbindung spaltet derjenige Stoff, der am schnellsten entsteht, auch am schnellsten die Addenden wieder ab. Zwei von den Beispielen *Michaels* seien erwähnt: Propylen liefert bei der Addition von Jodwasserstoff mehr Isopropyljodid als Propyljodid, und das Isopropyljodid spaltet auch schneller wieder Jodwasserstoff ab. Bromaddition an Isobutylen geht schneller als an Propylen und am langsamsten an Äthylen, und die Geschwindigkeit der Bromabspaltung ist am schnellsten am Isopropylendibromid, am langsamsten am Äthylendibromid. Auch von *Smith* stammen Versuche ähnlicher Art. Bei den Versuchen von *Michael* liegen allerdings keine Messungen von Geschwindigkeiten vor, sondern nur Schätzungen, und gewiß sind das keine exakt quantitativen Beziehungen; hier dürfte es sich um Vorgänge handeln, deren Geschwindigkeits-

quotienten im wesentlichen nicht durch Affinität, sondern durch Trägheitsunterschiede veranlaßt sind.

Der dritte Faktor, welcher die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen kann, ist die Aktionskonstante, und so kommt man zu dem dritten Grenzfall, zu Reaktionen, welche bei gleicher Affinität und gleicher Trägheit sich nur durch die Aktionskonstante unterscheiden. Vielleicht gehören manche sterischen Hinderungen im wesentlichen in diese Gruppe.

Der Organiker vergleicht ständig, wenn auch nur in grober Schätzung, Reaktionsgeschwindigkeiten miteinander. Wenn wir Körperklassen durch Gruppenreagenzien charakterisieren, so ist das ja letzten Endes nichts anderes als die Feststellung größenordnungsmäßiger Unterschiede von Reaktionsgeschwindigkeiten. Es ist schon öfter gesagt und besonders von *Hückel* betont worden, daß man klarer sehen würde, wenn man feststellte, ob solche Unterschiede der Geschwindigkeit durch die Aktionskonstante oder die Aktivierungswärme bedingt sind. Ich gehe einen Schritt weiter: man würde noch klarer sehen durch die Feststellung, ob die Unterschiede der Aktivierungswärme von Unterschieden der Affinität innerhalb einer dynamisch homologen Reihe oder der Trägheit stammen. [A. 72.]

## Gewinnung definierter Harzbestandteile.

Von Dr. WERNER NAGEL, Berlin-Siemensstadt.

(Eingeg. 29. Juni 1933.)

Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns, Organische Abteilung.

Die Isolierung einzelner Stoffe aus Harzen, die vorläufig den einzigen Weg darstellt, um deren chemische Natur zu charakterisieren, wird bekanntlich in erster Linie durch fraktionierte Lösung, Ausfällung und Ausschüttelung erreicht. *A. Tschirch* hat bei seinen umfangreichen Untersuchungen diese Methode immer angewandt und damit die bekannten, für die weiteren Harzforschungen richtunggebenden Resultate erzielt. Spätere Nacharbeiter des *Tschirchschen* Verfahrens haben aber immer wieder die Erfahrung machen müssen, daß die Resultate nicht oder nur zu einem geringen Grade reproduzierbar sind. Abgesehen von natürlichen Verschiedenheiten der untersuchten Materie, die sich in den meisten Fällen berücksichtigen ließ, liegt dieses offenbar in der Natur der Isolierungsmethodik. Die Löslichkeit der Harze ist in fast allen Fällen eine kolloide und sowohl katalytisch wie adsorptiv stark zu beeinflussen. Wir machten die Erfahrung in früheren Jahren, als versucht wurde, das Reinharz des Schellacks durch selektive Extraktion sowie durch Fällung zu reinigen. Dreißigmaliges Umfällen der alkoholischen Lösung des Reinharzes durch das zehnfache Volumen Äther ergab immer noch einen nicht unbeträchtlichen Prozentsatz löslicher Materie, die aber nach dem Verdampfen des Fällungsmittels völlig die Eigenschaften des ausgefällten Teiles hatte, also als kolloid-suspendierte Reinharzpartikelchen angesprochen werden mußte. — Bekannt sind ferner die teils gelungenen, teils fruchtlosen Versuche, den Farbstoff aus Akaroidharz zu entfernen. Früher hier durchgeführte Untersuchungen ergaben, daß dieser offenbar adsorptiv an der Oberfläche des Harzsäuremoleküls festgehalten wird und mit den in Patenten festgelegten Mitteln nicht abgetrennt werden kann.

Ein weiterer Nachteil des Ausfällungsverfahrens ist der, daß aus Harzbestandteilen, die nach unserer heutigen Auffassung durchaus einheitlich sind, scheinbar verschiedene Fällungen ausgeschieden werden, deren große Zahl völlig von der Gewissenhaftigkeit des Experimentators abhängt, und die zum großen Teil verschuldet hat, daß die schon an und für sich recht verwickelte Harzchemie

völlig unübersehbar geworden ist, und daß jeder, der auf diesem Gebiete anfängt zu experimentieren, es mit dem entsagenden Vorsatze tun muß, die Experimentalarbeiten der Vorgänger nicht zu würdigen, sondern selbst zu sehen, was er herausbringt, und jedenfalls auf eigene Verantwortung zu handeln.

Die gewissenhafte Durchführung von Ausschütteln oder Fällen macht eine solche Summe von Wiederholungen nötig, daß rein technisch die weitaus meisten Harzlaboratorien eine wirklich vorbildliche (in dem obigen Sinne vorbildliche) Harzuntersuchung nicht ausführen können; mit ein Hauptgrund, weshalb greifbare Ergebnisse in der Harzchemie so wenig vorliegen.

Zweck dieser Zeilen ist es, auf ein Verfahren aufmerksam zu machen, das zwar streng genommen auch in die alte Arbeitsmethodik hineingehört, das aber schnell und leicht ausgeführt werden kann und jedenfalls nicht zu unreproduzierbaren Scheinresultaten führt. Es handelt sich um die Auflösung des gereinigten und umgefällten Naturharzes mit konzentrierter Kalilauge (die notwendige Höhe der Konzentration ist experimentell leicht zu ermitteln, in den hier untersuchten Fällen erwies sich fünffach normale wäßrige Kalilauge stets als besonders geeignet). Wie wertvoll sie sein kann, sei besonders im Falle des Schellacks erwähnt. — Es ist eine vorläufig noch nicht recht zu erklärende Tatsache, daß fast alle Harze Stoffe enthalten, die in Kalilauge höherer Konzentration als Kalisalze entweder löslich oder nichtlöslich sind. Die Größe des Moleküls spielt offenbar nicht die ausschlaggebende Rolle hierbei, denn das Kaliumsalz der Aleuritinsäure sitzt in einem Molekül, das 16 Kohlenstoffatome enthält, und ist praktisch unlöslich, während die Schellolsäure, die 15 C-Atome enthält, ein sehr leicht lösliches Kalisalz ergibt. Auch der chemische Habitus ist für dieses Verhalten allein nicht verantwortlich zu machen, wie wiederum das eben erwähnte Beispiel zeigt, bei dem es gewissermaßen als Kuriosum anmutet, daß das Salz einer Trioxysäure dem einer Dioxysäure in seinen