

Kinetische Untersuchung über die Spaltung von Chloralhydrat mit Natriumhydroxyd in wässriger Lösung

CHARLEY GUSTAFSSON und MONICA JOHANSON

Chemisches Institut der Universität Helsinki, Finnland

Chloral liegt in wässriger Lösung als Hydrat vor. Von starken Basen wird das Chloralhydrat bekanntlich quantitativ in Chloroform und Formiat gespalten. In vorliegender Arbeit wird der Mechanismus dieser Reaktion kinetisch untersucht.

Messungen von Enklaar u. a.¹ zeigen, dass das Chloralhydrat eine schwache Säure ist, die die spaltende Base unter Salzbildung teilweise neutralisiert, wonach das Chloralation in Chloroform und Formiat zerfällt. Dieser Zerfall scheint von der unverbrauchten Base katalytisch beschleunigt zu werden.

Wir haben die Wasserstoffionenkonzentration verdünnter, wässriger Chloralhydrat — Natriumhydroxydlösungen unmittelbar nach dem Mischen mittels Thymolphthalein als Indikator und einer Reihe von Glycinat-Puffern als Standard bestimmt und die Säuredissoziationskonstante des Chloralhydrats bei Zimmertemperatur zu $1,5 \times 10^{-10}$ berechnet². Diese Vorversuche, die hier nicht näher beschrieben werden, zeigen somit, dass das Chloralhydrat bei einem Überschuss an Natriumhydroxyd praktisch vollständig als Chloralationen vorliegt.

Man muss mit der Möglichkeit rechnen, dass der Zerfall des Chloralations nicht nur von Hydroxytionen, sondern auch von Chloralationen selbst und von Wasser («spontan») katalysiert verlaufen kann. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chloralhydrat und Natriumhydroxyd in verdünnter, wässriger Lösung könnte somit durch die Gleichungen 1 und 2 beschrieben werden.

$$\frac{dx}{dt} = (k_0 + k_1 [A^-] + k_2 [OH^-]) [A^-] \quad (1)$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{K_c} \times \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

- [HA] Die laufende Konzentration der undissoziierten Form des Chloralhydrats
- [A⁻] Die laufende Konzentration des Chloralations
- x Die laufende Konzentration des Formiats
- k_0 Die Geschwindigkeitskonstante des von Wasser katalysierten («spontanen») Zerfalls des Chloralations
- k_1 Die Geschwindigkeitskonstante des von Chloralationen katalysierten Zerfalls des Chloralations
- k_2 Die Geschwindigkeitskonstante des von Hydroxylionen katalysierten Zerfalls des Chloralations
- K_c Die Säuredissoziationskonstante (bezüglich der Konzentration) des Chloralhydrats
- K_w Das Ionenprodukt (bezüglich der Konzentration) des Wassers
- t Die Zeit

VERSUCHE

Die Versuche wurden mit den von Tommila³ beschriebenen, zweiteiligen Kolben durchgeführt. 5 ml Chloralhydratlösung und 5 ml Natriumhydroxydlösung wurden in je einen Schenkel der Versuchsgefäße abgemessen und in einem Thermostaten temperiert. Die Reaktion wurde mit Salzsäure unterbrochen und der Überschuss an Säure mit Bariumhydroxyd und Methylrot als Indikator zurücktitriert. Kontrollversuche zeigten, dass die Messungen von der besonders bei höherer Temperatur als Nebenreaktion eintretenden Bildung von Chlorionen praktisch nicht gestört wurden.

Die Reaktions- und Messflüssigkeiten wurden in üblicher Weise aus reinen Reagentien und ausgekochtem, destilliertem Wasser bereitet und gegen Kaliumbijdodat standardisiert. Der Gehalt der Chloralhydratlösungen wurde durch vollständige Spaltung mit einem Überschuss an Lauge kontrolliert.

Die Ionenkonzentration der Natriumhydroxydlösungen wurde mit Natriumchlorid auf 0,2 *N* eingestellt. Die Ionenkonzentration der Reaktionslösungen (nach dem Vermischen) war somit immer 0,1 *N*. In dieser Arbeit sind alle Konzentrationen in Äquivalenten pro Liter bei 20 C° und die Zeit immer in Sekunden angegeben.

DIE ERGEBNISSE BEI EINEM ÜBERSCHUSS AN NATRIUMHYDROXYD

Bei einem genügend grossen Überschuss an Natriumhydroxyd ist $[\text{OH}^-] = (b-a)$ und $[\text{A}^-] = (a-x)$, wenn die Anfangskonzentration des Chloralhydrats mit a und die Anfangskonzentration des Natriumhydroxyds mit b bezeichnet wird. Wenn man die Gleichung 1 unter diesen Bedingungen integriert und aus den Versuchsergebnissen die Geschwindigkeitskonstanten k_0 , k_1 und k_2 zu berechnen versucht, ergibt sich, dass k_0 und $k_1 (a-x)$, verglichen mit $k_2(b-a)$, unmessbar klein sind. Die Gleichung 1 geht deshalb in diesem Falle in Gleichung 3 über.

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (b-a) (a-x) \quad (3)$$

Die Reaktion ist somit bei gegebenen a - und b -Werten von erster Ordnung bezüglich des Chloralhydrats. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse bei einem Überschuss an Natriumhydroxyd zusammengestellt worden. Jeder $k_2 (b-a)$ -Wert, berechnet nach der bekannten Gleichung für Reaktionen erster Ordnung, ist das Mittel von wenigstens acht Messungen mit verschiedenen Reaktionszeiten.

Tabelle 1. Die Werte von $k_2 (b-a)$ und k_2 berechnet aus den Messungen bei einem Überschuss an Natriumhydroxyd.

C°	a	$(b-a)$	$k_2 (b-a)$	k_2
15	0,0052	0,0048	0,0051	1,06
15	0,0103	0,0097	0,0103	1,06
15	0,0082	0,0118	0,0130	1,10
15	0,0052	0,0148	0,0155	1,05
20	0,0052	0,0048	0,0096	1,99
20	0,0103	0,0088	0,0180	2,05
20	0,0082	0,0118	0,0240	2,03
20	0,0052	0,0139	0,0277	1,99
25	0,0054	0,0052	0,0185	3,56
25	0,0103	0,0088	0,0316	3,59
25	0,0082	0,0118	0,0434	3,68
25	0,0052	0,0139	0,0491	3,53
30	0,0054	0,0052	0,0333	6,40
30	0,0103	0,0088	0,0566	6,43
30	0,0082	0,0118	0,0747	6,33
30	0,0052	0,0139	0,0836	6,01

Die Geschwindigkeit einer Reaktion zwischen zwei Ionen ist von der Gesamtionenkonzentration abhängig. Um die scheinbare Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante des von Hydroxylionen katalysierten Zerfalls der Chloralationen berechnen zu können, müssen deshalb die bei der Ionenkonzentration 0,1 N experimentell erhaltenen k_2 -Werte auf unendliche Verdünnung extrapoliert werden. In Tabelle 2 sind die Mittelwerte der experimentell gefundenen k_2 -Werte und die mit Hilfe der bekannten Brönsted-Debye-Hückel'schen Gleichung auf unendliche Verdünnung extrapolierten k_2 -Werte zusammengestellt. Aus diesen lässt sich die scheinbare Aktivierungsenergie mittels der bekannten Arrhenius'schen Gleichung zu $E = 20,22$ Kcal und der Logarithmus der Aktionskonstante zu $\log A = 15,06$ berechnen. Die sich aus diesen errechneten k_2 -Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 bei der Ionenkonzentration 0,1 N, bei unendlicher Verdünnung und aus den Arrhenius'schen Konstanten berechnet.

C°	k_2		
	0,1 N	Unendliche Verdünnung	Aus den Arrhenius'schen Konstanten
15	1,07	0,52	0,52
20	2,02	0,97	0,96
25	3,59	1,72	1,71
30	6,29	2,99	3,01

DIE ERGEBNISSE BEI EINEM ÜBERSCHUSS AN CHLORALHYDRAT

Wenn $[A^-]/[HA]$ nicht zu gross oder zu klein ist, ist bei einem Überschuss an Chloralhydrat $[A^-] = (b-x)$ und $[HA] = (a-b)$. Wenn man unter diesen Bedingungen die Gleichung 1 integriert, erhält man für die Halbwertszeit $t_{1/2}$ die Gleichungen 4 und 5.

$$t_{1/2} = \frac{2,303}{k_0} \log \left(1 + \frac{1}{1 + k' b} \right) \quad (4)$$

$$k' = \frac{k_1}{k_0} + \frac{k_2 K_w}{k_0 K_c} \frac{1}{(a-b)} \quad (5)$$

Aus der Halbwertszeit der Reaktion bei verschiedenen b -Werten kann man k_0 und k' graphisch berechnen und aus den k' -Werten bei verschiedenen $(a-b)$ nach Einsetzen von k_0 , k_2 und K_w (nach Harned und Cook ⁴ berechnet) die Werte von k_1 und K_c berechnen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3, 4, 5 und 6 zusammengestellt. Die Halbwertszeiten wurden graphisch aus wenigstens acht Messungen mit verschiedenen Reaktionszeiten bestimmt. Die scheinbare Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante des von Wasser katalysierten (»spontanen«) Zerfalls des Chloralations sind aus den Mittelwerten der experimentellen k_0 -Werte zu $E = 29,58$ Kcal, $\log A = 17,79$ und die des von Chloralationen katalysierten Zerfalls des Chloralations aus den auf unendliche Verdünnung extrapolierten k_1 -Werten zu $E = 29,47$ Kcal, $\log A = 19,07$ berechnet worden. Aus diesen wurden wieder die Geschwindigkeitskonstanten berechnet und in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 3. Die Werte von k_0 und k' , berechnet aus den Messungen bei einem Überschuss an Chloralhydrat.

C^0	b	$(a-b)$	$t_{1/2}$	$k_0 \times 10^5$	k'
15	0,0099	0,0122	9760	2,25	310
15	0,0200	0,0124	5820	2,23	
15	0,0100	0,0224	13185	2,25	190
15	0,0300	0,0227	6170	2,25	
20	0,0099	0,0122	4080	5,63	290
20	0,0200	0,0124	2550	5,38	
20	0,0100	0,0224	5670	5,39	180
20	0,0300	0,0227	2580	5,62	
25	0,0099	0,0122	1910	12,6	270
25	0,0200	0,0124	1120	13,0	
25	0,0100	0,0224	2430	13,0	170
25	0,0300	0,0227	1185	12,8	
30	0,0099	0,0122	870	28,7	255
30	0,0200	0,0124	520	29,2	
30	0,0100	0,0224	1120	29,1	160
30	0,0300	0,0227	550	28,9	

Tabelle 4. Die Geschwindigkeitskonstante k_0 aus den experimentellen Ergebnissen und aus den Arrhenius'schen Konstanten berechnet.

C^0	$k_0 \times 10^5$	
	Experimentell	Berechnet
15	2,2	2,3
20	5,5	5,5
25	12,9	12,8
30	29,0	29,2

Tabelle 5. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 bei der Ionenkonzentration 0,1 N, bei unendlicher Verdünnung und aus den Arrhenius'schen Konstanten berechnet.

C°	$k_1 \times 10^3$		
	0,1 N	Unendliche Verdünnung	Aus den Arrhenius'schen Konstanten
15	1,04	0,50	0,52
20	2,64	1,27	1,25
25	6,45	3,09	2,92
30	13,3	6,34	6,64

Tabelle 6. Die Säuredissoziationskonstante K_c bei der Ionenkonzentration 0,1 N.

C°	$K_c \times 10^{10}$
15	1,1
20	1,4
25	1,7
30	2,0

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Messungsergebnisse, die Verifizierbarkeit der Arrhenius'schen Gleichung durch die Geschwindigkeitskonstanten und die Übereinstimmung zwischen den kinetisch und kolorimetrisch bestimmten Säuredissoziationskonstanten des Chloralhydrats sprechen für die Richtigkeit der Theorie.

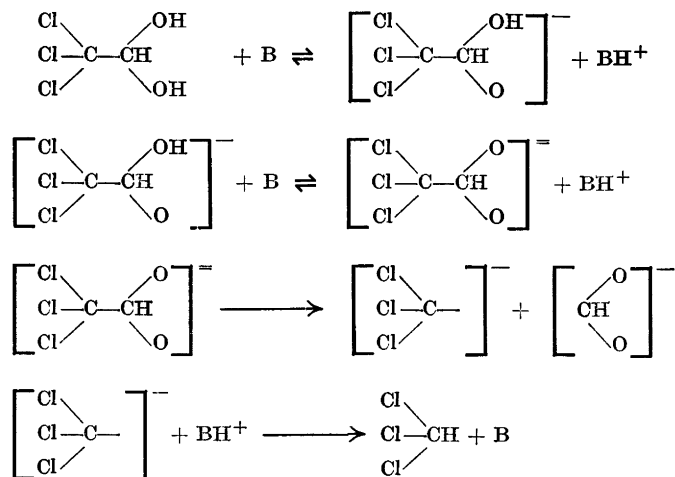
Die Säuredissoziationskonstante des Chloralhydrats ist von gleicher Größenordnung wie die des Phenols. Sie kann durch die acidifizierende Wirkung der Chloratome und durch die Tatsache, dass in Chloralhydrat zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom gebunden sind, verstanden werden.

Der Zerfall des Chloralations wird sowohl von Hydroxylionen wie auch von Chloralationen selbst katalytisch beschleunigt, und wir haben es somit mit einer Basenkatalyse zu tun. Dies deutet darauf hin, dass das Chloralation unter Bildung von einem negativ zweiwertigen Ion noch ein Proton an die Base abgibt. Erst dieses zweiwertige Ion zerfällt unter Rückbildung der Base in Chloroform und Formiation.

Auch der von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_0 bestimmte Zerfall des Chloralations kann am besten als eine von den Wassermolekülen bewirkte Basenkatalyse erklärt werden. Wenn dies richtig ist, müssen sowohl

k_0 wie die entsprechende Aktionskonstante mit 55,5 (der Molkonzentration des Wassers) dividiert werden.

Der Mechanismus der Reaktion zwischen Chloralhydrat und Basen könnte somit durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden.



ZUSAMMENFASSUNG

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chloralhydrat und Natriumhydroxyd wurde in wässriger Lösung bei der Gesamtionenkonzentration 0,1 *N* bei vier verschiedenen Temperaturen gemessen.

Die Säuredissoziationskonstante des Chloralhydrats wurde aus den kinetischen Daten berechnet (Tabelle 6).

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des von Wasser, von Chlorationen und von Hydroxylionen katalysierten Zerfalls des Chlorations (Tabellen 4, 5 und 2) sowie die scheinbare Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante der Reaktionen wurden berechnet.

Der Reaktionsmechanismus wurde diskutiert.

LITERATUR

1. Enklaar, J. E. *Rec. trav. chim.* **23** (1904) 419, **24** (1905) 419, **25** (1906) 297, **29** (1910) 173; Böttger, W., und Kötze, A. *J. prakt. Chem.* **65** (1902) 481; Arenson, S. B., Roller, P. E., und Brown, D. J. *J. Phys. Chem.* **30** (1926) 620; Vergl. auch Müller, E. *Neuere Anschauungen der Organischen Chemie* Berlin (1940) 150.
2. Vergl. Euler, H. v. *Ber.* **39** (1906) 347.
3. Tommila, E. *Ann. Acad. Sci. Fennicae A* **59:3** (1942) 9.
4. Harned, H. S., und Cook, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 2304.

Eingegangen am 15. Dezember 1947.