

Zur Deutung der Katalyse der Monochloressigsäure-Hydrolyse.

Von
F. Kunze.

Mit 1 Abbildung.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 4. Nov. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Nov. 1947.)

Die Ableitung der Grundgleichungen der chemischen Kinetik enthielt ursprünglich drei Annahmen: erstens wurden die Moleküle als starre Kugeln betrachtet; zweitens sollte bei *jedem* Stoß zweier solcher Moleküle Energieübertragung eintreten; drittens sollte bei diesen Stößen ausschließlich *translatorische* Energie übertragen werden. Diese Annahmen liegen auch der *Lindemannschen* Theorie der monomolekularen Reaktionen zugrunde, nach welcher im reagierenden System stets ein relativ großer Bruchteil von durch Stoß — also durch einen bimolekularen Vorgang — aktivierten Molekülen vorhanden ist, von dem in der Zeiteinheit nur ein verschwindend kleiner Teil abreagiert, während der Großteil durch Zweierstöße wieder desaktiviert wird.

Die oben geschilderten Voraussetzungen sind selbstverständlich nur grobe Näherungen und man hat schon früh versucht, durch entsprechende Erweiterungen den tatsächlichen Verhältnissen besser Rechnung zu tragen. Die erste Korrektur, die Molekelgestalt betreffend, war die der sogenannten „empfindlichen Bezirke“, die schon von *Boltzmann* (Gasttheorie) stammt. Versuche bezüglich der Stoßausbeute in Gasen sind, anschließend an die *Knesersche* Entdeckung der Schalldispersion, namentlich von *Eucken* und Mitarbeitern¹ durchgeführt worden, mit dem Ergebnis, daß nur bei jedem 10^4 - bis 10^5 -ten Stoß Übergang von translatorischer in Schwingungsenergie

¹ Z. B. *Eucken* und *Becker*, Z. physik. Chem. (B) **27**, 219 u. 235 (1934). — *Eucken* und *Jaaks*, Z. physik. Chem. (B) **30**, 85 (1935). — *A. Eucken*, Österr. Chemiker-Ztg. 1935, Nr. 20, S. 1.

(auf welche es ja bei der Reaktion ankommt) stattfindet. Aus den durch diese Tatsache sich ergebenden Schwierigkeiten fanden *Patat* und *Bartholomé*² den Ausweg, daß es bei der Anregungsreaktion offenbar nicht auf den Austausch von translatorischer, sondern von *Schwingungsenergie* ankommt, welche nach den vorliegenden Arbeiten mit weitaus größerer Ausbeute (ungefähr 0,1 bis 1,0) übertragen wird. Diese Ausbeute, also der Quotient: energieübertragende Stöße/Gesamtzahl der Stöße, soll im folgenden kurz mit Stoßausbeute bezeichnet werden.

Da jedoch auch die Schwingungsenergie, zumindest bei vielen Reaktionen, mit einer kleineren Stoßausbeute als eins übertragen wird, lohnt es sich zu überlegen, welche Auswirkungen diese Tatsache auf die bisherige Theorie haben kann. Dabei erscheint der Umstand, daß die Schwingungsenergie einer Molekel nur in diskreten Beträgen aufgenommen bzw. abgegeben werden kann, für die Kinetik von größter Bedeutung. Soll nämlich die Übertragung von Anregungsenergie auch durch reaktionsfremde Stoffe, die dem System zugesetzt werden, erfolgen, so ist es augenfällig, daß diese Energieübertragung jedenfalls vorzugsweise, vielleicht ausschließlich, über eine den beiden „stoßenden“ Molekülen *gemeinsame* Schwingungsfrequenz vor sich gehen wird. Das würde aber zusätzlich bedeuten, daß, solange ein bestimmter Stoßpartner wirksam ist, die Energie immer in gleicher Weise in die reagierende Molekel eintritt, und im Sinne einer ganz einfachen mechanischen Deutung könnte man dies so ausdrücken, daß dies in diesem Falle immer „an der gleichen Stelle“ geschieht. Wird der Stoßpartner gewechselt, so kann die Anregung in anderer Weise, bzw. an einer anderen Stelle, erfolgen, also im gebrauchten Bilde: eine andere Bindung zuerst angeregt werden. Da diese (zweite) Bindung im allgemeinen eine andere Entfernung von der für die Reaktion kritischen besitzen wird, so erscheint es durchaus möglich, daß dadurch auch die Zeit, die im Mittel zwischen Anregung und Reaktion liegt, verändert wird. Darüber hinaus ist jedoch besonders zu beachten, daß bei einem Wechsel des Stoßpartners ganz allgemein die Stoßausbeute eine Änderung erfahren wird, wodurch wieder die Dauer des angeregten Zustandes (Zeit zwischen Aktivierung und Desaktivierung durch Stoß) geändert wird.

Geht man von gasförmigen Systemen zu flüssigen über, so spielt hier das Lösungsmittel die Rolle des zugesetzten Stoffes (vorausgesetzt natürlich, daß überhaupt Energieübertragung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfindet). Variation des Lösungsmittels bedingt daher im Sinne unserer Auffassung Änderung der Stoßausbeute.

Nun soll nach den bisherigen Anschauungen die Stoßausbeute keinen Einfluß auf die R. G. haben. Denn wenn sich — wie z. B. im *Lindemann-*

² Z. physik. Chem. (B) 32, 396 (1936).

Reaktionsschema³ — zwischen aktiven und inaktiven Molekülen ein statistisches Gleichgewicht eingestellt hat, so entspricht einer größeren Aktivierungsgeschwindigkeit auch eine größere Desaktivierungsgeschwindigkeit; damit bleibt die Konzentration der aktiven Moleküle unverändert und ebenso auch die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit, wenn diese wirklich ausschließlich von der Konzentration der aktiven Moleküle abhängt. Die Dauer des aktiven Zustandes ist nach dieser Auffassung ohne Einfluß auf die R. G. Wie jedoch schon von *C. N. Hinshelwood*⁴ und neuerdings vom Verfasser⁵ gezeigt wurde, liegt es nahe und scheint für die Deutung gewisser Züge der Kinetik zweckmäßig zu sein, der Lebensdauer des aktiven Zustandes einen entscheidenden Einfluß auf die R. G. einzuräumen. Am schärfsten drückt dieses vielleicht die Formulierung von *E. Rabinowitsch*⁶ aus, daß mit dem Augenblick der Aktivierung einer Molekül sozusagen ein Mechanismus in Tätigkeit gesetzt wird, welcher erst nach einer bestimmten endlichen Zeit zur Reaktion führt. Diese Forderung schränkt die freie Vertauschbarkeit aller aktiven Moleküle insofern ein, als zu deren Charakteristik noch die Angabe ihres „Alters“ nötig ist; denn eine „ältere“ aktive Molekül hat — bei gleicher Aktivierungsenergie — eine größere Reaktionswahrscheinlichkeit als eine „jüngere“. Wie der Verfasser zeigen konnte,⁶ erfährt mit dieser Annahme zusammen mit der weiteren Annahme, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit einer angeregten Molekül mit ihrem Energieinhalt zunimmt, die bei zahlreichen katalysierten Reaktionen beobachtete Tatsache eines funktionellen Zusammenhangs der beiden Konstanten der empirischen *Arrheniusschen* Gleichung (gleichsinnige Änderung von Aktivierungsenergie und Aktionskonstante) eine zwanglose anschauliche Deutung. In einem (monomolekularen) reagierenden System haben wir uns neben-einander Moleküle aller möglichen Energiezustände vorzustellen. Reaktion kann jedoch nur bei denjenigen Molekülen eintreten, die erstens mindestens mit der kritischen Energie beladen sind, und die zweitens lang genug angeregt bleiben, um es der — zunächst beliebig verteilten — Gesamtenergie zu gestatten, sich auf der kritischen Bindung zu konzentrieren; je energiereicher eine Molekül ist, desto rascher wird dies bei ihr der Fall sein können. Ein gewisser Teil der Moleküle wird allerdings, obwohl sie genügend Energie dafür besitzen, niemals zur Reaktion kommen, weil die Dauer des angeregten Zustandes bei ihnen zu kurz ist. Ändert man nun die Stoßausbeute der Anregungsreaktion, läßt man sie z. B. abnehmen, so wächst die mittlere Zeit, während der die einzelne Molekül angeregt bleiben kann. Dadurch kommt eine zusätzliche Anzahl von

³ *F. A. Lindemann*, Trans. Faraday Soc. **17**, 598 (1922).

⁴ Trans. Faraday Soc. **34**, 105 (1938).

⁵ *F. Kunze*, Mh. Chem. **78**, 280 (1948).

⁶ Trans. Faraday Soc. **34**, 120 (1938).

aktiven Molekülen, die bisher aus den oben angeführten Gründen nicht reagieren konnten, zur Reaktion. Das werden aber gerade die verhältnismäßig weniger energiereichen Moleküle sein, da ja bei diesen einerseits die Reaktionswahrscheinlichkeit geringer, anderseits die Anregungsdauer größer sein soll. Da die aus dem $\log k - 1/T$ -Diagramm abgeleiteten Werte von Aktivierungsenergie und Aktionskonstante *Mittelwerte* über alle reagierenden Moleküle darstellen, werden sie, je nach der Zahl der mitwirkenden niedrigeren Energiezustände, niedrigere oder höhere Werte annehmen. Die Änderungen beider empirischer Werte q und A erfolgen zwar stets gleichsinnig, doch überwiegt quantitativ der Einfluß von q_{exp} ; wächst q , so nimmt die R. G. ab, trotzdem gleichzeitig die Aktionskonstante zunimmt — aber eben für eine Kompensation des Einflusses von q zu schwach.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, was für ein Lösungsmittel-einfluß im Sinne der erwähnten Theorie zu erwarten ist: im allgemeinen wird die R. G. um so größer sein, je schlechter die Energieübertragung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ist. Die R. G. muß dann ihren Maximalwert erreichen, wenn alle aktivierte Moleküle auch wirklich reagieren. In diesem Falle wird allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Aktivierungsgeschwindigkeit identisch und die Ordnung der Reaktion muß sich im besprochenen Fall ändern von der ersten zur zweiten Ordnung.

Die entwickelten Anschauungen konnten, wie schon berichtet, durch Untersuchungen über die Hemmung der Monochloressigsäurehydrolyse durch Wasserstoffionen gestützt werden. Im folgenden wird nun über weitere Versuche berichtet, die feststellen sollten: a) ob es möglich ist, eine Bestätigung für den oben angenommenen Mechanismus der Anregung zu erhalten; b) ob man durch geeignete Auswahl bzw. Variation von Zusatzstoffen die Wirksamkeit bestimmter Substituenten oder Atomgruppen bzw. Schwingungsfrequenzen auf die R. G. erkennen kann.

1. Die Anregung der Monochloressigsäurehydrolyse.

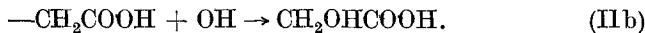
Zunächst muß vorausgeschickt werden, daß die Hydrolyse der Monochloressigsäure nach dem Ergebnis früherer Arbeiten keine einfache bimolekulare bzw. pseudomonomolekulare Reaktion ist. Sie ist vielmehr als eine — nach dem oben erwähnten *Lindemannschen* Schema verlaufende — Reaktionsfolge anzusehen, in der zunächst Cl abgespalten wird und das Cl-freie Radikal entsteht:



während unmittelbar darauf das Radikal entweder mit Wasser:



reagiert, oder mit dem — bei der augenblicklich zu vermutenden, örtlich unmittelbar benachbarten Hydrolyse des Cl-Atoms ($\text{Cl} + \text{HOH} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{OH}$) — entstehenden OH-Radikal:



Die Frage, woher die Chloressigsäuremolekel die zur Dissoziation nötige Schwingungsenergie hennimmt, beantwortet sich dadurch, daß die Reaktion auch bei kleinsten Konzentrationen erster Ordnung bleibt, was nicht der Fall sein dürfte, wenn ausschließlich Stöße zwischen Chloressigsäuremolekülen energieübertragend wirkten. Man muß daher annehmen, daß bei Stößen zwischen Säure- und Wassermolekülen Energie ausgetauscht wird. Daß dieses jedoch mit anderer Stoßausbeute als zwischen Säure- und Säuremolekülen erfolgt, geht aus der Tatsache hervor, daß bei hoher Konzentration an Chloressigsäure, wo relativ viel Stöße zwischen Chloressigsäuremolekülen stattfinden, die R. G. einen anderen, niedrigeren Wert besitzt als in verdünnter Lösung, wo sicher überwiegend durch Stöße mit Wasser Energie ausgetauscht wird. Im Sinne unserer Theorie bedeutet das, daß — erwartungsgemäß — die Energieübertragung zwischen gleichartigen Molekülen leichter vor sich geht als zwischen ungleichartigen. Im Gebiet kleiner Säurekonzentrationen, wo Aktivierung und Desaktivierung vorwiegend durch Wassermolekülen geschieht, wird daher die Dauer des angeregten Zustandes länger und daher die R. G. größer sein. Würde dagegen die Anregung bei allen Konzentrationen auf die gleiche Art, etwa nur durch Stöße zwischen Chloressigsäuremolekülen, vor sich gehen, dürfte die R. G. bei hohen Konzentrationen nicht abnehmen.

Sind diese Anschauungen richtig, dann hat man zu erwarten, daß auch andere, dem System zugesetzte Stoffe die R. G. verändern, da die Stoßausbeute ja prinzipiell für jede Art von Stoßpaar verschieden angenommen werden muß. Darüber hinaus sollten sich Aktivierungswärme und Aktionskonstante bei jeder Änderung der R. G. in der eingangs besprochenen Weise gleichsinnig ändern, wobei aber Zunahme von q Abnahme der R. G. bedingt. Das ist nun, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, tatsächlich der Fall. Hier sind für eine Reihe von Stoffen, von welchen jeweils 5 ccm zu 5 ccm der 3,05-molaren wässrigen Säurelösung hinzugefügt wurden, die Werte k sowie die Aktivierungswärmen q und die Aktionskonstanten A nach der *Arrheniusschen* Gleichung aufgeführt. Alle Stoffe hemmen deutlich die Reaktion. Wenn auch die Berechnung der q und A aus Messungen bei nur zwei verschiedenen Temperaturen erfolgte, die absolute Genauigkeit der Werte also nicht sehr groß sein kann, so ist doch einwandfrei daraus zu ersehen, daß bei sämtlichen Hemmungen sowohl q als auch A gegenüber der Reaktion im Wasser zunehmen. Auch die Hydrolyse ohne Zusatz scheint bei der doppelten Konzentration in Wasser

von 3,05 Mol/l bereits mit erhöhten Werten von q und A zu verlaufen (wegen der hier sich schon bemerkbar machenden Anzahl der Stöße zwischen gleichartigen Molekülen), wenn der Effekt auch kaum aus den Fehlergrenzen herausfällt.

Tabelle 1. Hemmung der Hydrolysengeschwindigkeit durch Zusätze. $c = 1,57$ n.

	$k_{351,7} \cdot 10^6$	$k_{361,7} \cdot 10^6$	q	$A \cdot 10^{-10}$
Ohne Zusatz	1,275	3,620	26 030	1,05
Methanol	0,833	2,444	27 180	6,8
Äthanol	0,417	1,250	27 750	7,6
Azeton	0,294	0,916	28 660	19,5
Dioxan	0,269	0,856	29 350	48,4
Ohne Zusatz, $c = 3,05$ n	1,027	2,917	26 350	2,3

Es wurden auch Messungen bei einer dritten Temperatur, nämlich 95° C, ausgeführt, doch ist ihre Genauigkeit geringer als die in Tabelle 1 aufgeführten. Bei hoher Temperatur reagiert nämlich die Chloressigsäure bereits so rasch, daß schon bei der Erwärmung, also in der Zeit vom Einbringen des Kölbehens in den Thermostaten bis zum Temperaturausgleich merklicher Umsatz eintritt, wodurch Schwierigkeiten bezüglich der Nullzeit entstehen. Die Anwärmezeit hängt bekanntlich u. a. von Größe und Gestalt der verwendeten Reaktionskölbchen ab. Die so erhaltenen k -Werte wurden daher nicht zur Berechnung der Aktivierungswärme herangezogen, doch zeigt Abb. 1, daß die Abweichungen von der Geraden, die man erhält, wenn man $\log k$ gegen $1/T$ aufträgt, gering sind.

Aus Abb. 1 kann noch eine andere, vielleicht besonders interessante Andeutung entnommen werden. Man bemerkt nämlich, daß die Geraden sich mit zunehmender Temperatur (abnehmendem $1/T$!) einander etwas nähern; im Grenzfall könnte also eine Temperatur existieren (die experimentell allerdings nicht erreichbar ist), bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Fällen die gleiche ist, unabhängig davon, welcher Stoff dem System zugesetzt wurde. Gerade ein solches Verhalten wäre eine Forderung der eingangs angestellten theoretischen Überlegungen. Denn wenn, nach dem oben Gesagten, die Unterschiede in q und A wirklich nur durch die größere oder kleinere Anzahl der mitwirkenden Energiezustände bedingt sind, dann müssen diese Unterschiede um so geringer werden, je höher die Versuchstemperatur ist, weil die höheren Energiezustände einen größeren Temperaturkoeffizienten besitzen [$d \ln k / d(1/T) = -q/R^2$]; daher nimmt ihr Einfluß auf q und A mit steigender Temperatur zu, solange, bis sich die niedrigen Energiezustände wegen ihres geringen Einflusses überhaupt nicht mehr auswirken, mit anderen Worten, bis alle $\log k - 1/T$ -Kurven zusammenlaufen.

Man wird bei der Betrachtung von Abb. 1 an eine Arbeit von *C. M. Schwab* und *E. Cremer*⁷ erinnert, welche an einem heterogenen System eine ganz ähnliche Beziehung zwischen $\log k$ und $1/T$ aufzeigte. An anderer Stelle wird auf diese Frage näher eingegangen werden.

2. Spezifische Wirkung von Zusatzstoffen.

Außer den bereits in Tabelle 1 angeführten, wurde noch eine Reihe weiterer Stoffe auf eine etwaige hemmende Wirkung hin untersucht. In

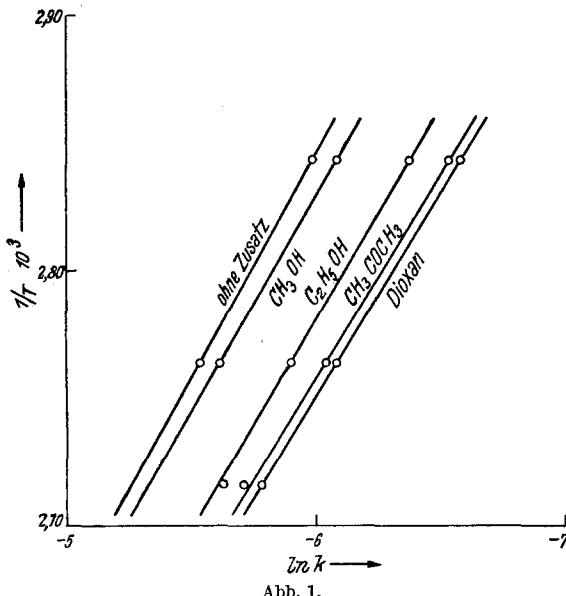


Abb. 1.

Tabelle 2 (S. 266) sind die Ergebnisse zusammengestellt. Es sind aufgetragen: in der zweiten Spalte die gefundenen k ; in der dritten deren Differenz gegen den k -Wert einer 1,57 n-Säurelösung ohne Zusatz; in Spalte 4 die Anzahl der zugefügten, nämlich in 5 ccm enthaltenen Mole des Zusatzstoffes; in der fünften Spalte der Quotient $\Delta k / \Delta n$, d. i. die molare Änderung von k , und schließlich in der letzten das Molekulargewicht des Zusatzstoffes. Die Temperatur betrug 95° C.

Zunächst ist festzustellen, daß bei sämtlichen zugesetzten Stoffen eine Hemmung eintritt. Dieselbe nimmt im allgemeinen mit dem Molekulargewicht zu. Sieht man von Methanol und Glykol als den ersten Gliedern einer Reihe ab, so kann man sogar in erster Näherung von einer Proportionalität von Molekulargewicht und Wirkung sprechen. Im Sinne unserer theoretischen Ausführungen wäre tatsächlich zu erwarten, daß ein zugesetzter Stoff um so besser Energie mit der Chloressigsäuremolekel

⁷ Z. physik. Chem. (A) 144, 243 (1929).

austauscht, je höher sein Molekulargewicht, d. h. je größer die Anzahl der vorhandenen Schwingungsfreiheitsgrade ist. Hier ist allerdings vorausgesetzt, daß jedem einzelnen Schwingungsfreiheitsgrad die gleiche Wirkung zukommt. Das ist zwar nicht sehr wahrscheinlich, doch ist aus den gegenwärtigen Meßresultaten eine Gruppenwirkung nicht zu ersehen. Würde man z. B. annehmen, daß die Wirkung des Azetons hauptsächlich durch die Ketogruppe, die der Alkohole durch die OH-Gruppe bedingt ist, so würde es verwunderlich erscheinen, daß die Essigsäure, deren Carboxyl man als $(CO + OH)$ auffassen kann, keine stärkere Hemmung zeigt. Damit soll nun nicht behauptet werden, daß überhaupt keine Gruppenwirkung vorhanden ist. Wahrscheinlich reicht lediglich die gegenwärtige Meßgenauigkeit nicht für derartige quantitative Betrachtungen aus. Aus der in nächster Zeit geplanten systematischen Durchmessung eines größeren Konzentrations- und Temperaturbereiches wird hervorgehen, ob eine Gruppenwirkung vorhanden ist.

Tabelle 2.
(Vergleichswert für $c = 1,57$ Mol/l: $k = 6,83 \cdot 10^6$.)

Zugesetzter Stoff	$k \cdot 10^6$	$4k \cdot 10^6$	$4n$	$4k/4n \cdot 10^6$	Mol.-Gew.
Methanol	4,79 extrap.	2,04	0,124	1,7	32
Äthanol	2,36	4,47	0,086	5,2	46
n-Propanol	2,16	4,67	0,067	7,0	60
i-Propanol	1,89	4,94	0,067	7,4	60
Äthylenglykol . . .	5,50	1,33	0,090	1,5	62
Diäthylenglykol . .	3,00	3,83	0,056	6,8	106
Dioxan	1,64	5,19	0,059	8,8	88
Azeton	1,94	4,89	0,068	7,3	58
Amcisensäure . . .	1,47	5,36	0,133	4,0	46
Essigsäure	0,78	6,05	0,087	7,0	60

Zusammenfassung.

Vom Verfasser ist a. a. O. zur Deutung der Hemmung der Monochlорessigsäurehydrolyse durch H^+ -Ionen eine Erklärung versucht worden. Diese Theorie wird hier auf die durch Zusatz organischer Lösungsmittel hervorgerufene Hemmung der Hydrolyse angewendet. Alle beobachteten Hemmungen sind mit Zunahme von Aktivierungswärme und Aktionskonstante übereinstimmend mit der Theorie verbunden. Die Wirkung ist im allgemeinen proportional dem Molekulargewicht, entsprechend der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade. Eine spezifische Gruppenwirkung kann an Hand des bisher vorliegenden Materials noch nicht festgestellt werden.

Herrn Prof. Dr. L. Ebert bin ich für sein stetes Interesse sowie zahlreiche wertvolle Hinweise zu großem Dank verpflichtet.