

Die Geschwindigkeit der Äthanolyse und der Hydrolyse des Äthylbromids in Wasser-Äthanolgemischen

S. KILPI

Chemisches Institut der Universität Helsinki, Finnland

Auf Grund der Geschwindigkeitskoeffizienten der Solvolyse des Äthylbromids in Wasser-Äthanolgemischen wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hydrolyse und der Äthanolyse berechnet. In den wasserärmsten Gemischen ist die Geschwindigkeit der Äthanolyse und der Hydrolyse nach den Messungen annähernd proportional der stöchiometrischen Konzentration des Äthanol bzw. des Wassers. Die auf Grund der Geschwindigkeitskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen berechneten Temperaturkoeffizienten ändern sich mit der Zusammensetzung des Gemisches. In den wasserärmsten Gemischen wurde diese Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten von der Zusammensetzung des Lösungsmittels als von der Veränderung der Solvatationsverhältnisse verursacht erklärt.

Aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der Solvolyse des Äthylbromids in wasserfreiem Äthanol und in einem Gemische, welches Wasser und Äthanol im Molverhältnis von 1:10 enthielt, berechnete der Verfasser¹ die Geschwindigkeitskoeffizienten der Äthanolyse und der Hydrolyse. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat sich bei vielen Reaktionen, insbesondere in wasserarmen Äthanollösungen, als von der Zusammensetzung des Gemisches stark abhängig erwiesen. Es war deshalb von Interesse, zu untersuchen, inwieweit die Koeffizienten der obigen Solvolyse von der Zusammensetzung der Lösung abhängig sind. Zu diesem Zweck wurden in der vorliegenden Arbeit die Geschwindigkeitskoeffizienten der Solvolyse bei verschiedenen Temperaturen in wasserfreiem Äthanol und in Gemischen mit den stöchiometrischen Molverhältnissen 1:10, 1:6, 1:3 und 1:1 für $[H_2O]/[C_2H_5OH]$ bestimmt.

Die Materialien. Wasserfreies Äthanol wurde aus 96 %igem Äthanol durch Behandeln mit CaO und darauf mit Magnesium, welches mit Jod aktiviert worden war², und zuletzt mit wasserfreiem $CuSO_4$ hergestellt. Das in den folgenden Messungen verwendete Äthanol war 99,95—99,99 %ig.

Äthylbromid wurde aus Äthanol und Kaliumbromid durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure bereit.³ Sp. 38,5°C bei 765 mm.

DIE MESSUNGEN

Die Messungen wurden bei 45°, 55°, 65° und 75°C ausgeführt und in einigen Fällen auch bei 25°, 35° und 40°C. Die Temperatur des Thermostaten verblieb innerhalb 0,02°C konstant. Der durch die Solvolyse gebildete Bromwasserstoff wurde titrimetrisch mit ca. 0,01 N Ba(OH)₂ oder mit kohlenstoffsaurem NaOH gemessen. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet. Da das Lösungsmittel zur Farbenveränderung selbst Alkali verbrauchte, wurden alle Titrationsen in der Weise ausgeführt, dass die Lösung am Ende der Titration ca. 10 ml Äthanol und 40 ml Wasser enthielt. Dann verbrauchte das Lösungsmittel 0,40 ml 0,01 N Base, welche von der verbrauchten Basenmenge abgezogen wurde.

Bei den Titrationsen wurden geeichte Mikrobüretten von 2 oder 5 ml Inhalt mit Einteilung von 0,01 bzw. 0,02 ml verwendet.

Alle Konzentrationen sind im folgenden in Mol pro 1 000 g Lösungsmittel angegeben. Das Äthylbromid wurde in dünnwandige Ampullen eingewogen und diese in abgewogenen Mengen Äthanol zerbrochen. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Wasser-Äthanolgemisch bestimmt werden sollte, wurde zu der alkoholischen Lösung eine berechnete Menge Wasser hinzugefügt. Etwa 10 ml Lösung wurden in eine gewogene, mit einem kapillaren Hals versehene Ampulle abgefüllt, die Ampulle zugeschmolzen und gewogen. In der Ampulle befand sich nur so viel Luft, dass ein Zerspringen der Ampulle wegen der Ausdehnung der Flüssigkeit nicht zu befürchten war.

Die Konzentration des Äthylbromids war ca. 0,1 M. Der Geschwindigkeitskoeffizient verblieb in dem Konzentrationsbereich 0,05 — 0,15 M des Äthylbromids innerhalb der Versuchsfehler konstant. Nach einer gewissen Zeit wurde der gebildete Bromwasserstoff titriert. Die Titrationsen wurden möglichst am Anfang der Reaktion ausgeführt, denn die von dem gebildeten Bromwasserstoff verursachte Gegenreaktion erschwert die Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Solvolyse wegen der starken Elektrolytwirkung auf die Reaktion von HBr mit Äthanol.^{5,6}

Entsprechend den Geschwindigkeitsgleichungen bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Äthanol⁴ gilt bei der Solvolyse von Äthylbromid⁵:

$$dx/dt = k_2(a - x) - k_1x^2 \quad (1)$$

wo k_2 und k_1 die Geschwindigkeitskoeffizienten der Solvolyse bzw. der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Äthanol sind. Die Anfangskonzentration des Äthylbromids wird mit a bezeichnet und x ist die Konzentration des gebildeten Bromwasserstoffs. Wenn die Wirkung der Gegenreaktion zu vernachlässigen ist, erhält man k_2 nach der Gleichung:

$$k_2 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (2)$$

Im allgemeinen konnte die Gleichung (2) verwendet werden. Nur in absolutem Äthanol musste bei höheren Temperaturen die Berechnung nach der Gleichung (1) ausgeführt werden wegen der Gegenreaktion des Bromwasserstoffs mit Äthanol. Weil der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 ,

insbesondere bei kleinen Konzentrationen des Bromwasserstoffs, sich mit der Zunahme der Konzentration von Bromwasserstoffsäure sehr stark verändert, war die Integration der Gleichung (1) graphisch auszuführen² nach den Gleichungen:

$$k_2 t = \int_0^x dx / \{ (a-x) - (k_1/k_2)_0 x^2 / \varphi(x) \} \quad (3)$$

$$\log \varphi(x) = 2A' \sqrt{x} / (1 + \alpha \sqrt{x})$$

Durch die Funktion (x) wird die Elektrolytwirkung nach der Debye-Hückelschen Theorie bei kleinen Elektrolytkonzentrationen ausgedrückt. Der Koeffizient A' wurde unter Anwendung der von Åkerlöf⁷ bestimmten Werte der Dielektrizitätskonstante in den Wasser-Äthanolgemischen berechnet. Auf Grund der Werte von Grunwald und Winstein⁵ wurde für α bei 55°C der Wert 1,20 berechnet. In der Tabelle 1 sind die Werte von $2A'$ und α bei 55°C und die gemäss der Debye-Hückelschen Gleichung auf 65°C und 75°C reduzierten Werte bezeichnet. Diese Werte gelten für die Darstellung der bezüglichen Elektrolytwirkung, wenn die Konzentration des Bromwasserstoffs nicht über 0,01 N steigt.

Tabelle 1.

$t^\circ\text{C}$	$2A'$	α	$pk_{1,0}$ bei 0,00373 N	$pk_{1,0}$
75	7,54	1,24		2,02
65	7,02	1,22	3,05	2,65
55	6,70	1,20	3,70	3,32

Die Werte von $pk_{1,0}$ sind aus den von uns bei 55° und 65°C in 0,00373 N Bromwasserstofflösung gemessenen Werten mit Anwendung von $2A'$ und α der Tabelle berechnet worden. Der Wert 2,02 für $pk_{1,0}$ bei 75°C wurde mit der Arrheniusschen Gleichung aus den Werten bei 55° und 65°C berechnet. Wenn die Konzentration in Mol pro Liter Lösung ausgedrückt wird, erhält man mit $d_{55} = 0,7585$ aus 3,32 für $pk_{1,0}$ bei 55°C den Wert 3,20, der gut mit dem von Grunwald und Winstein⁵ erhaltenen 3,185 übereinstimmt.

Aus den Tabellen 2—4, in denen die Messresultate in Äthanol bei 55°, 65° und 75°C angeführt sind, ist der Einfluss der Gegenreaktion des Bromwasserstoffs auf k_2 zu ersehen. Diese Messungen sind zugleich Beispiele für die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten in dieser Arbeit. In den Tabellen bezeichnet g das Gewicht der Lösung in Gramm, v die von HBr verbrauchte Menge 0,01056 N Ba(OH)₂ in ml. x_∞ ist die Konzentration von HBr im Gleichgewicht, ermittelt mit Hilfe der entsprechenden nach der Debye-Hückelschen Gleichung aus $(k_1/k_2)_0$ berechneten Werten k_1/k_2 . Beim graphischen Integrieren kann zuerst der nach der Gleichung (2) sich ergebende Wert für k_2 verwendet werden. Wenn nötig, muss man mit dem durch die graphische Integration erhaltenen Wert von k_2 die Berechnung von neuem ausführen.

Tabelle 2. Äthanollösung; 75°C; $a = 0,1347$; $(k_1/k_2)_0 = 5\ 200$.

g	t (sec.)	v	$x \times 10^3$	pk_2 (nach 2)	pk_2 (nach 3)	k_1/k_2	$x_\infty \times 10^3$
10,014	$1,80 \times 10^4$	3,66	3,87	5,78	5,74	1 980	7,9
10,121	$1,80 \times 10^4$	3,74	3,91	5,78	5,74	1 980	7,9
9,522	$2,16 \times 10^4$	3,97	4,42	5,80	5,76	1 882	8,1
10,504	$2,52 \times 10^4$	5,00	5,04	5,81	5,76	1 775	8,4

Tabelle 3. Äthanollösung; 65°C; $a = 0,1430$; $(k_1/k_2)_0 = 3\ 700$.

g	t (sec.)	v	$x \times 10^3$	pk_2 (nach 2)	pk_2 (nach 3)	k_1/k_2	$x_\infty \times 10^3$
9425	$7,47 \times 10^4$	5,05	5,75	6,25	6,23	1205	
8891	$8,17 \times 10^4$	5,19	6,25	6,25	6,22	1150	10,7

Tabelle 4. Äthanollösung; 55°C; $a = 0,1430$; $(k_1/k_2)_0 = 2\ 340$.

g	t (sec.)	v	$x \times 10^3$	pk_2 (nach 2)	pk_2 (nach 3)	k_1/k_2	$x_\infty \times 10^3$
9,904	$7,35 \times 10^4$	1,97	2,13	6,69	6,69	1198	
8,978	$1,292 \times 10^5$	3,00	3,58	6,71	6,69	987	
10,220	$1,292 \times 10^5$	3,48	3,65	6,70	6,68	975	
9,938	$1,358 \times 10^5$	3,72	4,02	6,68	6,66	942	
8,400	$1,418 \times 10^5$	3,17	4,05	6,69	6,67	935	
10,727	$1,637 \times 10^5$	4,70	4,70	6,69	6,67	880	12,19

Der Einfluss der Gegenreaktion auf die Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Solvolyse ist bei 75°C am grössten, weil die Geschwindigkeit der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Äthanol viel stärker mit der Temperatur steigt als die der Solvolyse. Dennoch hält sich der mit Hilfe der Gleichung (2) berechnete Geschwindigkeitskoeffizient beim Fortlaufen der Reaktion innerhalb der Versuchsfehler konstant. Dies wird dadurch verursacht, dass sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Gegenreaktion bei der Zunahme von HBr wegen der Elektrolytwirkung stark vermindert. Zugleich wächst die Konzentration x_∞ des Bromwasserstoffs bei dem Gleichgewicht, das dem bezüglichen Wert von k_1/k_2 entspricht. Bei 65° und 55°C sind die nach den Gleichungen (2) und (3) berechneten Werte innerhalb der Versuchsfehler gleich gross. In den wasserhaltigen Gemischen braucht die Gegenreaktion nicht berücksichtigt zu werden.

Die von Grunwald und Winstein⁵ für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Solvolyse bei 55°C erhaltenen Werte, welche mit dem Fortschreiten der Reaktion kleiner werden, nähern sich bei zunehmender HBr-Konzentration dem von uns erhaltenen Wert. Der grössere Unterschied im Anfang der Reaktion bei niedrigerer HBr-Konzentration ist wahrscheinlich dadurch verursacht, dass in unseren Messungen die von dem Lösungsmittel verbrauchte Basenmenge von der in der Titration verbrauchten Menge abgezogen wurde (s. 1144).

In Tabelle 5 sind die gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 zusammengefasst. Mit Hilfe der bei 45°, 55°, 65° und 75°C gemessenen Werte wurden die in den Tabellen 6 und 7 angeführten Geschwindigkeitskoeffizienten $k_2'/[C_2H_5OH]$ und $k_2''/[H_2O]$ der Äthanolyse und der Hydrolyse berechnet, wobei die folgende Bezeichnung angewendet wurde:

$$k_2 = k_2' + k_2''$$

Tabelle 5. Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen p_{k_2} -Werte in Äthanol (I) und in den Äthanol-Wassergemischen II, III, IV und V.

Lösungs- mittel Tempe- ratur in °C.	I [C ₂ H ₅ OH] = 21,73		II [C ₂ H ₅ OH] = 20,9 [H ₂ O] = 2,09		III [C ₂ H ₅ OH] = 20,4 [H ₂ O] = 3,40		IV [C ₂ H ₅ OH] = 19,23 [H ₂ O] = 6,41		V [C ₂ H ₅ OH] = 16,51 [H ₂ O] = 16,51	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
75	5,75	5,77	5,54	5,53	5,46	5,47	5,28	5,31	4,93	4,93
65	6,22	6,21	5,97	5,98	5,92	5,91	5,76	5,73	5,36	5,35
55	6,68	6,68	6,43	6,46	6,37	6,37	6,20	6,18	5,77	5,79
45	7,18	7,18	6,98	6,96	6,84	6,85	6,62	6,65	6,26	6,25
40			7,23	7,23						
35					7,35	7,36	7,16	7,15		
25			8,05	8,07						

Tabelle 6. $k_2'/[C_2H_5OH]$, erhalten aus den Werten von k_2 in I bzw. in I, II, III und IV; $k_2''/[H_2O]$ erhalten aus den Werten von k_2 in I und II bzw. in I, II, III und IV.

°C	$p(k_2'/[C_2H_5OH])$				$p(k_2''/[H_2O])$	
	I		I, II, III, IV		I, II	I, II, III, IV
	erhalten aus k_2	ber. nach a)	aus k_2	ber. nach b)	aus k_2	aus k_2
75	7,09	7,11	7,10	7,07	6,24	6,25
65	7,56	7,55	7,52	7,54	6,65	6,76
55	8,02	8,02	8,00	8,03	7,09	7,16
45	8,52	8,52	8,58	8,55	7,69	7,54

Tabelle 7. $p(k_2''/[H_2O])$ in verschiedenen Äthanol-Wassergemischen.

Lösungs- mittel °C	II		III		IV		V	
	aus k_2 erhalten	ber.						
75	6,27	6,24	6,29	6,31	6,25	6,29	6,18	6,18
65	6,65	6,67	6,75	6,72	6,74	6,69	6,60	6,59
55	7,08	7,13	7,16	7,15	7,15	7,12	7,00	7,02
45	7,65	7,61	7,59	7,61	7,54	7,57	7,49	7,48
40	7,87	7,87						

Die auf Grund der Werte von k_2 in absolutem Äthanol (Lösung I) berechneten Werte von $k_2'/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ befinden sich in der zweiten Kolumne der Tabelle 6. Aus diesen Werten ergeben sich für die Koeffizienten E und A der Arrhenius'schen Gleichung:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

folgende Werte:

$$\text{a) } E = 24,05 \text{ kcal; } \log A = 7,90$$

Diese, sowie alle anderen hier angegebenen Werte von E und A sind nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet worden. Die berechneten Werte der Kolumne 3 in Tabelle 6 sind mit Anwendung der Werte a) berechnet worden. Die 6. Kolumne enthält die Werte $k_2''/[\text{H}_2\text{O}]$, aus den Werten von k_2 in den Lösungen I und II berechnet. Ausserdem wurden $k_2'/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ und $k_2''/[\text{H}_2\text{O}]$ auf Grund der Werte von k_2 in den Lösungen I, II, III und IV nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die in dieser Weise erhaltenen Werte befinden sich in den Kolumnen 4 und 7 der Tabelle 6. Ein Vergleich der letztgenannten, unter Berücksichtigung aller mit Lösungen I, II, III und IV erhaltenen Werte, mit den Werten der Kolumnen 2 bzw. 6 zeigt, dass die Übereinstimmung in Bezug auf $k_2'/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ besser ist als in Bezug auf $k_2''/[\text{H}_2\text{O}]$. Die Unterschiede bei $k_2'/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ übersteigen kaum die Versuchsfehler. Doch ist auch in Bezug auf $k_2''/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ mit Änderung der Temperatur ein merkbarer Gang zu erkennen. Dies ist ersichtlich, wenn man die sich aus den Angaben der Kolumne 4 ergebenden Werte

$$\text{b) } E = 25,11 \text{ kcal; } \log A = 8,59$$

mit den Werten a) vergleicht. Die Kurven 1 der Abbildung 1 zeigen die nach den Werten a) und b) berechnete Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur.

Wegen der verhältnismässig nahen Übereinstimmung der Werte $k_2'/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ der Kolumnen 2 und 4 der Tabelle 6 sind die Werte der Kolumne 4 wahrscheinlich annähernd gleich den Werten von $k_2'/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ in je einem der Gemische II, III und IV. Deshalb wurde $k_2''/[\text{H}_2\text{O}]$ mit Hilfe der nach den Werten b) sich ergebenden Werte von $k_2'/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ in jeder der Lösungen II, III und IV einzeln berechnet. Auch in dem von den übrigen Gemischen betreffend Zusammensetzung am meisten abweichenden Gemische V wurde $k_2''/[\text{H}_2\text{O}]$ in derselben Weise berechnet, obgleich es in die obigen Berechnungen nicht aufgenommen war, da in diesem Fall die Äthanolyse neben der Hydrolyse von untergeordneter Bedeutung ist und die Berechnung von $k_2''/[\text{H}_2\text{O}]$ deshalb weniger von der Genauigkeit des Wertes von $k_2'/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ abhängt. Die nach dem obigem erhaltenen Werte von $k_2''/[\text{H}_2\text{O}]$ sind in Tabelle 7 angegeben.

Ausser den Messungen bei 45°, 55°, 65° und 75°C sind in den Tabellen 5 und 7 auch die Ergebnisse der Messungen bei einigen niedrigeren Temperaturen angegeben. Die berechneten Werte der Tabellen 5, 6 und 7 sind mit den in der Tabelle 9 angeführten Werten von $\log A$ und E erhalten worden. Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gemessenen ist auch bei den Temperaturen 25°, 35°, und 40°C gut; die bei diesen Temperaturen

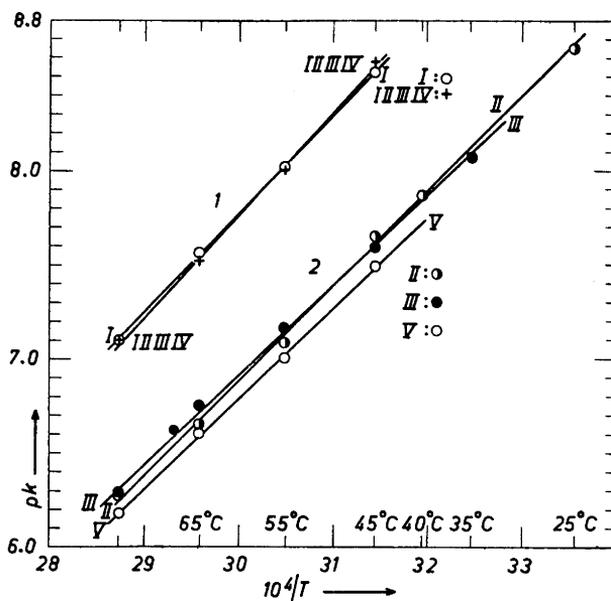


Abbildung 1. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur. 1 : $p(k_2'/[C_2H_5OH])$ nach den Messungen in Äthanol (I) und in den Gemischen I, II, III und IV. 2 : $p(k_2''/[H_2O])$ in den Gemischen II, III und V.

ausgeführten Messungen wurden zur Berechnung der Temperaturkoeffizienten nicht verwendet.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten $k_2'/[C_2H_5OH]$ und $k_2''/[H_2O]$ von der Temperatur in verschiedenen Gemischen ist aus der Abbildung 1 ersichtlich.

DISKUSSION

Wie aus Tabellen 6 und 7 und aus der Abbildung 1 zu ersehen ist, übersteigt die Änderung von $k_2'/[C_2H_5OH]$ mit der Zusammensetzung des Wasser-Äthanolgemisches kaum die Versuchsfehler der bei 45° bis 75° ausgeführten Messungen der Gemische I, II, III und IV. Auch betreffend $k_2''/[H_2O]$ ist die Änderung der Gemische II, III und IV verhältnismässig klein. Danach ist die Geschwindigkeit der Äthanolyse und der Hydrolyse in den genannten Gemischen annähernd proportional der stöchiometrischen Konzentration des Äthanol bzw. des Wassers. In dem Gemisch V weicht der erhaltene Wert von $k_2''/[H_2O]$ etwas mehr von den in den anderen Gemischen berechneten Werten ab, als sich die in diesen erhaltenen Werte voneinander unterscheiden.

In Tabelle 8 ist der Wert des Verhältnisses $k_2''/[H_2O] : k_2'/[C_2H_5OH]$ in verschiedenen Wasser-Äthanolgemischen und bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Der Wert nimmt beim Abnehmen der Temperatur zu. Das Gemisch V unterscheidet sich von den übrigen Gemischen II, III und IV

dadurch, dass der Geschwindigkeitskoeffizient der Hydrolyse im Gemisch V im Vergleich mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Äthanolyse grösser ist in den anderen Gemischen.

Tabelle 8. Das Verhältnis $k_2^*/[H_2O]:k_2'/[C_2H_5OH]$.

°C	Lösungsmittel	II	III	IV	V
	75		6,7	5,7	6,0
65		7,3	6,6	7,0	9,0
55		8,0	7,6	8,1	10,2
45		8,6	8,8	9,5	10,7

Tommila, Tiilikainen und Voipio⁸ haben die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hydrolyse verschiedener Alkylhalogenide in Aceton-Wassergemischen gemessen und auf Grund der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie und der Aktivierungsentropie von der Zusammensetzung des Gemisches den Einfluss der Solvatation auf die Hydrolysegeschwindigkeit diskutiert.

Auch in den Wasser-Äthanolgemischen ist wegen der Bildung der Wasser-Äthanololvate die Solvatation bei der Diskussion der Abhängigkeit der Hydrolyse- und Äthanolysegeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches zu berücksichtigen. Der Einfluss der Zusammensetzung des Wasser-Äthanolgemisches auf die Geschwindigkeit der Solvolyse von Äthylbromid erscheint am deutlichsten in der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur und dementsprechend auch in den in der Tabelle 9 dargestellten Werten der Aktivierungsenergie E , der Aktionskonstante A und der Aktivierungsentropie ΔS^* .

Tabelle 9. Aktivierungsenergie, Aktionskonstante und Aktivierungsentropie der Solvolyse von Äthylbromid in Wasser-Äthanolgemischen.

Reaktion	Lösungsmittel	E (kcal)	$\log A$	ΔS^* (cal)
Äthanolyse	I	24,05	7,90	-22,8
»	I II III IV	25,11	8,59	-19,6
Hydrolyse	II	23,28	8,28	-21,5
»	III	21,95	7,38	-25,2
»	IV	21,79	7,30	-25,6
»	V	22,17	7,65	-24,0

Der verhältnismässig geringe Einfluss der Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitskoeffizienten der Äthanolyse und der Hydrolyse wird von den miteinander parallelen Veränderungen von E und ΔS^* verursacht. Entgegen der durch das Steigen von E verursachten Verkleinerung des Geschwindigkeitskoeffizienten wirkt das gleichzeitige Steigen

der Aktivierungsentropie, welches auf den Geschwindigkeitskoeffizienten nach der Gleichung⁹.

$$A = 2,1 \times 10^{10} T e^{\Delta S^*/T}$$

erhöhend einwirkt.

Beim Hinzufügen von Wasser zu Äthanol steigt sowohl E als ΔS^* der Äthanolyse. Dieses kann als von der Solvatation der Äthanolmoleküle durch die Wassermoleküle verursacht erklärt werden. Denn hierdurch sinken die Äthanolmoleküle auf ein niedrigeres Energieniveau, was eine Vergrößerung der Aktivierungsenergie veranlasst. Zugleich wirkt die Solvatation auf die Ordnung der Atome der reagierenden Komponente vergrößernd, weshalb die Verkleinerung der Entropie bei der Bildung des einen grösseren Ordnungsgrad und eine niedrigere Entropie besitzenden Übergangskomplexes geringer ist als in dem wasserfreien Äthanol. Dementsprechend ist die Aktivierungsentropie der Äthanolyse in wasserhaltigem Äthanol weniger negativ als in wasserfreiem Äthanol.

Weil die Berechnung von $k_2''/[H_2O]$ nur indirekt aus k_2 durch Anwendung der mit gewissen Annahmen berechneten Werte von $k_2'/[C_2H_5OH]$ auszuführen ist, kann die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie und der Aktivierungsentropie von der Zusammensetzung des Gemisches in Bezug auf $k_2''/[H_2O]$ nur in grossen Zügen betrachtet werden. In entsprechender Weise wie bei der Äthanolyse kann das Steigen von E und ΔS^* der Hydrolyse bei Zunahme der Äthanolkonzentration in den Gemischen II, III und IV als von der Solvatation verursacht erklärt werden. Denn in diesem Fall ist die Solvatation der Wassermoleküle durch die Äthanolmoleküle verhältnismässig um so vollständiger, je geringer die Konzentration des Wassers ist. Beim Übergang von IV zu V ist die Veränderung von E und ΔS^* von den erwähnten Verhältnissen abweichend, indem sowohl E als ΔS^* bei der Abnahme der Äthanolkonzentration steigen. Das Ansteigen des ΔS^* beim Übergang von IV zu V könnte erklärt werden durch Abnahme der Entropie der Wassermoleküle, z.B. durch Assoziation, welche bei kleineren Äthanolkonzentrationen eine grössere Wirkung auf die Aktivierungsentropie hat als die Solvatation durch die Äthanolmoleküle.

Nach der obigen Betrachtung kann bezüglich der Werte von E und ΔS^* der behandelten Solvolysereaktionen die Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels in den wasserärmsten Gemischen als von den veränderten Solvatationshältnissen verursacht erklärt werden. Die trotz der Änderung von E und ΔS^* relativ gute Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Veränderung der Zusammensetzung des Gemisches beruht darauf, dass die Veränderung von E und die von ΔS^* in ihrer Wirkung auf die Geschwindigkeitskoeffizienten sich zum grössten Teil gegenseitig kompensieren.

Bei der Ausführung der Messungen sind mir K. Arnala, Eva Lindell, P. Ollari, Hilikka Siltanen, und L. Uno behilflich gewesen.

Die Ausführung dieser Arbeit ist von *Valtion Luonnontieteellinen Toimikunta* mit einem Stipendium unterstützt worden, wofür ich meinen Dank ausspreche.

LITERATUR

1. Kilpi, S. *Suomen Kemistilehti* **26 B** (1953) 9.
2. Lund, H. und Bjerrum, J. *Ber.* **64** (1931) 210.
3. Gattermann-Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 36. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin 1954, S. 86.
4. Kilpi, S. *Z. physik. Chem.* **86** (1914) 427.
5. Grunwald, E. und Winstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2051.
6. Kilpi, S., *Z. physik. Chem. A* **166** (1933) 289.
7. Åkerlöf, G. *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 4125.
8. Tommila, E., Tiilikainen, M. und Voipio, A. *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser A II* **65** (1955).
9. Glasstone, S., Laidler, K. J. und Eyring, H. *The Theory of Rate Processes*. New York 1941, S. 416, 452.

Eingegangen am 3. Mai 1957.