

Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Anilinchlorhydrats in wässrigen Lösungen. III. Die Aktivierungsenergie.⁽¹⁾

Von Masao KOIZUMI.

(Eingegangen am 7. Dezember 1939).

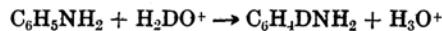
Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Anilinchlorhydrats in wässrigen Lösungen wird ohne jeden anderen Zusatz bei verschiedenen Temperaturen zwischen 79° und 100° quantitativ untersucht. Die dabei gefundene Geschwindigkeitskonstante \bar{k} für die stöchiometrische Reaktion:



kann durch die Formel gut wiedergegeben werden:

$$\log \bar{k} = 11.6 \pm 0.4 - \frac{29,500 \pm 500}{4.574T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sek.})^{-1}.$$

Nimmt man aber an, dass die wirklichen Reaktionsteilnehmer die durch die Hydrolyse des Anilinchlorhydrats entstehenden neutralen Anilinmoleküle und Hydroxo- bzw. Deuteroxoniumionen sind, dann wird die Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_o für diese grundlegende Reaktion:



durch die Formel wiedergegeben:

$$\bar{k}_o = 10^{9.7} e^{-\frac{20,800}{RT}}.$$

Zum Schluss werden die in dieser Reihe der Versuche bisher gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt und diskutiert.

Einleitung. Bei den vorhergehenden Versuchen (I. und II. Mitteil.) wird die Austauschreaktion des Anilinchlorhydrats in wässrigen Lösungen kinetisch verfolgt:



Dadurch wird gefunden, dass die Reaktion in neutraler und saurer Lösung hauptsächlich zwischen neutralen Anilinmolekülen und Hydroxo- bzw. Deuteroxoniumionen stattfindet:



und in alkalischer Lösung neben dieser auch die Reaktion zwischen Anilinmolekülen und Aniliniumionen als eine massgebende auftritt:



Deshalb liegt nun nahe, die Aktivierungsenergie für diese Reaktion bzw.

(1) I. Mitteil., dies Bulletin, 14 (1939), 530; II. Mitteil., *ibid.*, 15 (1940), 8.

Reaktionen zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird zunächst die Geschwindigkeitskonstante \bar{k} für die stöchiometrische Reaktion (1) bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und daraus die Aktivierungsenergie für diese Reaktion (1) gefunden. Dann wird aus der so ermittelten „scheinbaren“ Aktivierungsenergie für Reaktion (1) die „wahre“ Aktivierungsenergie für die grundlegende Reaktion (2) unter Benutzung der Hydrolysenwärme des Anilinchlorhydrats berechnet.

Versuche und Resultate. Einfachheitshalber wird nur die Reaktion in neutraler Lösung d.h. ohne jeden anderen Zusatz untersucht und als Versuchstemperatur werden vier Temperaturen 79°, 90°, 95° und 100° gewählt, weil die Austauschgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen viel zu klein ist, um sie mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Die dabei erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wo die Bedeutung der einzelnen Symbole auf I. Mitteil. hin verweisen.

Tabelle 1. Austauschgeschwindigkeit in neutraler Lösung
bei verschiedenen Temperaturen.

Versuchs-temp. °C	Versuchs-dauer in Stdn.	M_{ac}	M_w	$n\alpha$	$(-X \log Y) \cdot 10^3$	$(\bar{k}/2.303) \cdot 10^3$
79°	2	0.0174	0.0562	3.59	0.75	0.335
	5	0.0174	0.0557	3.92	1.67	
	9.5	0.0175	0.0557	4.35	3.09	
	15	0.0194	0.0649	4.65	4.13	
	20	0.0174	0.0559	5.12	6.68	
	50	0.0174	0.0557	6.16	—	
90°	1	0.0174	0.0556	3.62	0.84	1.04 ~ 1.07
	3	0.0174	0.0554	4.31	2.96	
	6	0.0174	0.0558	5.16	6.62	
	9	0.0174	0.0556	5.56	9.32	
95°	1	0.0174	0.0557	3.08	1.59	1.80 ~ 2.00
	2	0.0174	0.0557	4.31	2.97	
	3.5	0.0174	0.0558	5.08	7.26	
100°	0.5	0.0174	0.0555	3.89	1.63	3.50
	0.5	0.0174	0.0563	3.98	1.92	
	1	0.0174	0.0558	4.27	2.36	
	1	0.0174	0.0559	4.50	3.64	
	2	0.0174	0.0554	5.16	6.63	
	3	0.0174	0.0557	5.35	7.8	
	3	0.0174	0.0554	5.69	10.6	
	6	0.0174	0.0558	6.18	—	
	6	0.0174	0.0558	6.18	—	
	10	0.0174	0.0562	6.37	—	
	25	0.0174	0.0554	6.41	—	

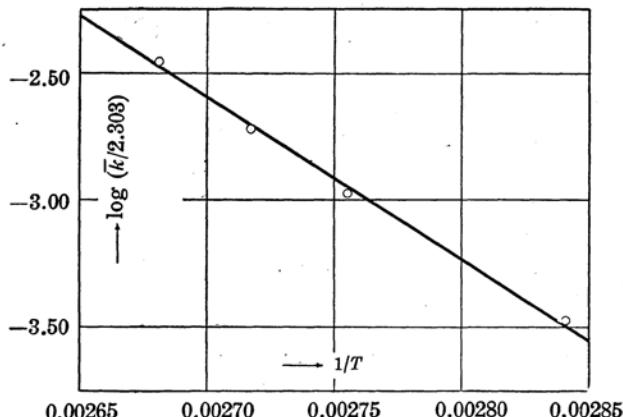


Abb. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante \bar{k} von der absoluten Temperatur T .

Die in Tabelle 1 angegebenen Resultate können, wie aus der obenstehenden Abb. ersichtlich ist, durch die Formel gut wiedergegeben werden:

$$\log(\bar{k}/2.303) = (14.8 \pm 0.4) - \frac{29,500 \pm 500}{4.574T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Stunde})^{-1} \quad (4).$$

Oder wenn man die Zeiteinheit von Stunde zu Sekunde umrechnet, ergibt sich die Formel:

$$\log \bar{k} = (11.6 \pm 0.4) - \frac{29,500 \pm 500}{4.574T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sekunde})^{-1} \quad (5).$$

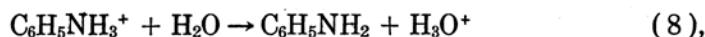
Diese Konstante \bar{k} entspricht aber der stöchiometischen Reaktion (1) und wird deshalb durch Gl. (6) definiert:

$$\begin{aligned} \text{(Austauschgeschwindigkeit)} &= \bar{k}[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}] [\text{HDO}] \\ &= \bar{k}[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HDO}] \end{aligned} \quad (6),$$

wo die Formel in den Klammern die Konzentration der betreffenden Substanz ausdrückt und im letzten Ausdruck in erster Annäherung $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ angenommen wird. Dagegen verläuft die wirkliche Reaktion, wie schon oben in Einleitung mit Gl. (2) gezeigt wird, zwischen neutralen Anilinmolekülen und Hydroxoniumionen. Deshalb wird die wahre Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_0 für Reaktion (2) durch Gl. (7) definiert:

$$\text{(Austauschgeschwindigkeit)} = \bar{k}_0[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7).$$

Da aber neutrale Anilinmoleküle und Hydroxoniumionen durch die Hydrolyse der Aniliniumionen gemäß Gl. (8) erzeugt werden:



muss zwischen den Konzentration der einzelnen Reaktionsteilnehmer folgende Beziehung (9) bestehen:

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_2\text{DO}^+]_{\text{a}(2)}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HDO}]_{\text{b}}} \quad (9),$$

wo die Konstante K die Gleichgewichts- bzw. Hydrolysenkonstante für Reaktion (8) darstellt. Wenn man deshalb beide Gln. (6) und (7) gleichsetzt und weiter Beziehung (9) in Rechnung zieht, dann ergibt sich ohne weiteres die Gl.:

$$\log \bar{k} = \log \bar{k}_0 + \log \left(K \times \frac{3}{2} \right) \quad (10).$$

Die Hydrolysenkonstante K des Anilinchlorhydrats wurde bisher nur bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen und kleineren Konzentrationen gemessen. Denison und Steele⁽³⁾ haben z.B. bei 18° $K = 1.62 \times 10^{-5}$ und bei 25° $K = 2.29 \times 10^{-5}$ gefunden. Diese beiden Daten können aber durch die Formel gut wiedergegeben werden:

$$\log K = \frac{-8,700}{4.574T} + 1.7 \quad (11).$$

Nimmt man deshalb an, dass diese Formel auch bei höheren Temperaturen und grösseren Konzentrationen Gültigkeit findet, dann erhält man aus Gln. (5) und (10) ohne weiteres die Formel für die wahre Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_0 der grundlegenden Reaktion (2) :

$$\log \bar{k}_0 = 9.7 - \frac{20,800}{4.574T} \quad \text{bzw.} \quad \bar{k}_0 = 10^{9.7} e^{-\frac{20,800}{RT}} \quad (12).$$

Die Aktivierungsenergie für Reaktion (2) beträgt nämlich etwa 21 Kcal. und nach der Grössenordnung des Stossfaktors ($10^{9.7}$) zu urteilen, darf diese Reaktion ebenso wie die bisher untersuchten anderen Arten der Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome der Benzolderivate als eine normal verlaufende bimolekulare Reaktion in Lösung aufgefasst werden.

Diskussion. In dieser Reihe der Versuche sind schon die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome verschiedener Arten der substituierten Benzole in wässrigen Lösungen kinetisch untersucht worden und bei den meisten Fällen wurde auch die Aktivierungsenergie sowie der Stossfaktor der bei jedem Fall grundlegenden Reaktion bestimmt. Deshalb liegt nun nahe, diese Versuchsergebnisse untereinander zu vergleichen und daraus irgendeinen Schluss zu ziehen. Die folgende Tabelle 2 ist nämlich die Zusammenstellung der in dieser Reihe der Versuch bisher gewonnenen Ergebnisse.

(2) Bezeichnet man die D-Konzentration in H_3O^+ bzw. H_2O mit x , dann ist offenbar $3x[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{DO}^+]$ und $2x[\text{H}_2\text{O}] = [\text{HDO}]$. Daraus folgt der Koeffizient $2/3$ in dieser letzten Formel.

(3) R. B. Denison und B. D. Steele, *J. Chem. Soc.*, **89** (1906), 999.

Tabelle 2. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse über die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome verschiedener Arten der substituierten Benzole.

Nr.	Reaktion	Protonacceptor bzw. zu deuterierende Substanz	Protodonator bzw. Deuterierungs- mittel	Stoss- faktor	Aktivie- rungsenthalpie in Kcal.
1	Phenol in saurer Lösung ⁽⁴⁾	C ₆ H ₅ OH	H ₂ DO ⁺	10 ^{12.5}	27.3
2	Phenol in alkalischer Lösung ⁽⁵⁾	C ₆ H ₅ O ⁻	C ₆ H ₅ OD	10 ^{9.9}	24.8
3	<i>o</i> -Nitrophenol in alkalischer Lösung ⁽⁶⁾	<i>o</i> -C ₆ H ₅ O ⁻ ?	<i>o</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ OD ?	—	—
4	<i>m</i> -Nitrophenol in alkalischer Lösung ⁽⁶⁾	<i>m</i> -C ₆ H ₅ O ⁻	<i>m</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ OD	10 ^{11.3}	29.0
5	<i>p</i> -Nitrophenol in alkalischer Lösung ⁽⁶⁾	<i>p</i> -C ₆ H ₅ O ⁻	<i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ OD	10 ^{10.9}	28.4
6	Anilinchlorhydrat in neutraler und saurer Lösung ⁽⁷⁾	C ₆ H ₅ NH ₂	H ₂ DO ⁺	10 ^{11.0}	20.8
7	Anilinchlorhydrat in alkalischer Lösung ⁽⁸⁾	C ₆ H ₅ NH ₂	{H ₂ DO ⁺ C ₆ H ₅ NH ₂ D ⁺ }	—	—

Nach der empirisch gefundenen Regel für die elektrophile bzw. kationische Substitutionsreaktion der aromatischen Verbindungen können wir die in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen ihrer Reaktionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome etwa in folgender Reihe anordnen:⁽⁹⁾



Falls nun die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome als eine Art elektrophile Substitutionsreaktion aufgefasst werden kann, wie darauf schon von Ingold und seinen Mitarbeitern⁽¹⁰⁾ hingewiesen und auch in dieser Reihe der Versuche wiederholt angenommen wurde, dann können

(4) M. Koizumi, dies Bulletin, **14** (1939), 353.

(5) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 681. Der damals angegebene Stossfaktor 10^{10.8} in Formel (14) ist wegen des Rechnungsfehlers falsch. Er soll richtig 10^{9.9} heißen. Dementsprechend müssen die damals angegebenen Formeln (8) und (14) durch die folgenden ersetzt werden:

$$\bar{k} = 10^{7.8 \pm 0.5} e^{-\frac{24,800 \pm 800}{RT}} (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sekunde})^{-1} \quad (8),$$

$$\bar{k}_0 = 10^{9.9} e^{-\frac{24,800}{RT}} \quad (14).$$

(6) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **14** (1939), 40; vgl. auch M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 318, 595 und 631.

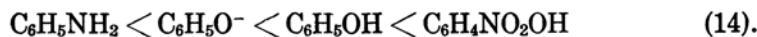
(7) Vorliegende Arbeit.

(8) M. Koizumi, dies Bulletin, **15** (1940), 8.

(9) Vgl. z.B. C. K. Ingold, *Chem. Rev.*, **15** (1934), 225.

(10) C. K. Ingold, C. G. Raisin und C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1637.

wir erwarten, dass diese Reihenfolge (13) gerade mit der übereinstimmen wird, die wir bei der wirklichen Austauschreaktion experimentell gefunden haben. Die Leichtigkeit, mit der eine Reihe ähnlicher Reaktionen stattfindet, können wir nun im allgemeinen und am zweckmässigsten durch die Aktivierungsenergie vergleichen. Da aber die in Tabelle 2 zusammengestellten Arten der Austauschreaktionen alle unter den ähnlichen Versuchsbedingungen (das molekulare Verhältnis von organischer Verbindung und Wasser ist immer fast gleich 1:3 und die Versuchstemperatur liegt zwischen 70° und 140°) untersucht worden sind, darf man diese Ergebnisse ohne weiteres miteinander vergleichen.⁽¹¹⁾ Wenn man aus diesem Grunde die in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen, oder streng genommen die zu deuterierenden Substanzen, in der Reihenfolge der zunehmenden Aktivierungsenergie anordnet, erhält man die Reihe:



Diese Reihe stimmt mit der oben angegebenen aus der Substitutionsregel zu erwartende (13) fast gut überein, ausgenommen die ersten zwei Glieder $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, deren Stellungen in Reihe (14) im Vergleich mit den in (13) gerade umgekehrt sind. Nach der empirischen Substitutionsregel muss nämlich $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ leichter als $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in Reaktion eintreten. Dagegen wird bei der wirklichen Austauschreaktion die Aktivierungsenergie für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ deutlich kleiner als für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ gefunden. Als eine plausible Deutung für diese Diskrepanz kommt zuerst das Wesen der Aktivierungsenergie selbst in Betracht. Diese Energie wird nämlich nicht für einen bestimmten Reaktionsteilnehmer sondern für die angegebene Reaktion als ganzes bestimmt. Deshalb muss die Grösse der Aktivierungsenergie für eine angegebene Deuterierungsreaktion nicht nur von der Art der zu deuterierenden Substanz sondern auch (mindestens bis zu einem gewissen Grad) von der Natur des Deuterierungsmittels abhängen. Aber wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, wirken gegen $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ in neutraler bzw. saurer Lösung H_2DO^+ -Ionen als das Deuterierungsmittel. Dagegen wirken als solches gegen $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ in alkalischer Lösung $\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}$ -Moleküle. Da aber Hydroxoniumionen im allgemeinen als ein viel kräftigerer Protondonator als neutrale Phenolmoleküle angesehen werden, trügt die Annahme wohl nicht, dass H_2DO^+ -Ionen geringere Aktivierungsenergie als $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ -Moleküle in Anspruch nehmen, mindestens so lange als die zu deuterierende Substanz in beiden Fällen dieselbe ist. Es scheint deshalb auf den ersten Blick, als ob gerade dieser Unterschied der Deuterierungsfähigkeit zwischen H_2DO^+ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ die Umkehrung der Stellung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ in Reihe (14) verursacht hätte. Diese Deutung ist jedoch in sofern nicht ganz richtig, als wir dabei die Reaktionsfähigkeit der zu deuterierenden Substanz

(11) Dabei muss man die Tatsache in Rechnung ziehen, dass die in Tabelle 2 angegebene Aktivierungsenergie keine wahre sondern eine mittlere Aktivierungsenergie aller austauschbaren Arten der Kernwasserstoffatome in einem in Rede kommenden organischen Molekül darstellt, weil die zur Ausrechnung dieser Aktivierungsenergie benutzte Austauschgeschwindigkeitskonstante k keine wahre sondern eine mittlere Geschwindigkeitskonstante aller oben genannten Arten der H-Atome ausdrückt.

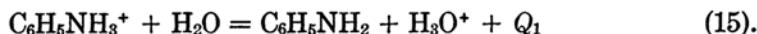
nicht in Rechnung gezogen haben. Aber in Wirklichkeit müssen wir vielmehr gerade diese letztere als einen massgebenden Faktor für die Aktivierungsenergie ansehen, wie weiter unten gezeigt wird.

Nach der modernen Theorie der elektrophilen bzw. kationischen Substitutionsreaktion⁽¹²⁾ wird im allgemeinen angenommen, dass unter den drei bei dieser Art der Reaktionen dirigierenden Effekt ausübenden Erscheinungen, nämlich Induktion, Polarisation und Mesomerie, die letztere für den Verlauf der Reaktion massgebend ist. Wenn dies wirklich der Fall ist, dann muss die Aktivierungsenergie für eine angegebene Deuterierungsreaktion grösstenteils zur Valenzänderung bzw. Elektronenverschiebung innerhalb der Moleküle der zu deuterierenden Substanz verbraucht werden. Dagegen kann die Art des Deuterierungsmittels auf die Grösse der Aktivierungsenergie keinen grossen Effekt ausüben, weil die erstere bloss mit der Polarisation der zu deuterierenden Moleküle in Zusammenhang steht. Die mit dieser Ansicht in Einklang stehenden Tatsachen können wir auch in den in Tabelle 2 angegebenen Versuchsergebnissen finden. Die Aktivierungsenergie für die Deuterierungsreaktion von C_6H_5OH in saurer Lösung (Nr. 1) beträgt 27.3 Kcal. Da aber das Deuterierungsmittel bei dieser Reaktion die Hydroxoniumionen H_2DO^+ sind, müsste die Aktivierungsenergie für dieselbe Reaktion in alkalischer Lösung (Nr. 2), wo die neutralen Phenolmoleküle C_6H_5OD als Deuterierungsmittel wirken, mindestens 30 Kcal. betragen, falls die Ersetzung des kräftigen Deuterierungsmittels H_2DO^+ in saurer Lösung durch das schwache C_6H_5OD in alkalischer Lösung die Vergrösserung der Aktivierungsenergie zur Folge hätte. Dadurch würde aber die in Formel (13) angegebene Reihenfolge wiedermals umgestürzt, weil dann die Aktivierungsenergie für unsubstituiertes Phenol in alkalischer Lösung (Nr. 2) die für Nitrophenole in alkalischer Lösung (Nr. 3 bis 5) d.h. 28 bis 29 Kcal. weit übertreffen müsste. In Wirklichkeit haben wir jedoch die Aktivierungsenergie (= 24.8 Kcal) für diese erstere Reaktion Nr. 2 gut übereinstimmend mit Reihenfolge (13) deutlich kleiner als die für die letzteren Nr. 3 bis 5 gefunden. Aus all diesen Gründen liegt nahe, die Deutung für die Umkehrung der Stellungen von $C_6H_5NH_2$ und $C_6H_5O^-$ in Formel (14) vielmehr in der Bestimmungsmethode der Aktivierungsenergie bei dem Austauschversuche zu suchen. Wir sind bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie der Deuterierungsreaktion von $C_6H_5NH_2$ in neutraler bzw. saurer Lösung zu dem Schluss gekommen, dass die experimentell (aus $\log k - 1/T$ -Kurve) gefundene Aktivierungsenergie um den Betrag der Hydrolysenwärme des Anilinchlorhydrats (bzw. Aniliniumions $C_6H_5NH_3^+$) grösser als die wahre Aktivierungsenergie für neutrale Anilinmoleküle $C_6H_5NH_2$ sein muss. Und aus diesem Grunde haben wir im vorliegenden Versuch von dem direkt gefundenen Wert der Aktivierungsenergie d.h. 29.5 Kcal. die Hydrolysenwärme des Anilinchlorhydrats 8.7 Kcal. abgezogen und dadurch den in Tabelle 2 angegebenen Wert 20.8 Kcal. gewonnen. Die dabei benutzte Hydrolysenwärme wird nun, wie schon oben erwähnt, von Denison und Steele bei Zimmertemperatur unter Verwendung verdünnter Lösung von

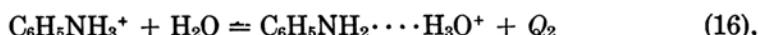
(12) Vgl. z.B. L. Pauling, Seite 1888 von „Organic Chemistry“ herausgegeben von H. Gilman, 1938, Vgl. weiter B. Eistert, „Tautomerie und Mesomerie“, 1938.

Anilinchlorhydrat bestimmt. Aber der so gefundene Wert der Hydrolysenwärme ist zum vorliegenden Zweck insofern nicht ganz geeignet, als wir bei dem Austauschversuche immer konzentrierte Lösung verwendet haben.

Wir sind in den vorhergehenden Versuchen (vgl. II. Mitteil.) zu dem Ergebnis gekommen, dass in konzentrierter Lösung von Anilinchlorhydrate in neutralem Wasser bzw. mit HCl versetzter Lösung die beiden Moleküle $C_6H_5NH_2$ und H_3O^+ untereinander nicht ganz unabhängig sein können. Vielmehr liegt die Annahme nahe, dass eine lockere Bindung zwischen H_3O^+ und dem Aminoradikal von $C_6H_5NH_2$ gebildet ist und dadurch die letzteren Moleküle immer in ihrer Umgebung die ersten Ionen begleiten. Diese Erscheinung muss offensichtlich immer weiter zurücktreten, je kleiner die Konzentration der Lösung wird, und zum Schluss bei genügend grosser Verdünnung können die beiden Moleküle untereinander ganz unabhängig werden. Die von Denison und Steele bestimmte Hydrolysenwärme Q_1 entspricht gerade diesem letzten Grenzfall, wo $C_6H_5NH_2$ und H_3O^+ voneinander vollkommen abgetrennt angesehen werden können:



Dagegen muss die Hydrolysenwärme Q_2 , die für die Ausrechnung der Aktivierungsenergie der Austauschreaktion in konzentrierter Lösung benutzt werden soll, der Reaktion entsprechen:



weil in diesem Fall wegen der grossen Konzentration die durch Hydrolyse gebildeten $C_6H_5NH_2$ und H_3O^+ untereinander nicht ganz unabhängig sind. Vergleicht man beide Gln. (15) und (16), so überzeugt man sich leicht, dass die Wärmetönung Q_2 kleiner als die von Denison und Steele bestimmte Q_1 sein muss. Daraus folgt ohne weiteres, dass bei der oben angegebenen Ausrechnung der Aktivierungsenergie zu grosse Hydrolysenwärme von dem direkt gefundenen Wert abgezogen wurde und deshalb die so gefundene Aktivierungsenergie zu klein sein muss. Die wahre Aktivierungsenergie der Deuterierungsreaktion von $C_6H_5NH_2$ in neutraler bzw. sauer Lösung muss somit um einen gewissen Betrag grösser als der in Tabelle 1 angegebene Wert (= 20.8 Kcal.) sein. Über die absolute Grösse der dabei anzubringenden Korrektion wissen wir noch kaum etwas. Aber falls die oben angegebene Ansicht der Wirklichkeit entspricht, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass die Aktivierungsenergie für $C_6H_5NH_2$ in neutraler bzw. saurer Lösung (Nr. 6) durch diese Verbesserung mindestens bis zu derselben Grösse wie die für $C_6H_5O^-$ in alkalischer Lösung (Nr. 2) oder diese übertreffend vergrössert werden kann. Beim letzteren Fall stimmen offensichtlich die Ergebnisse der Austauschversuche mit den aus der gewöhnlichen Substitutionsregel erwarteten überein.

Was den Stossfaktor der Reaktion anbetrifft, so ist er, wie aus Tabelle 2 ohne weiteres ersichtlich wird, für alle untersuchten Reaktionen von fast derselben Größenordnung und liegt im Bereich zwischen 10^{10}

bis 10^{12} . Deshalb dürfen diese Reaktionen alle als normal verlaufende bimolekulare Reaktion in Lösung aufgefasst werden⁽¹³⁾. Die Grösse des Stossfaktors der Reaktion in Lösungen hängt hauptsächlich von zwei Faktoren ab, ohne Unterschied ob man Flüssigkeiten klassisch als einen Grenzfall der verdichteten Gase auffasst oder ihnen die quasikristalline Struktur zuschreibt. Der eine dieser beiden Faktoren ist offensichtlich die Stoszahl der Moleküle und der andere der sogenannte Orientierungs- bzw. sterische Faktor. Bei diesem letzteren handelt es sich um die Wahrscheinlichkeit der geeigneten Anordnung der gegeneinander zu reagierenden Moleküle beim Zusammentreffen. Deshalb muss die Grösse des sterischen Faktors um so kleiner werden je grösser und komplizierter das zu reagierende Molekül wird, weil die Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter reaktionsfähiger Teil der Moleküle in einer geeigneten Anordnung gefunden wird, mit der zunehmenden Komplikation des Molekülbau abnehmen muss. Dagegen wird die Stoszahl der Moleküle von der Molekulargrösse und -struktur nicht viel beeinflusst.⁽¹⁴⁾ Deshalb darf wohl angenommen werden, dass die Grösse des Stossfaktors durch den Molekülbau beeinflusst wird und zwar derart, dass die erstere mit zunehmender Komplikation des letzteren verringert wird. Wenn man diese Überlegung auf den Fall der Kernaustauschreaktion anwendet, kommt man ohne weiteres zu dem Ergebnis, dass mindestens gegen dieselben bzw. ähnlich gebauten zu deuterierenden Moleküle H_2DO^+ -Ionen im Vergleich mit den anderen kompliziert gebauten Deuterierungsmitteln wie z.B. C_6H_5OD den grössten sterischen Faktor besitzen muss, weil H_2DO^+ -Ionen unter den benutzten Deuterierungsmitteln am einfachsten gebaut sind. Dieser Schluss stimmt in der Tat mit den Ergebnissen überein, die wir mit C_6H_5OH in saurer und in alkalischer Lösung gewonnen haben (vgl. Nr. 1 und 2 in Tabelle 2). Bei der Austauschreaktion von C_6H_5OH in saurer Lösung, wo H_2DO^+ -Ionen gegen C_6H_5OH -Moleküle als Deuterierungsmittel wirkt, fanden wir als Stossfaktor den Wert $10^{12.5}$ (vgl. Nr. 1). Dagegen erhielten wir bei der Reaktion in alkalischer Lösung, wo C_6H_5OD -Molekül als Deuterierungsmittel gegen $C_6H_5O^-$ -Ionen wirkt, den viel kleineren Wert nämlich $10^{9.9}$ (vgl. Nr. 2). Dieser Stossfaktor wird jedoch bei der Reaktion von Nitrophenol in alkalischer Lösung um ein wenig aber untrüglich vergrössert (vgl. Nr. 4 und 5). Die Deutung für diese Zunahme des Stossfaktors beim Übergang von unsubstituiertem Phenol zu Nitrophenole kann vielleicht darin gefunden werden, dass die durch die Nitrogruppe hervorgerufene intermolekulare Dipolanziehung die Wahrscheinlichkeit der geeigneten Molekularanordnung im Zusammentreffen im Vergleich mit dem Fall des unsubstituierten Phenols bis zu einem gewissen Grad vermehren dürfte.

Bei der Austauschreaktion von $C_6H_5NH_2$ in saurer bzw. neutraler Lösung (Nr. 6) wirken offensichtlich H_2DO^+ -Ionen als das Deuterierungsmittel. Deshalb können wir als den Stossfaktor dieser Reaktion

(13) Vgl. K. H. Geib, *Z. physik. Chem.*, A **180** (1937), 211.

(14) Die Stoszahl der Moleküle hängt offensichtlich vom Stossdurchmesser der Moleküle ab. Aber dieses letztere wird durch die Molekulargrösse und insbesondere durch die Molekularstruktur nicht so sehr beeinflusst.

(abgesehen von der Verschiedenheit der zu deuterierenden Moleküle)⁽¹⁵⁾ fast dieselbe Grösse wie bei der Austauschreaktion von C₆H₅OH in saurer Lösung (Nr. 1) nämlich 10¹² bis 10¹³ erwarten. Aber in Wirklichkeit fanden wir den viel kleineren Wert nämlich 10^{9.7}. Wenn auch ein Teil dieses Unterschiedes auf dem ungeeigneten Wert der bei der Ausrechnung der Aktivierungsenergie benutzten Hydrolysenwärme zurückgeführt werden kann (vgl. oben), können wir doch die abnehmende Neigung des Stossfaktors bei dieser Reaktion nicht übersehen. Die Deutung für diese abnehmende Neigung des Stossfaktors bei der Austauschreaktion von C₆H₅NH₂ in saurer bzw. neutraler Lösung können wir aber auch vielleicht aus demselben Grunde finden, wie wir daraus die zu kleine (gefundene) Aktivierungsenergie derselben Reaktion erklärt haben, was nämlich auf der Annahme beruht, dass H₃O⁺-Ionen in konzentrierter Lösung des Anilinchlorhydrats nicht ganz frei angesehen werden und zwischen ihnen und neutralen C₆H₅NH₂-Molekülen vielmehr eine lockere Bindung etwa nach dem Schema C₆H₅NH₂...H₃O⁺ geschaffen werden muss. Wenn dies der Fall ist, so kann das Deuterierungsmittel bei der Austauschreaktion von C₆H₅NH₂ in neutraler bzw. saurer Lösung keine einfachen H₂DO⁺-Ionen sein, sondern es muss vielmehr als kompliziert gebaute, grosse Ionen aufgefasst werden, die durch etwa die Formel C₆H₅NH₂...H₂DO⁺ ausgedrückt werden dürften. Dann ist aus dem schon oben angegebenen Grund ohne weiteres klar, dass diese Vergrösserung der Molekülärgrösse des Deuterierungsmittels die Verminderung des Stossfaktors zur Folge hat.

Kurz zusammengefasst können wir sagen, dass bei den hier untersuchten Arten der Kernaustauschreaktion die Molekülstruktur der zu deuterierenden Substanz für die Aktivierungsenergie und die des Deuterierungsmittels für den Stossfaktor massgebend ist. Ich hoffe, diese halbqualitative Ansicht später noch nach quantitativer Seite hin erweitern zu können. Ich glaube weiter, dass es sehr nützlich und fruchtbar sein wird, wenn man solche Vergleichsversuche noch mit vielen anderen Arten der Austauschreaktionen ausführt und das Deuterierungsvermögen der einzelnen Deuterierungsmittel einerseits und die Austauschbarkeit der Kernwasserstoffatome der einzelnen Verbindungen anderseits separat vergleichen könnte.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. T. Titani für seine wertvollen Ratschläge und stetige Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) möchte ich auch für ihre finanzielle Unterstützung meinen besten Dank aussprechen.

*Siomi-Institut für physikalische
und chemische Forschung
und
Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Kaiserlichen Universität Osaka*

(15) Der Effekt auf den Stossfaktor bezüglich der Verschiedenheit der zu deuterierenden Moleküle muss in diesem Fall sehr klein sein, weil die beiden in Frage kommenden Moleküle C₆H₅NH₂ und C₆H₅OH₂ miteinander ähnlich gebaut sind.