

Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Phenols. II. Austauschreaktion in saurer Lösung.⁽¹⁾

Von Masao KOIZUMI.

(Eingegangen am 9. August 1939)

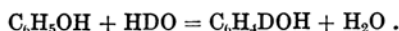
Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Phenols in der mit Salzsäure versetzten verdünnten sauren Lösung wird untersucht. Die Versuche, die bei konstanter Temperatur aber bei verschiedener Säurekonzentration ausgeführt werden, ergeben, dass die Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten \bar{k} und der Säurekonzentration c durch die Formel wiedergegeben werden kann:

$$\log (\bar{k} / 2.303) = 1.26 \log c - 1.48 .$$

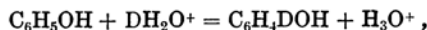
Die Reaktion ist nämlich in Bezug auf die H-Ionen von 1.26-Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante, die bei einer bestimmten Säurekonzentration (d.h. bei 0.0417 N und 0.0078 N) aber bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wird, lässt sich dagegen durch die Formeln gut wiedergeben:

$$\begin{aligned} \log \bar{k}(0.0417 \text{ N}) &= (9.6 \pm 0.4) - \frac{27,400 \pm 0.600}{4.574 T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1} (\text{Sek.})^{-1}, \\ \log \bar{k}(0.0078 \text{ N}) &= (8.66 \pm 0.2) - \frac{27,200 \pm 0.300}{4.574 T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1} (\text{Sek.})^{-1}. \end{aligned}$$

Diese Konstante \bar{k} entspricht aber der stöchiometrischen Gleichung:



Da aber die wirkliche Reaktion höchstwahrscheinlich zwischen undissoziierten Phenolmolekülen und Hydroxoniumionen verlaufen muss:



wird die oben angegebene Formel für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante \bar{k} für diese grundlegende Reaktion umgerechnet. Wenn man dabei die oben angegebene Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und H-Ionenkonzentration zu Grunde legt, dann ergibt sich für die wahre Geschwindigkeitskonstante k_0 der grundlegenden Reaktion die Formel:

$$k_0 = 10^{12.5 \pm 0.3} \exp \left(-\frac{27,300 \pm 0.400}{RT} \right) \quad (\text{Mol/Liter})^{-1} (\text{Sek.})^{-1} .$$

Die vorliegenden Versuchsergebnisse werden im Vergleich mit den früher in alkalischer Lösung gewonnenen diskutiert.

Einleitung. Titani und ich haben früher die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Phenols in der mit Alkali versetzten Lösung untersucht (vgl. I. Mittl.). Dabei kamen wir zu dem Ergebnis, dass die Geschwindigkeitskonstante k_0 für die grundlegende Reaktion (1) durch die Formel (2) wiedergegeben werden kann:



$$\bar{k}_0 = 10^{1.08} \exp \left(-\frac{24,800}{RT} \right) \quad (2)$$

(1) I. Mittl.: dies Bulletin, **13** (1938), 681.

insofern als die Menge des versetzten Alkalis im Vergleich mit dem Phenol viel geringer ist. Die Aktivierungsenergie für Reaktion (1) beträgt nämlich 24.8 Kcal. Aber weil nach dem Versuch von Geib⁽²⁾ die Aktivierungsenergie für die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Resorcins in saurer Lösung sich ebenso hoch wie in alkalischer Lösung belief, liegt nun nahe, die Austauschreaktion des unsubstituierten Phenols auch in saurer Lösung zu untersuchen und ihre Aktivierungsenergie mit dem oben gefundenen Wert in alkalischer Lösung zu vergleichen.

Versuchsanordnung. Etwa 2 g. Phenol wird zusammen mit etwa 1 g. verdünntes schweres (ca. 4-prozentiges) Wasser, das aber durch Zusatz verschiedener Menge von Salzsäure angesäuert worden ist, in einem zugeschmolzenen und gut evakuierten Glasrohr bei verschiedener Temperatur verschiedene Zeitlängen erwärmt. Nach dieser Behandlung wird das Wasser auf ähnliche Weise wie in I. Mittl. beschrieben wurde, vom Phenol und Säure abgesondert und die Dichte des so abgesonderten schweren Wassers, nach gründlicher Reinigung, mittels eines Quarzschwimmers mit der des gewöhnlichen Wassers verglichen. Das Austauschäquivalent na des Phenols bei der in Rede stehenden Versuchsdauer und -temperatur, das wie üblich durch Gl. (3) definiert wird, wird dann mit Hilfe der Gl. (4) berechnet:

$$na = \sum n_i a_i \quad (3)$$

$$na = \frac{2(D_a - D_e)}{D_e} \frac{M_w}{M_{ph}} \quad (4).$$

In diesen Gln. bedeutet n_i und a_i die Anzahl und den Verteilungsquotienten der H-Atome in einem Phenolmolekül, die unter den angegebenen Versuchsbedingungen gegen die des Wassers ausgetauscht worden sind, D_a und D_e den Dichteüberschuss des schweren Wassers vor und nach dem Versuch, und M_w und M_{ph} die Molzahl des verwendeten schweren Wassers und Phenols. Die Summation in Gl. (3) muss dabei für alle austauschbaren Arten der H-Atome in einem Phenolmolekül ausgeführt werden.

Wenn auf diese Weise das Austauschäquivalent na bei verschiedener Versuchsdauer t bestimmt worden ist, lässt sich die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} für die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Phenols, deren Anzahl in einem Molekül offensichtlich drei beträgt, unter Benutzung der folgenden Gln. (5) und (6) graphisch ermitteln:⁽³⁾

$$-X \log Y = \frac{\bar{k}}{2.303} t \quad (5),$$

$$X = \frac{V}{4.2 M_{ph} + 2.2 M_w} \quad \text{und} \quad Y = \frac{1 - \frac{na - 1.25}{2.7}}{1 + \frac{na - 1.25}{\frac{2 M_w}{M_{ph}} + 1.07}} \quad (6).$$

(2) K. H. Geib, *Z. physik. Chem.*, **A180** (1937), 211.

(3) Über die Ableitung dieser Gln. und die graphische Ermittlung von \bar{k} vgl. M. Koizumi und T. Titani, *dies Bulletin*, **13** (1938), 595.

Das zur Berechnung von X benötigte Volumen V der Lösung wird mit Hilfe des direkt gemessenen und in Tabelle 1 wiedergegebenen spezifischen Volumens der Lösung, eventuell durch kleine Inter- bzw. Extrapolation, rechnerisch gefunden.

Tabelle 1. Spezifisches Volumen der Lösung.⁽⁴⁾

Zusammensetzung der Lösung	Temp. °C.	spez. Volumen in c.c.
2 g. Phenol in 1 g. 0.125 N HCl-saures Wasser	90	1.006
	100	1.015
	110	1.024
	120	1.033
2 g. Phenol in 1 g. 1 N HCl-saures Wasser	90	1.000
	100	1.010
	110	1.020
	120	1.030

Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der H-Ionenkonzentration in Lösung. Unter Benutzung der oben beschriebenen Methode wird zunächst der Einfluss der HCl-Konzentration der Lösung auf die Austauschgeschwindigkeit untersucht, indem man den Austauschversuch bei einer konstanten Temperatur, nämlich bei 100°C., aber in verschiedenen starken HCl-Lösungen ausführt. Die dabei gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In dieser Tabelle bedeutet HCl (in H₂O) die Konzentration von HCl im verwendeten schweren Wasser, dagegen HCl (in Lösung) die in dem damit hergestellten Reaktionsgemisch. Dabei wird die letztere durch die Dividierung der ersteren mit der Zahl drei gefunden, weil das Volumen des zum Versuch benutzten und von vornherein durch den Zusatz von HCl angesäuerten schweren Wassers sich dem der damit hergestellten Lösung durchschnittlich wie 1:3 verhält. Die Versuchsnr. in der ersten Vertikalreihe der Tabelle drückt die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche aus.

Tabelle 2. Einfluss der HCl-Konzentration auf die Austauschgeschwindigkeit.

Versuchs- beingung	Versuchs- nr.	Versuchs- dauer in Min.	M_w	M_{ph}	$D_a - D_e$ in γ	D_e in γ	$n\alpha$
HCl (in H ₂ O)	28	60	0.0549	0.0216	1517	2063	3.74
= 1.00 N,	2	120	0.0547	0.0216	1526	2054	3.78
HCl (in Lösung)	1	300	0.0547	0.0222	1616	1964	4.05
= 0.333 N.							
HCl (in H ₂ O)	32	40	0.0545	0.0214	1119	2655	2.14
= 0.666 N,	31	80	0.0546	0.0216	1252	2522	2.51
HCl (in Lösung)	39	85	0.0545	0.0216	1482	2292	3.27
= 0.222 N.							

(4) Bei dieser Bestimmung des spezifischen Volumens der Lösung wurde gewöhnliches Wasser verwendet. Da aber das zum Hauptversuch verwendete schwere Wasser sehr verdünnt war, darf man das so bestimmte spezifische Volumen der Lösung in gewöhnlichem Wasser ohne weiteres zur Berechnung des Volumens der Lösung beim Hauptversuch benutzen.

Tabelle 2.—(Fortsetzung)

Versuchs- bedingung	Versuchs- nr.	Versuchs- dauer in Min.	M_w	M_{ph}	$D_a - D_e$ in γ	D_e in γ	$n\alpha$
HCl (in H ₂ O) = 0.500 N, HCl (in Lösung) = 0.167 N.	7	60	0.0543	0.0224	1274	2890	2.14
	4	120	0.0545	0.0218	1527	2637	2.90
	6	200	0.0541	0.0217	1678	2486	3.36
	3	330	0.0540	0.0219	1774	2390	3.76
	5	900	0.0542	0.0216	1832	2332	3.96
HCl (in H ₂ O) = 0.353 N, HCl (in Lösung) = 0.118 N.	36	60	0.0562	0.0216	1015	2921	1.81
	37	120	0.0561	0.0216	1215	2721	2.32
	33	180	0.0561	0.0218	1358	2578	2.83
HCl (in H ₂ O) = 0.250 N, HCl (in Lösung) = 0.083 N.	8	120	0.0553	0.0215	1278	3068	1.93
	29	180	0.0555	0.0216	1361	2985	2.34
	10	240	0.0555	0.0216	1511	2835	2.74
	9	360	0.0554	0.0216	1622	2724	3.06
HCl (in H ₂ O) = 0.125 N, HCl (in Lösung) = 0.042 N.	15	0	0.0558	0.0216	793	3469	1.22
	11	240	0.0556	0.0216	1181	3081	1.95
	13	480	0.0556	0.0216	1357	2905	2.40
	12	900	0.0554	0.0214	1625	2637	3.20
HCl (in H ₂ O) = 0.0706 N, HCl (in Lösung) = 0.0235 N.	38	910	0.0557	0.0216	1292	2754	2.42
	29	1800	0.0556	0.0215	1533	2513	3.15
	35	2700	0.0555	0.0216	1645	2401	3.30
HCl (in H ₂ O) = 0.0235 N, HCl (in Lösung) = 0.0078 N.	41	2430	0.0558	0.0218	1332	3181	2.14
	40	3660	0.0558	0.0218	1451	3062	2.42

Tabelle 3. Austauschgeschwindigkeitskonstante \bar{k}
bei verschiedener HCl-Konzentration c in Lösung.

Konzentration c von HCl in Lösung in N.	$\log c$	Geschwindigkeits- konstante $\bar{k}/2.303$ (Mol/Liter) ⁻¹ (Stunde) ⁻¹	$\log (\bar{k}/2.303)$
0.222	-0.654	0.00525~0.000550	-2.270
0.167	-0.777	0.00362	-2.441
0.118	-0.928	0.00215~0.00220	-2.661
0.083	-1.081	0.00145~0.00150	-2.839
0.042	-1.377	0.00060	-3.222
0.0235	-1.629	0.000313	-3.505
0.0078	-2.108	0.000078	-4.108

Die Austauschgeschwindigkeitskonstante \bar{k} , die unter Benutzung der oben in Tabelle 2 angegebenen Daten graphisch ermittelt wurde, ist zusammen mit der entsprechenden HCl-Konzentration in Lösung in Tabelle 3 wiedergegeben. Dabei werden die Daten bei 0.333 N (d.h. bei der konzentriertesten Lösung, die wir benutzten) nicht aufgenommen, weil in diesem Fall die Austauschgeschwindigkeit zu gross war, um die Geschwindigkeitskonstante genau zu bestimmen. Man muss ferner darauf achten, dass die Zeiteinheit für \bar{k} in Tabelle 3 nicht Minute wie in Tabelle 2 sondern Stunde ist.

Die in Tabelle 3 angegebenen Ergebnisse können wir nun durch die Formel gut wiedergeben:

$$\log(\bar{k}/2.303) = 1.26 \log c - 1.48 \quad (7)$$

wie man dies aus der nebenstehenden Abb. 1 ersieht, wo $\log(\bar{k}/2.303)$ gegen $\log c$ eingetragen ist.

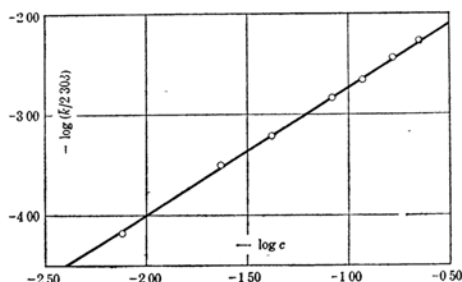


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante \bar{k} von der HCl-Konzentration c in Lösung.

Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Temperatur. Aktivierungsenergie. Es wird oben gefunden, dass die Geschwindigkeitskonstante \bar{k} nicht, wie bei der gewöhnlichen säurebasekatalytischen Reaktion zu erwarten ist, mit der ersten Potenz der H-Ionenkonzentration sondern mit deren 1.26-Potenz zunimmt. Die Ursache für diese Abnormalität ist entweder in der Abhängigkeit des Stossfaktors Z bzw. der Aktivierungsenergie A der H-Ionenkonzentration zu suchen:

$$\bar{k} = Z \cdot e^{-\frac{A}{RT}} \quad (8).$$

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu einem Entscheid zu kommen, wird nun die Geschwindigkeitskonstante \bar{k} in zwei verschieden starken HCl-Lösungen resp. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und daraus die Aktivierungsenergie für die Reaktion in beiden Arten der Lösung ermittelt. Die dabei gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 und 5 wiedergegeben, wo die Einheit für \bar{k} ebenso wie in Tabelle 3 (Mol/Liter)⁻¹ (Stunde)⁻¹ ist.

Diese beiden in Tabelle 4 und 5 angegebenen Versuchsergebnisse sind auch in Abb. 2 graphisch wiedergegeben, wo $\log(\bar{k}/2.303)$ gegen das Reziproke der absoluten Temperatur d.h. $1/T$ dargestellt ist. Die beiden Kurven (I) und (II) in Abb. 2 können aber durch die Formeln gut wiedergegeben werden:

$$(I) \quad \log(\bar{k}/2.303) = (12.8 \pm 0.4) - \frac{27,400 \pm 0.600}{4.574 T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Std.})^{-1},$$

$$(II) \quad \log(\bar{k}/2.303) = (11.85 \pm 0.2) - \frac{27,200 \pm 0.300}{4.574 T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Std.})^{-1}. \quad (9).$$

Tabelle 4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante \bar{k} von der Temperatur in 0.042 N HCl-Lösung.

HCl (in H₂O) = 0.125 N,

HCl (in Lösung) = 0.042 N

Versuchs-nr.	Versuchsdauer in Min.	M_w	M_{ph}	$D_a - D_e$ in γ	D_e in γ	$n\alpha$	$\bar{k}/2.303$	Versuchstemp. °C.
21	480	0.0558	0.0215	1053	3209	1.71	0.000208	90.5
23	900	0.0558	0.0215	1243	3019	2.12		
26	1560	0.0558	0.0215	1415	2847	2.57		
11	240	0.0556	0.0216	1181	3081	1.95	0.000600	100.0
13	480	0.0556	0.0216	1357	2905	2.40		
27	690	0.0555	0.0216	1496	2766	2.78		
12	900	0.0554	0.0214	1265	2637	3.20		
14	120	0.0555	0.0216	1243	3019	2.12	0.00173	110.5
17	240	0.0556	0.0216	1493	2769	2.78		
16	360	0.0558	0.0216	1655	2607	3.28		
19	100	0.0559	0.0212	1478	2784	2.80	0.00400	120.0
25	170	0.0554	0.0216	1670	2592	3.31		

Tabelle 5. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante \bar{k} von der Temperatur in 0.0078 N HCl-Lösung.

HCl (in H₂O) = 0.235 N,

HCl (in Lösung) = 0.0078 N

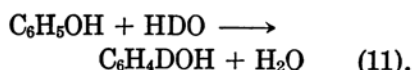
Versuchs-nr.	Versuchsdauer in Min.	M_w	M_{ph}	$D_a - D_e$ in γ	D_e in γ	$n\alpha$	$\bar{k}/2.303$	Versuchstemp. °C.
41	2430	0.0558	0.0218	1332	3181	2.14	0.000077	100.0
40	3660	0.0558	0.0218	1451	3062	2.42	~0.000079	
43	1200	0.0560	0.0215	1417	3096	2.39	0.000238 ~0.000240	111.0
42	1800	0.0550	0.0216	1623	2890	2.87		
44	2400	0.0550	0.0215	1669	2844	3.05		
46	936	0.0560	0.0216	1693	2820	3.12	0.000565 ~0.000575	120.0
45	1296	0.0560	0.0215	1774	2739	3.38		

Oder wenn man die Zeiteinheit von Stunde in Sekunde umrechnet und ferner den Koeffizient 2.303 im Nenner der Geschwindigkeitskonstante wegnimmt, erhält man die Formeln:

$$(I) \quad \log \bar{k}(0.042 N) = (9.6 \pm 0.4) - \frac{27,400 \pm 0.600}{4.574 T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sek.})^{-1},$$

$$(II) \quad \log \bar{k}(0.0078N) = (8.7 \pm 0.2) - \frac{27,200 \pm 0.300}{4.574 T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sek.})^{-1}, \quad (10).$$

Aus diesen Versuchsergebnissen ersieht man, dass die Aktivierungsenergie in den beiden Reihen der Versuche miteinander befriedigend gut übereinstimmt, d.h. sie von der H-Ionenkonzentration fast unabhängig ist. Dagegen nimmt der Stossfaktor mit der Säurekonzentration in Lösung zu. Dies kommt offensichtlich von der katalytischen Wirkung der H-Ionen her. Bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante \bar{k} wird stillschweigend angenommen, dass die Reaktion als die bimolekulare Reaktion zwischen den neutralen Phenolmolekülen und schweren Wasser gemäss der stöchiometrischen Gl. (11) verläuft:



Aber die wirkliche Reaktion muss höchstwahrscheinlich zwischen den neutralen undissoziierten Phenolmolekülen und Hydroxoniumionen (bzw. Deuterioxoniumionen) nach dem Schema verlaufen:



Nimmt man deshalb an, dass die Geschwindigkeit dieser grundlegenden Reaktion (12) einfacherweise mit der ersten Potenz der Konzentration der einzelnen Reaktionsteilnehmer zunimmt, dann besteht zwischen der Geschwindigkeitskonstante \bar{k} für die stöchiometrische Reaktion (11) und der \bar{k}_0 für die grundlegende Reaktion (12) die Beziehung:

$$\bar{k}_0 = \bar{k} \frac{2}{3} \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (13).$$

In dieser Gl. (13) bedeutet $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$ und $[\text{H}_2\text{O}]$ resp. die gesamte (analytische) Konzentration von Phenol und Wasser, dagegen $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$ und $[\text{H}_3\text{O}^+]$ die wirkliche Konzentration von undissoziierten Phenolmolekülen und Hydroxoniumionen in Lösung. Für den praktischen Zweck können wir aber offensichtlich $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$ und $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$ (vgl. oben) setzen. Wenn man auf diese Weise mit Hilfe der Beziehung (13) die oben angegebenen Formeln (10) für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante \bar{k} in die wahre Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_0 umrechnet, dann ergeben sich die Formeln:

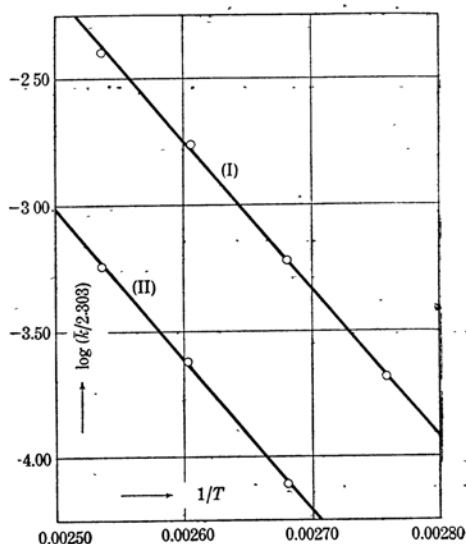


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante \bar{k} von der absoluten Temperatur T .

$$\begin{aligned}
 \text{(I)} \quad \log \bar{k}_0(0.042N) &= (12.1 \pm 0.4) - \frac{27,400 \pm 0.600}{4.574 T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sek.})^{-1}, \\
 \text{(II)} \quad \log \bar{k}_0(0.0078N) &= (11.9 \pm 0.2) - \frac{27,200 \pm 0.300}{4.574 T} \quad ,, \quad ,, \quad (14).
 \end{aligned}$$

Der Stossfaktor in diesen beiden Formeln hängt aber, wie beide Formeln zeigen, noch von der H-Ionenkonzentration ab und zwar nimmt er mit der letzteren allmählich zu. Die Ursache für diese Diskrepanz ist in der bei der Ableitung von Gln. (14) angenommenen einfachen Voraussetzung zu suchen, dass die Austauschgeschwindigkeit mit der ersten Potenz der Reaktionsteilnehmer, insbesondere mit der H-Ionen, zunimmt. Diese Voraussetzung trifft aber in Wirklichkeit nicht zu. Wir haben nämlich bei dem oben angegebenen Vorversuche gefunden, dass die wirklich Austauschgeschwindigkeit nicht mit der ersten Potenz der H-Ionenkonzentration sondern mit deren 1.26-Potenz zunimmt, wobei die vorliegende Austauschreaktion betreffend der H-Ionen als die Reaktion von der 1.26-Ordnung aufzufassen ist. Wenn wir deshalb bei der Umrechnung der Formeln (10) für \bar{k} in die Formeln für die wahre Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_0 dieser Tatsache Rechnung tragen und statt der Beziehung (13) die folgende Beziehung (15) benutzen, dann ergeben sich aus den beiden Formeln (12) die Formeln (16):

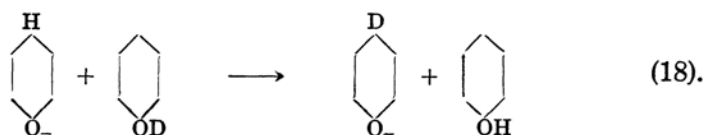
$$\bar{k}_0 = \bar{k} \frac{2}{3} \frac{[[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]] [[\text{H}_2\text{O}]]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{1.26}} \quad (15),$$

$$\begin{aligned}
 \text{(I)} \quad \log \bar{k}_0(0.042N) &= (12.5 \pm 0.4) - \frac{27,400 \pm 0.600}{4.574 T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Std.})^{-1}, \\
 \text{(II)} \quad \log \bar{k}_0(0.0078N) &= (12.5 \pm 0.2) - \frac{27,200 \pm 0.200}{4.574 T} \quad ,, \quad ,, \quad (16).
 \end{aligned}$$

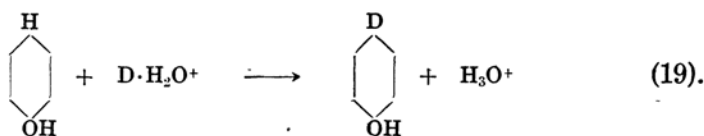
Der Stossfaktor in beiden Formeln (I) und (II) stimmt nun miteinander sehr gut überein. Man kann deshalb diese beiden Formeln (I) und (II) in einer einzigen von der H-Ionenkonzentration unabhängigen Formel vereinigen, die folgendermassen lautet:

$$\bar{k}_0 = 10^{12.5 \pm 0.3} \exp\left(-\frac{27,300 \pm 0.400}{RT}\right) \quad (17).$$

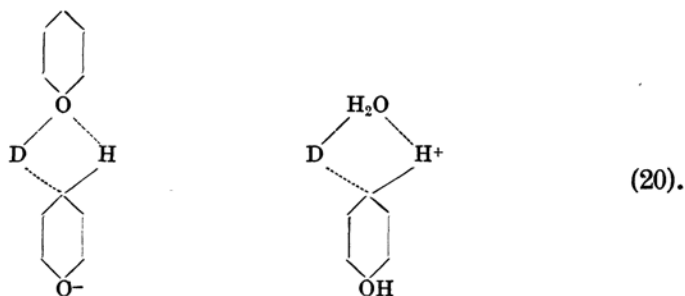
Diskussion. Die in dem vorliegenden Versuche gefundene Aktivierungsenergie für die Reaktion in saurer Lösung, die durchschnittlich 27.3 Kcal. beträgt, ist untrüglich grösser als die in alkalischer Lösung. Diese letztere beträgt nämlich, wie aus vorhergehendem Versuche (I. Mittl.) ersichtlich, 24.8 Kcal. Dieser Unterschied der Aktivierungsenergie ist aber offensichtlich auf die Verschiedenheit des Aktivierungsprozesses der beiden Arten der Reaktion zurückzuführen. Bei der Reaktion in alkalischer Lösung wird angenommen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Prozess sich in der Reaktion zwischen dissoziierten Phenolationen und undissoziierten Phenolmolekülen befindet:



Zu dieser Annahme kommt man durch die Experimentaltatsache, dass die Austauschgeschwindigkeit mit der Konzentration von Alkali und Phenol, und zwar mit deren ersten Potenz, zunimmt.⁽⁵⁾ Dagegen kann man über den Mechanismus der vorliegenden Reaktion in saurer Lösung nicht so ohne weiteres einen Schluss ziehen, weil in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit nicht einfach mit der ersten Potenz sondern mit der 1.26-Potenz der H-Ionenkonzentration wächst. Aber die naheliegendste Annahme ist, wie schon oben erwähnt, dass die Reaktion zwischen undissoziierten Phenolmolekülen und Hydroxoniumionen in folgender Weise verläuft:



Wenn dies wirklich der Fall ist, dann muss der zwischenbildende aktivierte Komplex für beide Reaktionen (18) und (19) die folgende Form I bzw. II besitzen.



I (in alkalischer Lösung). II (in saurer Lösung).

Der Versuch zeigt, wie bereits oben erwähnt, dass die Aktivierungsenergie für die Reaktion in alkalischer Lösung geringer als die in saurer Lösung ist. Dies bedeutet, dass zur Bildung des aktivierten Komplexes I in alkalischer Lösung geringere Energie erforderlich ist als für den Komplex II in saurer Lösung. Man kann deshalb den Unterschied der Aktivierungsenergie für beide Arten der Reaktion durch die wahrscheinliche Annahme erklären, dass die Energie, die zur Bildung des Komplexes I in alkalischer Lösung erforderlich ist, hauptsächlich dazu verbraucht wird, um die Valenzstruktur des zu deuterierenden Phenolionenrestes zu verändern, während die zur Bildung des Komplexes II in saurer Lösung erforderliche Energie hauptsächlich zur Valenzänderung des ebenfalls

(5) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 631 (vgl. Tabelle 4).

zu deuterierenden neutralen Phenolmolekülrestes verbraucht wird. Da aber der Phenolionenrest überschüssige (negative) Ladung in sich selbst trägt, liegt die Annahme nahe, dass die Valenzänderung in demselben geringere Energie in Anspruch nehmen dürfte als die im neutralen Phenolmolekülrest in saurer Lösung.

Es wird weiter gefunden, dass der Stossfaktor für die Reaktion in saurer Lösung ($=10^{12.5}$) deutlich grösser ist als der in alkalischer Lösung. Dieser letztere ergibt sich nämlich aus dem letzten Versuch $10^{10.8}$ (vgl. Gl. (2)). Diese Vergrösserung des Stossfaktors in saurer Lösung als in alkalischer darf aber wohl dadurch erklärt werden, dass die Reaktions- bzw. Stossteilnehmer in beiden Arten der Reaktion verschieden sind. Bei der Reaktion in alkalischer Lösung wirkt nämlich das neutrale undissoziierte Phenolmolekül, dagegen in saurer Lösung das Hydroxoniumion (bzw. Deuteroxoniumion) als das Deuterierungsmittel und zwar derart, dass dies sein an O gebundenes D-Atom gegen das Kernwasserstoffatom des Phenolations (in alkalischer Lösung) bzw. des neutralen Phenolmoleküls (in saurer Lösung) austauscht. Aber diese Art der Austauschreaktion, wie im allgemeinen angenommen wird (elektrophile Substitutionsreaktion!), findet vorzüglich an solch einer Stelle des Benzolkerns des Phenolations bzw. Phenolmoleküls statt, wo die Elektronen mehr oder weniger angehäuft sind. Deshalb liegt die Annahme nahe, dass das positiv geladene Oxoniumion mit dem Phenolmolekül an seiner reaktionsfähigen, d.h. mehr oder weniger negativ geladenen, Stelle häufiger zusammenstösst als dies das neutrale Phenolmolekül mit dem Phenolation an derselben reaktionsfähigen Stelle des letzteren tut. Auf diese Weise kann man vielleicht die Vergrösserung des Stossfaktors bei der Reaktion in saurer Lösung erklären.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine freundlichen Ratschläge und Hilfe bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit meinen wärmsten Dank aussprechen. Der Nippon Gakujutsu-Shinkokai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkokai (der Hattori-Stiftung) bin ich auch für ihre finanzielle Unterstützung zu grösstem Dank verpflichtet.

*Siomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung
und*

*Physikalische-chemisches Laboratorium
der Kaiserlichen Universität zu Osaka.*
