

Lösungsmiteleinfluss und Elektrolytwirkung bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *n*-Propanol in *n*-Propanol-Wassergemischen

S. KILPI und EVA LINDELL

Chemisches Institut der Universität Helsinki, Finnland

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_2 der Einwirkung von HCl auf *n*-Propanol bzw. der Solvolyse des gebildeten Propylchlorids wurden in wasserarmen Propanol-Wassergemischen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Der auf unendliche Verdünnung extrapolierte und auf ein Mol Propanol bezogene Geschwindigkeitskoeffizient k_0 befriedigt die Gleichung (1). Die Zunahme des Ionenabstands beim Steigen des Wassergehalts und die dabei stattfindende Veränderung der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie wurden in Beziehung zu der Solvation diskutiert. Beim Darstellen der Elektrolytwirkung mit der Debye-Hückelschen Gleichung wurde statt $2Bm$ ein empirisch entwickelter elektrostatischer Ausdruck verwendet, mit dem die Wirkung der Veränderung der Dielektrizitätskonstante und des Ionenabstands auf den Aktivitätskoeffizienten thermodynamisch berechnet werden kann. Der Ionenabstand von HCl ist nach den Messungsergebnissen in konzentrierter Lösung gleich $1,84 \text{ \AA}$ entsprechend dem Wert des Ionenabstands in nichtsolvatisiertem Zustand.

LÖSUNGSMITTELEINFLUSS

Der auf unendliche Verdünnung extrapolierte und auf ein Mol Äthanol bezogene Geschwindigkeitskoeffizient k_0 der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Äthanol und der Ionenaktivitätskoeffizient γ_0 befriedigen nach unseren Messungen die folgenden Gleichungen:¹

$$\left. \begin{aligned} 2 \log \gamma_0/\gamma_0' &= \frac{e^2}{2,303 kT} \left(\frac{1}{Da} - \frac{1}{D'a'} \right) \\ \log k_0/k_0' &= 2 \log \gamma_0/\gamma_0' \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

wenn mit D und D' die Dielektrizitätskonstanten der miteinander verglichenen Gemische bezeichnet werden. Beim Ausdrücken des Ionenabstands a in \AA -Einheiten ergibt sich:

$$2 \log \gamma_0/\gamma_0' = \frac{7,25 \times 10^4}{T} \left(\frac{1}{Da} - \frac{1}{D'a'} \right) \quad (1')$$

In einer früheren reaktionskinetischen Arbeit über die Einwirkung von HCl auf Propanol in Propanol-Wassergemischen wurde von einem² von uns die beobachtete starke Zunahme des Geschwindigkeitskoeffizienten beim Zunehmen des Propanolgehalts mit der Veränderung des theoretisch berechneten Aktivitätskoeffizienten verglichen. Der Aktivitätskoeffizient wurde mit einer Gleichung berechnet, die mit der obigen Gleichung (1) quantitativ identisch ist. Die Werte der mittleren Ionenradien wurden auf Grund der Elektrolytwirkung mit Anwendung der Gleichung von Gronwall, La Mer und Sandved berechnet. Die Konzentration der verdünntesten Lösung war zu gross um genaue Werte für a zu bekommen. Trotzdem war die Übereinstimmung der Veränderung des Geschwindigkeitskoeffizienten mit der berechneten Veränderung des Aktivitätskoeffizienten deutlich.

Beim Untersuchen der Einwirkung von HCl auf Propanol wird im folgenden für a des HCl in Propanollösung der Wert 1,84 Å angenommen, welchen Wert man mit der Gleichung (1) in Äthanollösung erhält³ auf Grund der potentiometrischen Messungen von Scatchard und von Harned und Mitarbeitern, wenn für den Ionenabstand in Wasserlösung 4,22 Å verwendet wird. Die Übereinstimmung des Wertes 1,84 mit dem von Pauling für den Ionenradius von Cl⁻ berechneten Wert 1,81 ist zu erklären als verursacht durch die kleinere Solvation des Protons in Alkohollösung in Vergleich mit der Solvation in Wasserlösung.

In der Tabelle 1 sind die auf Grund der in den Propanol-Wassergemischen ausgeführten kinetischen Messungen mit Hilfe von (1) ermittelten Werten des Ionenabstands a_0 angegeben.

Tabelle 1. Die ermittelten Werte des Ionenabstands a_0 von HCl in den Wasser-Propanolgemischen.

Gew. % Propanol	99,82	97,09	95,24	90,91
[H ₂ O]:[C ₃ H ₇ OH]		1:10	1:6	1:3
$T^{\circ}\text{C}$	a_0 in Å			
85	1,84	1,98	2,02	2,06
75	1,84	2,016	2,066	2,08
65	1,84	2,062	2,11	—
55	1,84	2,092	2,18	—

Die auf Grund der gemessenen Werte k_0 berechnete Veränderung des Ionenaktivitätskoeffizienten beim Variieren des Wassergehalts und die nach Åkerlöf⁴ berechneten Werte der Dielektrizitätskonstante der Gemische sind in der Tabelle 2 dargestellt. Bei den untersuchten verhältnismässig niedrigen Temperaturen konnte der Geschwindigkeitskoeffizient Propanol-Wasser-Gemische, die weniger als 90,91 % Propanol enthielten, nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Die früher bei 110°C ausgeführten Messungen² zeigen

Table 2. Die Werte $-2 \log \gamma_0/\gamma_0' = pk_0/k_0'$ in den Propanol-Wassergemischen und die Werte der Dielektrizitätskonstante der Gemische nach Åkerlöf ⁴.

Gew. % Propanol	99,82		97,09		95,24		90,91	
T°C	D ₀	pk ₀ /k ₀ '	D ₀	pk ₀ /k ₀ '	D ₀	pk ₀ /k ₀ '	D ₀	pk ₀ /k ₀ '
85	13,42	0	13,97	0,878	14,33	1,21	15,21	1,74
75	14,36	0	14,93	0,965	15,31	1,30	16,24	1,72
65	15,36	0	15,96	1,072	16,36	1,38	17,33	—
55	16,43	0	17,07	1,12	17,48	1,51	18,50	—

jedoch, dass der Geschwindigkeitskoeffizient k_0 bei Zunahme des Wassergehalts regelmässig in den wasserreicheren wie in den wasserärmeren Gemischen stark abnimmt.

Die aus der Tabelle 1 ersichtliche Vergrößerung des Ionenabstands beim Zunehmen des Wassergehalts ist zu erklären als verursacht durch die Zunahme der Solvation. Der beim Erhöhen der Temperatur stattfindenden Verminderung der Solvation entsprechend ist die Veränderung des Ionenabstands bei verändertem Wassergehalt um so kleiner je höher die Temperatur ist. Der grösseren Solvation bei niedrigeren Temperaturen entsprechend nimmt der Geschwindigkeitskoeffizient, wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, beim Zunehmen des Wassergehalts um so stärker ab, je niedriger die Temperatur ist.

AKTIVIERUNGSENERGIE UND AKTIVIERUNGSENTROPIE

In der Tabelle 3 sind die auf Grund der in den Propanol-Wassergemischen ermittelten Werte k_0 berechneten Werte der Aktivierungsenergie E der Arrheniusschen Gleichung

$$k = A e^{-E/RT}$$

Table 3. Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Einwirkung von HCl bzw. HBr auf Äthanol in den Äthanol-Wassergemischen und die betreffenden Werte der Einwirkung von HCl auf Propanol in den Propanol-Wassergemischen.

Lösungsmittel	HX	E(kcal)	log A	ΔS* (333°K)
Äthanol [H ₂ O] : [C ₂ H ₅ OH] = 0	HCl	30,686	15,34	+11,4 cal
	HBr	31,119	16,015	+14,6 »
	»	37,614	18,88	+27,8 »
» = 1:10	»	36,252	17,74	+22,6 »
	»	34,573	18,226	+24,8 »
Propanol [H ₂ O] : [C ₃ H ₇ OH] = 1:10	HCl	39,068	20,065	+33,5 »
	»	39,828	20,201	+32,9 »
» = 1:6	»	39,37	19,41	+30,3 »
	»			

angegeben. Die Aktivierungsentropie ΔS^* in der Tabelle ist aus A dieser Gleichung nach ⁹

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

ermittelt worden. Vergleichsweise sind in der Tabelle auch die früher ¹ ermittelten Werte der Aktivierungsenergie und der Aktivierungsentropie für die Einwirkung von HCl auf Äthanol in Äthanollösung und von HBr auf Äthanol in den Äthanol-Wassergemischen angegeben. Die Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie sind in reiner Alkohollösung kleiner als in wässrigen Alkohollösungen. Die grössere Aktivierungsenergie in den Wasser-Alkohollösungen ist zu erklären als verursacht durch die Zunahme der Solvatation, weil das H⁺-Ion und die Alkoholmoleküle dadurch auf ein niedrigeres Energieniveau sinken.

Nach dem positiven Wert der Aktivierungsentropie besitzen die reagierenden Komponenten einen grösseren Ordnungsgrad und eine niedrigere Entropie als der Übergangskomplex. In den wasserärmsten Gemischen, in denen der Geschwindigkeitskoeffizient k_0 bei allen untersuchten Temperaturen mit genügender Genauigkeit bestimmt werden konnte, steigt die Aktivierungsentropie der Einwirkung von HBr und HCl auf Alkohol beim Zufügen von Wasser. Demnach wächst hierbei der Ordnungsgrad der reagierenden Komponente, was durch die Zunahme der Solvatation zu erklären ist.

Die Veränderung der Aktivierungsenergie und der Aktivierungsentropie stimmt nach dem obigem mit der auf Grund der Ionenaktivitätswerte nach (1) berechneten Zunahme des Ionenabstands beim Steigen des Wassergehalts überein.

Die Geschwindigkeit der Solvolyse ist bei den untersuchten Temperaturen verhältnismässig gering. Der Geschwindigkeitskoeffizient k_2 konnte deshalb nur in den wasserreicheren Gemischen gemessen werden, in denen $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 1:6$ bzw. $1:3$ war. Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich, sind die in diesen Gemischen ermittelten Werte der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Solvolyse von derselben Grössenordnung wie bei der Äthanololyse und der Hydrolyse von Äthylbromid ⁴ in den Wasser-Äthanolgemischen.

Tabelle 4. Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der Solvolyse von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ in den Wasser-Alkoholgemischen.

Reaktion	Lösungsmittel	$E(\text{kcal})$	$\log A$	$\Delta S^* (333^\circ\text{K})$
Äthanololyse von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	Äthanol	24,05	7,90	-22,8 cal
» » »	$[\text{H}_2\text{O}] : [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{3}$	25,11	8,59	-19,6 »
Hydrolyse von »	» » = 1/10	23,28	8,28	-21,0 »
» » »	» » = 1/6	21,98	7,38	-25,2 »
» » »	» » = 1/3	21,79	7,30	-25,5 »
» » »	» » = 1/1	22,17	7,65	-23,9 »
Solvolyse von $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	$[\text{H}_2\text{O}] : [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 1/6$	23,24	7,06	-26,6 »
» » »	» » = 1/3	22,07	6,56	-28,9 »

Nach dem negativen Wert der Aktivierungsentropie ist der Ordnungsgrad des Übergangskomplexes bei der Solvolyse grösser als der Ordnungsgrad der reagierenden Komponente.

VERGLEICH MIT FRÜHEREN MESSUNGEN

Es war von Interesse, die obigen bei den Temperaturen 55–85°C erhaltenen Messungsergebnisse mit den von einem² von uns bei 110°C ausgeführten kinetischen Messungen zu vergleichen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten in der genannten Arbeit $C_{1,0}/[C_3H_7OH] \rightarrow k_0$ wurden mit den angegebenen Werten d_0 auf die in Mol pro 1000 g Lösung ausgedrückte Konzentration bezogen und die Zeit in Sekunden statt in Minuten gerechnet. Die Tabelle 5 enthält die in obiger Weise berechneten Werte k_0 und die nach (1) auf Grund der Werte k_0 ermittelten Werte des Ionenabstands von HCl. Für a in dem wasserärmsten Gemisch mit 96,87 Gew. % Propanol wurde der Wert 1,84 Å angenommen, weil die Dehydratation von HCl in diesem Gemisch bei 110° wahrscheinlich vollständig ist.

Tabelle 5. Der Ionenabstand von HCl in den wasserarmen Propanol-Wassergemischen bei 110°C nach den Messungen von Kilpi². N_a bezeichnet die Molfraktion von Propanol.

N_a	Gew. % Propanol	d_0	D_0	pk_0	$a(\text{Å})$
0,903	96,87	0,812	11,87	2,05	1,84
0,823	94,00	0,818	12,35	2,55	1,88
0,693	88,30	0,830	13,45	3,20	1,87

Nach den Werten der Tabelle wächst der Ionenabstand auch bei 110°C beim Zunehmen des Wassergehalts; doch ist die Zunahme von a merkbar geringer als bei niederen Temperaturen nach den in der Tabelle 1 angegebenen Werten.

Die bei den Temperaturen 55–85°C gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten wurden mit den betreffenden Parametern der Arrhenius'schen Gleichung auf 110°C extrapoliert. Ungeachtet des weiten Temperaturintervalls stimmen die durch Extrapolation erhaltenen Werte k_0 mit den auf Grund der Werte der Tabelle 5 nach (1) berechneten Werten überein, wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist.

Tabelle 6. Ein Vergleich der bei 55–85°C in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten mit den bei 110°C früher gemessenen Werten.

Gew. % Propanol	D_0	pk_0	pk_0 (ber. nach Tabelle 5)
97,09	11,82	2,08	2,02
95,24	12,14	2,38	2,38
90,91	12,93	2,89	2,89

ELEKTROLYTWERKUNG

Die Aktivitätskoeffizienten der Alkalichloride, die von Harned und Mitarbeitern potentiometrisch gemessen worden sind, können nach einem^{3,6} von uns beim Steigen der Konzentration durch die folgenden Gleichungen dargestellt werden, in denen der empirische Term $2 B_m$ der Debye-Hückelschen Gleichung durch $2 \log \gamma$ ersetzt worden ist:

$$\left. \begin{aligned} -2 \log f &= -2 \log \gamma + \frac{2A \sqrt{m}}{1 + a\sqrt{m}} \\ 2 \log \gamma &= \frac{7,25 \times 10^4}{Ta} \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_o} \right) \\ A &= 1,82 \times 10^6 (D_m T)^{-3/2} \\ a &= 50,3 a (D_m T)^{-1/2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Für a wurden die nach den von Pauling berechneten Ionenradien ermittelten Ionenabstände verwendet. Die mit der Konzentration veränderliche D_m wird iterativ berechnet mit Anwendung von (2) und den folgenden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} 2 \log \gamma &= 2(\log \gamma)_{lin} + 2\delta(m - m_o)^2 \\ 2(\log \gamma)_{lin} &= \frac{7,25 \times 10^4}{Ta} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_o} \right) \frac{mM}{1000} \\ D_{lin} &= D_o \left(1 + \frac{mM}{1000} \times \frac{D_o - D_M}{D_M} \right)^{-1} \\ 2\delta(m - m_o)^2 &= \frac{7,25 \times 10^4}{Ta} \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_{lin}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Der nach den in den verdünntesten Lösungen ausgeführten Messungen empirisch zu bestimmende Hilfsparameter D_M bezeichnet die Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten in verdünnter Lösung und D_o die des reinen Lösungsmittels. Die Konzentration wird hierbei in Mol pro 1000 g Lösung berechnet. Wenn D_M empirisch nicht zu ermitteln ist, kann statt dessen der Wert des reinen Elektrolyten verwendet werden. 2δ bleibt in den Alkalichloridlösungen konstant, unabhängig von der Konzentration. Insbesondere ist dies der Fall betreffend CsCl, dessen Hydratation im Vergleich mit den niederen Alkalichloriden am geringsten ist. In den Gleichungen (2) sind D_m und D_{lin} eliminiert worden.

Im Gegensatz zu den nichtsolvatisierten Elektrolyten muss bei den solvatisierten Elektrolyten neben D_m auch die Veränderung des Ionenabstands mit der Konzentration beachtet werden. Nach den Messungen nehmen D_m und a_m beim Steigen der Konzentration ab. Die hierdurch verursachte Veränderung der Ionenaktivität kann unter gewissen Voraussetzungen für D und a voneinander getrennt berechnet werden. Dies ist der Fall, wenn die Aktivitätsmessungen von verdünnten Lösungen an bis zu genügend konzentrierten Lö-

sungen ausgeführt werden können, in denen der Ionenabstand des Elektrolyten einen dem nichtsolvatisierten Zustand entsprechenden kleinsten Wert hat.

Bei solvatisierten Elektrolyten wird $\log \gamma$ mit der Gleichung

$$2 \log \gamma = 2(\log \gamma)_{\text{lin}} + \frac{7,25 \times 10^4}{T a_o} \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_{\text{lin}}} \right) + \frac{7,25 \times 10^4}{T D_m} \left(\frac{1}{a_m} - \frac{1}{a_o} \right) \quad (4)$$

dargestellt. Es sei angenommen, dass beim Variieren der Konzentration bei solvatisierten Elektrolyten dem Verhalten der nichtsolvatisierten Elektrolyten entsprechend die folgende Formel anzuwenden ist:

$$2\delta m^n = \frac{7,25 \times 10^4}{T a_o} \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_{\text{lin}}} \right) \quad (5)$$

Wenn in der Gleichung (4) a_m in der konzentriertesten Lösung als gleich dem Ionenabstand des nichtsolvatisierten Elektrolyten gesetzt wird, können durch Variieren der Konzentration die Parametern δ und n der Gleichung (5) empirisch bestimmt werden.

Mit bekannten Werten von δ und n kann D_m bei beliebiger Konzentration nach der Formel

$$2(\log \gamma)_{\text{lin}} + 2\delta m^n = \frac{7,25 \times 10^4}{T a_o} \left(\frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_o} \right) \quad (6)$$

ermittelt werden. Die Werte a_m sind darauf mit den Gleichungen (2) und

$$2 \log \gamma = \frac{7,25 \times 10^4}{T} \left(\frac{1}{D_m a_m} - \frac{1}{D_o a_o} \right) \quad (7)$$

durch Iteration zu berechnen.

Im folgenden wird die Berechnung von D_m und a_m auf Grund der bei 65°C ausgeführten kinetischen Messungen in dem Propanol-Wassergemisch $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 1:6$ dargestellt. Für den Ionenabstand von HCl wurde in der konzentriertesten Lösung ($m \sim 2$) 1,84 Å des nichtsolvatisierten Zustands angenommen. Die in der Berechnung erforderlichen Werte a_o , D_o und der Wert des Hilfsparameters D_{HCl} sind in den Tabellen 1, 2 und 8 angegeben. Mit den empirisch ermittelten Werten

$$\begin{cases} 2\delta = 2,070 \\ n = 3/2 \end{cases}$$

lauten die Gleichungen zur Berechnung von G_m und a_m auf Grund der gemessenen Werte des Aktivitätskoeffizienten im vorhandenen Fall:

$$\left. \begin{aligned} -2 \log f &= p k_1 - p k_{1,0} = -2 \log \gamma + \frac{2A\sqrt{m}}{1 + a\sqrt{m}} \\ 0,7918 m + 2,070 m^{3/2} &= \frac{101,66}{D_m} - 6,214 \\ 2 \log \gamma &= \frac{214,5}{D_m a_m} - 6,214 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die Formeln zur Berechnung von A und a sind unter (2) angegeben.

Die Möglichkeit der Berechnung von D_m und a_m auf Grund der Messresultate beruht wesentlich darauf, dass die Veränderung derselben mit der Konzentration in der Formel (4) für $2\log \gamma$ getrennt voneinander in verschiedenen Ausdrücken dargestellt ist.

In der Tabelle 9 sind die Berechnungsergebnisse von der Elektrolytwirkung angegeben. Die Veränderung sowohl von a_m als von D_m mit der Konzentration entspricht den gemachten Voraussetzungen. Bemerkenswert ist, dass in dem untersuchten Propanol-Wassergemisch der Ionenabstand von HCl schon von $m \sim 0,5$ an gleich dem Ionenabstand im nichtsolvatisierten Zustand ist und von da ab bis zu der konzentriertesten untersuchten Lösung innerhalb der Messungsgenauigkeit konstant bleibt.

Mit den Formeln (2) kann der Aktivitätskoeffizient eines 1—1-wertigen unsolvatisierten Elektrolyten berechnet werden, wenn die Dielektrizitätskonstante der betreffenden Elektrolytlösungen und der Ionenabstand des Elektrolyten bekannt sind. Bei solvatisierten Elektrolyten müssen die Werte a_m bei bekannten Werten D_m empirisch nach (2) und (7) auf Grund der Aktivitätsmessungen bestimmt werden.

MESSUNGEN

Die in den Messungen verwendeten Lösungsmittel waren 99,82 % *n*-Propanol ($d_4^{30} = 0,79628$, Fluka AG, Buchs, Schweiz) und die aus diesem bereiteten Wasser-Propanolgemische mit 97,09; 95,24 und 90,91 Gew. % Propanol ($[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 1:10, 1:6 \text{ und } 1:3$). Zur Bereitung der HCl-Lösungen wurde durch konz. Schwefelsäure geleitetes HCl-Gas in Propanol und in die genannten Wasser-Propanolgemische eingeleitet. In Lösungen, in denen $k_{1,0}$ durch Extrapolation des gemessenen k_1 auf unendliche Verdünnung berechnet wurde, war die Konzentration von HCl *ca.* 0,02 M.

Die Temperaturen der in den Messungen verwendeten Thermostaten waren 45, 55, 65, 75, und 85°C mit einer Variation der Temperatur innerhalb $\pm 0,01^\circ$. Beim grösseren Wassergehalt als in $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 1:3$ war die Bestimmung von k_1 bei den obigen Temperaturen zu ungenau, um die betreffenden Messresultate zu dem vorhandenen Zweck verwenden zu können.

Die Messung der Solvolysegeschwindigkeit von *n*-Propylchlorid wurde ausgeführt mit Anwendung von *n*-Propylchlorid von Schering-Kahlbaum, Sp. 47,6—48,1° (770,9 mm Hg) und $d_4^{20} = 0,8834$. Die Konzentration der in den kinetischen Messungen verwendeten Lösungen war *ca.* 0,1 M. Bei der Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 der Einwirkung von HCl auf Propanol musste der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten der Solvolyse nur in den Gemischen $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 1:6$ und 1:3 berücksichtigt werden. Auch in diesen Gemischen war die Geschwindigkeit der Solvolyse verhältnismässig klein.

Bei den Messungen wurden gewogene Mengen (*ca.* 10 g) des Gemisches in zugeschmolzenen Ampullen aus Pyrexglas in Thermostaten von gewünschter Temperatur gehalten, bis bei der Einwirkung von HCl auf Propanol *ca.* 10 % des HCl reagiert hatten, und bei der Solvolyse des Propylchlorids, bis die Konzentration des gebildeten HCl auf 0,005—0,01 M gestiegen war. Die in

den Tabellen angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten sind Mittelwerte aus 10 verschiedenen Messungen. Der mittlere Fehler in den Messserien war $\pm 0,011$ pk-Einheiten.

Der Verlauf der Reaktion wurde durch Titrieren mit 0,02 N Bariumhydroxydlösung verfolgt. Wenn die HCl-Konzentration klein ist, ist beim Anwenden von Phenolphthalein als Indikator der Titrationswert dafür zu korrigieren, dass zu dem betreffenden Wasser-Propanolgemisch ein wenig Bariumhydroxydlösung zuzufügen ist, bevor die Lösung rot wird. Die anzubringende Korrektur wurde experimentell gemessen. Hierbei wurde wie in den kinetischen Messungen zu dem Reaktionsgemisch von ca. 10 ml soviel Wasser zugesetzt, dass das Gesamtvolumen der Lösung am Ende der Titration 50 ml beträgt. Unter diesen Verhältnissen war die für HCl anzubringende Titrationskorrektur -0.0008 g Äquiv./Lit.

BERECHNUNG DER GESCHWINDIGKEITSKOEFFIZIENTEN

Der Geschwindigkeitskoeffizient k_1 wurde nach der die Geschwindigkeit der Reaktion darstellenden Gleichung⁷ bestimmt. In der Gleichung bezeichnet

$$\begin{aligned} dy/dt &= k_1(b'-y)^2 - k_2y \\ &= k_{1,0}f^2(b'-y)^2 - k_2y \end{aligned} \quad (9)$$

b' die Anfangskonzentration von HCl und y die Konzentration des zur Zeit t gebildeten Propylchlorids. Wie durch graphische Integration konstatiert wurde, kann die Veränderung des Aktivitätskoeffizienten beim Vermindern der Konzentration von HCl vernachlässigt werden, wenn die Konzentration sich während der Reaktion nur um 10 % vermindert. (Vgl. Tabellen 12 und 13). Mit dieser Voraussetzung und mit der Anfangsbedingung $y = 0$ bei $t = 0$ lautet die Formel zur Berechnung von k_1 ⁷:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= \frac{2,303}{(y_1 - y_2)t} \log \frac{y_2(y_1 - y)}{y_1(y_2 - y)} \\ y_1 &= b' + \frac{k_2}{2k_1} + \sqrt{\frac{k_2}{k_1} \left(b_1 + \frac{k_2}{4k_1} \right)} \\ y_2 &= b' + \frac{k_2}{2k_1} - \sqrt{\frac{k_2}{k_1} \left(b' + \frac{k_2}{4k_1} \right)} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Weil der Aktivitätskoeffizient bei den kleinsten Konzentrationen beim Steigen der Konzentration stark abnimmt, wurde k_2 durch graphische Integration nach der Gleichung

$$k_2 = \frac{1}{t} \int_0^x \left[(a' - x) - \frac{k_{1,0}}{k_2} f^2 x^2 \right] dx \quad (11)$$

mit der Anfangskonzentration a' des Propylchlorids berechnet.

In Propanollösung und in dem Wasser-Propanolgemisch mit $[H_2O]:[C_3H_7OH] = 1:10$ kann k_1 wegen der kleinen Geschwindigkeit der Solvolyse in denselben mit der Gleichung

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{y}{b'(b'-y)} \quad (12)$$

berechnet werden. Mit dieser Gleichung wurde auch bei grösserer Solvolysengeschwindigkeit ein Annäherungswert für k_1 berechnet, um darauf mit den Gleichungen (10) und (11) durch Iteration die Werte k_1 und k_2 zu ermitteln.

Die zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten nötigen Werte der Dielektrizitätskonstante der Wasser-Propanolgemische bei den Messungstemperaturen wurden nach Åkerlöf⁴ mit der Gleichung

$$\log D_t = \log D_0 - \beta(t - t_0)$$

berechnet. Mit einer Gleichung derselben Form wurden auch die Werte von D_{HCl} berechnet, die als Hilfsparametern bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten nach (2) und (3) verwendet wurden. Die Ermittlung von D_0 und β der obigen Formel geschah nach den von Schaefer und Schlundt⁸ gemessenen Werten der Dielektrizitätskonstante von HCl im flüssigen Zustand:

$t^\circ\text{C}$	D_{HCl}
27,7	4,60
-90	8,85

Die ermittelten Werte von $\log D_0$ und β in den betreffenden Medien sind in der Tabelle 8 wiedergegeben

Tabelle 8.

Medium	$t^\circ\text{C}$	$\log D_0$	β
Propanol	20	1,3183	0,00293
$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 1:10$	»	1,3336	0,00290
» » = 1:6	»	1,3434	0,00288
» » = 1:3	»	1,3662	0,00283
HCl	25	0,6693	0,00241

DIE MESSRESULTATE

In den die gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten darstellenden Tabellen 9—16 ist die Konzentration in Mol pro 1000 g Lösung angegeben. b' und a' bezeichnen die Anfangskonzentration von HCl bzw. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$; y bezeichnet die Konzentration des zur Zeit t gebildeten $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ bei der Einwirkung von HCl auf Propanol und x die Konzentration des zur Zeit t gebildeten HCl bei der Solvolyse von Propylchlorid. k_1 ist der gemessene Geschwindigkeitskoeffizient mit der Anfangskonzentration b' des HCl und $k_{1,0}$ der auf unendliche Verdünnung extrapolierte Wert von k_1 . $k_{1,0}/[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]$ ist mit k_0 bezeichnet worden. Die bei der Extrapolation verwendeten Werte der Dielektrizitätskonstante sind in der Tabelle 2 angegeben. Die berechneten Werte k_0 der Tabellen sind mit Anwendung der in der Tabelle 3 angegebenen Werte der Parameter der Arrhenius'schen Gleichung $k = A \cdot e^{-E/RT}$ ermittelt worden.

Tabelle 9. Elektrolytwirkung auf Grund der Messungen von k_1 .
 $T = 65^\circ\text{C}$; $pk_2 = 7,873$; $[C_3H_7OH] = 15,85$; $[H_2O] = 2,642$.

m	$t(\text{Sek.}) \times 10^{-3}$	y	pk_1	D_m	$a(\text{\AA})$	$2 \log \gamma$	$pk_{1,0}$
0,0199	11,23	0,0025	5,187	16,30	2,11	0,023	4,165
0,0354	9,576	0,0042	5,396	16,25	2,092	0,097	4,166
0,0510	8,766	0,0062	5,508	16,19	2,066	0,200	4,167
0,0729	7,776	0,0087	5,620	16,11	2,036	0,325	4,164
0,1015	8,712	0,0147	5,713	15,99	2,02	0,432	4,165
0,2487	6,039	0,0330	5,990	15,25	1,92	1,116	4,165
0,4916	4,374	0,0688	6,120	13,90	1,86	1,955	4,165
0,9893	1,809	0,1088	6,157	11,25	1,83	4,228	4,168
1,6030	1,044	0,1979	6,075	8,70	1,83	7,258	4,156
2,0048	0,864	0,2786	6,031	7,43	1,84	9,465	4,168

Tabelle 10. k_1 in 99,82 %igem *n*-Propanol. $[C_3H_7OH] = 16,64$; $\alpha = 1,84 \text{\AA}$.

$T^\circ\text{C}$	b'	$t(\text{Sek.})$	y	pk_1	$pk_{1,0}$	pk_0	pk_0 ber
85							2,741
75	0,02467	$1,620 \times 10^4$	0,00306	3,451	2,130	3,351	3,343
65	»	$6,840 \times 10^4$	0,00359	3,995	2,744	3,965	3,981
55	0,02169	$2,628 \times 10^5$	0,00288	4,571	3,447	4,668	4,658
45	»	$10,37 \times 10^5$	0,00258	5,222	4,156	5,377	5,378

Tabelle 11. k_1 in 97,09 %igem *n*-Propanol. $[C_3H_7OH] = 16,16$; $[H_2O] = 1,616$.

$T^\circ\text{C}$	b'	$t(\text{Sek.})$	y	pk_1	$a(\text{\AA})$	$pk_{1,0}$	pk_0	pk_0 ber
85	0,02072	$3,24 \times 10^4$	0,00284	3,626	1,98	2,411	3,619	3,629
75	»	$1,548 \times 10^5$	0,00319	4,248	2,016	3,100	4,308	4,308
65	0,02077	$6,012 \times 10^5$	0,00267	4,928	2,062	3,845	5,053	5,030
55	»	$2,16 \times 10^6$	0,00212	5,596	2,092	4,570	5,778	5,794

Tabelle 12. k_1 in 95,25 %igem *n*-Propanol. $[C_3H_7OH] = 15,85$; $[H_2O] = 2,642$.

$T^\circ\text{C}$	b'	$t(\text{Sek.})$	y	pk_2	pk_1	$a(\text{\AA})$	$pk_{1,0}$	pk_0	pk_0 ber
85	0,02025	$7,20 \times 10^4$	0,00303	7,037	3,917	2,02	2,761	3,961	3,953
75	»	$3,348 \times 10^5$	0,00334	7,431	4,536	2,066	3,444	4,644	4,646
65	0,01986	$11,23 \times 10^5$	0,00250	7,873	5,187	2,11	4,163	5,363	5,382
55	»	$4,241 \times 10^6$	0,00173	8,325	5,941	2,18	4,975	6,175	6,162

Tabelle 13. Berechnung von $k_{1,0}$ durch graphische Integration in 95,25 %igem Propanol während des Verlaufes der Reaktion. Die angebrachte Titrationskorrektur für HCl war $-0,001$ g Äquiv./Lit. $T = 85^\circ\text{C}$. Der für $k_{1,0}$ erhaltene Wert stimmt mit dem in der Tabelle 12 angegebenen bei 85°C erhaltenen Wert überein.

b'	$t(\text{Sek.}) \times 10^{-5}$	y	$pk_{1,0}$
0,01925	0,720	0,00303	2,775
»	1,620	0,00612	2,775
»	10,44	0,01631	2,774

Tabelle 14. Der Geschwindigkeitskoeffizient k_2 der Solvolyse von *n*-Propylchlorid in 95,25 %igem *n*-Propanol. Die angebrachte Titrationskorrektur für HCl war $-0,001$ g Äquiv./Lit.

$T^\circ\text{C}$	a'	$t(\text{Sek.}) \times 10^{-5}$	x	a (Å)	$pk_{1,0}$	pk_2	pk_2 ber
85	0,1274	5,112	0,00392	2,02	2,762	7,042	7,037
75	0,11625	10,30	0,00367	2,066	3,444	7,431	7,441
65	0,09986	35,28	0,00406	2,11	4,163	7,875	7,872
55	»	71,68	0,00320	2,18	4,975	8,325	8,325

Tabelle 15. k_1 in 90,91 %igem *n*-Propanol; $[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 15,13$; $[\text{H}_2\text{O}] = 5,046$.

$T^\circ\text{C}$	b'	$t(\text{Sek.}) \times 10^{-7}$	y	pk_2	pk_1	$pk_{1,0}$	pk_0
85	0,02885	1,653	0,00369	6,823	4,512	2,06	3,288
75	»	7,812	0,00415	7,207	5,127	2,08	3,973

Tabelle 16. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Solvolyse von *n*-Propylchlorid in 90,91 %igem *n*-Propanol. Die für HCl angebrachte Titrationskorrektur war $-0,0008$ g Äquiv./Lit.

$T^\circ\text{C}$	a'	$t(\text{Sek.}) \times 10^{-5}$	x	a (Å)	$pk_{1,0}$	pk_2
85	0,1222	1,033	0,01188	2,06	3,288	6,823
75	»	2,16	0,01282	2,08	3,973	7,207

Die Ausführung dieser Arbeit ist von der *Staatlichen Naturwissenschaftlichen Kommission* mit Stipendien unterstützt worden, wofür wir hiermit unseren Dank aussprechen.

LITERATUR

1. Kilpi, S. *Suomen Kemistilehti* B 31 (1958) 121; Kilpi, S. und Lindell, E. *Suomen Kemistilehti* B 33 (1960) 17.
2. Kilpi, S. *Z. physik. Chem. A* 166 (1933) 285.
3. Kilpi, S. *Suomen Kemistilehti* B 31 (1958) 375; *Svensk Kem. Tidskr.* 72 (1960) 178. Vgl. die daselbst angegebene Literatur.
4. Åkerlöf, G. *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125.
5. Kilpi, S. *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 1143.
6. Kilpi, S. *Suomen Kemistilehti* B 32 (1959) 125; B 34 (1961) 12.
7. Kilpi, S. *Z. physik. Chem.* 86 (1914) 427.
8. Schaefer, O. G. und Schlundt, H. *J. Phys. Chem.* 13 (1909) 669. Zitiert nach *Critical Tables* VI, 76.
9. Glasstone, S., Laidler, K. J. und Eyring, H. *The Theory of Rate Processes*. New York 1941, S. 416, 452.

Eingegangen am 8. Juni 1961.