

# **Kinetik nukleophiler Reaktionen mit Benzylbromid in Mikroemulsionen**

Dissertation zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie  
an der Universität Bielefeld  
vorgelegt von

**Dietrich Leisner**

Bielefeld 1996

Tag der mündlichen Prüfung: 15. April 1996

Vorsitzender: *Prof. Dr. H. Wenck*

1. Berichterstatter: *Prof. Dr. W. Knoche*

2. Berichterstatter: *Prof. Dr. E. Flaschel*

Wiss. Mitarbeiter: *Dr. H. Wenzel*

Für *Janek* und *Stephan*

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 1991 bis März 1996 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. *W. Knoche*. Ihm danke ich besonders für sein stetes unterstützendes Interesse an dieser Arbeit, hilfreiche Anregungen und seinen Einsatz für ein persönliches Arbeitsklima.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben außerdem beigetragen:

Frau Dr. *K. Stickdorn*, die an der Vorbereitung der Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. *K. Quitzsch* und der Anregung des Arbeitsthemas maßgeblich beteiligt war,

Herrn Prof. Dr. *K. Quitzsch* (Universität Leipzig) durch gemeinsame Diskussionen von Ergebnissen der Arbeit,

Herrn Dr. *U. Messow* durch seine Gastfreundschaft während kurzer Aufenthalte in Leipzig,

Herrn *U. Thomas*, der als Laborant viele der kinetischen Messungen durchführte,

die Herren *P. Engels*, *H.-J. Breyholz*, *B. Hauptfleisch* und *D. Tiemann*, die im Rahmen ihrer chemischen Vertiefungspraktika einige der Messungen durchführten,

die MitarbeiterInnen der elektronischen Werkstätten *A. Kluck* und *P. Albrecht*, die stets schnell bei der Reparatur des altersschwachen Spektralphotometers halfen,

und alle MitarbeiterInnen der Arbeitsgruppe PC II, die die stunden- und tagelange Blockierung der Spektrometer und manch ein Tränchen wegen unbeabsichtigter BzBr-Emissionen erduldeten und die "dicke" Luft einfach wieder auffrischten.

All ihnen danke ich für ihre Unterstützung. Schließlich möchte ich auch meinen Eltern für ihre Anteilnahme und Förderung an dieser Stelle danken.

Die Arbeit wurde innerhalb des Projekts "Alkylierung in Mikroemulsionen" (Kennziffer Kn-219/2) durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>3</b>
2.1	Substanzen und Lösungen	3
2.2	Apparatives und Datenverarbeitung	4
2.3	Methoden	5
<b>3</b>	<b>Stabilität von Mikroemulsionen für die Reaktionen</b>	<b>16</b>
3.1	Allgemeines zur Stabilität von Mikroemulsionen	16
3.2	Auswahl der Komponenten	24
3.3	Experimentelle Ergebnisse	26
3.4	Diskussion	49
<b>4</b>	<b>Ansätze zur Beschreibung der Kinetik langsamer Reaktionen in Mikroemulsionen</b>	<b>55</b>
4.1	Die Verteilung von Ionen in mizellaren Lösungen	55
4.2	Modellansätze zur Beschreibung der Kinetik der bimolekularen Reaktion $A + B \rightarrow \text{Produkte}$ in Mikroemulsionen	61
<b>5</b>	<b>Solvolyse des Benzylbromids</b>	<b>73</b>
5.1	Reaktionsschema	73
5.2	Experimentelle Ergebnisse für die BzBr-Hydrolyse in Wasser	75
5.3	Ergebnisse für die BzBr-Solvolyse in wäßriger mizellarer Lösung	80
5.4	Ergebnisse für die BzBr-Solvolyse in Mikroemulsionen	86
5.5	Solvolyse in mizellaren Lösungen bei hoher BzBr-Konzentration	88
5.6	BzBr-Solvolyse in Gegenwart von Chloridionen	92
<b>6</b>	<b>Kinetik der Enolat-Alkylierung mit Benzylbromid</b>	<b>98</b>
6.1	Das Reaktionssystem für die Alkylierung in Mikroemulsionen	98
6.2	Reaktion des BzBr mit BzInd <sup>□</sup> in mizellarer Lösung	101
6.3	Die Geschwindigkeitskonstante in wäßriger mizellarer Lösung	104
6.4	Kinetik der Reaktion in Mikroemulsionen	110
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>115</b>
7.1	Lösungsmiteleinfluß auf die Kinetik der Hydrolyse des BzBr	115
7.2	Lösungsmiteleinfluß auf die Kinetik der Alkylierungsreaktion	116
7.3	Die Verteilung der Reaktanden zwischen den Pseudophasen	117
7.4	Beurteilung der Selektivität bei der Alkylierungsreaktion	118
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>120</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>123</b>
<b>Anhang</b>		
A1	Meßdaten zu den Phasengleichgewichten	A1
A2	Meßdaten zur Kinetik der BzBr-Solvolyse	A11
A3	Meßdaten zur Kinetik der Enolat-Alkylierung	A15

## 1 Einleitung

Mikroemulsionen<sup>[1]</sup> sind stabile einphasige Mischungen aus unpolarer Flüssigkeit (Öl), stark polarer Flüssigkeit (Wasser) und Lösungsvermittler (Tensid). In ihnen liegen Domänen vor, deren Solvenseigenschaften sehr ähnlich denen der beiden Lösungsmittel ohne Tensid sind. Diese Kompartimente haben kürzeste Ausdehnungen von nur wenigen nm und sind voneinander durch fluktuierende, tensidgestützte Grenzflächenfilme getrennt. In den Kompartimenten können Substanzen mit sehr unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften solubilisiert werden. Mikroemulsionen sind daher mögliche Alternativen zu homogenen Lösungsmitteln mittlerer Polarität (z. B. Ether, Alkohole) für chemische Reaktionen<sup>[2]</sup>.

Die Mikroheterogenität kann weitere Vorteile bieten. So können periphere Enzyme (z. B. Esterasen) einen naturnahen Platz zwischen wäßrigen und hydrophoben Domänen des Lösungsmittels einnehmen<sup>[3]</sup>; sie zeigen dann eine viel größere Aktivität als in wenig wäßrigen Alkohollösungen<sup>[4]</sup>.

Reaktionen zwischen einem polaren und einem unpolaren Reaktanden laufen in diesen mikroheterogenen Systemen im Vergleich zu heterogenen Emulsionen seltener transportkontrolliert ab, da die Reaktions- bzw. Austauschzonen (innere Grenzflächen) durch Diffusion meist schnell genug erreichbar sind. Werden die Reaktanden in verschiedenen Kompartimenten oder an den inneren Grenzflächen angereichert, ist eine Kontrolle der Reaktion durch die Konzentration an innerer Grenzfläche möglich<sup>[5]</sup>, so daß dieser eine katalytische Funktion zukommt. Entsprechende Tenside oder Cotenside können dann auch die Regio- oder Stereoselektivität<sup>[6]</sup> einer Reaktion in oder an der Grenzfläche stärker beeinflussen.

Als Reaktionsmedium für präparative Zwecke haben sich Mikroemulsionen vor allem bei verschiedenen hydrolytischen Reaktionen<sup>[7]</sup>, und als (revers) mizellare Lösungen mit einstellbarer mittlerer Tröpfchengröße bei der Synthese gröbenselektiver Kolloide (Polymere<sup>[8]</sup>, Halbleiter<sup>[9]</sup>- und Magnetpartikel<sup>[10]</sup>) bewährt.

Das vielseitige Phasenverhalten von tensidhaltigen Wasser / Öl Mischungen kann eine einfache Vortrennung von Reaktionsgemischen nach Ablauf der Reaktion unterstützen, so daß z. B. Katalysatoren schonend zurückgewonnen werden<sup>[11]</sup>. Häufig bewirkt die Änderung der Zusammensetzung während der Reaktion bereits einen Phasenübergang<sup>[12]</sup>. Solche Effekte sind von praktischem Interesse, da sie als Kontrolle des Fortgangs der Reaktion nutzbar sind

und zur "selbsttätigen Abschaltung" (d. h. Übergang zur Transportkontrolle) der Reaktion nach Erreichen eines bestimmten Umsatzes oder Überschreitung einer Phasenumwandlungstemperatur führen können, wenn nicht auf andere Weise gegengesteuert wird.

In der Technik finden Mikroemulsionen u. a. als schonende und effektive Reinigungsmittel, Körperpflegemittel, Farbengrundstoffe, sowie bei der Pestizid-Ausbringung und tertiären Erdölförderung vielseitige Anwendungen<sup>[13]</sup>, bei denen vor allem ihre Solubilisierungskapazität und Wasserverdünnbarkeit ausgenutzt wird. Hinsichtlich der Lagerfähigkeit solcher Zubereitungen besteht auch in diesem Zusammenhang ein Interesse an der Fragestellung, wie die Zusammensetzung einer Mikroemulsion die Kinetik einfacher insbesondere solvolytischer Reaktionen darin beeinflusst.

In dieser Arbeit wird die Kinetik nukleophiler Substitutionsreaktionen am Benzylbromid vorwiegend in wäßrigen mizellaren Lösungen und ergänzend in Mikroemulsionen untersucht. Die Ergebnisse werden mit dem Pseudophasen-Ionenaustauschmodell (PPIEM)<sup>[14]</sup> interpretiert. Die Geschwindigkeit der Reaktionen wird durch die Lösungsmittelzusammensetzung und durch die Verteilung der Reaktanden zwischen Grenzfläche und angrenzenden wäßrigen bzw. öligen Domänen beeinflusst. Um den Einfluß der Verteilung zwischen wäßrigen Kompartimenten und Grenzschicht zu untersuchen, wird die Kinetik zunächst in mizellaren Lösungen ohne Öl untersucht. Dies geschieht für verschiedene Tenside (anionisch, kationisch, sowie unterschiedlich hydrophile nichtionische) in Kombination mit unterschiedlich hydrophilen und elektrisch geladenen Nukleophilen (Wasser, Hydroxidion, amphiphiles Carbanion). Daran anschließend wird der Einfluß der Verteilung der Reaktanden zwischen Öl und Grenzschicht in Mikroemulsionen mit verschiedenem Ölgehalt untersucht. Aus vergleichenden Gegenüberstellungen der Verteilungskoeffizienten der Reaktanden zwischen den wäßrigen, tensidreichen und ggf. öligen Domänen und den Geschwindigkeitskonstanten in den jeweiligen Pseudophasen können Aussagen über die Reaktionszone getroffen werden.

Die Untersuchungen sollen zeigen, inwiefern Mikroemulsionen und mizellare Lösungen geeignete Lösungsmittel für die Alkylierungsreaktion sind. In diesem Zusammenhang muß auch der Einfluß größerer Reaktand-Konzentrationen (BzBr, NaOH) auf den Stabilitätsbereich der Mikroemulsion und die Kinetik untersucht werden.

## 2 Experimentelles

### 2.1 Substanzen und Lösungen

1,3-Indandion zur Synthese (Merck, Darmstadt) wird aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

2-Benzyl-1,3-indandion wird nach Standardmethoden<sup>[15]</sup>, ausgehend von 1,3-Indandion und Benzaldehyd, synthetisiert, aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Benzylbromid zur Synthese (Merck, Darmstadt) wird im Vakuum destilliert.

Dodecyltrimethylammoniumbromid (Eastman Kodak) wird zweifach aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die übrigen Tenside Natriumdodecylsulfat > 99% für biochemische Zwecke und Tensiduntersuchungen (Merck), Natriumdioctylsulfosuccinat 99% (Sigma), Brij 35 (Aldrich), Brij 56 (Sigma), Brij 58 (Aldrich), Brij 78 (Aldrich), "Polyoxyethyl-10 Lauryl Ether" (Sigma), Igepal CA 520 und Igepal CO 520 (Aldrich) werden ohne weitere Reinigung und Trocknung eingesetzt.

Die Alkane *n*-Heptan (Merck, Grüssing), Isooktan (Riedel de Haen, Merck), Dodekan (Fluka, Merck) werden mindestens in der Qualitätsstufe "reinst" ohne weitere Destillation verwendet.

Natronlauge wird aus Titrisol (Merck) Stammlösungen frisch bereitet.

Silberbromid wird durch langsame Zugabe einer stöchiometrischen Menge von 0,1 M Kaliumbromid-Lösung zu einer warmen 0,1 M Silbernitratlösung, Zentrifugieren der Dispersion, wiederholtes Waschen des Präzipitats mit destilliertem Wasser und abschließendes Trocknen bei ca 60 °C über Nacht hergestellt. Alle Arbeitsschritte und die Aufbewahrung geschehen unter strengem Ausschluß von kurzwelligem Licht.

Alle anderen Salze werden in der Qualitätsstufe "zur Analyse" bezogen und ggf. im Exsiccator über Sicapent (Merck) getrocknet.

Für wäßrige Lösungen wird je nach Bedarf ein- bis dreifach destilliertes Wasser verwendet.

Das Ansetzen der Lösungen geschieht durch Einwaage der Komponenten bzw. ihrer Stammlösungen; lediglich das Benzylbromid und die konzentrierte Lösung der Unterschlußkomponente bei den kinetischen Messungen wird volumetrisch aus Hamilton-Spritzen der Reihe 700 (5 - 250 µl) dosiert. Die Mindestmenge jedes Ansatzes ist 0,65 g (Einwaage direkt in die Küvette), 3 g (für Einzelmessung) bzw. 50 g (für Elektrolyt-Standards). Die Genauigkeit der

Waage ist besser als 1 mg.

Stabile Enolatlösungen werden durch Auflösen der Indandione in überschüssiger wäßriger Natronlauge (im Ultraschallbad) hergestellt und bis zu 3 Monaten kühl aufbewahrt.

Zur beschleunigten Auflösung der Tenside wird unter Schütteln bzw. Rühren bis auf etwa 50 °C erwärmt. Vor Zugabe des Benzylbromids wird die betreffende Lösung auf 5 - 10 °C abgekühlt. Zur Beschleunigung der Verteilung des Benzylbromids zwischen den Mizellen und dem Wasser wird die kalte Lösung  $\frac{1}{2}$  - 2 Minuten im Ultraschallbad geschüttelt.

Benzylbromid (BzBr) unterliegt in wäßriger und insbesondere in alkalischer Lösung einer bei Raumtemperatur langsamen Solvolyse-Reaktion. BzBr haltige Lösungen, die zu Umsetzungen mit Enolat dienen sollen, werden daher frisch vorbereitet. Bei Eiskühlung und Gegenwart von Tensid in hoher Konzentration sind die Lösungen bis zu einigen Stunden verwendbar. Für reproduzierbare BzBr-Konzentrationen in tensidarmer Lösung wird daher eine höher konzentrierte eisgekühlte Stammlösung unmittelbar vor Beginn der Umsetzung mittels Hamilton-Spritze in eine vorgelegte Lösung der anderen Komponenten injiziert (Kap.6.3).

## 2.2 Apparatives und Datenverarbeitung

Die UV / VIS spektroskopischen Messungen werden mit drei verschiedenen Spektralphotometern durchgeführt: einem Uvikon 860 (Kontron) und einem Cary 219 (Varian), beide in Zweistrahl-Technik, sowie einem HP 8452A (Hewlett Packard) in Einstrahl-Diodenfeld-Technik; letztere dienen nur für zeitabhängige Messungen. Für die Proben werden verschlossene Küvetten aus Suprasil (Hellma) mit Paßlängen zwischen 1 und 50 mm verwendet.

Für schnellere zeitabhängige Messungen dieser Art dient eine Stopped-Flow Apparatur mit optischer Detektion in Zweistrahl-Technik (Komponenten erstellt in der Mechanischen und Elektronischen Werkstatt der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld). Bei diesem Gerät wird der Referenzstrahl jedoch nicht durch eine Referenzküvette geführt und enthält Strahlenbündel, deren Wellenlängen sich von der analytischen Wellenlänge etwas unterscheiden. Die Mischküvette mit Suprasil-Fenstern hat eine Paßlänge von 10 mm und ermöglicht eine Mischzeit von weniger als 15 ms bei Lösungen von annähernd gleicher Dichte und niedriger Viskosität ( $\eta \leq 1$  cPoise). Die Lösungen werden im Volumenverhältnis

1:1 gemischt. Für die elektrochemische Aktivitätsbestimmung der Bromid-Ionen in Lösung wird eine modifizierte Silber-Einstabmeßkette Ag 6180 (Schott) bzw. Ag 805 (Ingold) mit {Ag/AgCl/KCl (0,1 M), KNO<sub>3</sub> (1 M)} Referenzhalbzelle und Keramikdiaphragma verwendet.

Die Zellenspannung wird mit einem HP 3478A Digitalmultimeter (Hewlett Packard) gemessen, dessen Eingangswiderstand größer als  $10\text{ G}\Omega$  ist.

Für Messungen der elektrischen Leitfähigkeit werden Meßzellen vom halboffenen Typ (Ingold) mit Zellenkonstanten von etwa  $1\text{ cm}^{-1}$  und eine automatische Widerstandsbrücke Typ B905 (Wayne Kerr) bei 1 kHz Wechselspannung benutzt.

Für zeitabhängige Temperaturmessungen wird ein Widerstands-Meßfühler (Pt-100, Heraeus) in Kombination mit einem HP 3478A Multimeter (Funktion Widerstandsmessung 2-wire) eingesetzt; die Umrechnung des Widerstandswertes [ $\Omega$ ] in Temperaturwerte [ $^{\circ}\text{C}$ ] erfolgt nach Abzug des Kabelwiderstandes ( $0,75\ \Omega$ ) mit einem Ausgleichspolynom 3. Grades aus Werten der Referenztablette von Heraeus im Intervall  $-5\ ^{\circ}\text{C} < T < 350\ ^{\circ}\text{C}$  und liefert in diesem Intervall eine Genauigkeit von besser als  $0,1\ ^{\circ}\text{C}$ .

Die zeitabhängige Datenerfassung erfolgt bei allen Serien-Geräten über eine RS-232 oder IEEE-488 Schnittstelle mit Mikrocomputern und dem in der Arbeitsgruppe Knoche entwickelten Programm FIT; beim Stopped-Flow wird jedoch eine programmierbare 12 Bit AD-Karte vom Typ DAS 8-PGA (Keithley-Metrabyte) hinter einem logarithmierenden Differenzverstärker zur Erfassung der Spannung der Fotodioden verwendet.

Die Anpassung der Parameter geeigneter Funktionen  $G(p_i, t)$  an die entsprechend gewichteten experimentellen Koordinaten  $y(t)$  geschieht durch Minimierung der Fehlerquadratsumme bei Variation der freien Parameter  $p_i$ . Dazu wird im FIT Programm ein iterativer *Marquardt*-Algorithmus verwendet.

Parameter von Funktionen  $G$ , die nicht durch lineare Überlagerung von bis zu 3 Exponentialfunktionen nebst linearem und konstantem Glied darstellbar sind, werden mit dem Programm GRAFIT 3.0 (Erithacus) angepaßt.

## 2.3 Methoden

Die Temperatur wird bei den Messungen allgemein auf  $\pm 0,3\text{ K}$  genau eingehalten aber innerhalb einer Meßreihe an nur einem Gerät auf  $\pm 0,15\text{ K}$ . Alle Messungen werden unter atmosphärischem Druck ( $997 \pm 25\text{ hPa}$ ) durchgeführt.

### 2.3.1 Trübungstitration zur Eingrenzung von Mikroemulsions-Zustandsgebieten

Für (pseudo)ternäre Systeme aus den "Komponenten<sup>\*)</sup>" **W** = wäßrige Elektrolytlösung, **O** = Öl (Alkylbromid, gelöst in Alkan), und **S** = Tensid wird eine Binodale eines Einphasengebietes bestimmt. Dazu werden ca. 12 (pseudo)binäre Mischungen (z.B. aus **S** und **O**) mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in Mischzylindern angesetzt, thermostatisiert und dabei mehrfach geschüttelt. Dann titriert man jeweils portionsweise gravimetrisch mit der 3. "Komponente" (**W**), bis eine sichtbare Trübung bzw. Entmischung auftritt. Eine Trübung muß nicht augenblicklich eintreten, da die Bildung einer neuen Phase aufgrund der damit verbundenen Grenzflächenarbeit kinetisch gehemmt sein kann. Trübt sich die Lösung, so wird durch Zugabe einer der ersten "Komponenten" versucht, die Mischung wieder herbeizuführen. Dieser Mischungsprozeß ist nicht kinetisch gehemmt, da keine neue Phase gebildet wird. Er ist aber langsam, wenn kristalline Strukturen aufgebrochen werden müssen oder die Viskosität in einer der Phasen sehr groß ist. Mit etwas Geduld erhält man mit dieser Methode Stützstellen einer Binodale des Einphasengebietes (vgl. Kap. 3.3.5).

Alternativ werden nach jeder Zugabe die optischen Eigenschaften definierter Mischungen bei Änderung der Temperatur registriert, wobei einphasige (transparente bzw. opaleszente) und mehrphasige (i.a. stark trübe) Mischungen unterschieden werden können (vgl. Kap. 3.3).

### 2.3.2 Charakterisierung von Mikroemulsions-Zustandsgebieten durch temperaturabhängige Konduktometrie

10 -15 ml einer pseudoternären Mischung aus wäßrigem Elektrolyt, Öl und Tensid werden unter Rühren im Wasserbad einer kontinuierlichen Temperaturänderung (ca.  $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) unterworfen, wobei alle 5 bis 10 s der elektrische Leitwert als Funktion der Temperatur in der Lösung registriert wird; er geht im Existenzbereich von o/w-Mikroemulsionen durch ein Maximum (vgl. [Abb. 3.10](#)).

### 2.3.3 Zeitabhängige Detektion der Bromid-Konzentration

Die Bromidkonzentration wird konduktometrisch oder potentiometrisch verfolgt. Die konduktometrische Methode wird für die Detektion von dissoziiertem Bromwasserstoff bevorzugt,

---

<sup>\*)</sup> Der Begriff "Komponente" entspricht hier nicht der *Gibbs'schen* Definition, sondern bezeichnet eine Mischung von *Gibbs'schen* Komponenten in konstantem Verhältnis. Ternäre Mischungen solcher "Komponenten" werden als pseudoternär bezeichnet.

der bei der Solvolyse von Alkylbromiden in alkalifreier Lösung entsteht. Die potentiometrische Methode wird bei Bromidkonzentrationen über  $10^{-4}$  mol/l und nicht zu hoher Hydroxidkonzentration (wegen der Umsetzung  $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ) eingesetzt.

#### Messung als $\text{HBr}_{(\text{aq})}$ mit konduktometrischer Detektion:

Für die betreffende Lösung wird zunächst eine Eichkurve aufgenommen, um die Meßgröße (elektrische Leitfähigkeit) mit der Halogenwasserstoffkonzentration in Beziehung zu setzen. Dazu werden 10 Lösungen mit bekannten HCl-Konzentrationen im Bereich von 3 bis 40 mmol/kg HCl angesetzt und deren Leitfähigkeit gemessen.

Für die kinetische Messung wird eine neutrale Lösung sonst gleicher Zusammensetzung mit 3 bis 40 mmol/kg Benzylbromid (aus einer Hamilton-Spritze) versetzt und nach deren Mischung und genauer Thermostatisierung zeitabhängig die Leitfähigkeit gemessen. Mit Hilfe der Eichkurve werden daraus jeweils die Konzentrations-Zeit-Diagramme des Hydrolyse-Produktes  $\text{HBr}_{(\text{aq})}$  bestimmt. Bei der HBr-Konzentrationsberechnung ist zu berücksichtigen, daß das Bromidion eine etwas größere Äquivalentleitfähigkeit hat als das Chloridion; die Gesamt-Leitfähigkeit von  $\text{HBr}_{(\text{aq})}$  ist etwa 1,005 mal größer als die einer gleich konzentrierten  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ -Lösung:

Tabelle 2.1 Grenzwerte der Äquivalentleitfähigkeit von Ionen in verdünnter wäßriger Lösung,  $\lambda_0$ , in  $[\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{equiv}^{-1}]$  nach <sup>[16]</sup>.

	15 °C	18 °C	25 °C	35 °C	45 °C
$\text{H}^+_{(\text{aq})}$	300,6	315,0	349,8	397,0	441,4
$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	61,4	66,0	76,4	92,2	108,9
$\text{Br}^-_{(\text{aq})}$	63,1	68,0	78,1	94,0	110,6

#### Bromid-Bestimmung mit potentiometrischer Detektion (vgl. Kap. 5.4.1):

Präparation der Elektrode: Der Silberstift (-kloben) der Ag-Einstabmeßkette wird mit einem galvanischen AgBr-Überzug versehen. Dazu wird er gemäß einer der Ingold Elektrode beigefügten Betriebsanleitung mit feinem Sandpapier naß geschliffen und dann als Anode luftblasenfrei in eine Elektrolysezelle eingetaucht. Die Kathode wird durch eine Platindrahtwendel in 7 bis 10 mm Abstand gebildet, so daß am Silberstift überall die gleiche Stromdichte erreicht wird. Als Elektrolyt dient eine 5 bis 10 %ige wäßrige Lösung von Natriumbromid, die zuvor mit Schwefelsäure auf pH 2 angesäuert wurde. Es wird ca 1 h bei 0,1 bis 0,2 mA elektrolysiert, bis sich ein deutlich mattschwarzer Überzug von AgBr bildet, der später zu einer violetten Schicht altert.

Der vorhandene Bezugselektrolyt (1 M  $\text{KNO}_3$ , ges. AgCl) wird gegen einen stärker chloridhaltigen ausgetauscht, damit das Potential der Bezugshalbzelle nicht durch Einwanderung von Bromidionen gestört werden kann. Es wird 1 M  $\text{KNO}_3$  mit 0,1 M KCl und ges. AgCl als Bezugselektrolyt verwendet. Dies hat zur Folge, daß mit dem Bezugselektrolyt in die Meßlösung auslaufende Chloridionen das Potential der Meßhalbzelle stören können, sofern nicht eine genügend hohe Bromidionenkonzentration darin vorhanden ist.

Durchführung der statischen Potentialmessungen (für Referenzlösungen): Etwa 5 ml der Lösung wird in einem mit der Lösung vorgespülten Reagenzglas vorgelegt. Die in einem 2. Reagenzglas in gleicher Lösung vorgewässerte und vorthermostatisierte Elektrode wird in die Meßlösung so eingetaucht, daß die Lösung außen 1 - 2 cm über das Diaphragma reicht. Sie wird in der Lösung zunächst etwas bewegt, damit die Lösung mit AgBr gesättigt wird und keine Luftblasen zwischen Elektrode und Diaphragma verbleiben. Zwischen Elektrodenschaft und Reagenzglaswand beträgt der Abstand weniger als 2 mm, damit eine schnelle Wärmeübertragung erfolgen kann. Das Reagenzglas wird bis über die Füllhöhe des Innenelektrolyten im Elektrodenschaft hinaus thermostatisiert. Eine genaue Temperaturkontrolle ist wichtig, da die EMK stark temperaturabhängig ist.

Die Zellenspannung der  $\{\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{KBr}/\text{KCl}(0,01 \text{ M}), \text{KNO}_3(1 \text{ M})/\text{AgCl}/\text{Ag}\}$  Einstabmeßkette wird etwa 15 - 60 min. lang gemessen. Nach 10 min. verändert sie sich i.a. nicht mehr exponentiell, sondern im wesentlichen nur noch zufällig mit der Zeit und ist über 1 h bis auf 0,2 mV konstant (EMK). Lediglich bei Bromid-Molalitäten unter  $10^{-3}$  mol/kg werden weitere kleine Effekte beobachtet.

In Gegenwart leicht oxidierbarer Komponenten wird im Dunkeln gemessen, da sonst ein geringer Anstieg der Bromid-Aktivität nach Belichtung zu beobachten ist, der durch eine photochemisch induzierte Reduktion des AgBr zu Ag und  $\text{Br}^-$  hervorgerufen werden kann.

Für w/o Mikroemulsionen ist die Methode so nicht anwendbar, da schlecht reproduzierbare Phasengrenzspannungen am Diaphragma und der hohe Widerstand im Elektrolyt stören.

Erstellen einer Eichkurve  $\text{EMK} = f(c(\text{Br}^-))$  bzw. deren Umkehrfunktion: Es werden 7 wäßrige Lösungen bzw. Mikroemulsionen mit bekannten Molalitäten an Kaliumbromid gravimetrisch hergestellt. Die Bromid-Molalität beträgt  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol/kg in etwa gleichen Abständen auf logarithmischer Skala. [Tabelle 2.2](#) und [Abbildung 2.1](#) zeigen das Potential  $U$  der  $\{\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{KBr}$  in  $\mu\text{E}/\text{KNO}_3$  (1 M), KCl (0,1 M) in Wasser/ $\text{AgCl}/\text{Ag}\}$  Meßkette in Abhängigkeit von der KBr-Konzentration. Die Eichung wurde vor und nach Beendigung der

Messungen mit Benzylbromid durchgeführt.

Tabelle 2.2 Eichung der Meßkette zur Bestimmung der Bromidkonzentration (Meßwerte).

$m(\text{KBr})$ [mol/kg]	$\lg\{m(\text{KBr})/[\text{mol/kg}]\}$	$U$ [mV] vorher	$U$ [mV] nachher
3,281e-2	-1,484	-228,8	-224,0
1,094e-2	-1,961	-201,2	-196,2
3,281e-3	-2,484	-169,8	-166,2
1,094e-3	-2,961	-142,1	-138,4
3,281e-4	-3,484	-114,6	-111,6
1,094e-4	-3,961	-88,3	-88,2
3,281e-5	-4,484	-69,3	-73,0
1,094e-5	-4,961	-55,0	-58,0
3,281e-6	-5,484	-55,0	-53,0

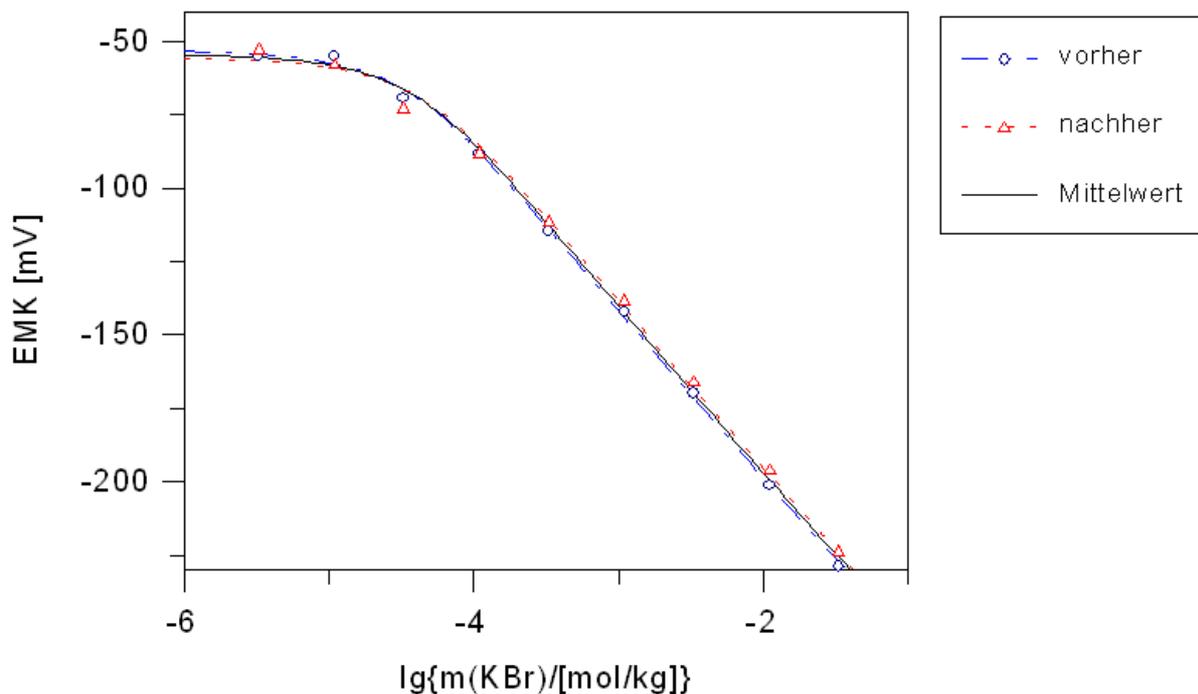


Abb. 2.1 EMK der Meßkette {Ag/AgBr/KBr in  $\mu\text{E}/\text{KNO}_3(1 \text{ M}), \text{KCl}(0,1 \text{ M})/\text{AgCl}/\text{Ag}$ } bei  $19,2 \text{ }^\circ\text{C}$ , vor Beginn der Messungen mit Benzylbromid und 10 Tage später.

Der Zusammenhang zwischen der EMK der Meßkette und der zugesetzten Bromidkonzentration in der Mikroemulsion,  $m_0(\text{Br}^-)$ , wird mit Hilfe der Nernstschen Gleichung,

$$EMK = E_0 + \frac{k_B T}{e} \ln \left( \frac{m(\text{Ag}^+) \gamma^\pm}{[\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]} \right) - E_{ref} \quad (2.1)$$

dem Löslichkeitsprodukt  $K_L(\text{AgBr})$  des Silberbromids mit

$$K_L(\text{AgBr}) = m(\text{Ag}^+) m(\text{Br}^-) (\gamma^\pm)^2 \quad (2.2)$$

und der Stoffbilanz über die Bromidionen mit Berücksichtigung des Beitrages aus der AgBr-

Dissoziation zu  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Br}^-$ ,

$$m(\text{Br}^-) = m_0(\text{Br}^-) + m(\text{Ag}^+) \quad (2.3)$$

hergeleitet:

$$m(\text{Ag}^+) = \frac{\sqrt{m_0(\text{Br}^-)^2 + 4K_L(\text{AgBr})/(\gamma^\pm)^2} - m_0(\text{Br}^-)}{2} \quad (2.4)$$

Dabei wird der mittlere Aktivitätskoeffizient  $\gamma^\pm$  nach einer erweiterten *Debye-Hückel-Onsager*-Theorie berechnet<sup>[17]</sup>:

$$\lg \gamma^\pm = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI \quad (2.5)$$

Darin ist  $I$  die Ionenstärke:

$$I = 0.5 \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.6)$$

Die allgemeinen Koeffizienten  $A$  und  $B$  sind gegeben durch

$$A = \sqrt{\frac{2\pi N_L}{1000}} \frac{e^3}{\ln 10 k_B^{3/2}} \frac{1}{(\epsilon_r T)^{3/2}} = \frac{1.8246 \cdot 10^6}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \left[ \sqrt{\frac{\text{K}^3 \text{l}}{\text{mol}}} \right] \quad (2.7)$$

$$B = \sqrt{\frac{8\pi N_L e^2}{1000 k_B}} \frac{1}{(\epsilon_r T)^{1/2}} = \frac{5.029 \cdot 10^9}{(\epsilon_r T)^{1/2}} \left[ \frac{1}{\text{cm}} \sqrt{\frac{\text{Kl}}{\text{mol}}} \right] \quad (2.8)$$

Darin sind  $N_L$  die Loschmidtzahl,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $e$  die Elementarladung in elektrostatischen Einheiten,  $\epsilon_r$  die relative Dielektrizität des Solvens und  $T$  die absolute Temperatur. Die Konstante  $a$  in Gleichung (2.5) steht für den mittleren Radius der solvatisierten Ionen, für den *Güntelberg* einen Wert von 0,304 nm vorschlägt<sup>[17]</sup>.  $b$  ist ein empirisch zu bestimmender Parameter, der einen Teil der Deformation der Ionenwolke bei stärkerer Annäherung eines weiteren Ions korrigiert und i. a. Werte zwischen 0,1 und 0,2  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$  annimmt; hier wird mit  $b = 0,15 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$  gerechnet.

Da die Ionen sich überwiegend in den tensid- und ölgesättigten Wassertröpfchen der Mikroemulsion aufhalten, wird für die Dielektrizitätskonstante des Solvens die des reinen Wassers eingesetzt. Außerdem werden als für die Berechnung der Ionenstärke relevante Konzentrationen ( $c_i$ ) diejenigen in der wäßrigen Pseudophase eingesetzt.

Die gezeigte Anpassung ([Tabelle 2.3](#)) erhält man bei Optimierung der Parameter  $pK_L$  und  $E_0 - E_{ref}$ ; die freie Anpassung der Steilheit reproduziert die *Nernst*-Spannung (-58,01 mV).

Tabelle 2.3 Angepaßte Parameter der Eichkurve nach (2.1) und (2.4) für die Meßkette.

freier Parameter	beste Anpassung	mittlerer Fehler
$E_0 - E_{ref}$ [mV]	207,9	3,3
$pK_L$ (AgBr)	9,03	0,06

Messungen der Bromidproduktion im Reaktionsgemisch: Die zeitabhängige Messung der Bromid-Konzentration im Reaktionsgemisch unterscheidet sich von den Messungen zur Aufnahme der Eichkurven nur dadurch, daß der Meßlösung anstelle des KBr-Zusatzes vor Beginn der Messung eine bekannte Konzentration an Alkylbromid zugesetzt wird und dieses durch Rühren, bzw. Schütteln im Ultraschallbad in der Lösung zuvor gleichmäßig verteilt wird. Außerdem wird das Reagenzglas mit Parafilm verschlossen, um der Verdunstung des Lösungsmittels vorzubeugen.

Messung der Bromidproduktion bei der Enolat-Alkylierung: Erst nachdem die Elektrode in der abgewogenen alkylbromidhaltigen Komponente der Lösung 5 Minuten bewegt und thermostatisiert wurde, wird eine bekannte Menge einer konzentrierten Lösung der Enolatlösung (i. a. als Unterschlußkomponente), die außerdem etwas NaOH enthält, schnell unter Rühren mit einem Magnetrührer zugegeben. Zeitgleich wird die zeitabhängige Aufzeichnung des Elektrodenpotentials gestartet ( $t = 0$ ). Der Mischprozeß wird durch Auf- und Abbewegen der Elektrode im Reaktionsgemisch unterstützt; nach etwa 20 s ist er vollständig. Dann wird der Rührer abgestellt, die Elektrode fixiert und das Reagenzglas mit Parafilm abgedichtet.

Zu jeder Messung mit enolathaltiger Lösung wird eine Blindprobe durchgeführt, bei der anstelle der Enolat / NaOH Mischung nur der entsprechende NaOH Anteil zugegeben wird. Damit erhält man die durch Solvolyse aus dem BzBr freigesetzte Bromid-Konzentration als Funktion der Reaktionszeit. Diese Parallelreaktion muß bei der Auswertung berücksichtigt werden.

### 2.3.4 Detektion der Benzylbromid-Konzentration

Das Benzylbromid (BzBr) kann gut UV-spektrophotometrisch bestimmt werden; es besitzt eine langwellige Bande mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{max} = 228$  nm (vgl. [Abb. 2.2](#)).

Die aromatischen Tenside der Igepal Serie absorbieren im Bereich der BzBr-Absorption bei  $\lambda_{max} = 278$  nm<sup>[18]</sup>, so daß sich die Spektren im Bereich des BzBr-Absorptionsmaximum

überlagern. Bei  $\lambda = 250$  nm ist eine eingeschränkte Bestimmung der BzBr-Konzentration bei Igepal-Konzentrationen bis zu 0,3 % in 1 mm Küvetten noch möglich.

Bei den kinetischen Messungen im Zweistrahl-Photometer wird keine Referenzküvette eingesetzt, um zusätzliches Rauschen durch Staub im Referenzsystem auszuschließen.

Die analytische Wellenlänge wird je nach Konzentration und Schichtdicke möglichst auf das Maximum, sonst auf die langwellige Flanke der Absorptionsbande so eingestellt, daß die Anfangsabsorption unter 2,4 OD bleibt.

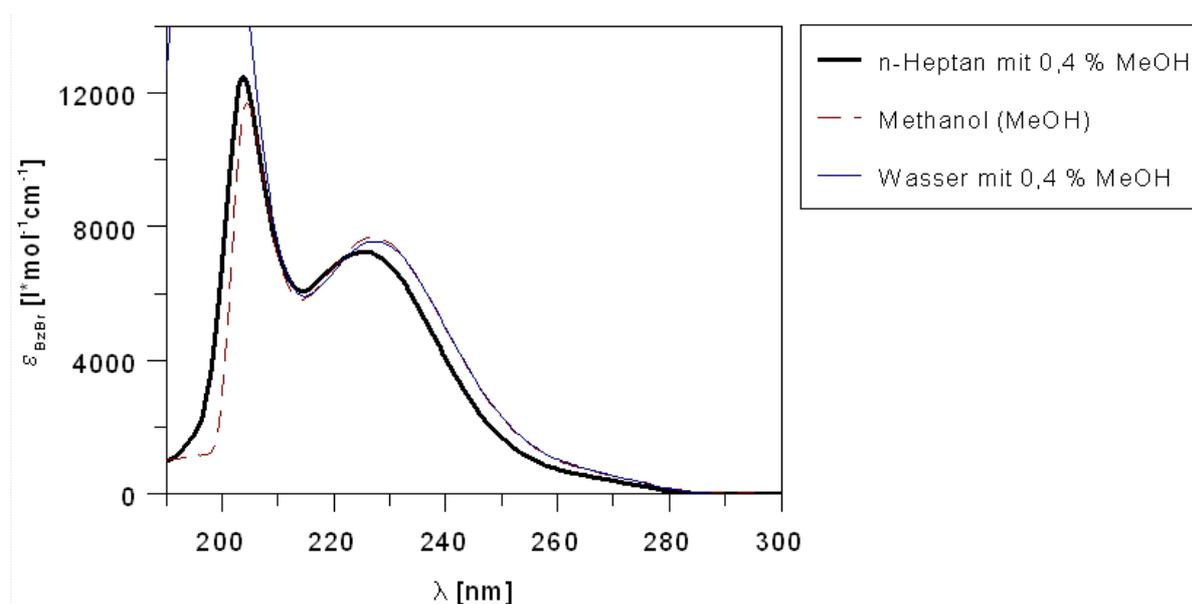


Abb. 2.2 Absorptionsspektren von Benzylbromid in verschiedenen Lösungsmitteln, jeweils gemessen bei  $c(\text{BzBr}) = 1,5 \cdot 10^{-4}$  M in 1 cm Küvetten bei 25 °C.

Die frisch bereitete benzylbromidhaltige Lösung wird in der (vorgewärmten) Küvette vorgelegt. Die Küvette wird ggf. im Wasserbad oder Heißluftstrom unter Schütteln vorthermostatisiert. Bei viskosen Lösungen werden die Luftbläschen durch kurzes Zentrifugieren der Küvette (bei RZB = 800) entfernt. Beim Einsetzen der Küvette ins Photometer wird die zeitabhängige Aufzeichnung der Absorption gestartet ( $t = 0$ ).

Die Reaktionen werden i.a. über 2 - 4 Halbwertszeiten beobachtet. Bei sehr langen Messungen werden nur von Zeit zu Zeit Proben aus dem Reaktionsgefäß analysiert, oder die Reaktion wird nur einige Stunden beobachtet und dann durch Erwärmen der Lösung beschleunigt weitergeführt, um die Absorption am Reaktionsende zu erfassen. Der dabei erhaltene Endwert wird zur Auswertung herangezogen.

### 2.3.5 Zeitabhängige Detektion der Enolat-Konzentration

Das Enolat-Anion des 2-Benzylindan-1,3-dions (BzInd<sup>-</sup>) besitzt in Wasser eine langwellige Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 445 \text{ nm}$  mit  $\varepsilon = 1980 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ <sup>[19][20]</sup>, die sich in o/w-Mikroemulsionen um weniger als 3 nm zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Es kann somit spektralphotometrisch detektiert werden. Benzylbromid (BzBr) und 2,2-Dibenzylindan-1,3-dion (Bz<sub>2</sub>Ind) absorbieren bei dieser Wellenlänge nicht. Nach Möglichkeit wird mit einer Enolat-Anfangskonzentration von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/kg}$  in 1 cm Küvetten gearbeitet.

Für genügend langsame kinetische Messungen der Enolat-Alkylierung wird eine Lösung der Überschußkomponente (meist BzBr) in der (vorgewärmten) Küvette vorgelegt und darin schnell vorthermostatisiert. 5 bis 250 µl einer konzentrierten Lösung der Unterschußkomponente (meist Enolat) werden dann aus einer Spritze oder Mikroliter-Pipette zugegeben. Beim Umschütteln wird die zeitabhängige Aufzeichnung der Absorption gestartet ( $t = 0$ ). Bei viskosen Lösungen werden danach die Luftbläschen durch kurzes Zentrifugieren der Küvette (bei RZB = 800) entfernt, bevor die Küvette in das Spektralphotometer eingesetzt und dabei endgültig thermostatisiert wird.

Messungen bei hohen Enolatkonzentrationen in der Küvette: Wird während der Reaktion die Löslichkeitsgrenze eines (Zwischen-)Produktes überschritten, dann dauert es i.a. noch eine kurze Zeit, bis sich Keime gebildet haben und sich eine entsprechende Phase abscheidet. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen kann die Reaktion noch (je nach der Enolat-Ausgangskonzentration) 1½ bis 10 Minuten beobachtet werden, bis eine Trübung aufgrund der Präzipitation des Produktes in der bis dahin klaren Lösung einsetzt. Die Absorption wird im Wellenlängenbereich der langwelligen Flanke der Enolat-Absorptionsbande in 1 - 2 mm Schichtdicke gemessen. Nach Reaktionsende wird die Küvette bei RZB 1600 zentrifugiert, damit sich die Kristalle absetzen. Dann wird der Endwert der Absorption in der überstehenden Lösung gemessen.

Stopped-Flow Messungen: Die Methode wird vor allem bei Umsetzungen mit hohem Konzentrationsverhältnis BzBr / Tensid bei erhöhter Temperatur angewendet.

Beim Einspritzvorgang wird in der Mischküvette eine BzBr-haltige Tensidlösung mit einer wäßrigen tensidfreien Enolatlösung im Verhältnis 1:1 gemischt. Die Enolatlösung enthält außerdem etwas Natronlauge. Die benzylbromidhaltige Lösung ist nur in der Kälte einige Zeit haltbar. Daher wird sie stets gekühlt; auch werden die Vorrats- und Treibspritzen der stopped-flow-Apparatur vorgekühlt. Beim Einspritzvorgang werden die kalten Lösungen aus den

Treibspritzen durch thermostatisierte, dünne Teflonschläuche zur Mischküvette geführt. Darin werden sie vor einem darauffolgenden Einspritzvorgang 30 - 40 s lang thermostatisiert. Am Ende dieses zweiten Einspritzvorganges wird die zeitabhängige Aufzeichnung der Absorption in der Mischküvette gestartet.

### 2.3.6 Reaktion im Reaktor mit kontinuierlicher Probenanalyse (vgl. Kap. 6.3.2)

Für Umsetzungen mit hohen Konzentrationen an Enolat und BzBr, bei denen die Reaktion dennoch spektralphotometrisch im Absorptionsmaximum verfolgt werden soll, wird die Reaktion in einem kleinen thermostatisierten Reaktor (10 ml Kolben) unter Rühren durchgeführt. Aus dem Reaktor wird kontinuierlich mit Hilfe einer peristaltischen Schlauchpumpe und eines möglichst kurzen Probenschlauches Lösung bzw. feinkristalline Dispersion entnommen und analysiert. Dazu wird letztere in einer Mischstrecke mit Verwirbelungszonen mit dem 5 - 40 fachen Volumen an Methanol gemischt, das mit der gleichen Schlauchpumpe durch einen dickeren Schlauch gefördert wird. In der Mischstrecke entsteht eine homogene Lösung. Diese wird durch eine Durchflußküvette mit 1 cm Paßlänge geführt, in der zeitabhängig die Enolat-Absorption gemessen wird (ca 15 - 90 min).

#### Aufbau der Meßanordnung:

Pumpe:	minipuls 2 (Gilson), bei Geschwindigkeit 200
Probenschlauch:	A: 0.25 mm Ø (blau-orange), Förderung 2.12 ml/h B: 0.762 mm Ø (schwarz), Förderung 13.55 ml/h
Methanolschlauch:	C: 2.06 mm Ø (violett), Förderung 76.08 ml/h
Injektion:	Mini-T-Stück aus PE
Mischstrecke:	12 mal Wechsel zwischen 7 mm Schlauch B und 2 mm Schlauch C. Schlauch B wird jeweils trapezförmig angeschrägt und gegeneinander versetzt in Schlauch C gesteckt



Alle Schläuche sind gelbe Tygon-Schläuche mit dem Prädikat "lösungsmittelbeständig".

Durchführung der Messung: Vor dem Starten der Reaktion wird auch durch den Probenschlauch Methanol gefördert. Beim Mischen der Komponenten im Reaktor wird die Totzeit gestartet. Dann wird der Probenschlauch schnell in die Reaktionslösung getaucht und diese Lösung gefördert. Wenn die Lösung an der Mischstrecke angekommen ist, wird die Totzeit

gestoppt. Sie beträgt etwa 46 s. Dann wird die zeitabhängige Aufzeichnung der Enolat-Absorption gestartet. Die Totzeit kann später mit der Zeit identifiziert werden, nach der die Absorption in der Durchflußküvette scharf ansteigt.

Wichtig ist, daß das Mischungsverhältnis während der ganzen Reaktionszeit konstant bleibt. Dies könnte z. B. durch Zusatz eines inerten Indikators zum Reaktionsgemisch, dessen Konzentration in der analysierten Lösung mit überprüft wird, festgestellt werden. Bei den hier durchgeführten Messungen wird dies nur in einer Blindmessung mit einer alkalischen Lösung von Fluorescein-Natriumsalz ( $1,6 \cdot 10^{-4}$  mol/l in  $10^{-3}$  mol/l NaOH) als Indikator überprüft ( $\epsilon_{\lambda = 491 \text{ nm}} = 73100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Die Fluoreszenz der Lösung gestattet außerdem eine sichere Beurteilung der Mischstrecke.

Häufig stören Luftblasen die Messung. Um sie weitgehend zu vermeiden, wird das Methanol vorher sorgfältig entgast und möglichst wenig Luft in die Probe im Reaktor gerührt.

Die Methode versagt, wenn die geförderten Kristalle aus dem Reaktionsgemisch den Proben-schlauch verstopfen oder die zwischenzeitlich übersättigte Lösung im Schlauch kristallisiert. Vorübergehendes Erwärmen des Schlauches im Heißluftstrom behebt i.a. das Problem.

### 3 Stabilität von Mikroemulsionen für die Reaktionen

#### 3.1 Allgemeines zur Stabilität von Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind isotrope flüssige Mischungen von mindestens drei Komponenten, in denen Assoziationskolloide im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Dies bedeutet, daß in solchen Lösungen auch die Größen- und Strukturverteilung der Kolloide im Gleichgewicht ist. Letzteres unterscheidet sie von (metastabilen) Emulsionen. Die physikochemischen Eigenschaften von Mikroemulsionen werden wesentlich von der Struktur der Kolloide und deren gegenseitigen Wechselwirkungen bestimmt. Letztere nehmen mit kleinerem mittleren Abstand der Kolloide zu und können zu Phasentübergängen führen, bei denen z. B. Gele, anisotrope flüssigkristalline Phasen oder kristalline Phasen aus isotropen Kolloiden entstehen. Elektrostatische (meist abstoßende) Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden werden durch einen höheren Elektrolytgehalt reduziert. Attraktive hydrophobe Wechselwirkungen nehmen mit niedrigerer Solvatation der Kolloide zu.

Ein entscheidender Gesichtspunkt für die Stabilität der Mikroemulsion ist die Freie Energie der Grenzfläche zwischen Kolloid und der dieses umgebenden Lösung (bulk). Ist sie groß, dann strebt das System eine Minimierung der Grenzflächen an und es kommt zur Phasentrennung. Kann ihr Beitrag hingegen durch die Mischungsentropie der Kolloide in der Lösung gerade kompensiert werden, dann ist das System im Gleichgewicht.

#### Anforderungen an Mikroemulsionen als Reaktionsmedium

Als Reaktionsmedium für bimolekulare Reaktionen zwischen einem gut öllöslichen und einem gut wasserlöslichen Reaktanden sind besonders solche Mikroemulsionen interessant, die beide Reaktionspartner reichhaltig lösen und dabei schnell durch Diffusion erreichbare und flexible Reaktionszonen (niedrigviskose innere Grenzflächen) zur Verfügung stellen. Solche Mikroemulsionen können als pseudoternäre Systeme der Komponenten  $\mathbf{W} = \{\text{wäßrige Lösung des wasserlöslichen Reaktanden}\}$ ,  $\mathbf{O}$  ("Öl") =  $\{\text{öllöslicher Reaktand, evtl. gelöst in Alkan}\}$ , und  $\mathbf{S}$  ("Tensid") =  $\{\text{Mischung aus grenzflächenaktiven Amphiphilen}\}$  formuliert werden. Der Anteil der "Tensid"-Komponente sollte darin möglichst gering sein. Deren Massenbruch im System wird definiert als  $\gamma$ , und das Massenverhältnis  $\mathbf{O} / (\mathbf{W} + \mathbf{O})$  als  $\alpha$ .

#### Die Beeinflussung des Phasenverhaltens durch Löslichkeitseigenschaften der Komponenten

Das Verhältnis der Löslichkeiten eines monomeren Amphiphils zwischen Wasser und

höherem Alkan wird häufig durch den *HLB*-Wert ( $HLB \equiv$  Hydrophilic - Lipophilic Balance), eine empirische Skala auf Basis eines Inkrementsystems<sup>[21]</sup>, ausgedrückt: Tenside mit einem großen *HLB*-Wert ( $> 14$ ) sind ausgesprochen hydrophil, solche mit einem kleinen *HLB*-Wert ( $< 6$ ) dagegen überwiegend lipophil. Bei linearen Alkylpolyoxyethylenen und Standardbedingungen ist z. B. der *HLB*-Wert etwa gleich dem Massenbruch der Polyethergruppe, multipliziert mit dem Faktor 20.

Für größtmögliche Solubilisierung von gleichen Anteilen unpolarer (**O**) und polarer Lösungsmittelanteile (**W**) sind Amphiphile nötig, die die Grenzflächenenergie zwischen **O** und **W** minimieren (*HLB* 7 - 12 bei Wasser / Alkan Mischungen).

Für eine thermodynamische Interpretation der ausgewogenen Löslichkeit eines Amphiphils (aus polaren und unpolaren Domänen) in der Grenzfläche eines Systems aus unpolaren (**O**) und polaren Lösungsmittelanteilen (**W**) bei gegebener Zusammensetzung wurde von *Winsor* das *R*-Verhältnis als Funktion von Inkrementen der freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_{mix}$  eingeführt<sup>[22]</sup>:

$$R = \frac{\Delta G_{mix}(\text{unpolare Domänen in planarer Grenzfläche} + \text{O})}{\Delta G_{mix}(\text{polare Domänen in planarer Grenzfläche} + \text{W})} \quad (3.1)$$

Die optimale gegenseitige Löslichkeit von **S**, **W** und **O** wird bei  $R = 1$  erreicht (sog. "optimales System"); dann bildet sich eine im Mittel ungekrümmte Grenzfläche. Ein Volumen an Amphiphil (**S**) hält dann maximal je  $SP^*$  Volumina an **W** und **O** gleichzeitig in einer Phase.  $SP^*$  ist auf diese Weise als der optimale Solubilisationsparameter definiert<sup>[23]</sup>, der in der sog. Mittelphase<sup>[24]</sup> einer entsprechenden dreiphasigen Mischung erreicht wird. Er ist umso größer, je negativer das Produkt aus {Grenzfläche / Amphiphilvolumen} und  $\Delta G_{mix}(\text{Amphiphil in planarer Grenzfläche} + \text{W} + \text{O})$  ist. Für das jeweilige System (**W**, **O**) ausgeprägt amphiphile Substanzen mit einem großen Platzanspruch in der Grenzfläche im Verhältnis zu ihrem Molvolumen stellen die besten Lösungsvermittler dar.

Der minimal erforderliche Volumenbruch an Amphiphil ( $\gamma_{V,\min}$ ), um **W** und **O** im Volumenverhältnis 1:1 (d.h.  $\alpha_V = 0,5$ ) zu lösen, steht mit dem optimalen Solubilisationsparameter  $SP^*$  in der Beziehung

$$\gamma_{V,\min}(\alpha_V = 0.5) = (2SP^* + 1)^{-1} \quad (3.2)$$

Das *R*-Verhältnis wird durch jede Größe (Formulierungsvariable des Systems), welche auf die Inkremente von  $\Delta G_{mix}$  in Gleichung (3.1) Einfluß hat, mitbestimmt. Solche Einflüsse und

deren gegenseitige Kompensationsmöglichkeiten werden in einer Monographie von *Bourrel* und *Schechter* ausführlich diskutiert<sup>[25]</sup>. Der Einfluß von Temperatur, Elektrolytgehalt in **W**, Polarität von **O**, Struktur und Größe der unpolaren Domäne des Amphiphils sowie Länge der Polyetherkette als dessen polarer Domäne, also die Rolle der im Rahmen dieser Arbeit veränderten Formulierungsvariablen, soll im folgenden kurz erläutert werden. Dabei werden Auswirkungen auf ionische Tenside und nichtionische Polyethertenside unterschieden.

#### Einfluß von Temperatur und Elektrolytzusatz auf die Solvation der Kopfgruppe

Die Löslichkeit hydratisierter ionischer Kopfgruppen im "Wasser" relativ zu der in der isotropen Tensidphase wird bestimmt durch die Größe der Ionenatmosphäre und der Hydrathülle. Eine Erhöhung der Ionenstärke im wäßrigen Elektrolyt läßt beide schrumpfen und bewirkt somit eine Vergrößerung des *R*-Verhältnisses. Eine Temperaturerhöhung bewirkt zwar eine geringe Vergrößerung der Ionenatmosphäre, vergrößert aber auch die Löslichkeit der unpolaren Domäne durch Erhöhung der Mischentropie. Es resultiert kaum eine Änderung des *R*-Verhältnisses.

Die Löslichkeit von Polyether-Kopfgruppen in **W** wird durch Wasserstoffbrücken zwischen Ethersauerstoff und Protonen des Wassers vermittelt. Diese H-Brücken sind enthalpisch begünstigt, stellen aber gegenüber den unverknüpften Polyetherketten einen Zustand niedriger Entropie dar. Somit nimmt die Hydratisierung der Polyetherdomäne und damit die gegenseitige Löslichkeit von **W** und Amphiphil mit steigender Temperatur stark ab und bewirkt eine breite obere Mischungslücke im binären System Wasser / Polyethertensid, die durch den "oberen Trübungspunkt" und ein stark ansteigendes *R*-Verhältnis erkennbar wird. Wegen der großen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit nichtionischer Tenside in Wasser wurde für ein System gegebener Zusammensetzung diejenige Temperatur als "Phaseninversionstemperatur" (*PIT*) definiert, bei der das [R-Verhältnis](#) = 1 ist. Die Auswirkungen beliebiger Änderungen der Zusammensetzung können somit durch ihren Effekt auf die *PIT* verglichen werden. Ein entsprechend empfindlicher und daher gebräuchlicher Vergleichsparameter bei ionischen Tensiden ist die "optimale Salinität" (Salinität  $\propto$  Molalität an Natriumchlorid).

Elektrolytzusätze beeinflussen die Löslichkeit von Polyethergruppen im Wasser sehr unterschiedlich, jedoch generell weniger als die ionischer Kopfgruppen. Kleine Kationen, gegenüber denen die Polyether-Sauerstoffe als *Lewis*-Basen fungieren (z. B.  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ), bilden

Komplexe mit den Polyethern, die zusätzlich hydratisiert werden und das  $R$ -Verhältnis verkleinern (die  $PIT$  erhöhen); selbst ohne Elektrolytzusatz liegen die Polyethergruppen zu einem kleinen Teil protoniert vor<sup>[26]</sup>. Generell orientieren Kationen das Wasser ihrer Hydrathüllen so, daß nach außen ein Überschuß von H-Brücken-Donoren entsteht. Andererseits können insbesondere kleine und höherwertige Anionen das Wasser in ihrer Umgebung so orientieren, daß die Hydrathülle nach außen einen Überschuß von H-Brücken-Akzeptoren aufweist. Wenn in  $\mathbf{W}$  ein Netto-Überschuß von H-Brücken-Akzeptoren resultiert, verbleiben kaum unabgesättigte Donoren für zusätzliche H-Brücken mit Polyethergruppen. Während also der Zusatz von Salzsäure die Wasserlöslichkeit erhöht (Einsalzeffekt:  $PIT$ -Anstieg von ca. 18 K / M HCl), hat Natronlauge in gleicher Konzentration einen etwa doppelt so großen Aussalzeffekt ( $PIT$ -Erniedrigung um etwa 30 - 35 K / M NaOH)<sup>[27]</sup>.

#### Einfluß der Vergrößerung von polarer bzw. unpolarer Domäne des Amphiphils

Die Vergrößerung der polaren Domäne des Amphiphils bewirkt eine Erniedrigung der freien Mischungsenthalpie von polarer Domäne und  $\mathbf{W}$ , also eine Erniedrigung des  $R$ -Verhältnisses. Beispielsweise erhöht die Verlängerung der Polyetherkettenlänge eines nichtionischen Tensids um 20 % für ein System, das bei etwa 25 °C optimal ist, die  $PIT$  um etwa 20 K und ist somit geeignet, den Einfluß von 0,5 M NaOH zu kompensieren.

Die Vergrößerung der unpolaren Domäne im Amphiphil erhöht generell das  $R$ -Verhältnis. Für  $n$ -Alkylpolyoxyethylene mit Alkylkettenlängen zwischen 10 und 16 bewirkt z. B. eine Verlängerung der Alkylkette um 2 Methylengruppen eine Erniedrigung der  $PIT$  um 8 - 12 K, begleitet von einer Erhöhung des  $SP^*$  (z. B. im System mit Wasser und  $n$ -Oktan um das 2,8 - 3,9 fache<sup>[28]</sup>). Einen großen Anstieg des  $R$ -Verhältnisses bewirkt die Einführung von Verzweigungen der Alkylgruppe insbesondere nahe der polaren Gruppe (z. B. beim AOT).

#### Einfluß der Polarität des "Öls" (O) auf die Solvataion der unpolaren Domäne

Die treibende Kraft für die Solvataion der unpolaren Domänen des Amphiphils durch das "Öl" ist vor allem die Mischungsentropie. Die Mischungsenthalpie ist hingegen meist positiv, außer wenn Lücken zwischen relativ starren Domänen durch kleine Moleküle eines "Öls" vergleichbarer Polarität geschlossen werden können. Je größer hingegen der Polaritätsunterschied ist, desto positiver wird das Mischungsenthalpie-Inkrement für die Mischung von unpolaren Domäne des Amphiphils und "Öl". Dieser negative Effekt auf das  $R$ -Verhältnis

wird aber dadurch überkompensiert, daß auch die polare Domäne des Amphiphils stärker vom "Öl" solvatisiert wird (das "Öl" wirkt zusehends als Cotensid) und dabei die Wechselwirkung zwischen der polaren Domäne und dem "Wasser" eingeschränkt wird. Das  $R$ -Verhältnis wird letztlich um so größer und die Amphiphilie um so geringer, je größer die Polarität des "Öls" wird. Für ein System mit einem nichtionischen Tensid (NPE<sub>9,6</sub>), Wasser und Öl bei  $\alpha = 0,5$  wird z. B. die  $PIT$  durch vollständigen Ersatz von  $n$ -Heptan durch Xylen (bzw. durch Benzen) von 92 °C auf 52 (19) °C gesenkt, während sie mit flüssigem Paraffin auf 112 °C ansteigt<sup>[29]</sup>.

### Phasenstrukturen in Mischungen von Wasser, Öl und Amphiphil

Das Phasenverhalten von Mischungen aus Amphiphil, Öl und Wasser wird wesentlich vom  $R$ -Verhältnis ([Gl. 3.1](#)) bestimmt. Bei einer Amphiphilkonzentration wenig oberhalb der jeweiligen  $cmc$  bilden sich Öltröpfchen in Wasser, wenn das  $R$ -Verhältnis klein ist (isotrope  $S_1$ -Phase = mizellare Lösung, o/w-Mikroemulsion). Ist das  $R$ -Verhältnis hingegen viel größer als eins, dann bilden sich Wassertröpfchen in Öl (isotrope  $S_2$ -Phase = revers mizellare Lösung, w/o-Mikroemulsion). Im Übergangsbereich ( $R$ -Verhältnis  $\cong 1$ ) können sich schnell fluktuierende, niedrigviskose, isotrope und bikontinuierliche (schwammartige) Strukturen bilden ( $S_3$ -Phase). Bei höherer Biegesteifigkeit der tensidgestützten Grenzflächen bilden sich bei  $R \cong 1$  alternativ formenreiche lamellare Strukturen, von denen die  $L_\alpha$ -Phase anisotrope Eigenschaften aufweist.

Erhöht man die Amphiphilkonzentration bei unausgewogenem  $R$ -Verhältnis, dann wachsen die Mizellen i.a. in die Länge (Bildung von Sphärozyklindern) oder in die Breite (Bildung von Torozyklindern)<sup>[30]</sup>. Im ersten Fall können sich Gele von locker verbundenen Mizellen (G-Phasen) mit isotropen, viskosen Eigenschaften bilden. Erhöht man die Mizellenkonzentration weiter oder legt ein ausrichtendes Feld an, bilden sich flüssigkristalline Phasen mit hexagonaler Struktur, die anisotrope Eigenschaften haben (M-Phasen). Vorzugsweise bei sehr hohen Amphiphilkonzentrationen treten auch isotrope kubische Phasen (V-Phasen) mit nahezu kristallinen Eigenschaften auf. Die Strukturen<sup>[31]</sup> sind in [Abbildung 3.1](#) skizziert, wobei alternative Phasenbezeichnungen von *Ekwall*<sup>[32]</sup> in Klammern angegeben sind. Die typische Lage der Phasen im ternären Phasendiagramm (*Gibbsschen Phasendreieck*) ist in [Abbildung 3.2](#) skizziert.

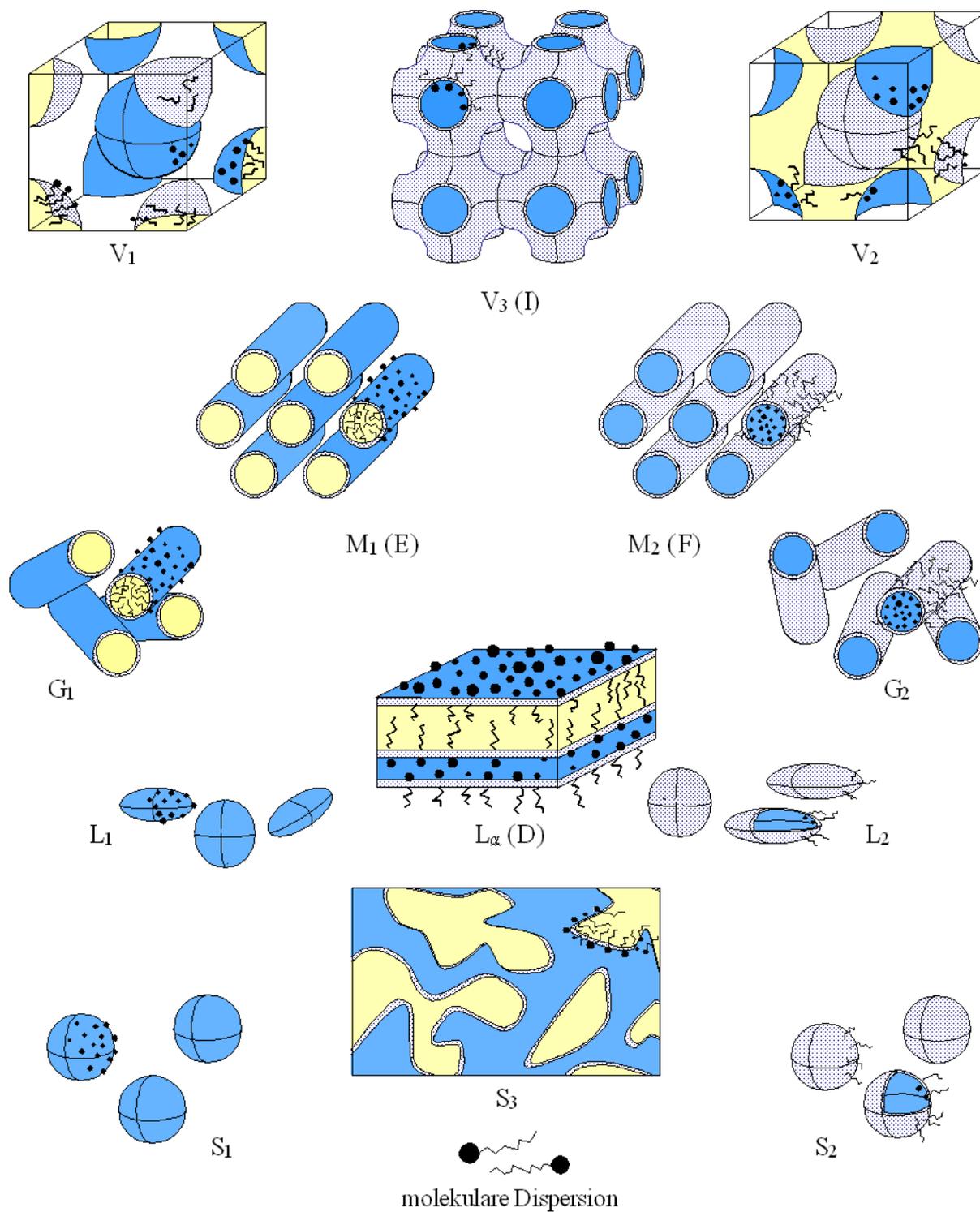


Abb. 3.1 Typische Phasenstrukturen in Wasser / Öl / Tensid - Systemen. Von unten nach oben: zunehmende Tensid-Konzentration ( $\gamma$ ); von links nach rechts: zunehmendes R-Verhältnis.

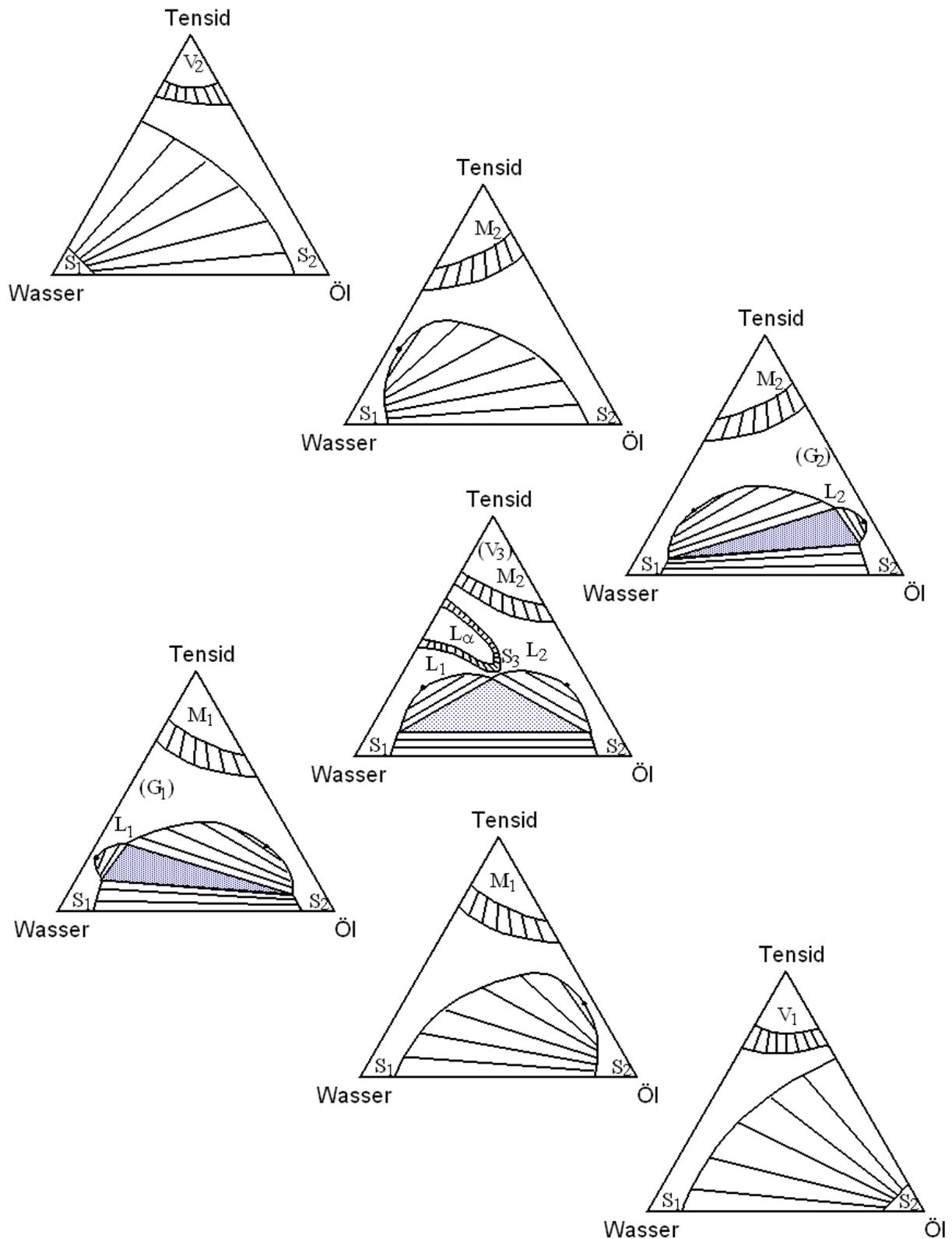


Abb. 3.2 Typische Lage der Phasen im *Gibbs'schen* Phasendreieck (schematisch). Von unten nach oben zunehmendes  $R$ -Verhältnis.

Für Mikroemulsionen sind die Übergänge von  $S_1$  über  $S_3$  nach  $S_2$  bei Erhöhung des  $R$ -Verhältnisses besonders interessant. Diese Sequenz findet man für Amphiphilgemische aus relativ kurzkettigen Tensiden (und Alkoholen als Cotensiden) bei niedriger Amphiphilkon-

zentration. Eine entsprechende Sequenz für langkettige insb. unverzweigte Amphiphile in höheren Konzentrationen ist  $S_1 \rightarrow L_1 \rightarrow L_\alpha \rightarrow L_2 \rightarrow S_2$  (vgl. [Abbildung 3.2](#)).

Im Bereich der Übergänge treten zwei- oder dreiphasige Systeme auf. Extrem niedrige Grenzflächenspannungen (einige 0,01 mN/m) findet man nur im Koexistenzgebiet zwischen  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$ -Phase (*Winsor* III System); an den kritischen Punkten  $K_L$  bzw.  $K_U$  kommt es zur Koaleszenz je zweier dieser 3 Phasen (von  $S_1$  und  $S_3$  bei  $K_L$  und von  $S_3$  und  $S_2$  bei  $K_U$ )<sup>[33]</sup>.

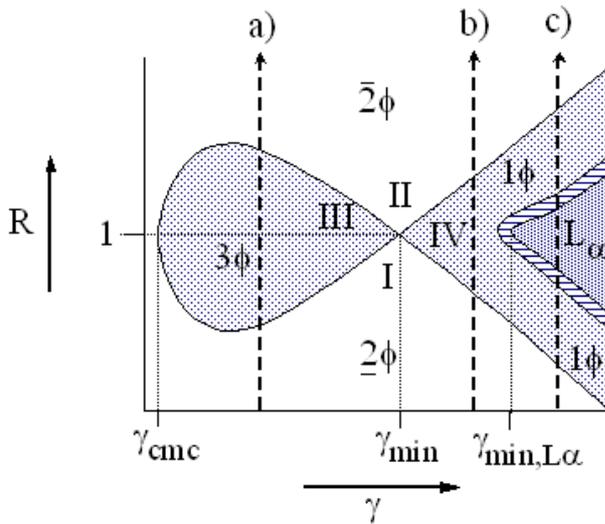


Abb. 3.3 Schnitt (schematisch) durch ein Phasenprisma mit Dreiphasenkörper bei  $\alpha = 0,5$  und variablem R-Verhältnis. Die Trajektorien a) und b) beschreiben *Winsor* Typ I  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II bzw. Typ I  $\rightarrow$  IV  $\rightarrow$  II Übergänge; diejenige bei c) geht auch durch die lamellare  $L_\alpha$ -Phase (vgl. folgende [Abbildung](#)).

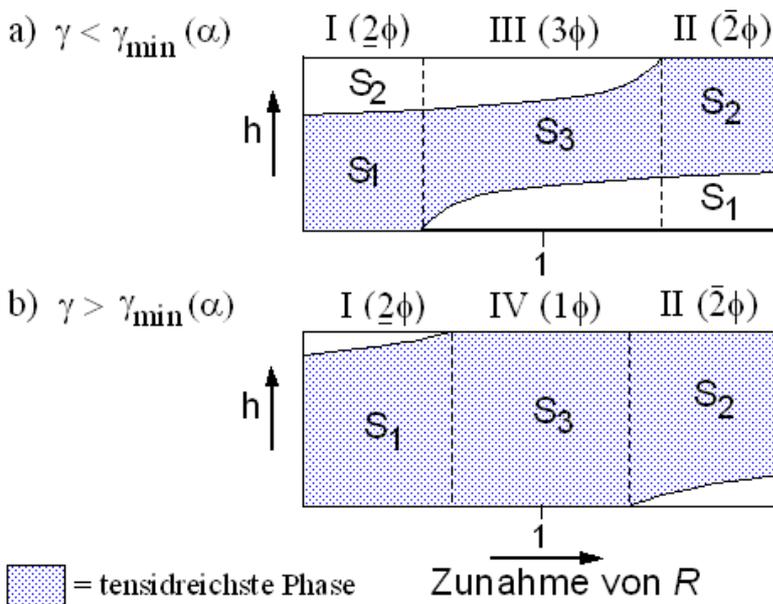


Abb. 3.4 Verlauf der Phasenvolumina entlang den Trajektorien a) (I  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II Übergang) und b) (I  $\rightarrow$  IV  $\rightarrow$  II Übergang) der vorigen Abbildung (schematisch).

Erhöht man das  $R$ -Verhältnis für eine Mischung aus viel Öl und Wasser und wenig Amphiphil, so beobachtet man beim  $S_1 \rightarrow S_3 \rightarrow S_2$  Übergang ([Abbildung 3.3](#)) eine charakteristische Abfolge von mehrphasigen Systemen:

- a) *Winsor* Typ I  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II ( $\underline{2}\phi \rightarrow 3\phi \rightarrow 2\phi$ ) für extrem niedrige Amphiphilkonzentration, d.h.  $\gamma_{cmc}(\alpha) < \gamma < \gamma_{min}(\alpha)$ : Schnitt a), [Abbildung 3.4](#)
- b) *Winsor* Typ I  $\rightarrow$  IV  $\rightarrow$  II ( $\underline{2}\phi \rightarrow 1\phi \rightarrow 2\phi$ ) für mittlere Amphiphilkonzentration, d.h.  $\gamma_{min}(\alpha) < \gamma < \gamma_{min,L}(\alpha)$ : Schnitt b), [Abbildung 3.4](#)

Die in den Arbeiten zur Untersuchung des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen mit Polyethertensiden von *Kahlweit*<sup>[34]</sup> eingeführte Kennzeichnung der Mehrphasengebiete bezeichnet mit  $\phi$  die Anzahl der Phasen und durch den Strich die Lage der tensidreichen Phase ( $\underline{2}$  bedeutet, daß das Tensid überwiegend in der normalerweise wasserreicheren Unterphase enthalten ist). Die folgenden Zuordnungen der Notationen können getroffen werden:

<i>Winsor</i> Typ I	$S_1 + S_2$ (tensidärmer)	$\underline{2}\phi$
<i>Winsor</i> Typ II	$S_1 + S_2$ (tensidreicher)	$2\phi$
<i>Winsor</i> Typ III	$S_1 + S_3 + S_2$	$3\phi$
<i>Winsor</i> Typ IV	$S_1, S_3$ oder $S_2$	$1\phi$

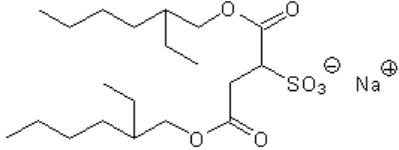
Erreicht man bei höherer Tensidkonzentration (für  $\gamma > \gamma_{min,L}(\alpha)$ ) den Stabilitätsbereich lamellarer Mesophasen, ist die Phasenabfolge bei zunehmendem  $R$ -Verhältnis:  $S_1 + L_1 \rightarrow L_1 \rightarrow L_1 + L\alpha \rightarrow L\alpha \rightarrow L\alpha + L_2 \rightarrow L_2 \rightarrow L_2 + S_2$ <sup>[35]</sup>. (Schnitt c) in [Abbildung 3.4](#)).

### 3.2 Auswahl der Komponenten

Für die in dieser Arbeit zu untersuchende Alkylierungsreaktion sollen vor allem wasserreiche Mikroemulsionen zum Einsatz kommen, da das Enolat als Natriumsalz in diesen Systemen besser löslich ist als in überwiegend unpolaren Mikroemulsionen, in denen zusätzlich dessen Dissoziation eingeschränkt wird<sup>[36]</sup>. Das Alkylierungsmittel kann hingegen selbst als Ölkomponekte mit partiellem Cotensid-Charakter eingesetzt werden; seine Löslichkeit im System hängt nur wenig vom sonstigen Ölgehalt ab.

Eine quantitative Untersuchung der Kinetik ist in solchen Systemen eher möglich, in denen die Zusammensetzung der Assoziationskolloide über weite Konzentrationsbereiche relativ konstant bleibt. Diese Situation findet man in mizellaren Lösungen, in denen aromatische Alkylhalogenide überwiegend als Cotenside fungieren.

Tabelle 3.1 Verwendete Tenside für Untersuchungen in 1) mizellaren Lösungen, 2) geschwollenen Mizellen, 3) ölreichen o/w-Mikroemulsionen, 4) w/o-Mikroemulsionen. Dichten sind angegeben als a) Molmasse / partielles Molvolumen in wäßriger mizellarer Lösung, b) auf Grundlage eines Inkrementsystems für wäßrige mizellare Lösungen nach [37], c) Herstellerangabe, d) Abschätzung, e) eigene pyknometr. Bestimmung.

Tensid	Strukturformel	Molmasse [g/mol]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Systeme
Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	308,35	1062 (25°C) <sup>a)[38]</sup> 1035 (27°C) <sup>a,b)</sup> 1018 (50°C)	1) 2)
Natriumdodecylsulfat (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$	288,38	1167 (24°C) <sup>a)[37]</sup> 1085 (70°C) <sup>a)</sup>	1)
Polyoxyethylen-10-laurylether (C <sub>12</sub> E <sub>10</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$	626,87	975 (25°C) <sup>[39]</sup>	1)
Brij 35 (C <sub>12</sub> E <sub>23</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$	1199,56	1100 (25°C) <sup>a,d)</sup>	1)
Brij 56 (C <sub>16</sub> E <sub>10</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$	682,98	965 (25°C) <sup>a,d)</sup>	1) 2)
Brij 58 (C <sub>16</sub> E <sub>20</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$	1123,51	1050 (25°C) <sup>a,d)</sup>	1)
Brij 78 (C <sub>18</sub> E <sub>20</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$	1151,56	1025 (25°C) <sup>a,d)</sup>	1) 2)
Igepal <sup>®</sup> CA-520	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH}$	426,59	997 (20°C) <sup>c)</sup>	1) 3)
Igepal <sup>®</sup> CO-520	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH}$	440,62	1044 (20°C) <sup>c)</sup>	3)
Dioctylsulfosuccinat-Natriumsalz (AOT)		444,56	1098 (20°C) <sup>a,e)</sup>	4)

Als ölarme Mikroemulsionen kommen wäßrig-alkalische Lösungen von relativ hydrophilen linearen Alkylpolyoxyethylenen (C<sub>i</sub>E<sub>j</sub>) mit 12 ≤ i ≤ 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 10 ≤ j ≤ 23 Oxyethylen-Einheiten als Tensid zum Einsatz, die bei optimaler Temperatur bis zu etwa 70 Masse-% der Tensidkomponente an BzBr aufnehmen können. Für das Studium des Einflusses der elektrischen Ladung der Kolloide auf die Reaktivität werden das kationische Tensid Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) eingesetzt. Deren Mizellen nehmen ohne Elektrolytzusatz bis zu etwa 20 Masse-% an BzBr auf.

Für einen Vergleich der Reaktivität in mizellarer Lösung und in stärker ölhaltigen Mikroemul-

sionen und insbesondere zur vergleichenden Untersuchung der Kinetik bei hohen Reaktand-Konzentrationen wird ein System mit hohem Ölgehalt formuliert. Als Ausgangspunkt dient dabei eine bei Raumtemperatur stabile bikontinuierliche Mikroemulsion aus Wasser, *n*-Heptan und dem nichtionischen Tensid Igepal CA-520, die schon für frühere kinetische Untersuchungen der Reaktion bei niedrigen Reaktand-Konzentrationen eingesetzt wurde<sup>[19,20]</sup>. Die neue Mikroemulsion soll ihr Stabilitätsoptimum ( $R = 1$ ) bei gleicher Temperatur, etwas höherer Polarität von **O** (wegen Zusatz von Benzylbromid zum Alkan) und höherer NaOH-Konzentration in **W** (erforderlich, um höhere Konzentrationen an Enolat darin zu lösen) haben. Ihre Grenzflächeneigenschaften (Steifigkeit, Struktur insb. auf der Wasserseite) sollen sich aber möglichst wenig von dem bekannten System unterscheiden, um die Ergebnisse vergleichen zu können. Daher wird eine Mikroemulsion mit **O** = Benzylbromid (< 20 %) + *n*-Alkan, **W** = wäßrige Lösung von NaOH (< 0,4 M), und **S** = Igepal CO-520 formuliert. Dieses Tensid unterscheidet sich vom vorher verwendeten durch eine zusätzliche Methylengruppe in der unpolaren Domäne, die seine Öllöslichkeit fördert. Bei sehr hohen BzBr-Konzentrationen soll die Verwendung von *n*-Dodekan anstelle von *n*-Heptan als Hauptbestandteil von **O** die durch den BzBr-Zusatz bedingte Polaritätszunahme teilweise kompensieren.

### 3.3 Experimentelle Ergebnisse

#### 3.3.1 Mikroemulsionen im System Wasser / *n*-Heptan / Igepal CO-520

Einige der in dieser Arbeit beschriebenen kinetischen Untersuchungen wurden in ölreichen Mikroemulsionen durchgeführt. Als solche wurden Gemische aus Wasser, dem Öl *n*-Heptan und dem nichtionischen Tensid Igepal CO-520 verwendet. Die geringen Beimischungen der Reaktanden bzw. Produkte (NaOH, BzBr, Natriumsalze von Enolaten, BzOH, Bz<sub>2</sub>O, Alkylierungsprodukt des Enolates, NaBr) und eine Variation der Ölkomponente können als "Störungen" behandelt werden; solche Effekte von NaOH und BzBr werden in den nächsten Unterkapiteln (3.3.2 bis 3.3.4) beschrieben.

Im ungestörten ternären System wurde bei niedrigen bis mittleren Tensid-Konzentrationen durch Anwendung visueller Trübungsmessungen und Beobachtung im polarisierten Licht gezielt nach isotropen Einphasenbereichen gesucht. Im polarisierten Licht geben sich anisotrope, genügend transparente Phasen durch Farbmuster mit charakteristischen Texturen zu erkennen, die eine Zuordnung zu hexagonalen oder lamellaren Strukturen ermöglichen<sup>[32a]</sup>.

Einige isotrope Mischungen zeigten beim Umschütteln im Mischzylinder, also im Moment

der Einwirkung von Scherkräften, ebenfalls solche anisotropen Eigenschaften; bei nicht zu hoher Viskosität erfolgte die anschließende Relaxation zur isotropen Phase etwa innerhalb einer Sekunde.

Das Phasenverhalten des ternären Systems wird vorwiegend durch die Mischungslücken in den binären Randsystemen bestimmt. Daher wurden zunächst die Binodalen in den Systemen Wasser / Igepal CO-520 und *n*-Heptan / Igepal CO-520 durch temperaturabhängige Trübungsmessungen an binären Zusammensetzungen unterschiedlicher Konzentrationen aufgenommen.

System Wasser / Igepal CO-520: Die Ergebnisse (Anhang A1.1) sind in Abb. 3.5 dargestellt. Zu jeder Zusammensetzung gibt es eine untere und eine obere Entmischungstemperatur  $T_L$  und  $T_U$ , die in der Nähe der reinen Komponenten mit den Phasenübergängen flüssig / fest bzw. flüssig / gasförmig zusammenfallen.

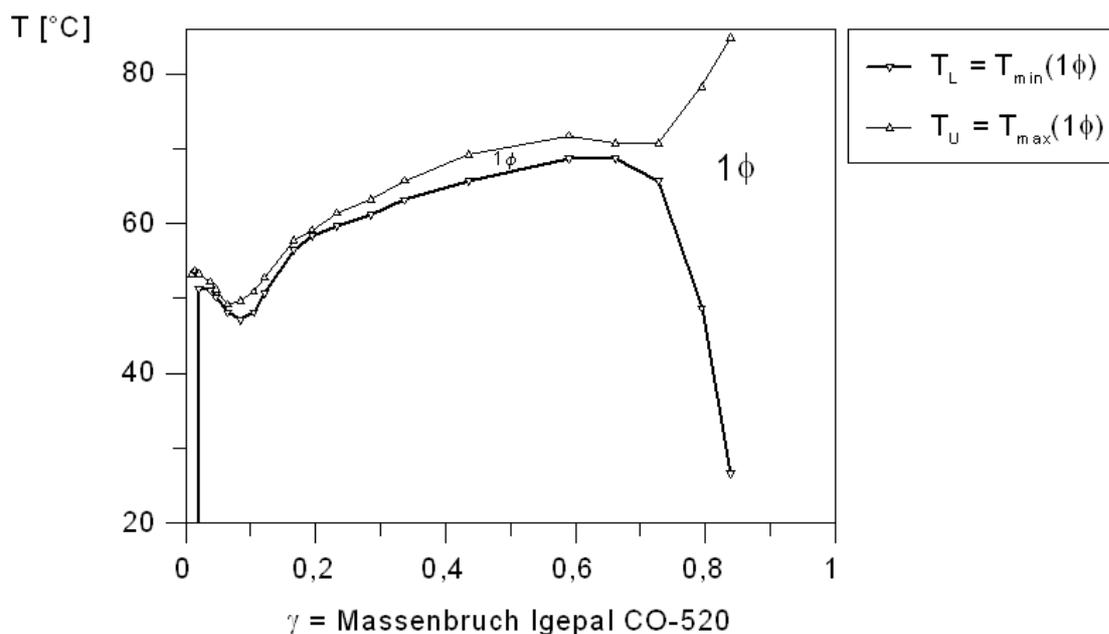


Abb. 3.5 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Entmischungstemperaturen des isotropen Einphasengebietes im binären System Wasser / Igepal CO-520.

Bei Temperaturen oberhalb  $T_U$  bildet das System instabile Emulsionen. Bei Temperaturen dicht unterhalb von  $T_L$  sind häufig Ein- oder Zweiphasengebiete mit z. T. viskosen oder optisch anisotropen Eigenschaften anzutreffen, die nicht genauer untersucht wurden. Bei sehr niedrigen Tensidkonzentrationen zeigt die isotrope Lösung eine mit abnehmender Temperatur zunehmende Opaleszenz.

System *n*-Heptan / Igepal CO-520: In diesem binären System gibt es einen großen Existenzbereich einer isotropen flüssigen Phase mit einer unteren Mischungslücke, die im Bereich

niedriger Tensidkonzentration liegt. Die Ergebnisse für die Binodale der Lösung (Anhang [A1.2](#)) sind in [Abbildung 3.6](#) dargestellt.

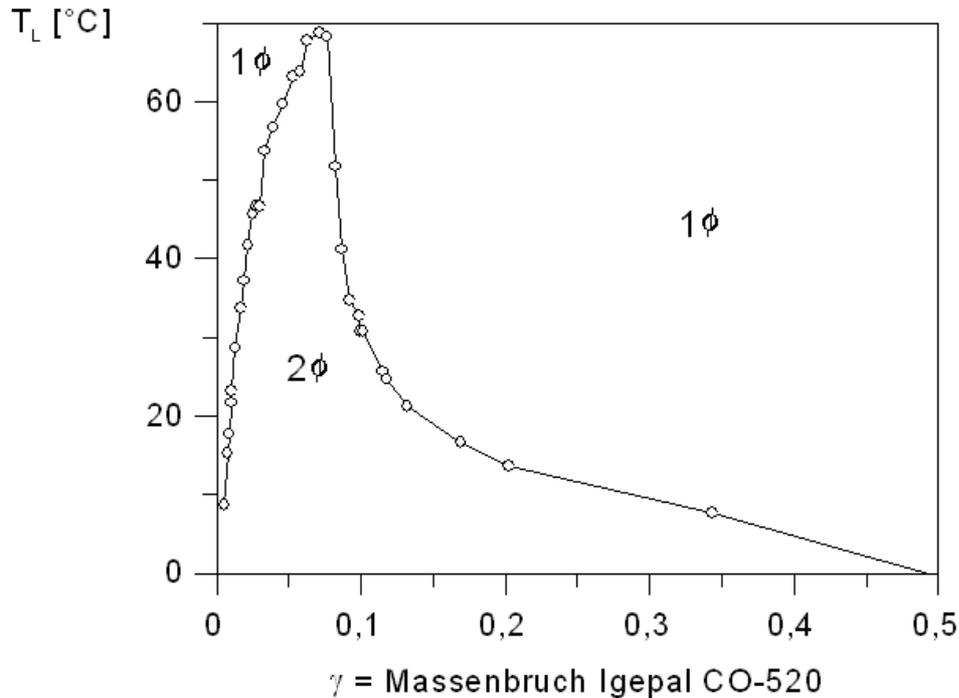
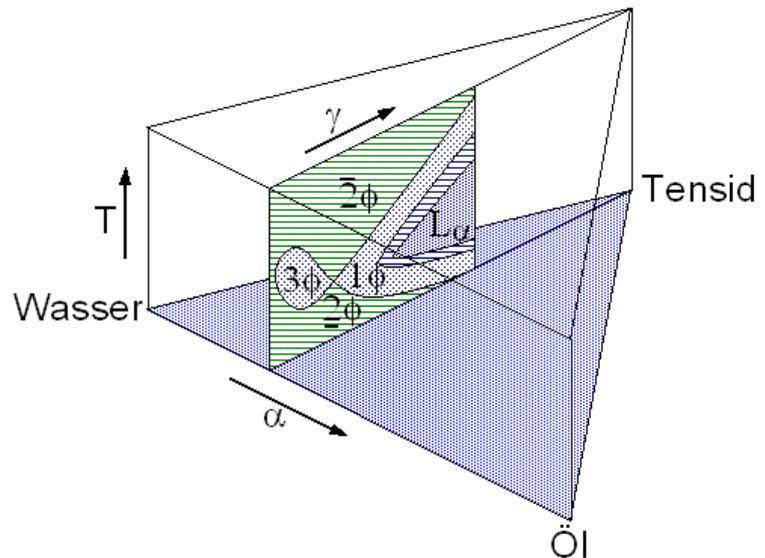


Abb. 3.6 Mischungslücke im System *n*-Heptan / Igepal CO-520: Trübungspunkt  $T_L$  als Funktion des Tensidgehaltes.

Ternäres System Wasser / *n*-Heptan / Igepal CO-520: Der Stabilitätsbereich des flüssigen isotropen Einphasengebietes wurde durch visuelle Trübungsmessungen bestimmt. Der Beobachtungsbereich beschränkte sich auf Zusammensetzungen mit bis zu 45 Masse-% Tensid, wobei verschiedene Schnitte durch das Phasenprisma bei jeweils konstantem Verhältnis  $\alpha = m(\mathbf{O}) / (m(\mathbf{O}) + m(\mathbf{W}))$  aufgenommen wurden. Eine dieser Schnittebenen mit dem Tensid-Massenbruch  $\gamma = m(\mathbf{S}) / \{m(\mathbf{S}) + m(\mathbf{O}) + m(\mathbf{W})\}$  als Abszisse ist in [Abbildung 3.7](#) skizziert.

Abb. 3.7

Schnitte durch ein Phasenprisma eines ternären Systems aus Wasser, Öl und nichtionischem Tensid bei konstantem  $\alpha$  und der Temperatur  $T$  als weitere Zustandsvariablen (schematisch). Zur Definition von  $\alpha$ ,  $\gamma$  siehe Text.



Es werden entsprechende Mischungen der Komponenten angesetzt und deren Phasenverhalten temperaturabhängig beobachtet. Die Ergebnisse für die unteren und oberen Entmischungstemperaturen einer isotropen, aber nicht immer transparenten Mikroemulsion sind in Anhang A1.3 und [Abbildung 3.9](#) zusammengestellt. [Abbildung 3.8](#) zeigt eine Auswahl dieser Daten zusammen mit interpolierten Werten der binären Randsysteme als Schnitte durch das Phasenprisma bei konstantem Massenbruch des Tensids,  $\gamma$ .

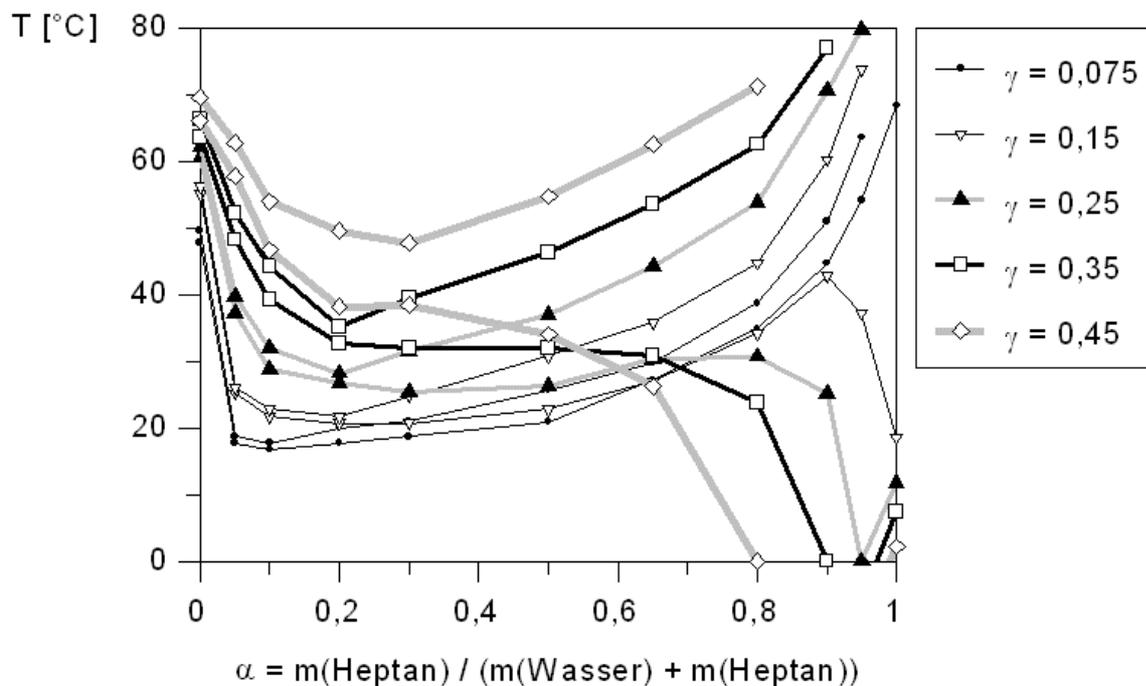


Abb. 3.8 Zustandsgebiet einer isotropen flüssigen Phase (*Winsor IV*) im ternären System aus Wasser, *n*-Heptan und Igepal CO-520: Schnitte bei konstanten  $\gamma$  Dargestellt sind jeweils der obere Trübungspunkt (IV  $\rightarrow$  II Übergang, obere Kurve) und die untere Entmischungstemperatur (IV  $\rightarrow$  I bzw. IV  $\rightarrow$   $L_{\alpha}$  Übergang, untere Kurve) als Funktion von  $\alpha$ .

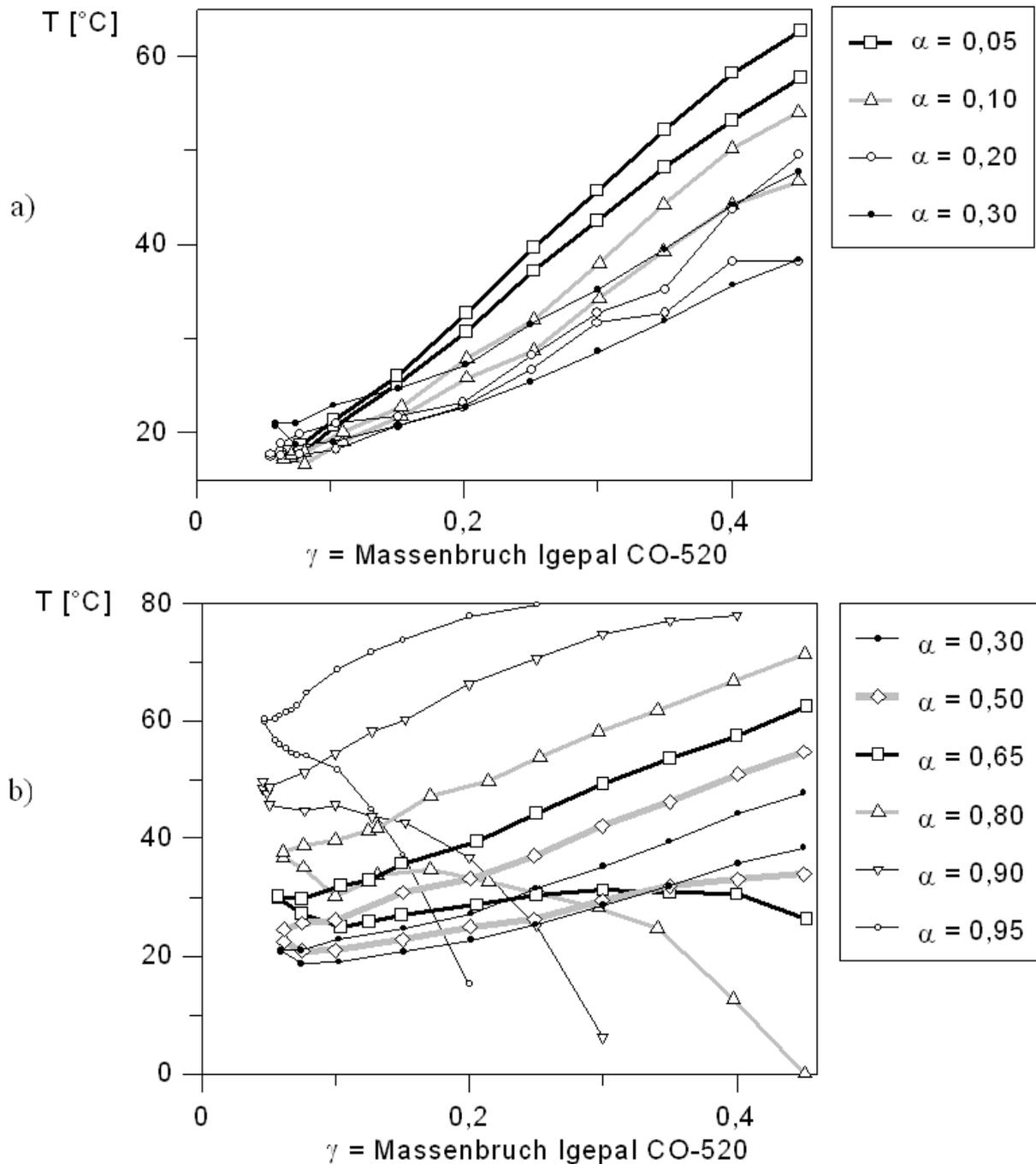


Abb. 3.9 Entmischungstemperaturen einer isotropen Phase im ternären System {Wasser / *n*-Heptan / Igepal CO-520} in Abhängigkeit vom Massenbruch Tensid bei verschiedenen Verhältnissen  $\alpha$ , das Einphasengebiet befindet sich jeweils in den geöffneten "Schnäbeln"; a) wasserreiche Seite, b) ölrreiche Seite.

Die isotrope Phase nimmt im Phasenprisma einen im Temperaturbereich von 0 bis 80 °C kontinuierlichen Raum ein. Das einzige Indiz für einen möglichen Phasenübergang zwischen isotropen Phasen wurde im Bereich von  $0,2 \leq \alpha \leq 0,3$  und  $0,25 \leq \gamma \leq 0,35$  beobachtet, wo bei Temperaturerhöhung innerhalb eines Bereiches mit transparenten isotropen Eigenschaften die Viskosität sprunghaft ansteigt.

Die beobachteten Eigenschaften (optische Transparenz, Viskosität, elektrische Leitfähigkeit) der isotropen Phase verändern sich sonst kontinuierlich mit der Zusammensetzung und der Temperatur. Wasserreiche insbesondere tensidarme Zusammensetzungen rufen eine deutliche Opaleszenz der Mikroemulsionen hervor. Tensidreichere Zusammensetzungen weisen eine erhöhte Viskosität auf, dabei wird qualitativ ein Maximum im Bereich von  $0,2 \leq \alpha \leq 0,3$  und  $0,25 \leq \gamma \leq 0,35$  im oberen Temperaturbereich beobachtet. Es treten dort nahezu erstarrte Phasen auf. Andererseits sind die öltreichen Mikroemulsionen im Bereich von  $\alpha \geq 0,65$  und  $\gamma \geq 0,35$  nicht mehr sichtbar opaleszent und bei nicht zu hohen Tensidkonzentrationen auch generell niedrigviskos.

Zur weiteren Charakterisierung der Einphasenbereiche wurden in dem durch Elektrolytzusatz minimal gestörten System **konduktometrische Messungen** durchgeführt. Dabei wurde anstelle der Komponente Wasser eine 0,001 molale wäßrige Kaliumnitratlösung eingesetzt. Für diese Messungen wurde ein Schnitt durch das Phasenprisma bei konstantem Tensidgehalt ( $\gamma = 0,15$ ) und ein weiterer bei konstantem Verhältnis Öl / Wasser (1:1) ausgewählt. Die elektrische Leitfähigkeit bei einer Frequenz von 10 kHz wurde temperaturabhängig (Scan-Geschwindigkeit  $0,5$  bis  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) für diskrete Zusammensetzungen gemessen. Dabei wurden die Mischungen gerührt, um reproduzierbare Werte in den Bereichen der Mehrphasengebiete zu erzielen. [Abbildung 3.10](#) zeigt eines der aufgenommenen  $G(T)$ -Diagramme, wobei der Leitwert  $G$  bereits in die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda(\text{KNO}_3)$  im Molalitätsmaß umgerechnet wurde. Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich eine Kurve für die rein wäßrige Lösung von  $0,001 \text{ M KNO}_3$  aufgenommen. In der Abbildung sind bereits Zuordnungen eingetragen, in welchen Temperaturbereichen Tröpfchen einer wasserreichen (Pseudo-)Phase in einer öltreichen (Pseudo-)Phase vorliegen (w/o-Bereiche) und umgekehrt. In den o/w-Bereichen mit kontinuierlichen wasserreichen Kanälen erreicht die Leitfähigkeit um Größenordnungen höhere Werte als in ölkontinuierlichen Phasen, so daß die Übergänge (Perkolationsschwellen) gut erkennbar sind<sup>[40]</sup>. Die Zuordnung der Struktur in den Übergangsbereichen gelingt durch zusätzliche Beobachtung der optischen und viskoelastischen Eigenschaften (vgl. [Tabelle 3.2](#)).

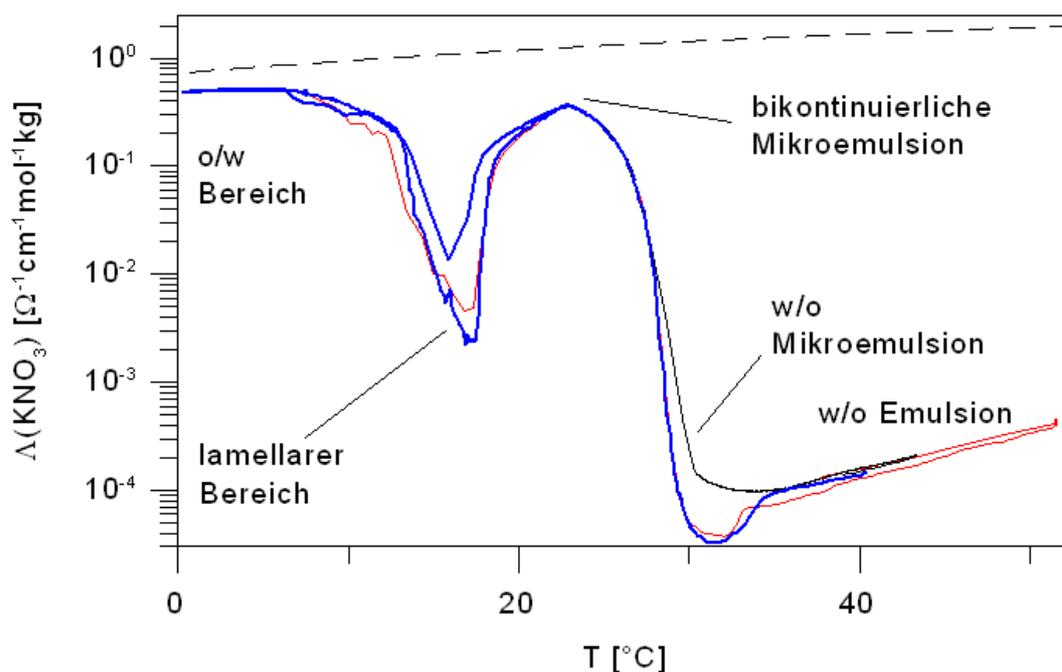


Abb. 3.10 Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{KNO}_3$  in einem Gemisch aus *n*-Heptan (O), wäßriger 0,001 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung (W) und IgepalCO-520 ( $\alpha = 0,5$  ;  $\gamma = 0,15$ ): verschiedene aufeinander folgende Temperatur-Scans. Die gestrichelte Kurve zeigt Werte für rein wäßrige 0,001 M  $\text{KNO}_3$ .

Tabelle 3.2 Zuordnung von Phasenstrukturen für die Zusammensetzung mit  $\alpha = 0,5$ ,  $\gamma = 0,15$ ) anhand temperaturabhängiger optischer und elektrischer Eigenschaften.

T [°C]	$\Lambda$ [S/cm/molal]	opt. Eigenschaften	Viskosität	Zuordnung
0 - 5,5	0,5	isotrop, transparent	mittel (gelartig)	o/w Mikroemulsion ( $L_1$ )
5,5 - 18,3	nimmt ab	trüb		$L_1 + L_\alpha$
18,3	0,0045	Aufklaren		
18,3 - 19,5	nimmt zu	anisotrop, transparent	relativ niedrig	lamellare Phase ( $L_\alpha$ )
19,5	0,155	Eintrübung		
19,5 - 22,8	nimmt zu	trüb		$L_\alpha + L_2$
22,8	0,366	Aufklaren	niedrig	
22,8 - 29,8	nimmt stark ab	isotrop, transparent	niedrig	w/o Mikroemulsion ( $L_2$ , zunehmend separierte Tröpfchen)
29,8	0,00006	Eintrübung	niedrig	
29,8 - 32,1	nimmt noch ab	zunehmend trüb	niedrig	w/o Emulsion
32,1 - > 50	nimmt zu	abnehmend trüb	niedrig	w/o Emulsion (zunehmende Tröpfchengröße)

Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Temperatur entspricht für alle nicht zu wasser- oder ölarmen pseudoternären Zusammensetzungen (für  $0,3 \leq \alpha \leq 0,9$ ) in qualitativer Hinsicht der beschriebenen: das Zustandsgebiet des o/w Bereiches mit großen Leitwerten (bei tiefen Temperaturen) wird ggf. unterbrochen von einem lamellaren Bereich mit niedrigen Leitwerten; dieser tritt bei niedrigem Wassergehalt ( $\alpha > 0,7$ ) nicht auf. Bei höheren Temperaturen fällt der Leitwert der Mischung stark ab und erreicht im w/o Gebiet ein zweites Minimum in der Nähe von  $T_U$ , kurz bevor die Phasentrennung einsetzt.

Für den Schnitt bei konstanter Tensidkonzentration ( $\gamma = 0,15$ ) sind die Temperaturen der Leitfähigkeitsminima,  $T(\Lambda_{\min})$  und die des dazwischenliegenden Maximums,  $T(\Lambda_{\max})$ , sowie die Entmischungstemperaturen der isotropen Mikroemulsion in [Abbildung 3.11](#) dargestellt. Die zugehörigen Extrema der Äquivalentleitfähigkeit finden sich im Anschluß ([Abb. 3.12](#)). Die entsprechenden Ergebnisse für den Schnitt bei konstantem (1:1) Massenverhältnis Öl / Wasser sind in den jeweils folgenden [Abbildungen 3.13, 3.14](#) gezeigt.

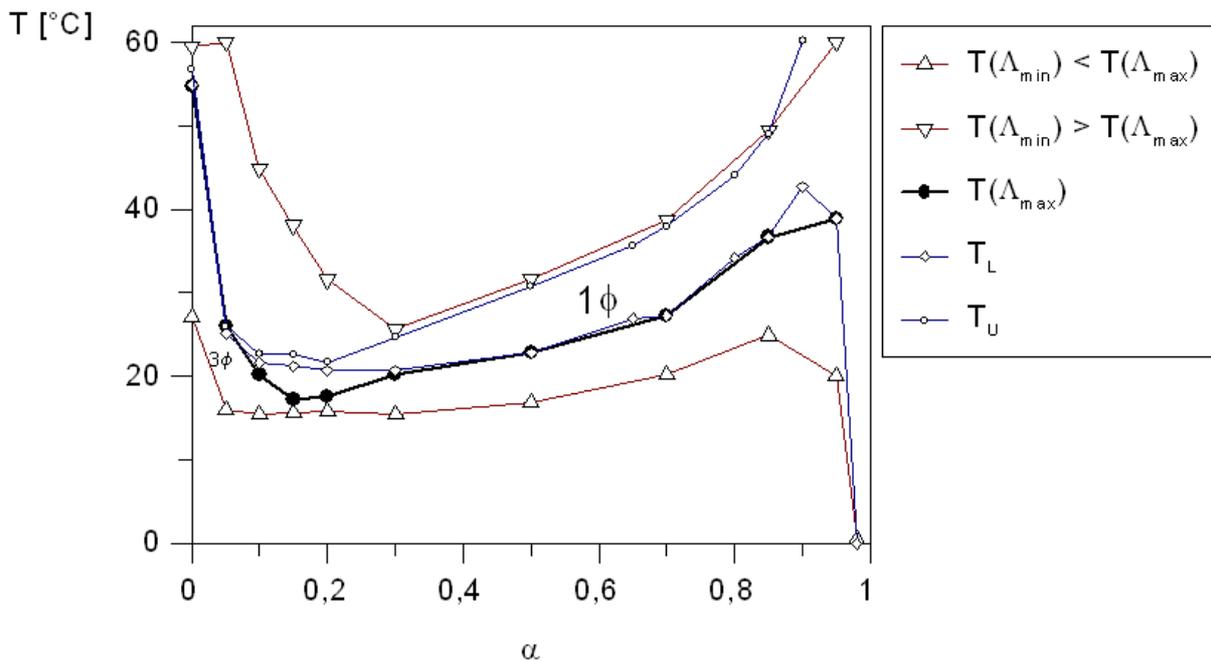


Abb. 3.11 Temperaturen von Minima und Maxima der Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{KNO}_3$  in pseudoternären Mischungen aus 0,001 mol/kg wässriger  $\text{KNO}_3$ , *n*-Heptan und Igepal CO-520 bei konstantem Tensidgehalt ( $\gamma = 0,15$ ), dazu die niedrigsten ( $T_L$ ) und höchsten ( $T_U$ ) Temperaturen des Stabilitätsbereiches eines isotropen Einphasengebietes. (Werte in Anhang [A1.4](#))

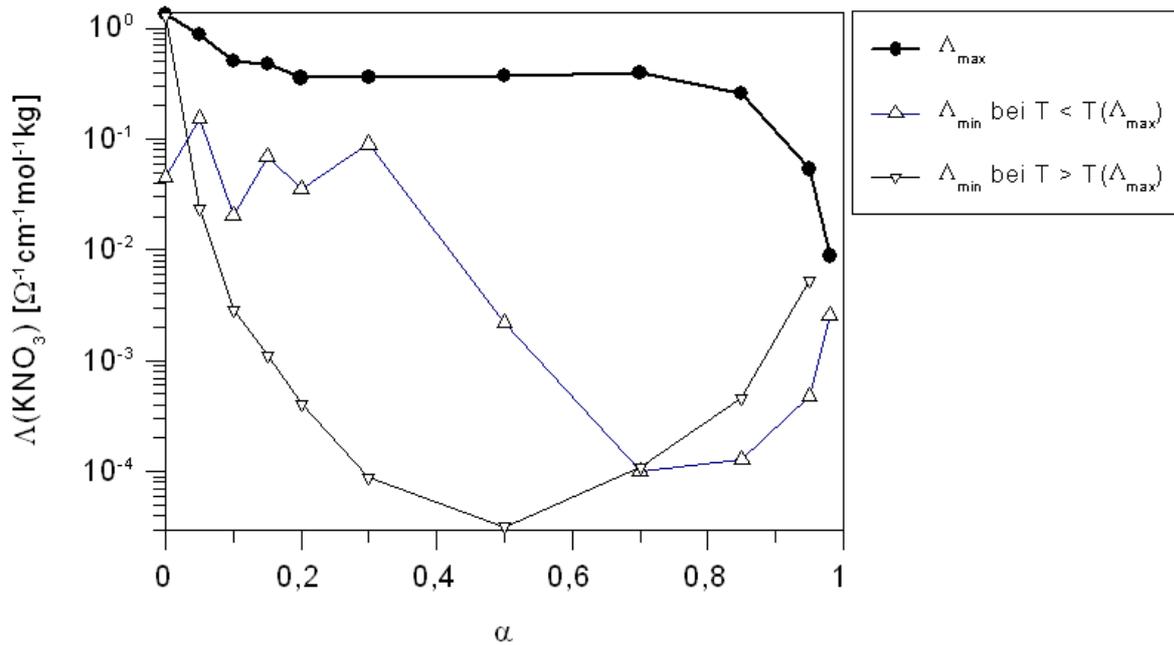


Abb. 3.12 Minima und Maxima der Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{KNO}_3$  bei 10 kHz in pseudoternären Mischungen aus 0,001 mol/kg wässriger  $\text{KNO}_3$ , *n*-Heptan und Igepal CO-520 bei konstantem Tensidgehalt ( $\gamma = 0,15$ ), jeweils im Temperaturbereich zwischen 0 und 65 °C, in Abhängigkeit vom **O** / **W** Verhältnis. (Werte in Anhang [A1.5](#))

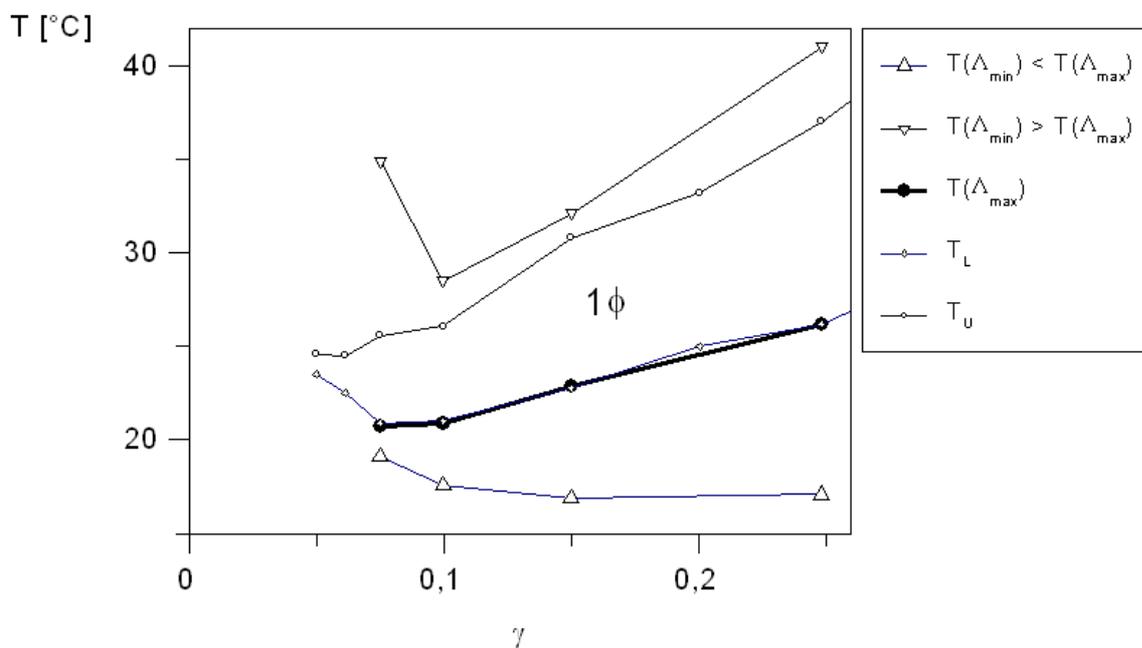


Abb. 3.13 Temperaturen von Minima und Maxima der Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{KNO}_3$  in pseudoternären Mischungen aus 0,001 mol/kg wässriger  $\text{KNO}_3$ , *n*-Heptan und Igepal CO-520 bei konstantem **O** / **W** Verhältnis, dazu die niedrigsten ( $T_L$ ) und höchsten ( $T_U$ ) Temperaturen des Stabilitätsbereiches eines isotropen Einphasengebietes. (Werte in Anhang [A1.6](#))

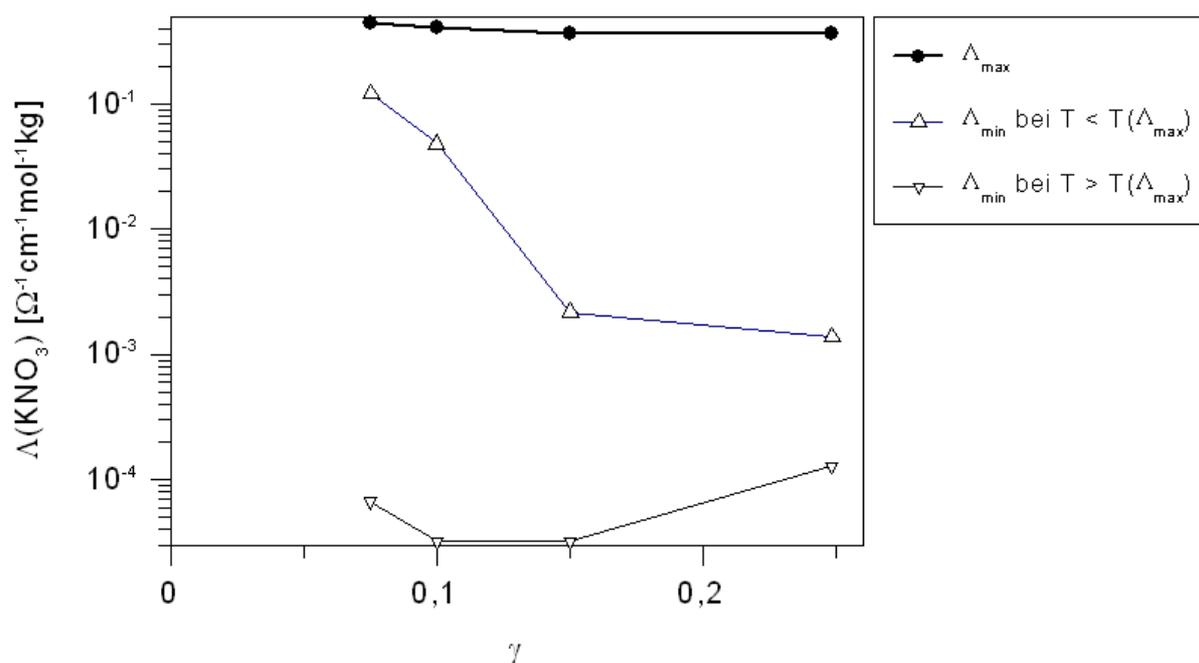


Abb. 3.14 Extrema der Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{KNO}_3$  in pseudoternären Mischungen aus 0,001 mol/kg wässriger  $\text{KNO}_3$ , *n*-Heptan und Igepal CO-520 bei konstantem **O** / **W** Verhältnis ( $\alpha = 0,5$ ), in Abhängigkeit vom Tensidgehalt. (Werte in Anhang [A1.7](#))

Diskussion der Leitfähigkeiten im Bereich der Mikroemulsion: Bei gegebener Zusammensetzung treten ausgeprägte Maxima der Äquivalentleitfähigkeit des Testelektrolyten bei  $T = T_L$  auf, also bei der tiefsten Temperatur des Stabilitätsbereiches der w/o Mikroemulsion. Die Äquivalentleitfähigkeit bei  $T_L$  hat für  $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$  unabhängig von der Tensidkonzentration ( $0,075 \leq \gamma \leq 0,25$ ) sehr ähnliche und hohe Werte. Dies weist auf eine große Strukturähnlichkeit aller dieser Mikroemulsionen bei  $T_L$  hin; sie können wie die entsprechenden Systeme mit Igepal CA-520<sup>[41]</sup> als bikontinuierlich bezeichnet werden. Bei Temperaturerhöhung fällt die Leitfähigkeit innerhalb des Stabilitätsbereiches der Mikroemulsion bei  $\alpha = 0,5$  am stärksten ab. Bei der Auflösung der Wasser-Kanäle entstehen hier besonders große Wassertröpfchen, die nur eine geringe Beweglichkeit in der ölkontinuierlichen Mikroemulsion haben. Bei  $\alpha > 0,7$  nimmt auch die maximal erreichbare Leitfähigkeit mit abnehmender Wasserkonzentration im System überproportional ab. Aufgrund des großen Abstands der Wassertröpfchen bilden sich auch bei niedriger Temperatur kaum noch Wasserkanäle, die einen effektiven Ionentransport ermöglichen.

### 3.3.2 Mikroemulsionen im System Wasser / *n*-Heptan / Igepal CO-520 mit BzBr

In diesem Kapitel werden Ergebnisse für das Phasenverhalten eines pseudoternären Systems aus **W**, **O** und **S** vorgestellt, dessen Ölkomponente (**O**) aus 90 Masse-% *n*-Heptan und 10 Masse-% Benzylbromid zusammengesetzt ist. Der Zusatz des BzBr verursacht eine signifikante Änderung des Phasenverhaltens.

Mit Ausnahme der konduktometrischen Messungen wurden die gleichen Untersuchungen wie für das ternäre System (Kap. 3.3.1) durchgeführt. In [Abbildung 3.15](#) sind Ergebnisse für das pseudobinäre Randsystem aus **O** und **S** (Igepal C-520) beschrieben.

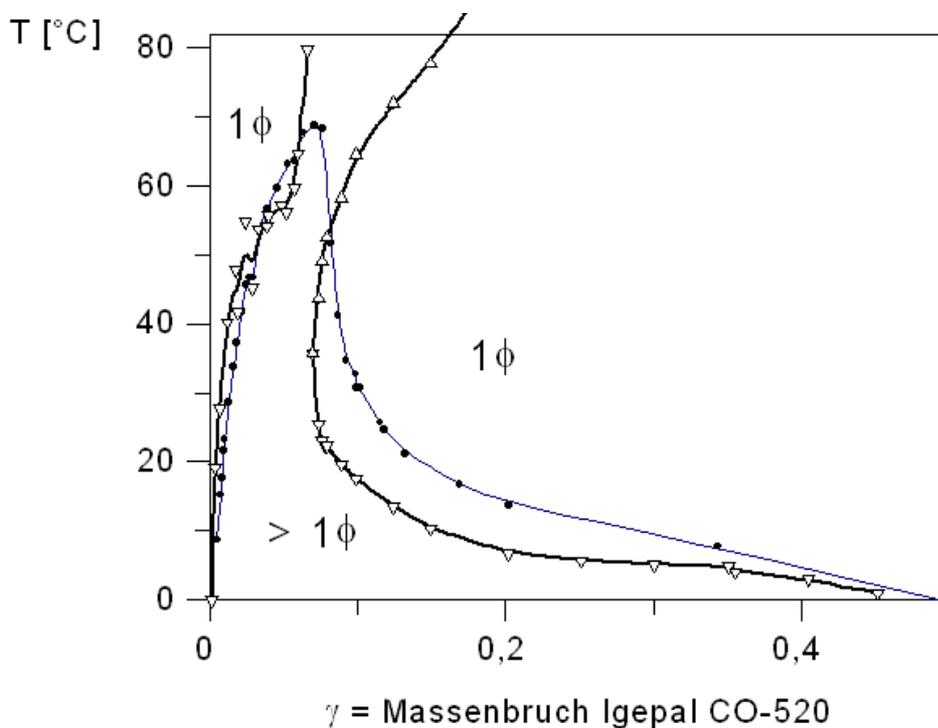


Abb. 3.15 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Entmischungstemperaturen ( $\pm 0,5 - 5$  K) isotroper Einphasengebiete im pseudobinären System aus 10 Masse-% BzBr in *n*-Heptan und Igepal CO-520 ( $T_L$ :  $\nabla$ ;  $T_U$ :  $\Delta$ ). Zum Vergleich sind die Entmischungstemperaturen des binären Systems ohne BzBr ( $\bullet$ ) mit eingetragen. (Werte in Anhang [A1.8](#) und [A1.1](#))

In diesem System gibt es wie im System ohne BzBr (bei  $\gamma = 0,07$ ) eine untere Mischungslücke. außerdem ist diese etwas zu niedrigeren Tensidkonzentrationen hin verschoben. Bei Mischungen mit Tensidkonzentrationen über 7 % wird sie überlagert von einer oberen Mischungslücke, deren Binodale auf der tensidreichen Seite jedoch nicht ermittelt wurde. Deren obere kritische Temperatur liegt oberhalb von 95 °C und somit möglicherweise oberhalb der Siedetemperatur der Mischung; die untere kritische Entmischungstemperatur liegt unterhalb von 0 °C.

Pseudoternäres System Wasser / 10 % BzBr in *n*-Heptan / Igepal CO-520: Der Stabilitätsbereich des bei höchster Temperatur gelegenen flüssigen isotropen Einphasengebietes wurde durch visuelle Trübungsmessungen bestimmt. Der Beobachtungsbereich beschränkte sich auf

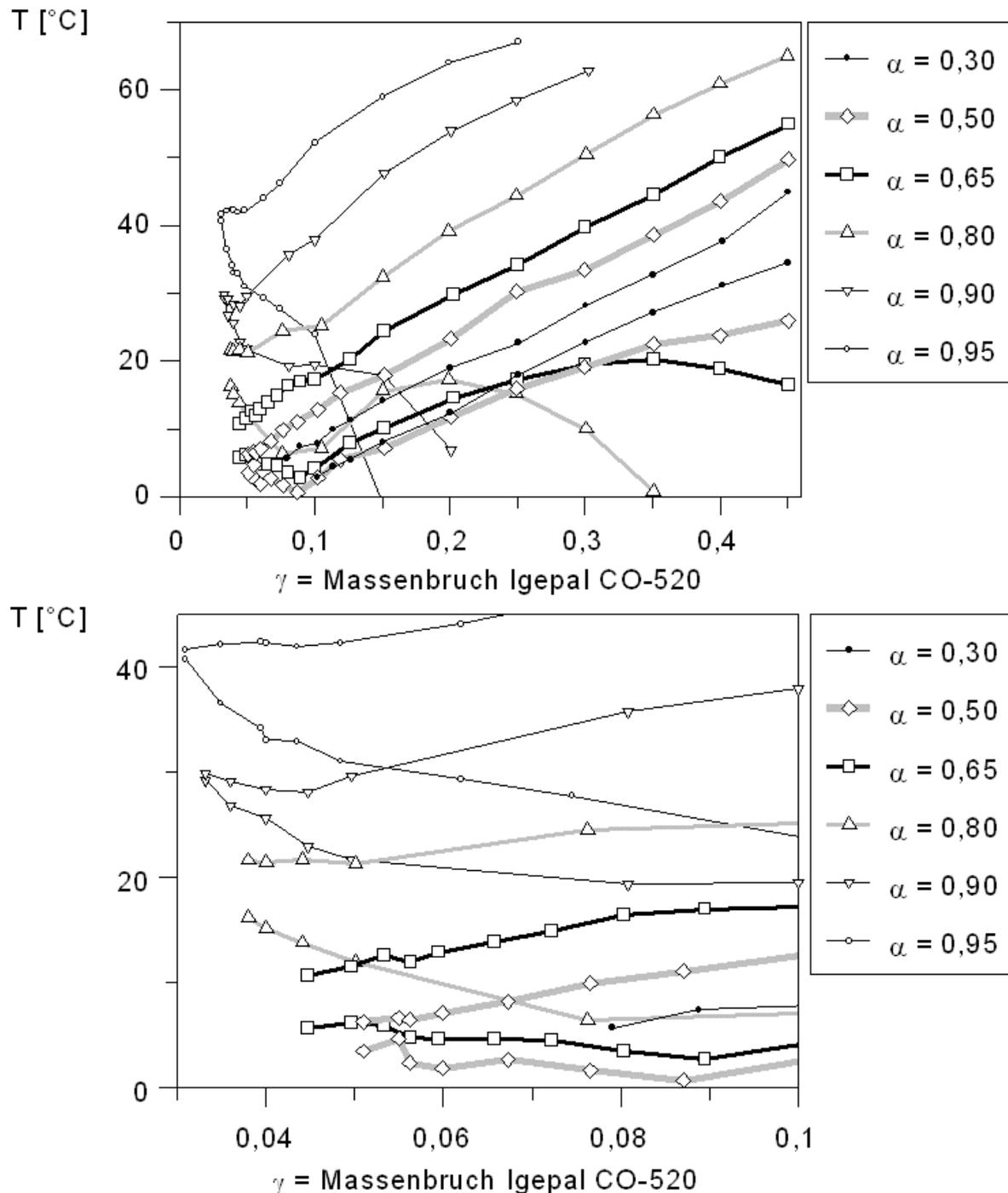


Abb. 3.16 a) Entmischungstemperaturen einer isotropen Phase im pseudoternären System aus **W** = Wasser, **O** = 10 % BzBr in *n*-Heptan und **S** = Igepal CO-520, in Abhängigkeit vom Massenbruch Tensid bei verschiedenen Verhältnissen  $\alpha = \mathbf{O} / (\mathbf{O} + \mathbf{W})$ ; das Einphasengebiet befindet sich jeweils in den geöffneten "Schnäbeln". b) gleiche Auftragung für niedrige  $\gamma$ . (Werte in Anhang [A1.9](#))

Zusammensetzungen mit bis zu 45 Masse-% Tensid, wobei verschiedene Schnitte durch das Phasenprisma bei jeweils konstantem Verhältnis  $\mathbf{O} / (\mathbf{O} + \mathbf{W}) = \alpha \geq 0,3$  aufgenommen wurden. Die Ergebnisse für die unteren und oberen Entmischungstemperaturen sind in [Abbildung 3.16](#) und Tabelle [A1.9](#) im Anhang zusammengestellt.

Die Lage des Existenzbereiches einer isotropen Mikroemulsion im Phasenprisma des pseudoternären Systems ähnelt der im ternären System ohne Benzylbromid in der Ölkomponente, sie ist jedoch durchschnittlich um 12 - 15 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Der Mindestgehalt an Tensid für die Existenz einer Mikroemulsion bei gegebenem  $\mathbf{O} / \mathbf{W}$  Verhältnis ist für ölreiche (und somit stärker BzBr haltige) Zusammensetzungen zunehmend niedriger als für entsprechende Zusammensetzungen des BzBr-freien Systems; somit kommt dem Benzylbromid die Funktion eines Cotensides zu.

### **3.3.3 Mikroemulsionen im System Wasser / *n*-Heptan / Igepal CO-520 mit Natronlauge**

In diesem Kapitel werden Ergebnisse für das Phasenverhalten eines pseudoternären Systems aus wässriger 0,4 M Natronlauge (**W**), *n*-Heptan (**O**) und Igepal CO-520 (**S**) vorgestellt.

Wie für das in Kap. 3.3.1 beschriebene ternäre System wurden temperaturabhängige Trübungsmessungen durchgeführt. In [Abbildung 3.17](#) sind Ergebnisse für das pseudobinäre Randsystem aus wässriger Natronlauge und Tensid gezeigt.

In diesem System ist das Einphasengebiet gegenüber dem System ohne NaOH zu höheren Tensidkonzentrationen und um durchschnittlich 8 bis 10 K niedrigeren Temperaturen verschoben, wobei sich die Verschiebung für die obere und untere Entmischungstemperatur bei höheren Tensidgehalten sehr unterschiedlich entwickelt. Dies indiziert eine deutlich geringere Mischbarkeit von Tensid und Wasser in Gegenwart von Natronlauge.

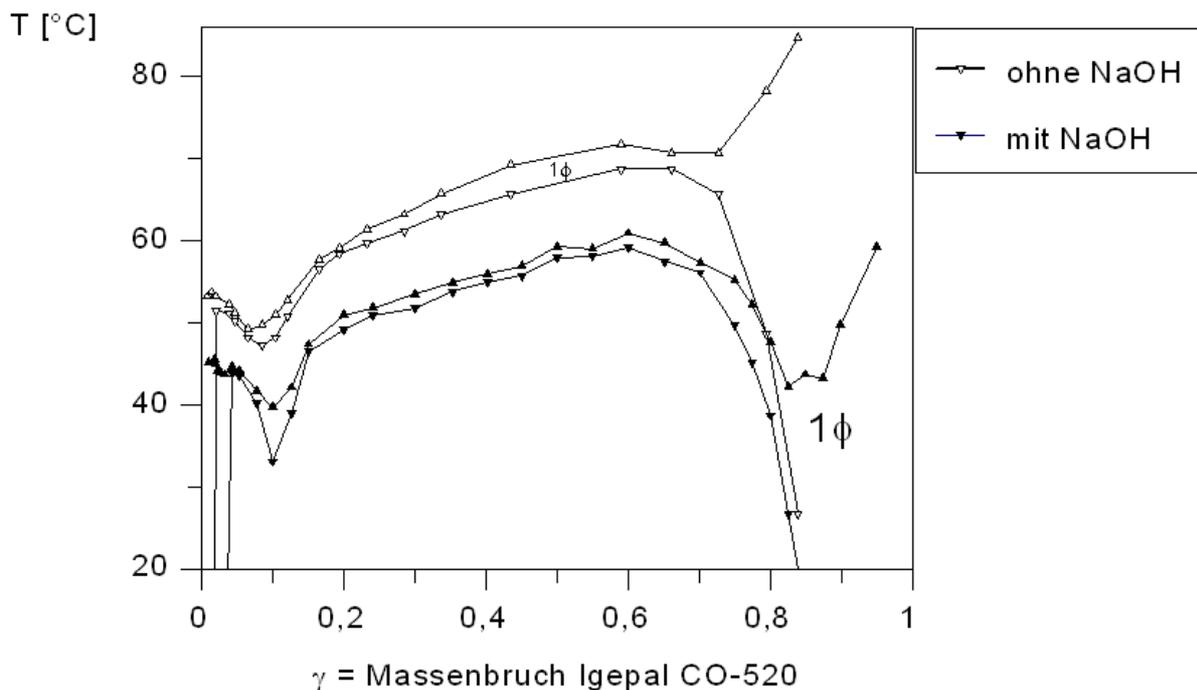


Abb. 3.17 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Entmischungstemperaturen ( $\pm 0,5 - 5$  K) isotroper Einphasengebiete im pseudobinären System aus  $\mathbf{W} = 0,4$  M NaOH in Wasser und  $\mathbf{S} =$  Igepal CO-520 ( $\blacktriangle \blacktriangledown$ ). Zum Vergleich sind Entmischungstemperaturen des binären Systems ohne NaOH ( $\Delta \nabla$ ) mit eingetragen. (Werte in [A1.10](#), [A1.1](#))

Pseudoternäres System 0,4 M NaOH in Wasser /  $n$ -Heptan / Igepal CO-520: Der Stabilitätsbereich des bei höchster Temperatur gelegenen flüssigen isotropen Einphasengebietes wurde ebenfalls durch visuelle Trübungsmessungen bestimmt. Der Beobachtungsbereich beschränkte sich auf Zusammensetzungen mit bis zu 45 Masse-% Tensid, wobei verschiedene Schnitte durch das Phasenprisma bei jeweils konstantem Verhältnis  $\mathbf{O} / (\mathbf{O} + \mathbf{W}) = \alpha \geq 0,3$  aufgenommen wurden. Die Ergebnisse für die unteren und oberen Entmischungstemperaturen sind in [Abbildung 3.18](#) zusammengestellt.

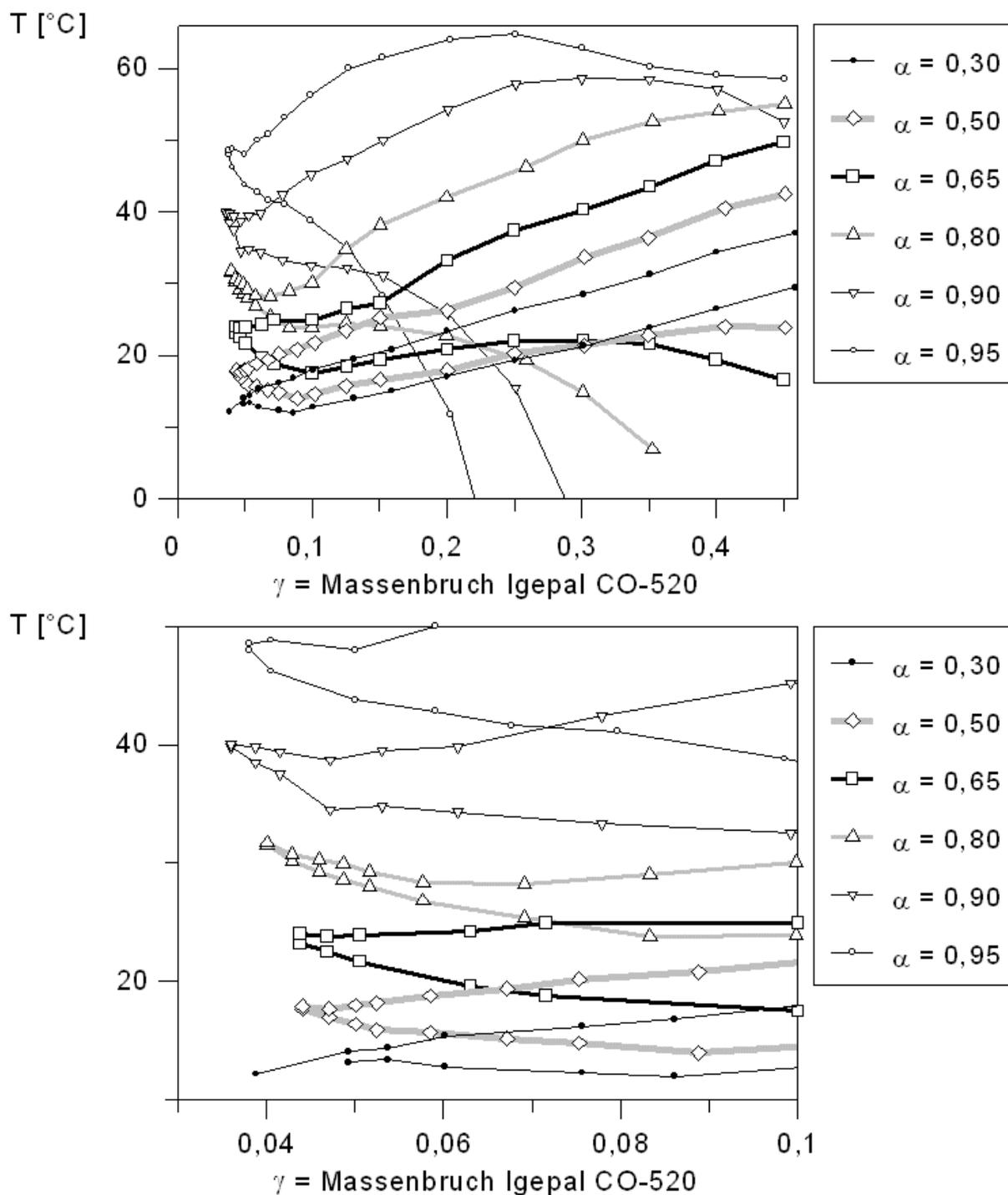


Abb. 3.18 a) Entmischungstemperaturen einer isotropen Phase im pseudoternären System aus  $W = 0,4$  M NaOH in Wasser, O = n-Heptan und S = Igepal CO-520 in Abhängigkeit vom Massenbruch Tensid bei verschiedenen  $\alpha$ ; das Einphasengebiet befindet sich jeweils in den geöffneten „Schnäbeln“. b) Gleiche Auftragung für niedrige Tensidkonzentrationen. (Werte in Anhang [A1.11](#)).

Auch in diesem pseudoternären System ähnelt die Lage des Existenzbereiches einer isotropen Mikroemulsion im Phasenprisma derjenigen im ternären System ohne NaOH in der Wasserkomponente, sie ist jedoch ebenfalls um 12 - 15 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

### 3.3.4 Diskussion: Mikroemulsionen mit minimalem Tensidbedarf (Igepal CO-520)

Variiert man  $\gamma$  bei gegebenem  $\alpha$ , dann treffen die obere und untere Entmischungstemperatur der Mikroemulsion in einem Punkt  $\{\gamma_{\min}(\alpha), T_{\text{opt}}(\alpha)\}$  zusammen, dessen  $\{\alpha, \gamma = \gamma_{\min}(\alpha)\}$  Koordinaten die Zusammensetzung der tensidreichen Phase des Dreiphasengebietes beschreiben. Man nähert sich diesem kritischen Punkt von höheren Tensidgehalten und erhält dessen Koordinaten  $\{\gamma_{\min}(\alpha), T_{\text{opt}}(\alpha)\}$  durch Extrapolation aus den konvergierenden Entmischungskurven; die Werte sind in [Tabelle 3.3](#) zusammengestellt.

Bei der Annäherung desselben von niedrigen Tensidkonzentrationen her wurden keine Einphasengebiete beobachtet. Die Unterscheidung zwischen Zweiphasen- und Dreiphasengebieten ist mit langen Wartezeiten ( $> 24$  h) verbunden, so daß auf eine Ausmessung des Dreiphasenkörpers verzichtet wurde.

Tabelle 3.3 Aus Daten von [Abb. 3.8](#), [3.16 b](#)) und [3.18 b](#)) extrapolierte Koordinaten  $\{\alpha, \gamma_{\min}(\alpha), T_{\text{opt}}(\alpha)\}$  für optimale *Winsor IV* Mikroemulsionen im (pseudo-) ternären System **W** / **O** / Igepal CO-520.  $\alpha, \gamma$  sind als Massenbrüche angegeben. Der Fehler für  $\gamma$  beträgt 0,01, der für T 1 K.

$\alpha$	ohne BzBr und NaOH		mit 10 % BzBr in <b>O</b>		mit 0,4 M NaOH in <b>W</b>	
	$\gamma_{\min}(\alpha)$	$T_{\text{opt}}(\alpha)$ [°C]	$\gamma_{\min}(\alpha)$	$T_{\text{opt}}(\alpha)$ [°C]	$\gamma_{\min}(\alpha)$	$T_{\text{opt}}(\alpha)$ [°C]
0,05	0,067	17,6	---	---	---	---
0,10	0,068	17,4	---	---	---	---
0,20	0,056	17,4	---	---	---	---
0,30	0,060	21,0	---	< 1	0,039	12,5
0,50	0,056	23,5	0,040	5,0	0,043	18,0
0,65	0,057	30,1	0,043	10,3	0,043	24,0
0,80	0,055	37,2	0,035	21,9	0,040	31,7
0,90	0,045	49,8	0,032	30,1	0,036	40,0
0,95	0,046	60,2	0,030	41,3	0,038	48,4

In [Abbildung 3.19](#) sind der extrapolierte Mindestbedarf an Tensid als  $\gamma_{\min}$  und in [Abb. 3.20](#) die optimale Temperatur  $T_{\text{opt}}$  als Funktion des **O** / (**O** + **W**) Massenverhältnisses,  $\alpha$ , dargestellt.

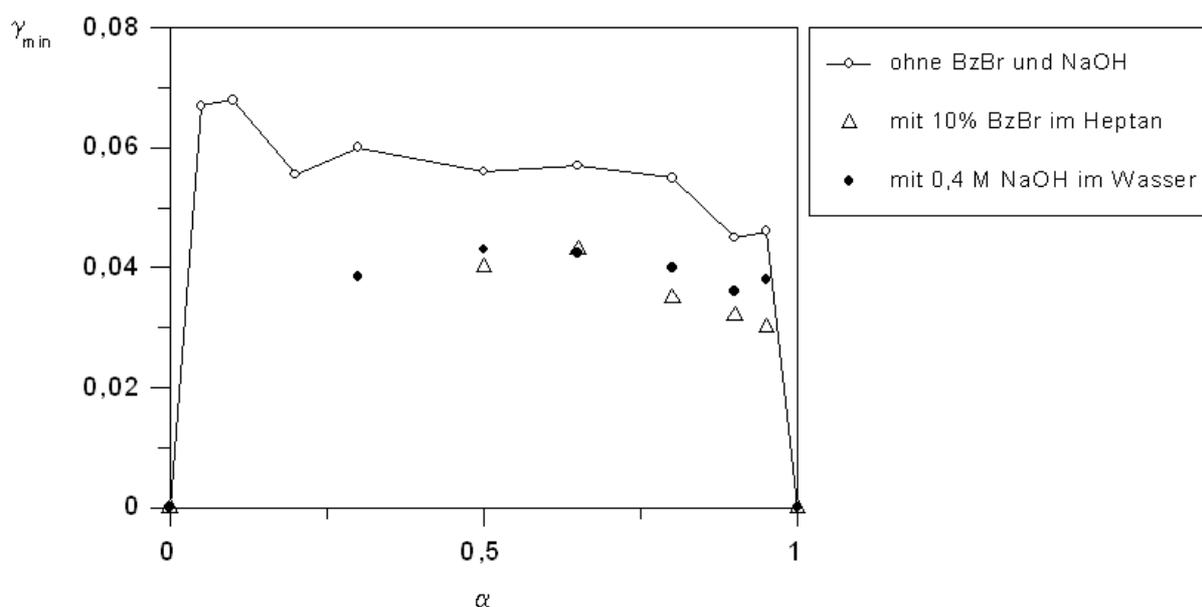


Abb. 3.19 Minimal erforderliche Tensidkonzentration (als Massenbruch  $\gamma_{\min}$ ) zur Formulierung einer *Winsor IV* Mikroemulsion im System {Wasser + NaOH} / {*n*-Heptan + BzBr} / Igepal CO-520 bei vorgegebenem  $\alpha$ .

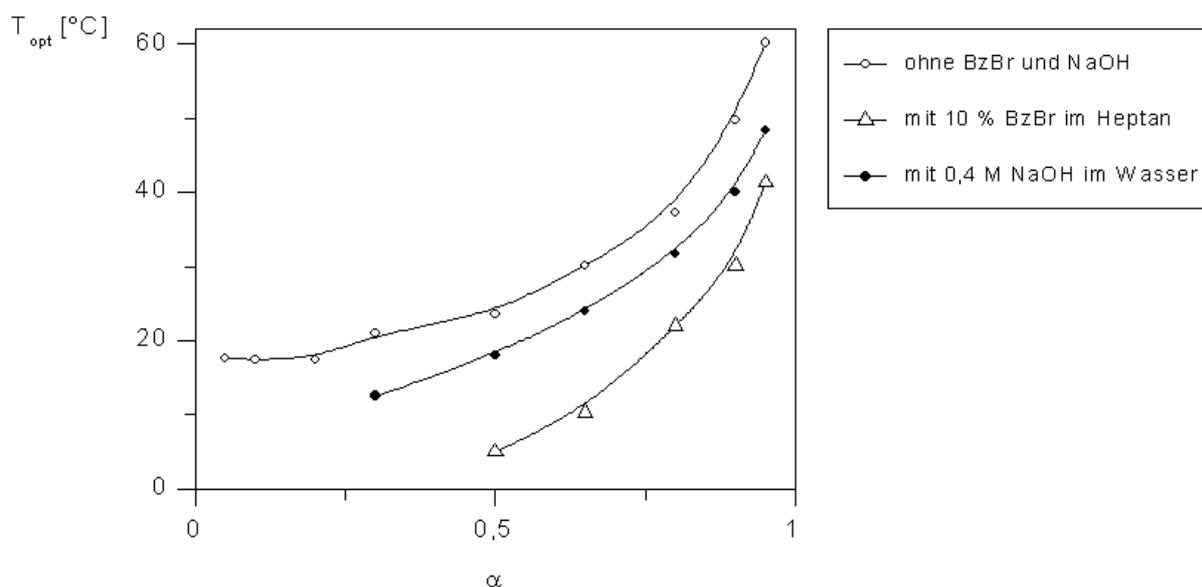


Abb. 3.20 Optimale Temperatur  $T_{\text{opt}}$  zur Formulierung einer *Winsor IV* Mikroemulsion mit niedrigstem Tensidgehalt ( $\gamma_{\min}$ ) im System {Wasser + NaOH} / {*n*-Heptan + BzBr} / Igepal CO-520 bei vorgegebenem  $\alpha$ .

In der Nähe der kritischen Zusammensetzung sind die Mikroemulsionen fast immer stark opaleszent. Transparente Mikroemulsionen wurden i.a. nur bei  $\gamma > 0,1$  beobachtet. Eine Unterbrechung des Phasengebietes der isotropen Mikroemulsion durch anisotrope (lamellare) Mesophasen wurde allgemein bei  $\alpha = 0,3$ , aber nicht mehr bei  $\alpha \geq 0,5$  festgestellt. Im Falle einer solchen Unterbrechung wurde nur die isotrope  $L_2$ -Phase (w/o Mikroemulsion) betrach-

tet, die bei jeweils höheren Temperaturen als die lamellaren  $L_{\alpha}$ -Phasen stabil ist. In diesen w/o Mikroemulsionen nimmt die Viskosität mit der Temperatur stark zu, was auf ein entsprechendes Längenwachstum reverser Stäbchenmizellen hinweist. Allgemein nimmt die Viskosität in den beschriebenen Mikroemulsionen mit höherem Tensidgehalt ( $\gamma$ ) und ausgewogenerem **O** / **W** Verhältnis (Maximum bei  $0,2 < \alpha < 0,3$ ) zu.

### 3.3.5 Einflüsse von BzBr und NaOH Zusätzen auf die Stabilität einer transparenten Mikroemulsion

In ergänzenden Messungen wurde für unterschiedliche NaOH- und BzBr-Gehalte der transparente Bereich des Zustandsgebietes einer ölreichen *Winsor* IV Mikroemulsion auf ihrer wasserreichen Seite von mehrphasigen *Winsor* I - III Systemen oder stärker opaleszenten Mikroemulsionen abgegrenzt. Dies geschah durch visuelle Trübungstitration von pseudobinären Mischungen aus Tensid (Igepal CO-520) und Öl (*n*-Heptan / BzBr) mit der dritten "Komponente" (Wasser / NaOH); die Titration erfolgte isotherm in Richtung der Pfeile in [Abbildung 3.21](#).

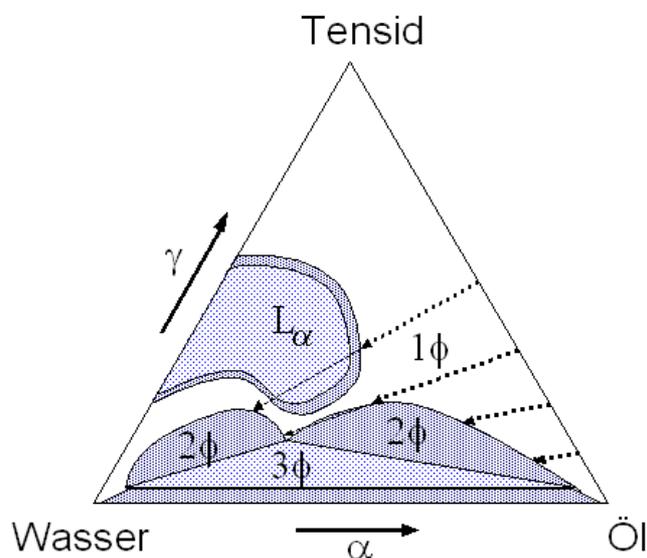
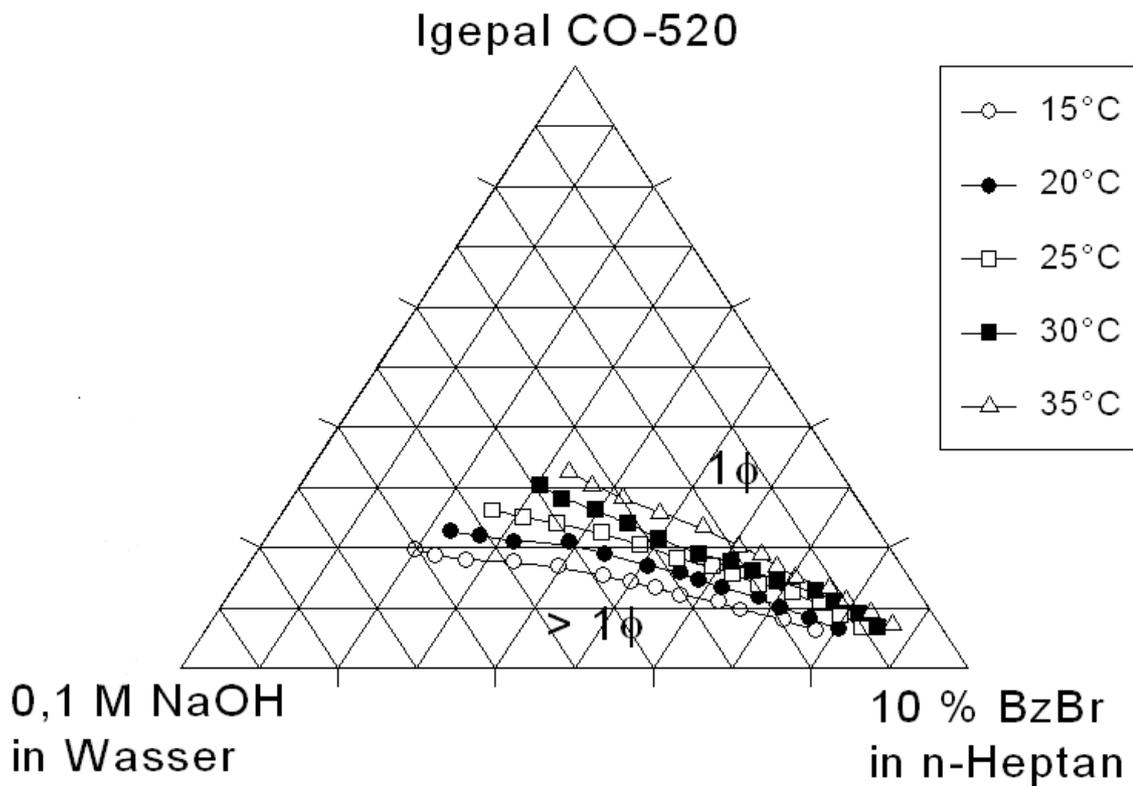


Abb. 3.21 Ermittlung der Grenze des Zustandsgebietes einer ölreichen Mikroemulsion auf der wasserreichen Seite durch Trübungstitration (schematisch). Die Zusammensetzungen werden isotherm in Pfeilrichtung verändert.

Transparente ölreiche *Winsor* IV Mikroemulsionen wurden so für BzBr / *n*-Heptan Massenverhältnisse von 0:100 bis 20:80, NaOH-Molalitäten in **W** zwischen 0 und 0,4 mol/kg und Temperaturen zwischen 5 und 35 °C gesucht. Ein Teil der Ergebnisse (Anhang A1.12) ist in den [Abbildungen 3.22](#) bis [3.24](#) dargestellt.

a)



b)

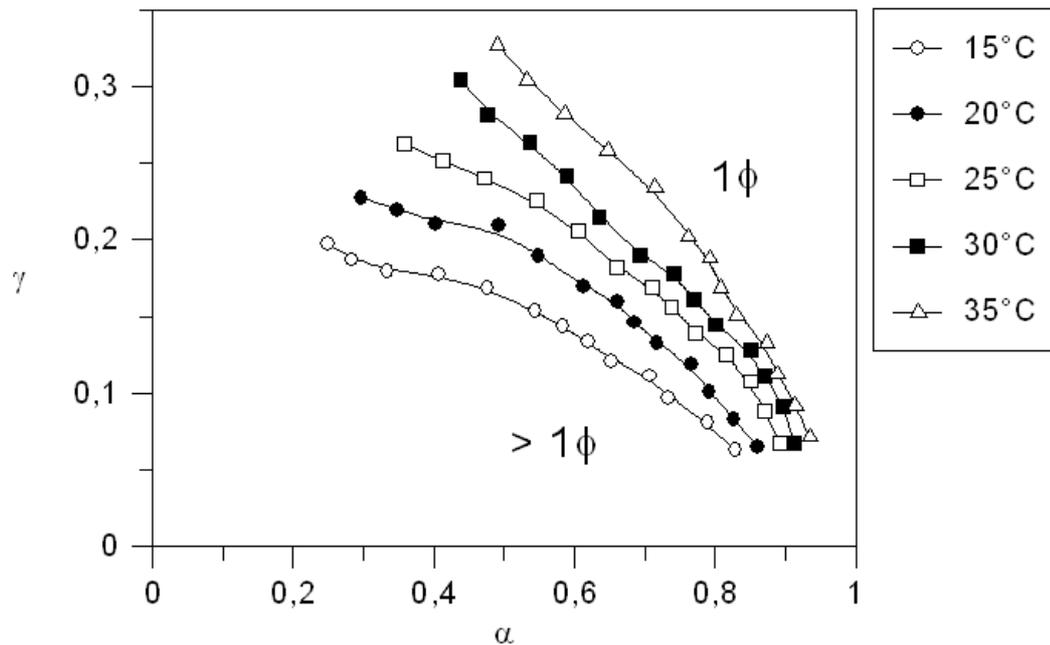


Abb. 3.22 Grenze des Zustandsgebiets einer transparenten ölrreichen Mikroemulsion auf der wasserreichen Seite im pseudoternären System aus  $W = 0,1$  M NaOH in Wasser,  $O = 10$  % BzBr in  $n$ -Heptan und  $S =$  Igepal CO-520, bestimmt durch isotherme Trübungstitration mit wäßriger 0,1 M NaOH bei unterschiedlichen Temperaturen: a) Lage im *Gibbs'schen* Phasendreieck; b) Ausschnitt aus dem Phasendreieck in rechtwinkligen Koordinaten. (Werte im Anhang, [A1.12](#))

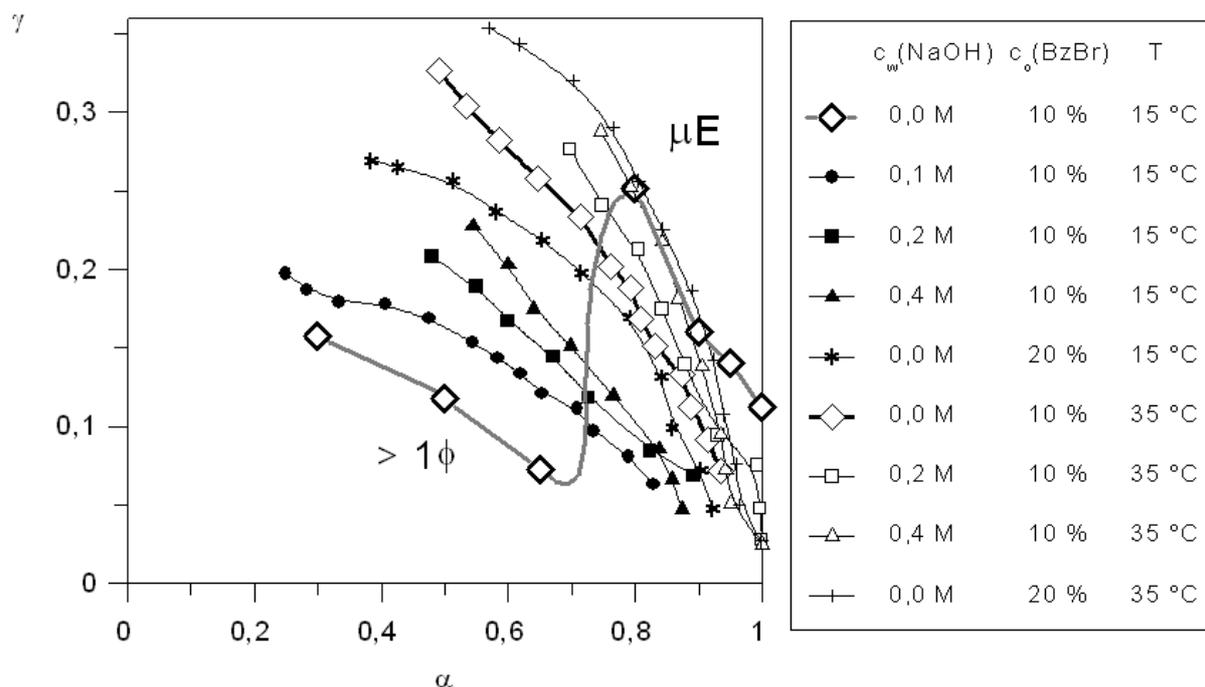


Abb. 3.23 Grenze des Zustandsgebietes einer ölreichen Mikroemulsion ( $\mu\text{E}$ ) auf der **W**-reichen Seite im pseudoternären System aus **W** = NaOH/Wasser, **O** = BzBr/ *n*-Heptan und **S** = Igepal CO-520, in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration in **W** und BzBr-Konzentration in **O**; Ergebnisse aus isothermen Trübungstitrationen mit **W**. Die Meßwerte finden sich Anhang [A1.12](#).

In diesen Ergebnissen kommt zum Ausdruck, daß bei vorgegebener nicht zu tiefer Temperatur der zur Bildung einer ölreichen Mikroemulsion erforderliche Tensidgehalt sowohl mit der NaOH- als auch mit der BzBr-Konzentration ansteigt. Beide Additive verschieben die Binodalen der Mikroemulsion zur **O/S** Seite hin. Die Verschiebungen sind bei tieferen Temperaturen empfindlicher und nicht linear zu der NaOH-Konzentration; eine einfache Behandlung der NaOH-Zugabe als "lineare Störgröße" bezüglich der isothermen Binodalenverschiebung ist in diesem Bereich nicht möglich. Enthält das System aber bereits 0,1 M NaOH, dann wird der Zusammenhang zunehmend linear.

Auch bei der BzBr-Zugabe ist der Effekt auf die isotherme Binodalenverschiebung bei 35 °C kleiner als bei 15 °C. Es wird nun diskutiert, ob die BzBr-Zugabe insgesamt durch Temperaturniedrigung kompensiert werden kann. Der Einfluß des BzBr auf die binäre Mischungslücke zwischen Heptan und Igepal wurde in [Abb. 3.15](#) gezeigt; bei 10 % BzBr in **O** (gegenüber 0 %) tritt eine Erniedrigung der Entmischungstemperatur um 10 - 20 K für mittlere Tensidkonzentrationen ( $0,1 < \gamma < 0,2$ ) ein; auch die [PIT](#) im System mit Wasser ([Tabelle 3.3](#)) wird um 18 - 20 K erniedrigt. In [Abbildung 3.24](#) a) und b) sind nun jeweils 3 isotherme Binodalen für die ölreiche Mikroemulsion gezeigt, die zu Systemen mit unterschiedlichem BzBr-Gehalt im

Öl gehören: je 10 % BzBr in O wurde die Temperatur um 10 K erniedrigt.

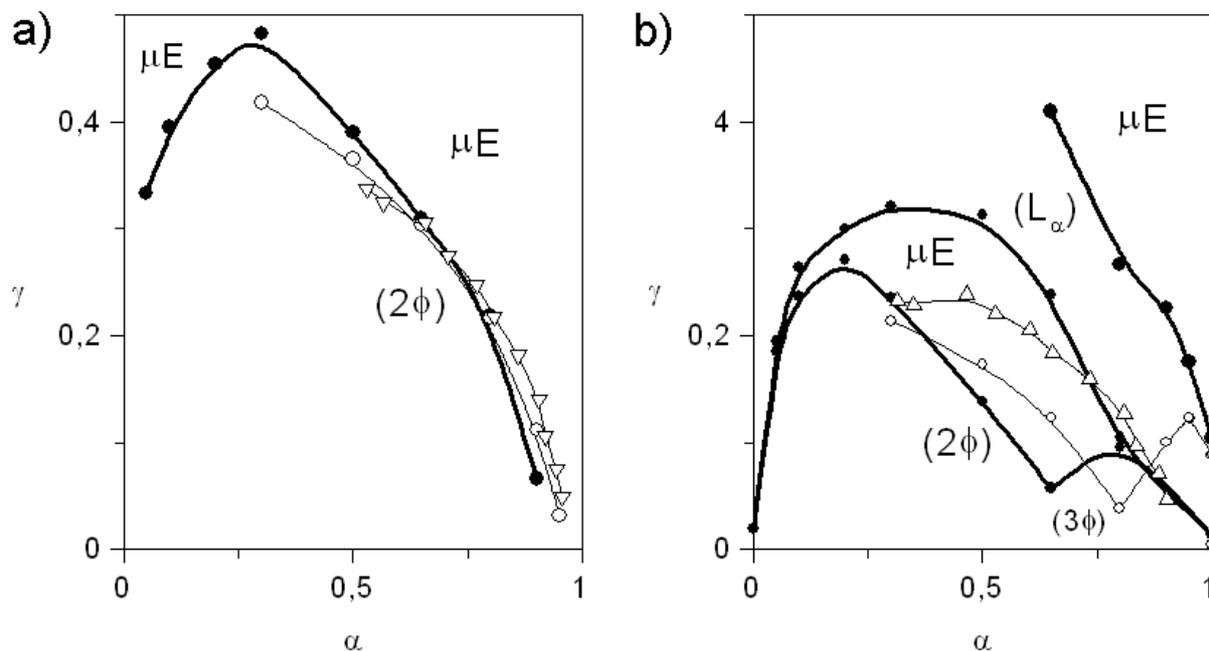


Abb. 3.24 Isotherme Schnitte durch das Phasendiagramm pseudoternärer Systeme aus S = Igepal CO-520, O = {0 (●), 10 (○) bzw. 20 (Δ) % BzBr in *n*-Heptan, W = Wasser. Die Temperaturen sind a) 50 (●), 40 (○) bzw. 30 (Δ) °C und b) 30 (●), 20 (○) bzw. 10 (Δ) °C. Gezeigt sind Binodalen isotroper Mikroemulsionen ( $\mu E$ ), erhalten durch Interpolation von Ergebnissen aus den Tabellen [A1.2](#), [A1.3](#), [A1.8](#), [A1.9](#) und aus Trübungstitrations (Tabelle [A1.12](#)).

Man erkennt, daß die Kompensation bei 30 - 50 °C gut, bei 10 - 30 °C jedoch schlecht ist. Dies ist z. T. damit zu erklären, daß sich bei niedrigen Temperaturen eher lamellare Mesophasen ( $L_{\alpha}$ ) bilden, die das Phasendiagramm stark verändern. Aber auch die Spitzen der Dreiphasendreiecke, die in der [Abb. b\)](#) als Senken der Binodalen zu erkennen sind, "wandern" bei zunehmender BzBr-Konzentration zur ölreichen Ecke des Phasendiagramms. Dies bedeutet, daß die Verbesserung der Löslichkeit des Tensids im polarerer Öl durch die gewählte Temperaturerniedrigung nicht voll kompensiert wird, obwohl dadurch eine Verminderung der gegenseitigen Löslichkeit von Öl und Tensid erreicht wird.

Es wurde auch für das nächst hydrophobere Polyoxyethylen aus [Tabelle 3.1](#),  $C_{16}E_{10}$ , versucht, ölreiche Mikroemulsionen bei höherer Temperatur (40 °C) zu bilden, wofür relativ polare Öle am besten geeignet erscheinen. Für den direkten Vergleich mit Igepal wurde aber als Öl wiederum *n*-Heptan ausgewählt. Bei 4 % Tensid-Gehalt in Wasser können ohne Cotensid nur 0,4 Masse-% *n*-Heptan solubilisiert werden. Mit  $\gamma = 11,5$  % lösen sich bei 30 - 35 °C bis zu 1,55 % Heptan. Das Tensid ist also für ölreiche Mikroemulsionen mit Alkanen ungeeignet. Dies ist ebenfalls für die noch hydrophileren Polyoxyethylene zu erwarten.

### 3.3.6 Wasserreiche (mizellare) Mikroemulsionen in Systemen aus wäßrigem Elektrolyt, Benzylbromid und Tensid

Die Löslichkeit des BzBr wurde in wäßrigen mizellaren Lösungen von DTAB, SDS,  $C_{12}E_{23}$ ,  $C_{18}E_{20}$  und  $C_{16}E_{10}$  bei konstanter Tensid-Massenkonzentration (2 %) temperaturabhängig untersucht. Die jeweilige Löslichkeit wurde durch die untere und ggf. obere Trübungstemperatur ( $T_L$ ,  $T_U$ ) der Mischungen mit unterschiedlichen BzBr-Konzentrationen bestimmt.

Eine Entmischung bei Temperaturerhöhung wird generell bei nichtionischen Tensiden beobachtet ([Abbildung 3.25](#)); in diesen Fällen gibt es ein Temperaturoptimum der BzBr-Löslichkeit bei mittleren Temperaturen ([Tabelle 3.4](#)):

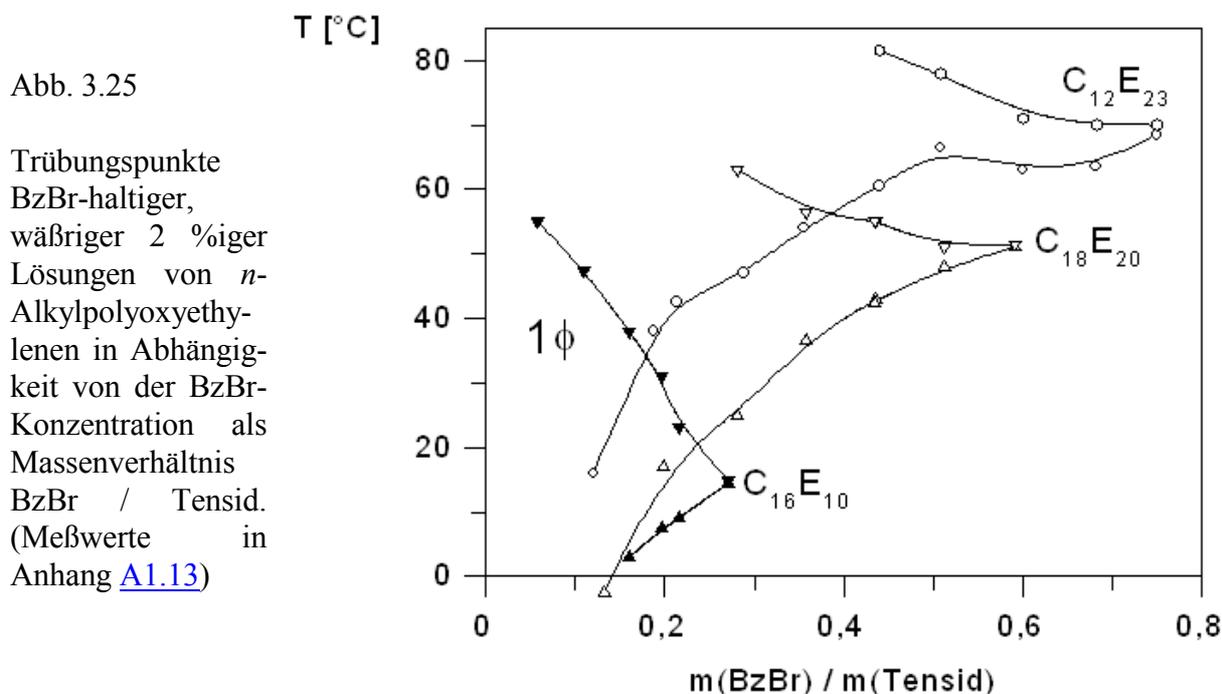


Tabelle 3.4 Temperaturoptima der Löslichkeit von BzBr in 2 % igen wäßrigen Lösungen einiger linearer Alkylpolyoxyethylene.

Tensid	$T_{\text{opt}} [^{\circ}\text{C}]$	$m_{\text{max}}(\text{BzBr})$ [mol/kg]	$m_{\text{max}}(\text{BzBr})/m(\text{Tensid})$ [kg/kg]	$x_{\text{max}}(\text{BzBr})/x(\text{Tensid})$ [mol/mol]
$C_{12}E_{23}$	69,5	0,089	0,76	5,3
$C_{18}E_{20}$	51	0,071	0,61	4,1
$C_{16}E_{10}$	15	0,032	0,275	1,1

In Mizellen des nichtionischen Tensides  $C_{18}E_{20}$  wurde die Löslichkeit des BzBr auch in Gegenwart von starken Basen bzw. Säuren untersucht, um den Einfluß von Elektrolytzusätzen auf die Löslichkeit abschätzen zu können. [Abbildung 3.26](#) zeigt die Trübungspunkte BzBr-

haltiger Lösungen bei 2 % Tensidgehalt in 1 M wäßriger NaOH und 1 M wäßriger HClO<sub>4</sub>, [Tabelle 3.5](#) die zugehörigen Löslichkeiten im jeweiligen Temperaturoptimum.

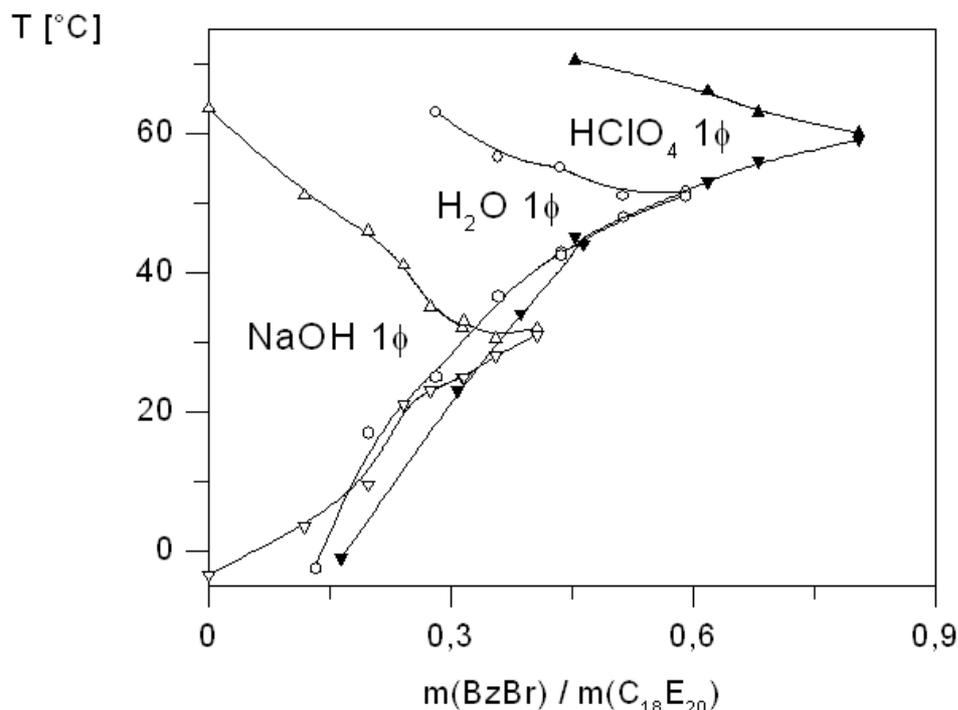


Abb. 3.26 Trübungspunkte BzBr-haltiger, wäßriger 2 %iger C<sub>18</sub>E<sub>20</sub> Lösungen (○), auch in Gegenwart von 1 M NaOH (▽) bzw. 1 M HClO<sub>4</sub> (▼▲) in Abhängigkeit von der BzBr-Konzentration. (Werte in Anhang [A1.14](#))

Tabelle 3.5 Temperaturoptima der Löslichkeit von BzBr in 2 % iger wäßriger Lösung von C<sub>18</sub>E<sub>20</sub> in Abhängigkeit vom Elektrolytzusatz.

Elektrolyt (1 mol/kg)	T <sub>opt</sub> [°C]	m <sub>max</sub> (BzBr) [mol/kg]	m <sub>max</sub> (BzBr)/m(Tensid) [kg/kg]	x <sub>max</sub> (BzBr)/x(Tensid) [mol/mol]
NaOH	31,5	0,047	0,41	2,7
-	51,3	0,074	0,63	4,2
HClO <sub>4</sub>	59,5	0,094	0,80	5,3

Bei den ionischen Tensiden DTAB und SDS gibt es im binären System Wasser / Tensid keine obere Mischungslücke, und auch die Löslichkeit des BzBr nimmt mit der Temperatur bis zum Siedepunkt der Mischung zu. Zusätze wenig hydrophiler Gegenionen können jedoch die Löslichkeit der (BzBr-haltigen) Mizellen stark herabsetzen bzw. die *Krafft*-Temperatur, oberhalb der sich erst Mizellen bilden können, entsprechend erhöhen. Während die Adsorption von Natrium-Ionen an SDS-Mizellen erst bei mäßiger Na<sup>+</sup>-Konzentration und niedriger Temperatur (25 °C) zur Aggregation bzw. Präzipitation der Mizellen führt, können DTAB-Mizellen durch sehr geringen Überschuß von Perchlorat (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) auch bei höheren Temperaturen (50 °C) bereits ausgefällt werden. Die wesentlich kleineren Cl<sup>-</sup> und OH<sup>-</sup> Ionen sind in

dieser Weise aber allenfalls in sehr hoher Konzentration wirksam.

Tabelle 3.6 Löslichkeit in [mmol/kg] von BzBr in 2 %igen wäßrigen Lösungen ionischer Tenside bei 20 °C bzw. oberhalb der *Krafft*-Temperatur, auch in Gegenwart von HCl oder NaOH.

Tensid	ohne Fremdsalz	mit 0,4 M NaOH	mit 1 M NaOH	mit 1 M HCl
SDS	22,7	39,3 (bei 20,5 °C)	32,5 (bei 25,5 °C)	33,2
DTAB	26,9	29,2	32,4	34,4

### 3.4 Diskussion

#### 3.4.1 Mikroemulsionen mit niedrigem Tensidbedarf mit Igepal CO-520

In Kap. 3.3.4 ([Tabelle 3.3](#)) wurden Mikroemulsionen mit minimalem Tensidbedarf ( $\gamma_{\min}$ ) bei den zugehörigen günstigsten Temperaturen  $T_{\text{opt}}$  in Abhängigkeit vom Öl / (Wasser + Öl) Verhältnis ( $\alpha$ ) und zugesetzten Reaktanden (BzBr, NaOH) angegeben. Diese können durch Punkte  $P = [\alpha, \gamma_{\min}, T_{\text{opt}}]$  auf einer kritischen Linie im isobaren Phasenprisma identifiziert werden: in diesen  $P(p, T_{\text{opt}})$  treffen die Zustandsgebiete von *Winsor* I, II, III und IV Systemen aufeinander. Die Koordinaten  $\alpha, \gamma_{\min}$  von  $P$  beschreiben somit die Zusammensetzung der tensidreichen Phase im Gleichgewicht mit 2 weiteren flüssigen Phasen (einer wasserreichen und einer ölreichen) bei  $p, T_{\text{opt}}$ . Nach der *Gibbs*'schen Phasenregel

$$F = N - P + F_{\text{Feld}} \quad (3.3)$$

$F$  = Anzahl noch unabhängiger Zustandsvariablen

$N$  = Anzahl unabhängiger Komponenten

$P$  = Anzahl der Phasen im Gleichgewicht

$F_{\text{Feld}}$  = Anzahl unabhängiger Feldvariablen (Temperatur, Druck, ...)

kann für ein System aus 3 unabhängigen Komponenten bei der Bedingung, daß sich 3 Phasen beim festgelegten Druck  $p$  ohne äußere Felder im Gleichgewicht befinden, noch genau eine Zustandsvariable frei gewählt werden. Wählt man als solche die Temperatur  $T$ , dann sind die Zusammensetzungen  $\alpha_q, \gamma_q$  aller bei  $p, T$  koexistierenden Phasen ( $q = 1, 2, 3$ ) festgelegt. Entscheidet man sich hingegen wie hier für die freie Wahl von  $\alpha$ , dann sind  $T_{\text{opt}}(p, \alpha)$  und  $\gamma_{\min}(p, \alpha)$  eindeutig festgelegt.

Alternativ zu den Auftragungen in [Abb. 3.19](#) und [3.20](#) wird nun  $T_{\text{opt}}$  als Funktion von Molenbrüchen der Komponenten in der koexistierenden tensidreichen Phase aufgetragen; dabei werden über weite Bereiche lineare Abhängigkeiten erkennbar ([Abb. 3.27](#) und [3.28](#), [Tabelle 3.7](#)):

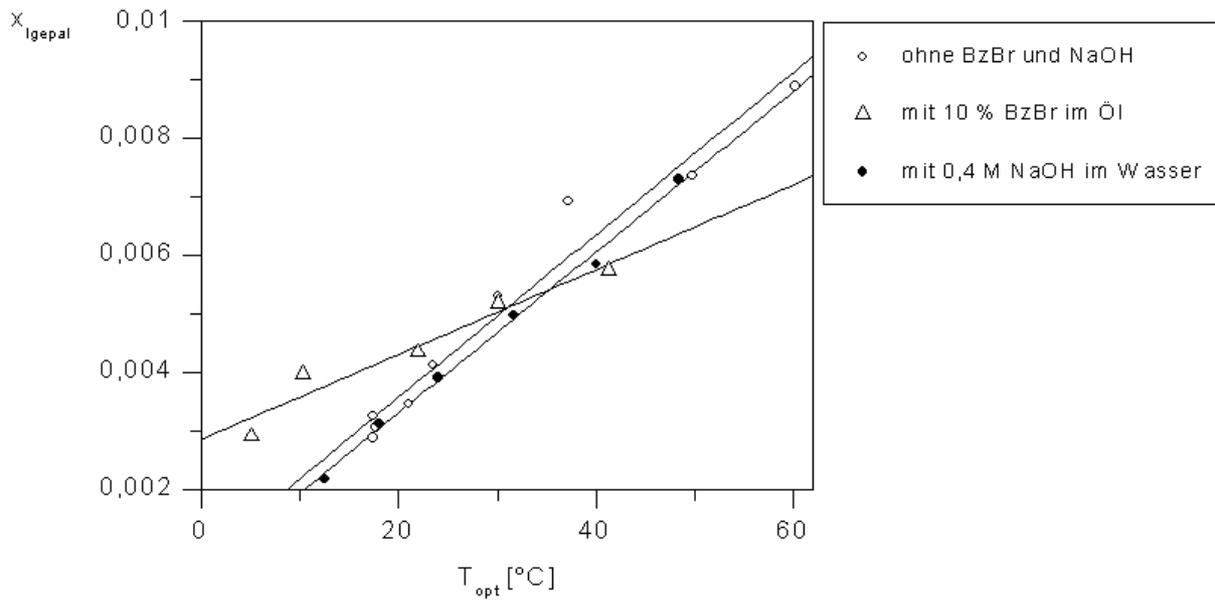


Abb. 3.27 Molenbruch des Tensids Igepal CO-520 in der bei  $T_{opt}$  mit 2 weiteren flüssigen Phasen koexistierenden Mikroemulsion im System aus wäßriger NaOH, BzBr-haltigem *n*-Heptan und Igepal CO-520.

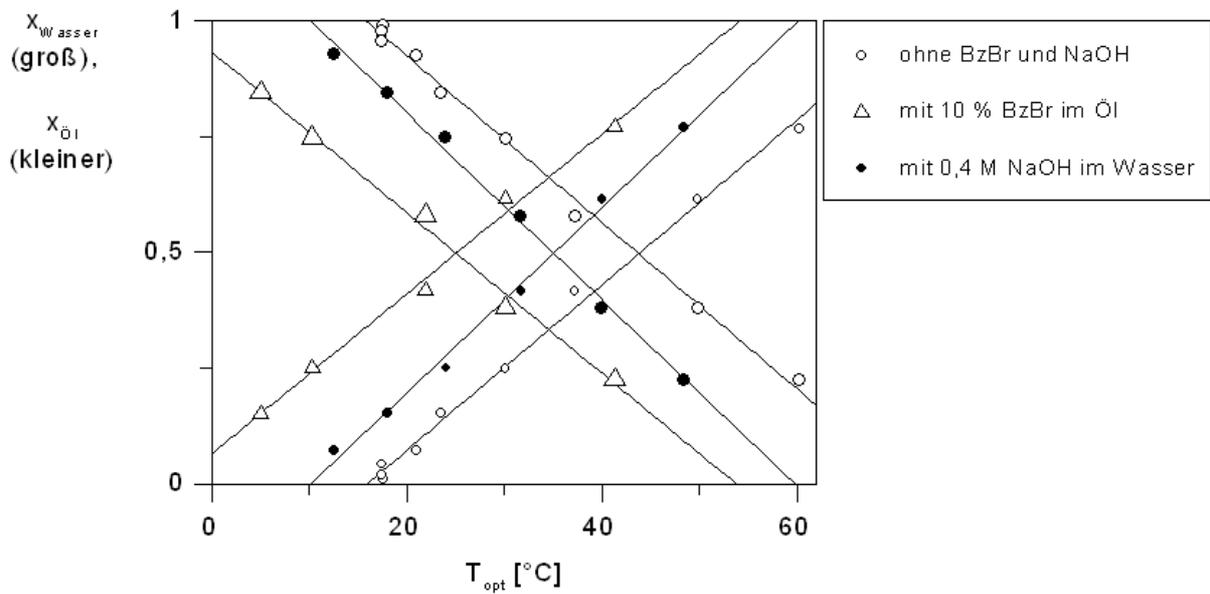


Abb. 3.28 Molenbruch von {Wasser + NaOH} (größere Symbole) bzw. von Öl (kleinere Symbole) in der bei  $T_{opt}$  mit zwei weiteren flüssigen Phasen koexistierenden Mikroemulsion im System aus wäßriger NaOH, BzBr-haltigem *n*-Heptan und Igepal CO-520.

Tabelle 3.7 Parameter der Regressionsgeraden in [Abb. 3.27](#) und [3.28](#): lineare Abhängigkeiten zwischen der Temperatur und den Molenbrüchen der Komponenten in der tensidreichen Phase im Gleichgewicht mit einer wasserreichen und einer ölreichen Phase im System aus wäßriger NaOH, BzBr haltigem *n*-Heptan und Igepal CO-520.

Komponente:	Igepal CO-520		<i>n</i> -Heptan + BzBr		Wasser + NaOH	
	$x(T=0 \text{ } ^\circ\text{C})$	$dx/dT \text{ [K}^{-1}\text{]}$	$x(T=0 \text{ } ^\circ\text{C})$	$dx/dT \text{ [K}^{-1}\text{]}$	$x(T=0 \text{ } ^\circ\text{C})$	$dx/dT \text{ [K}^{-1}\text{]}$
ohne BzBr und NaOH	0,0008	0,00014	-0,28	0,0178	1,28	-0,0179
mit 10 % BzBr im Öl	0,0029	0,00007	0,07	0,0172	0,93	-0,0173
mit 0,4 M NaOH im Wasser	0,0006	0,00014	-0,20	0,0200	1,20	-0,0201

Die beobachteten Linearitäten sind nicht auf einfache Weise mit der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Zustandsfunktionen (z. B.  $\Delta G_{mix}$  bei konstanter Zusammensetzung) verknüpfbar. Dazu müßte noch mindestens die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzungen der anderen beiden Phasen im Gleichgewicht bekannt sein, aus denen dann  $(\Delta\Delta G_{mix})_{p,T}$  für verschiedene Zusammensetzungen ermittelt werden könnte; Näherungen dieser Zusammensetzungen als "reines Öl" oder "reines Wasser" reichen nicht aus. Die hier gefundenen linearen Abhängigkeiten werden auch nicht allgemein beobachtet. Dies wird z. B. an einer entsprechenden Auftragung für das System aus Wasser, *n*-Oktan und *n*-Dodecylpenta(oxyethylen)ether ( $C_{12}E_5$ ) von experimentellen Daten aus einer Arbeit von *R. Strey*<sup>[40]</sup> deutlich (hier nicht gezeigt).

Wasser- und Ölaktivität in den Winsor III Systemen: Bei 18 °C hat die tensidreichste ( $S_3$ ) von 3 Phasen im Gleichgewicht einen Molenbruch an Wasser von 0,988, der bei höheren Temperaturen abnimmt (vgl. [Abb. 3.27](#)). Dies bedeutet aber, daß die wasserreichste ( $S_1$ ) von 3 Phasen im Gleichgewicht bei allen Temperaturen zwischen  $T_L \leq 18 \text{ } ^\circ\text{C}$  und  $T_U$  immer mindestens diesen Wassergehalt aufweist, da das Polyethertensid bei zunehmender Temperatur in Wasser immer schlechter löslich ist. In solchen Phasen von nahezu reinem Wasser ist aber der Aktivitätskoeffizient des Wassers kaum verschieden von 1; dies folgt wegen  $x_{\text{Wasser}}/(x_{\text{Öl}} + x_{\text{Igepal}}) > 80$  selbst bei extremen Änderungen der Aktivitäten  $a_{\text{Öl}}$  und  $a_{\text{Igepal}}$  mit der Zusammensetzung aus der *Gibbs-Duhemschen* Beziehung ([3.4](#)) durch Integration ab  $x_{\text{Wasser}} = 1$ ,  $a_{\text{Wasser}} =$

1 bis  $x_{\text{Wasser}} = 0,988$ :

$$x_{\text{Wasser}} d \ln a_{\text{Wasser}} = -x_{\text{Öl}} d \ln a_{\text{Öl}} - x_{\text{Igepal}} d \ln a_{\text{Igepal}} \quad (3.4)$$

Damit ist in allen Phasen des Dreiphasengebietes eine Wasseraktivität zwischen 0,98 und 1,00 vorhanden. Diese Aktivität des Wassers ist ein sicheres Indiz dafür, daß in all diesen Mikroemulsionen Kompartimente mit nahezu reinem Wasser (als Tröpfchen, Kanäle oder kontinuierliche bulk-Phase) vorliegen. Erst bei weiterer Tensidzugabe (wenn der 3-Phasenbereich verlassen wird) wird sich die Wasseraktivität in der *Winsor IV* Mikroemulsion schneller erniedrigen.

Eine entsprechende Aussage für die Aktivität der Ölkomponente bleibt Messungen bis zur oberen kritischen Temperatur ( $T_U$ ) des Dreiphasengebietes vorbehalten. Wegen der mit der Temperatur zunehmenden gegenseitigen Mischbarkeit von Tensid und Öl ist der Ölgehalt der tensidreichsten Phase ( $S_3$ ) im Gleichgewicht mit 2 weiteren Phasen bei der Temperatur  $T_U$  gleich dem Mindestgehalt der Ölkomponente in der ölreichen Phase ( $S_2$ ) im gesamten Dreiphasengebiet. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen nur, daß dieser bei  $x_{\text{Öl}} > 0,77$  liegt. In diesem Bereich kann der Aktivitätskoeffizient schon sehr verschieden von 1 sein, so daß hier keine genaue Aussage über die Ölkaktivität im Dreiphasengebiet gemacht werden kann.

### 3.4.2 Eignung der Mikroemulsionen in Kapitel 3.3.1-3 für kinetische Untersuchungen

Für die Anwendung von Strömungsmethoden mit optischer Detektion, bei denen es auf niedrige Viskosität und gute Transparenz der Mikroemulsionen ankommt, sind solche Zusammensetzungen  $[\alpha, \gamma]$  auszuwählen, bei denen die  $T_{\text{opt}}(\alpha)$  in der Nähe der für die Reaktion angestrebten Temperatur liegt, und der Tensidgehalt ( $\gamma$ ) sollte nur so groß sein, daß die in der Nähe der kritischen Linie mit den Koordinaten  $[\gamma_{\text{min}}(\alpha), T_{\text{opt}}(\alpha)]$  übliche Opaleszenz der Lösungen verschwindet (d. h. etwa 10 - 15 %). Für sehr ölreiche Mikroemulsionen sind auch höhere Tensidkonzentrationen anwendbar, ohne daß die Viskosität die Handhabung zu sehr erschwert. Die Zugabe von NaOH oder BzBr darf ein Limit bei relativ niedrigen Konzentrationen nicht überschreiten, damit die Mikroemulsionen mit niedrigem  $\gamma$  stabil bleiben. Konzentrationsabhängige Untersuchungen unter isothermen Bedingungen können nur in sehr kleinen Bereichen durchgeführt werden, ohne die Konzentrationen der Hauptkomponenten des Systems verändern zu müssen.

### 3.4.3 BzBr-Löslichkeit in wasserreichen (o/w) Mikroemulsionen

In o/w Mikroemulsionen nimmt die gegenseitige Löslichkeit von Tensid und Öl mit der Temperatur zu, da die Mischungsentropie positiv ist. Entsprechend nimmt auch die Löslichkeit des Benzylbromids in Mizellen bzw. mizellaren Tensidlösungen mit der Temperatur zu.

Die Löslichkeit des BzBr in der mizellaren Lösung wird aber auch durch die Löslichkeit der BzBr-haltigen Mizelle im Wasser bestimmt. Das BzBr hat die Eigenschaft eines Cotensids, d. h. es löst sich weniger im hydrophoben Inneren der Mizellen als in der Grenzschicht, wobei es den Tensidfilm verdünnt. Dadurch werden pro Grenzflächeneinheit weniger Wechselwirkungen zwischen Wasser und hydrophilen Gruppen des Tensids wirksam, und die Löslichkeit der Mizelle im Wasser verringert sich entsprechend.

Beruhend diese Wechselwirkungen auf der Hydratation ionischer Kopfgruppen, dann ist die entsprechende Mischungsentropie positiv und die Löslichkeit der Mizelle im Wasser nimmt mit der Temperatur zu, wird durch Elektrolytzusatz jedoch verringert.

Im Falle der nichtionischen Tenside beruht die Wechselwirkung auf der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Wasser-Protonen (Donor) und Polyether-Sauerstoff des Tensids (Akzeptor). Deren Bildungsentropie ist negativ, so daß eine Temperaturerhöhung die Löslichkeit der Mizellen im Wasser verschlechtert. Die Zugabe von Elektrolyt wirkt sich unterschiedlich aus: Hydroxidionen und Anionen mit hoher Ladungsdichte orientieren H-Brücken-Donoren zu sich und konkurrieren somit sehr stark mit Polyether-H-Brückenakzeptoren, d. h. sie verringern deren Löslichkeit. Protonen und andere extrem kleine (besonders auch mehrwertige) Kationen schaffen hingegen einen Überschuß von H-Brücken-Donoren und begünstigen die Löslichkeit von Polyether-Gruppen im Wasser (Einsalzeffekt).

Für eine gute Solubilisierung von BzBr in mizellaren Lösungen nichtionischer Tenside sind also mittlere Temperaturen und Tenside mit eher langen Polyether-Kopfgruppen am besten geeignet.

Möchte man hingegen eine bestmögliche Solubilisierung bei tieferen Temperaturen erreichen, ist die Hydrophilie eines Tensids mit kürzerer Polyethergruppe (kleinerer *HLB*) bereits ausreichend, um die BzBr-gesättigten Mizellen in Lösung zu halten; dann ist zur besseren Löslichkeit des BzBr in den Mizellen ein insgesamt weniger hydrophiles Tensid optimal. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Tenside wird aber immer eine größere Masse an Tensid zur Solubilisierung einer bestimmten Masse an BzBr in einer *Winsor* I Mikroemulsion benötigt (vgl. [Abb.3.25](#), [3.26](#)).

Die Löslichkeit des BzBr in 2 %igen wäßrigen Lösungen von DTAB oder SDS (beide Tenside haben die gleiche hydrophobe Alkylgruppe) ist nahezu identisch und unabhängig von Fremdelektrolytzusätzen, so lange die Mizellen in Lösung bleiben (vgl. [Tabelle 3.5](#)). Sie ist nur wenig abhängig von der Art der Kopfgruppe (Trimethylammonium oder Sulfat).

Für einen Vergleich mit homogenen Reaktionsmedien ist die molale Sättigungskonzentration des BzBr in der (hier als wasserfrei angenommenen) Mizelle interessant: sie beträgt etwa 4 mol/kg im Falle der C<sub>18</sub>E<sub>20</sub>-Mizellen bei 50 °C bzw. 1,6 mol/kg in SDS- oder DTAB-Mizellen bei 20 °C und ist ein Maß für die maximale Anreicherungsfähigkeit der Mizelle für das Substrat in der Grenzfläche. Wird der zweite Reaktionspartner auch in der Mizelle angereichert, ist eine Beschleunigung der Reaktion im Vergleich zum Ablauf in verdünnten homogenen Lösungen zu erwarten.

## 4 Ansätze zur Beschreibung der Kinetik langsamer Reaktionen in Mikroemulsionen

Mikroemulsionen einschließlich mizellarer Lösungen sind strukturierte, submikroskopisch heterogene Lösungsmittel. Die tensidgestützten Grenzflächen trennen in ihnen wasser- bzw. ölreiche Domänen (Kompartimente). Bei niedrigem Grenzflächenanteil liegen in den dann verhältnismäßig großen Kompartimenten (bis zu 300 nm Durchmesser) Solvenseigenschaften wie in den entsprechenden reinen Lösungsmitteln (Wasser bzw. Öl) vor.

Die Reaktivität von Ionen und Molekülen in Lösung wird von der Polarität der umgebenden Matrix mitbestimmt. Daher ist selbst die Geschwindigkeit unimolekularer Reaktionen von der Verteilung des Reaktanden und den Anteilen der verschiedenen Kompartimente am Gesamtvolumen abhängig.

Die Verteilung von Reaktanden zwischen den Kompartimenten durch Diffusion erfolgt wegen derer kleiner Dimensionen und der großen Dynamik der Grenzflächen schnell gegenüber den Umsätzen bei hinreichend langsamen Reaktionen. In diesem Fall kann sie durch Verteilungsgleichgewichte beschrieben werden; d.h. beiderseits der inneren Grenzflächen ist das elektrochemische Potential der Reaktanden gleich.

Im folgenden Kapitel (4.1) wird ein Modell für die Gleichgewichtsverteilung von Ionen in mizellaren Lösungen betrachtet, bevor allgemeinere Modelle für die Verteilung von Reaktanden in kompartimentierten Lösungen und deren Konsequenz für die Kinetik uni- und bimolekularer Reaktionen beschrieben werden. Diese Modelle sind Grundlage für die Auswertung der kinetischen Messungen in Kapitel 5 und 6.

### 4.1 Die Verteilung von Ionen in mizellaren Lösungen

Mizellen sind Assoziationskolloide, die aus amphiphilen Molekülen **S** in der Weise aufgebaut sind, daß deren unpolare Domänen (und evtl. zusätzliches Öl) sich im Inneren des Kolloids zusammenlagern. Die mizellar gebundenen Moleküle befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht mit im angrenzenden Lösungsmittel (bulk) gelösten Monomeren. Die mittlere Lebensdauer typischer Mizellen reicht bei Standardbedingungen von einigen Millisekunden bis zu mehreren Sekunden<sup>[42]</sup>. Entsprechende Aggregate mit deutlich weniger oder mehr Monomeren zeigen zunehmend geringere Stabilität, insbesondere bei ionischen Tensiden in verdünnten Lösungen.

Die Mindestkonzentration von Monomeren, oberhalb der sich Mizellen bilden, ist vergleichbar mit einer Sättigungskonzentration, deren Überschreitung zu einem Phasenübergang führt. Sie wird daher "kritische Mizellkonzentration" (*cmc*) genannt. Die Mizellen können aufgrund ihrer relativ langen Lebensdauer als eine Pseudophase aufgefaßt werden, wieweil die Phasengrenzflächen nur einige  $\text{nm}^2$  groß sind.

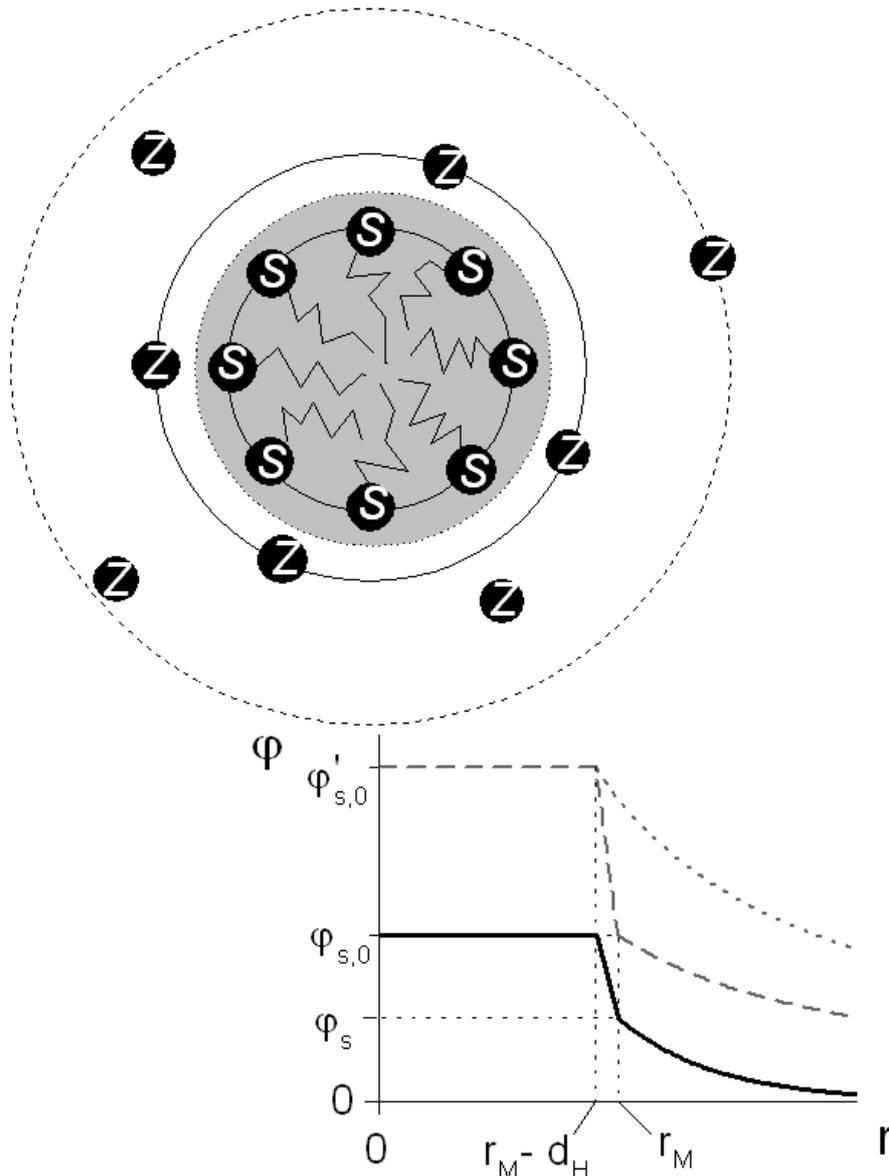


Abb. 4.1 Schematischer Verlauf des Potentials  $\varphi$  als Funktion des Abstandes  $r$  vom Mittelpunkt für eine kugelsymmetrische kationische Mizelle aus amphiphilen Ionen **S** und Gegenionen **Z** mit Radius  $r_M$ , Dicke der Helmholtz-Schicht  $d_H$  und elektrokinetischem Potential  $\zeta \cong \varphi_s$ . Der Bezugspunkt für das Potential ist der Randwert in der Lösung. Dargestellt sind der Potentialverlauf ohne jegliche Abschirmung durch Gegenionen ( $\cdots$ ), bei einem Belegungsgrad  $\beta = 0,5$  ohne weitere Abschirmung ( $- - -$ ) und mit weiterer Abschirmung durch Gegenionen in der äußeren Sternschicht ( $\text{—}$ ).

Das Innere von Mizellen ist mit zunehmendem Abstand von den Kopfgruppen zunehmend flüssig und isotrop. Diese Eigenschaft wird durch zusätzliche Solubilisation von Öl in den Mizellen weiter begünstigt, und schließlich bilden sich Öltröpfchen in geschwollenen Mizellen, die als ölige Pseudophase einer o/w-Mikroemulsion aufgefaßt werden.

[Abbildung 4.1](#) zeigt schematisch eine kationische Kugelmizelle mit positiv geladenen Monomeren **S** und negativ geladenen Gegenionen **Z** sowie den Verlauf des elektrischen Potentials  $\varphi$  gegenüber dem Randwert  $\varphi_{\text{Lösung}} \equiv 0$  entlang der Radialkoordinate  $r$  (vgl. [43]). Dieses Potential hat im Zentrum der Mizelle den Wert  $\varphi_{s,0}$  und fällt innerhalb der *Helmholtz*schen Doppelschicht (innere *Sternschicht*) mit der Dicke  $d_H$  auf den Wert  $\varphi_s$  ab, der dem elektrokinetischen Potential ( $\zeta$ -Potential) der Mizelle entspricht. Der zugehörige Radius wird als Mizellradius  $r_M$  definiert; in diesem Abstand ist bereits der Bruchteil  $\beta$  der Gesamtladung der mizellbildenden Ionen durch adsorbierte Gegenionen kompensiert. In der sich außen anschließenden diffusen *Guy-Chapman*-Schicht (äußere *Sternschicht*) fällt das Potential  $\varphi$  näherungsweise exponentiell weiter ab.

Das nicht abgeschirmte Potential  $\varphi_{s,0}'$  einer kugelsymmetrischen Mizelle mit dem Radius  $r_M$  aus  $N_M$  Monomeren **S** mit der Ladungszahl  $z_S$  im Dielektrikum mit der relativen Dielektrizität  $\varepsilon_r$  ist gegeben durch

$$\varphi_{s,0}' = \frac{N_M z_S e}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r r_M} \quad (4.1)$$

mit  $e \equiv$  Elementarladung,  $1,6022 \cdot 10^{-19}$  C, und  $\varepsilon_0 \equiv$  Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $8,859 \cdot 10^{-12}$  C V<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>.

Die in der Lösung vorhandenen Gegenionen schirmen das Potential der Mizelle schon in der *Helmholtz*schen Doppelschicht (inneren *Sternschicht*) teilweise ab. Dabei kann zwischen zwei Arten der Adsorption unterschieden werden:

- ① Aufnahme amphiphiler Gegenionen in die Mizelle unter direkter Erhöhung der Aggregationszahl und des Mizellvolumens sowie Abnahme der Ladung  $|Q_M|$ ,
- ② Aufnahme von Gegenionen in die (äußere) *Helmholtz*schicht nach (partieller) Dehydratisierung und ggf. Assoziatbildung unter Neutralisation der Kopfgruppe;

Indirekt kann auch die Abschirmungsart ② eine Vergrößerung der mittleren Aggregationszahl  $N_M$  bewirken, da die Abstoßungskräfte zwischen benachbarten Kopfgruppen vermindert werden.

Der Belegungsgrad  $\beta$  sinkt mit zunehmender Hydrophilie der vorhandenen Gegenionen und der Kopfgruppen (z. B. infolge abnehmender Ionenstärke) und mit abnehmender Flächenladungsdichte in der Oberfläche der unabgeschirmten Mizelle.

Die Verteilung der Ionen und die Abschirmung des Potentials der Mizelle in der äußeren Sternschicht wird durch das Elektrostatische Modell (auch PBE-Modell genannt) beschrieben<sup>[44]</sup>; sie wird allgemein mit Hilfe der *Poisson-Boltzmanns*chen Differentialgleichung in der geeigneten Symmetrie berechnet. Die Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen lokaler Ladungsdichte  $\rho$  und dem lokalen elektrischen Feldvektor  $\nabla\varphi$  (*Poisson*-Gleichung) sowie dem lokalen Verhältnis der elektrostatischen potentiellen Energie zur kinetischen Energie der Ladungsträger (*Boltzmann*-Gleichung). Für eine kugelsymmetrische Verteilung der Ionen um kugelsymmetrische Mizellen, Radialkoordinate  $r$  und Potential  $\varphi$  lautet sie für eine Mischung aus Ladungsträgern  $i$  mit den jeweiligen Konzentrationen  $c_i$  und den Ladungen  $z_i e$ :

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2d\varphi}{rdr} = -\frac{8\pi\rho}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (4.2)$$

mit der lokalen Ladungsdichte

$$\rho = F \sum_i z_i c_i \exp\left(\frac{-z_i e \varphi}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

bzw. derselben für eineinwertige Elektrolyte,

$$\rho = c_i F \left( \exp\left(\frac{-e\varphi}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{e\varphi}{k_B T}\right) \right) \quad (4.4)$$

Die Randbedingungen für die Integration ergeben sich aus der Ableitung des Potentials  $\varphi_s$  an der äußeren Helmholtz-Schicht nach der Ortskoordinate,

$$\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)_{r=r_M} = -\frac{z_S e N_M (1-\beta)}{\epsilon_0 \epsilon_r r_M^2} \quad (4.5)$$

und der Forderung, daß das Potential weit entfernt von der Mizelle gegen Null geht,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \varphi(r) = 0 \quad (4.6)$$

Eine Linearisierung des exponentiellen Ausdruckes in der Gleichung für die Ladungsdichte (4.3) wie in der *Debye-Hückel*-Theorie führt i.a. zu keinen brauchbaren Lösungen für die Ladungsdichteverteilung, da in der Nähe der Mizelle das Verhältnis von elektrostatischer potentieller Energie zur thermischen Energie,  $e\varphi / k_B T$ , groß ist (bis zu 4 bei Raumtempera-

tur). Daher sollte die Differentialgleichung (4.2) z.B. mit einem *Runge-Kutta*-Verfahren numerisch integriert werden<sup>[45]</sup>, und man erhält so bei gegebenen Parametern in der Randbedingung (4.5), also bekannter Mizellgeometrie und Belegungsgrad  $\beta$ , das Potential  $\varphi_s$  der Mizelle an der äußeren *Helmholtz*-Schicht.

Der Ansatz berücksichtigt nur elektrostatische Beiträge zur potentiellen Energie der Teilchen und ist somit ungeeignet zur Beschreibung der Ionenverteilung in der *Helmholtz*-Schicht, wo die spezifische Adsorption der Ionen aufgrund unterschiedlicher *van der Waals*- und Multipol-Wechselwirkungen einen zusätzlichen Beitrag zu deren potentieller Energie liefert.

In dieser Arbeit werden Ergebnisse des PBE-Modells nur zur Abschätzung der Parameter  $\zeta$  und  $\beta$  bei verschiedenen Tensid- und NaOH-Konzentrationen benötigt. Dazu gibt es auch indirekte experimentelle Untersuchungen (z. B. Änderung der Dissoziationskonstanten von Farbstoffen, die in der Mizelle gelöst werden, gegenüber der in homogenen Lösungsmitteln gleicher Polarität<sup>[46]</sup>). Mit diesen konzentrationsabhängigen Parametern wird das diskontinuierliche Pseudophasenmodell (vgl. Kapitel 4.2) angewendet, um die Verteilung der Gegenionen zwischen Mizelle und Lösung anzunähern.

Im Verteilungsgleichgewicht ist das elektrochemische Potential  $\eta(i)$  für jede mobile Komponente (Index  $i$ ) in allen Pseudophasen (Index  $p$ ) gleich:

$$\eta_i = \mu_p^0(i) + RT \ln m_p(i) \gamma_p(i) + z_i F \varphi_p \quad (4.7)$$

(mit  $\mu_p^0(i)$  Standardwert des chemischen Potentials in der jeweiligen Pseudophase,  $R \equiv$  molare Gaskonstante,  $m(i) \equiv$  Molalität,  $\gamma(i) \equiv$  Aktivitätskoeffizient,  $T \equiv$  absolute Temperatur,  $z \equiv$  Ladungszahl,  $F \equiv$  Faradaykonstante). Für den Verteilungskoeffizienten  $Q_{qp}(i)$  der Spezies  $i$  zwischen den Pseudophasen  $p$  (Referenz) und  $q$  ergibt sich:

$$Q_{qp}(i) = \frac{m_q(i) \gamma_q(i)}{m_p(i) \gamma_p(i)} = Q_{qp}^*(i) \exp \frac{z_i e (\varphi_q - \varphi_p)}{k_B T} \quad (4.8)$$

Darin ist  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $Q_{qp}^*(i)$  der Verteilungskoeffizient in Abwesenheit einer elektrischen Potentialdifferenz zwischen den Pseudophasen,

$$Q_{qp}^*(i) = \exp \frac{\mu_q^0(i) - \mu_p^0(i)}{RT} \quad (4.9)$$

Bei der Verteilung müssen die Verteilungsbilanzen (4.10) mit  $\zeta \equiv$  Dichte und  $\phi \equiv$  Volumenbruch erfüllt bleiben:

$$m(i)\zeta = \sum_p m_p(i)\zeta_p\phi_p \quad (4.10)$$

Das strenge Pseudophasenmodell fordert außerdem die Konstanz der Ladungsdichte innerhalb jeder Pseudophase. Die sog. Elektroneutralität, d. h. die Erhaltung der elektrischen Ladung des Systems  $Q_{\text{Lösung}} \equiv 0$ , bringt damit eine Beziehung zwischen den Ladungsdichten  $\rho_p$  in den Pseudophasen:

$$Q_{\text{Lösung}} = \int_{V_{\text{Lösung}}} \rho dV \equiv 0 = V_{\text{Lösung}} \sum_p \rho_p \phi_p \quad (4.11)$$

mit

$$\rho_p \equiv \zeta_p \sum_i z_i m_p(i)$$

In einer Simulation werden von allen in der Lösung verfügbaren Ionen so viele aus der wäßrigen Pseudophase ( $p = w$ ) in die mizellare Pseudophase ( $q = s$ ) überführt, daß die Gleichungen (4.7) - (4.11) für alle  $i$  und einen Satz von  $\phi_s$  und  $\phi_w = 0$  erfüllt sind. Dazu entwickelt man die Gleichungen nach dem *Newton-Raphson*-Verfahren um Schätzwerte für die unbekannt Parameter in Taylorreihen, die nach dem 2. Glied abgebrochen werden. Diese Reihen bilden ein in den Abweichungen der Schätzwerte vom tatsächlichen Wert lineares Gleichungssystem, das zur Verbesserung der Schätzwerte gelöst werden kann.

Ist dabei nur eine Gegenionensorte ( $\mathbf{Z}$ ) bei einem einwertigen Tensid  $\mathbf{SZ}$  zu berücksichtigen, dann ergibt sich als Lösung dieses Gleichungssystems:

$$\frac{\beta c_s(\mathbf{S})\phi_w\gamma}{c(\mathbf{Z}) - \beta c_s(\mathbf{S})\phi_s} - \exp\frac{e\phi_s(1-\beta)}{k_B T} = G = 0 \quad (4.12)$$

mit

$$\gamma = \frac{\gamma_s(\mathbf{Z})}{\gamma_w(\mathbf{Z})Q_{sw}^*(\mathbf{Z})} \quad (4.13)$$

Die Gleichung (4.12) ist zwar nicht explizit nach  $\beta$  auflösbar; der Belegungsgrad wird aber aus einem Schätzwert und der Ableitung  $dG / d\beta$  mit dem *Newton*-Verfahren iterativ als Funktion der anderen Parameter berechnet. Er kann dann rekursiv in die Randbedingung (4.10) eingesetzt werden, um durch erneute Integration von (4.7) eine bessere Approximation für das Potential  $\phi_s$  zu finden.

## 4.2 Modellansätze zur Beschreibung der Kinetik der bimolekularen Reaktion $A + B \rightarrow$ Produkte in Mikroemulsionen

Für die Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion  $A + B \rightarrow$  Produkte, die den Charakter einer Elementarreaktion haben soll, in verdünnter inhomogener Lösung ist nicht das Produkt der mittleren Konzentrationen ( $c(A) \cdot c(B)$ ) entscheidend, sondern eher der mit dem Volumen gewichtete Mittelwert des entsprechenden Produkts aus lokalen Konzentrationen, also deren Faltprodukt im Volumen. Integriert man zur Zeit  $t$  über das Gesamtvolumen  $V$ , in dem sich  $n(A)$ ,  $n(B)$  Mole der Reaktanden **A** und **B** im thermischen Gleichgewicht befinden, so erhält man aus den lokalen Konzentrationen  $c_V(A)$ ,  $c_V(B)$  und Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_V(A)$ ,  $\gamma_V(B)$ ,  $\gamma_V(AB^\ddagger)$  der Reaktanden und des aktivierten Komplexes mit der zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten  $k_V$  im Volumenelement  $dV$  die Reaktionsgeschwindigkeit im Gesamtvolumen:

$$-\frac{dn(A)}{Vdt} = \frac{1}{V} \int k_V c_V(A) c_V(B) \frac{\gamma_V(A) \gamma_V(B)}{\gamma_V(AB^\ddagger)} dV \quad (4.14)$$

Dabei ist die lokale Geschwindigkeitskonstante  $k_V$  nach der *Eyring*-Theorie mit der Aktivierungsentropie  $\Delta S_V^\ddagger$  und der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_V^\ddagger$  in einem lokalen Referenzsystem (auf das auch die lokalen Aktivitätskoeffizienten bezogen sind) sowie der *Boltzmann*-Konstante  $k_B$ , der molaren Gaskonstante  $R$ , der *Planckschen* Konstante  $h$ , der absoluten Temperatur  $T$  und dem Vorfaktor  $A \cong 1$  verknüpft;  $k_V$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der jeweiligen Standardaktivität der Reaktanden **A** und **B** im auszuwählenden Referenzsystem:

$$k_V = A \cdot \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_V^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_V^\ddagger}{RT}\right) \quad (4.15)$$

In homogener Lösung sind im thermischen Gleichgewicht die lokalen Konzentrationen  $c_V(A)$  bzw.  $c_V(B)$  gleich den mittleren Konzentrationen  $c(A)$  bzw.  $c(B)$  im Gesamtvolumen. Damit können auch die lokalen Referenzgrößen  $\Delta S_V^\ddagger$ ,  $\Delta H_V^\ddagger$ ,  $k_V$  und folglich die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_V(A)$ ,  $\gamma_V(B)$ ,  $\gamma_V(AB^\ddagger)$  sinnvollerweise entsprechenden gemeinsamen Werten  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $k$ ,  $\gamma(A)$ ,  $\gamma(B)$ ,  $\gamma(AB^\ddagger)$  im Gesamtsystem gleichgesetzt werden, so daß sich mit (4.15) der allgemeine *Eyringsche* Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante ergibt:

$$k = A \cdot \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (4.16)$$

Das Zeitgesetz für die bimolekulare Reaktion  $\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \text{Produkte}$  in homogener Lösung ist damit ohne Berücksichtigung der Rückreaktion (nicht aber der des aktivierten Komplexes)

$$-\frac{dc(\mathbf{A})}{dt} = -\frac{dn(\mathbf{A})}{Vdt} = k \cdot c(\mathbf{A})c(\mathbf{B}) \frac{\gamma(\mathbf{A})\gamma(\mathbf{B})}{\gamma(\mathbf{AB}^\ddagger)} \quad (4.17)$$

Der Vergleich zwischen (4.14) und (4.17) ergibt für die mittlere Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion in inhomogenen Lösungen bzw. mit unterschiedlichen lokalen Referenzsystemen:

$$k = \frac{1}{V} \int k_V \frac{c_V(\mathbf{A})c_V(\mathbf{B})}{c(\mathbf{A})c(\mathbf{B})} \cdot \frac{\gamma_V(\mathbf{A})\gamma_V(\mathbf{B})\gamma(\mathbf{AB}^\ddagger)}{\gamma(\mathbf{A})\gamma(\mathbf{B})\gamma_V(\mathbf{AB}^\ddagger)} dV \quad (4.18)$$

Setzt man die lokalen Referenzgrößen  $\Delta S_V^\ddagger$ ,  $\Delta H_V^\ddagger$ ,  $k_V$  wiederum überall gleich den entsprechenden Mittelwerten für das Gesamtsystem ( $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $k$ ), dann vereinfacht sich im Transportgleichgewicht für die Reaktanden  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$ , d.h. für  $a(\mathbf{A}) = \gamma_V(\mathbf{A})c_V(\mathbf{A}) = \gamma(\mathbf{A})c(\mathbf{A})$  und  $a(\mathbf{B}) = \gamma_V(\mathbf{B})c_V(\mathbf{B}) = \gamma(\mathbf{B})c(\mathbf{B})$  die Gleichung (4.18) zu dem Ausdruck

$$1 = \frac{1}{V} \int \frac{\gamma(\mathbf{AB}^\ddagger)}{\gamma_V(\mathbf{AB}^\ddagger)} dV \quad (4.19)$$

der eine Mittelungsvorschrift für den lokalen Aktivitätskoeffizienten des aktivierten Komplexes liefert.

An Gleichung (4.18) erkennt man, daß die beobachtete Geschwindigkeitskonstante  $k$  besonders groß wird, wenn beide Reaktanden in den gleichen Kompartimenten  $dV$  angereichert werden, während sie umgekehrt dann besonders klein wird, wenn die Reaktanden in verschiedenen Kompartimenten der Lösung angereichert werden, sofern die lokalen Geschwindigkeitskonstanten  $k_V$  und die lokalen Aktivitätskoeffizienten diese Effekte nicht voll kompensieren.

Hinsichtlich der Anreicherung bestimmter Teilchen kann für die Volumenelemente  $dV$  in einer Mikroemulsion eine Einteilung in drei Klassen vorgenommen werden: den Bereich der Öltröpfchen ( $V_o$ ), den Bereich der inneren Grenzflächen ( $V_s$ ) und den Bereich der Wassertöpfchen ( $V_w$ ). Diese Klasseneinteilung erfolgt so, daß die oben betrachteten lokalen Größen in allen Volumenelementen einer Klasse möglichst unabhängig von der Gesamtzusammensetzung sind.

Mizellare Lösungen werden vorteilhaft als Systeme mit nur zwei Klassen von Volumenele-

menten behandelt, da die Kernbereiche der Mizellen in einem festen Volumenverhältnis zu den Grenzflächenbereichen stehen, solange das Tensid / Cotensid-Verhältnis konstant gehalten wird und keine im Inneren der Mizelle zu solubilisierende Komponenten zugefügt werden.

Das Pseudophasenmodell betrachtet die mikroskopisch inhomogene Lösung als System von Pseudophasen im Phasengleichgewicht. Jede der Pseudophasen wird als homogenes System definiert. An den willkürlichen Pseudophasengrenzen treten somit Diskontinuitäten auf, die im realen System nicht vorhanden sind. Dies wirkt sich insbesondere auf eine zum Teil unbefriedigende Beschreibung der Verteilung geladener Teilchen zwischen den Pseudophasen aus.

Mit zusätzlichen Kenntnissen über die Geometrie und den Aufbau der Kolloide wurden daher Modelle für die Verteilung geladener Teilchen insbesondere in mizellarer Lösung entwickelt, die auf der Integration der *Poisson-Boltzmanns*chen Differentialgleichung für die lokale Ladungsdichte  $\rho$  als Funktion des lokalen elektrischen Potentials  $\varphi$  (vgl. Kap.4.1) sowie der Berücksichtigung des Verhältnisses der spezifischen Wechselwirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung und dem Kolloid basieren (vgl. Kap.4.1). Auch diese Modelle versagen bei einer Beschreibung der Ionenverteilung innerhalb der mizellaren Grenzschicht, wo die nicht-Coulombschen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen aufgrund hoher Konzentrationen sehr verschieden von denen außerhalb der Mizelle sind. Die Mängel des Modells werden in einer Arbeit von *Bunton* diskutiert<sup>[47]</sup>.

#### 4.2.1 Das Pseudophasenmodell

Für die Reaktionsgeschwindigkeit in einem System mit  $\Pi$  Pseudophasen (allgemeiner Index  $p$ ) folgt mit den Gleichungen (4.14) und (4.15):

$$-\frac{dc(A)}{dt} = \sum_{p=1}^{\Pi} k_p c_p(A) c_p(B) \frac{\gamma_p(A) \gamma_p(B)}{\gamma_p(AB^\ddagger)} \phi_p \quad (4.20)$$

wobei  $\Delta S_p^\ddagger$ ,  $\Delta H_p^\ddagger$ ,  $k_p$  wiederum Referenzgrößen in der Pseudophase,  $\gamma_p$  darauf bezogene Aktivitätskoeffizienten und  $\phi_p$  der Volumenbruch der Pseudophase sind:

$$k_p = A \cdot \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_p^\ddagger}{RT}\right) \quad (4.21)$$

$$\phi_p = \frac{V_p}{V} \quad (4.22)$$

Im folgenden wird für eine mizellare Lösung (zwei Pseudophasen) und für eine Mikroemulsi-

on (drei Pseudophasen) hergeleitet, wie die Konzentrationen der Reaktanden in den Pseudophasen und die Pseudophasen-Volumenanteile  $\phi_p$  von den Einwaagen aller Komponenten abhängen.

Dazu betrachtet man zunächst allgemein ein isothermes System mit dem Volumen  $V$  und der Masse  $m$ , und darin  $\nu$  Komponenten ( $i = 1, \dots, \nu$ ) mit den Molzahlen  $n(i)$ . Die reinen Komponenten haben bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur die molaren Volumina  $V^*(i)$ , die molaren Massen  $M^*(i)$  und die Dichten  $\zeta(i)$ :

$$\zeta(i) = \frac{M^*(i)}{V^*(i)} \quad (4.23)$$

Die mittleren molaren Konzentrationen der Komponenten im Gesamtvolumen sind

$$c(i) = \frac{n(i)}{V} \quad (4.24)$$

Weiterhin definiert man die Massenbrüche der Komponenten  $i$  als

$$x_m(i) = \frac{n(i)M^*(i)}{m} \quad (4.25)$$

mit der Massenbilanz

$$m = \sum_{i=1}^{\nu} n(i)M^*(i) \quad (4.26)$$

Vernachlässigt man das Mischungsvolumen, dann kann man Volumenbrüche der Komponenten angeben:

$$\phi(i) = \frac{n(i)V^*(i)}{V} \quad (4.27)$$

mit

$$V = \sum_{i=1}^{\nu} n(i)V^*(i) \quad (4.28)$$

Das Volumen  $V$  werde nun in  $\Pi$  Pseudophasen ( $p = 1, \dots, \Pi$ ) eingeteilt, mit den Volumina  $V_p$ .  $\phi_p$  wurde als Volumenanteil der Pseudophase  $p$  am Gesamtvolumen definiert:

$$\phi_p = \frac{V_p}{V} \quad (4.22)$$

Im Volumen  $V_p$  befinden sich  $n_p(i)$  Mol der Komponente  $i$ . Dann gilt für die molare Konzentration dieser Komponente in der Pseudophase  $p$ :

$$c_p(i) = \frac{n_p(i)}{V_p} \quad (4.29)$$

Entsprechend kann man den Volumenbeitrag der Komponente  $i$  in der Pseudophase  $p$ ,  $n_p(i) \cdot V^*(i)$ , in Beziehung setzen zum Gesamtvolumen  $V$ :

$$\phi_p(i) = \frac{n_p(i)V^*(i)}{V} \quad (4.30)$$

Im Verteilungsgleichgewicht aller Komponenten zwischen den Pseudophasen gelten dann

① die Volumenbilanz für die Zusammensetzung aus den  $\Pi$  Pseudophasen:

$$1 = \sum_{p=1}^{\Pi} \phi_p \quad (4.31)$$

② die  $\Pi$  Volumenbilanzen für die Pseudophasen-Zusammensetzungen:

$$\phi_p = \sum_{i=1}^{\nu} \phi_p(i) \quad (4.32)$$

③ die  $\nu$  Volumenbilanzen für die Komponenten-Anteile:

$$\phi(i) = \sum_{p=1}^{\Pi} \phi_p(i) \quad (4.33)$$

④  $\nu(\Pi - 1)$  unabhängige Gleichgewichtsbedingungen für die Verteilung der Komponenten zwischen den Pseudophasen, welche aus der Gleichheit der elektrochemischen Potentiale  $\eta(i)$  in allen Pseudophasen und dem jeweiligen elektrischen Potential  $\phi_p$  darin abzuleiten sind:

$$\eta(i) = \mu_p(i) + z(i)F\phi_p \quad (4.34)$$

Spezies mit nur geringer Amphiphilie (d. h. ohne kooperative Wechselwirkungen), die nicht elektrostatisch mit Mizellbestandteilen wechselwirken, verteilen sich zwischen den Pseudophasen  $p$  und  $q$  gemäß der einfachen Verteilungsgleichgewichte

$$Q_{qp}(i) = \frac{c_q(i)\gamma_q(i)}{c_p(i)\gamma_p(i)} \quad (4.35)$$

Bei ausgeprägt amphiphilen Spezies  $i$  ist die Tensidkonzentration in der nicht mizellaren Pseudophase  $p$  im Gleichgewicht mit mizellarer Pseudophase gleich der kritischen Mizellkonzentration,  $cmc_p(i)$ :

$$c_p(i) = cmc_p(i) \quad (4.36)$$

In wäßriger mizellarer Lösung wird zwischen  $\Pi = 2$  Pseudophasen unterschieden, einer mizellaren (Index  $p = s$ ), die die Kernbereiche der Mizelle sowie die wasserfreien Teile der *Stern*-Schicht umfaßt, und einer wäßrigen (Index  $p = w$ ).

Betrachtet man mit diesem Ansatz nur das amphiphile Tensid **S** und eine lyophobe Komponente **B** als volumenbestimmende Bestandteile der mizellaren Pseudophase ( $p = s$ ), dann erhält man aus Gleichung (4.30) den Volumenanteil der mizellaren Pseudophase,  $\phi_s$ , als kleinste positive Lösung einer quadratischen Gleichung:

$$\phi_s = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (4.37)$$

mit

$$a = (Q_{sw}(\text{B}) - 1) \cdot \left( 1 - cmc_w(\text{S}) \frac{M^*(\text{S})}{\zeta(\text{S})} \right)$$

$$b = x_m(\text{B}) \frac{\zeta}{\zeta(\text{B})} Q_{sw}(\text{B}) + x_m(\text{S}) \frac{\zeta}{\zeta(\text{S})} (Q_{sw}(\text{B}) - 1) + cmc_w(\text{S}) \frac{M^*(\text{S})}{\zeta(\text{S})} (2 - Q_{sw}(\text{B}))$$

$$c = cmc_w(\text{S}) \frac{M^*(\text{S})}{\zeta(\text{S})} - x_m(\text{S}) \frac{\zeta}{\zeta(\text{S})}$$

Befindet sich die Komponente **B** ausschließlich in der mizellaren Pseudophase, dann erhält man  $\phi_s$  einfacher zu

$$\phi_s = \frac{x_m(\text{B}) \frac{\zeta}{\zeta(\text{B})} Q_{sw}(\text{B}) + x_m(\text{S}) \frac{\zeta}{\zeta(\text{S})} - cmc_w(\text{S}) \frac{M^*(\text{S})}{\zeta(\text{S})}}{1 + cmc_w(\text{S}) \frac{M^*(\text{S})}{\zeta(\text{S})}} \quad (4.38)$$

Ist schließlich bei hohen Tensid-Konzentrationen auch der Volumenanteil des nichtmizellaren Tensids,  $\phi_w(\text{S})$ , gegenüber dem Anteil der mizellaren Pseudophase vernachlässigbar (d. h.  $\phi_w(\text{S}) \ll \phi_s$ ), dann ergibt sich

$$\phi_s = x_m(\text{B}) \frac{\zeta}{\zeta(\text{B})} + x_m(\text{S}) \frac{\zeta}{\zeta(\text{S})} \quad (4.39)$$

Mit den Gleichungen (4.23) - (4.36) und  $\phi_s$  lassen sich auch die anderen unbekanntenen Konzentrationen in der Geschwindigkeitsgleichung (4.20) auf die Massenbrüche  $x_m(i)$ , die Dichten  $\zeta(i)$  und die Molmassen  $M^*(i)$  zurückführen:

$$\phi_w = 1 - \phi_s \quad (4.40)$$

$$c(\text{S}) = x_m(\text{S}) \frac{\zeta}{M^*(\text{S})} \quad (4.41)$$

$$c_s(\text{S}) = \frac{c(\text{S}) - \phi_w c m c_w(\text{S})}{\phi_s} \quad (4.42)$$

$$c(\text{B}) = x_m(\text{B}) \frac{\zeta}{M^*(\text{B})} \quad (4.43)$$

$$c_w(\text{B}) = \frac{c(\text{B})}{\phi_w + Q_{sw}(\text{B})\phi_s} \quad (4.44)$$

$$c_s(\text{B}) = c_w(\text{B})Q_{sw}(\text{B}) \quad (4.45)$$

Wenn Spezies **A** ungeladen ist oder elektrostatische Wechselwirkungen zwischen **A** Molekülen und Mizellen vernachlässigt werden, ergeben sich für die Spezies **A** analoge Gleichungen (4.43) - (4.45). Für die Reaktionsgeschwindigkeit erhält man dann durch Substitution in (4.20):

$$-\frac{dc(\text{A})}{dt} = \frac{\phi_w k_w + \phi_s k_s Q_{sw}(\text{A})Q_{sw}(\text{B})}{(\phi_w + Q_{sw}(\text{A})\phi_s) \cdot (\phi_w + Q_{sw}(\text{B})\phi_s)} c(\text{A})c(\text{B}) \quad (4.46)$$

Unter Bedingungen pseudo 1. Ordnung in **B**, d. h.  $c(\text{B}) = \text{const.}$ , erhält man nach Separation der Differentialgleichung (4.46), Integration mit der Anfangsbedingung  $c(\text{A})_{t=0} = c_0(\text{A})$  und Entlogarithmieren:

$$c(\text{A}) = c_0(\text{A}) \exp(-k_{obs}t)$$

mit

$$k_{obs} = \frac{\phi_w k_w + \phi_s k_s Q_{sw}(\text{A})Q_{sw}(\text{B})}{(\phi_w + Q_{sw}(\text{A})\phi_s) \cdot (\phi_w + Q_{sw}(\text{B})\phi_s)} c(\text{B}) \quad (4.47)$$

#### 4.2.2 Ionenaustausch in der Helmholtz-Schicht bei attraktiver elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Reaktand **A** und Mizelle

Bestehen elektrostatische Anziehungskräfte zwischen dem Reaktand **A** und der geladenen Mizelle, dann kann die Verteilung des geladenen Reaktanden zwischen wäßriger und mizellarer Pseudophase nicht mehr durch einen konstanten Verteilungskoeffizienten (4.35) beschrieben werden. Stattdessen wird die Verteilung von **A** zwischen den Pseudophasen durch ein Ionenaustausch-Gleichgewicht (4.48) formuliert: **A** Ionen und gleichsinnig geladene nicht reaktive **Z** Ionen konkurrieren um die freien Oberflächenplätze in der äußeren Helmholtz-Schicht der Mizellen. In dem Modell wird die relative Affinität der Ionen zu freien Oberflä-

chenplätzen als unabhängig von der bisherigen Belegung der Nachbarplätze betrachtet.

$$K_{AZ} = \frac{Q_{sw}(A)}{Q_{sw}(Z)} = \frac{c_s(A)}{c_w(A)} \cdot \frac{c_w(Z)}{c_s(Z)} \quad (4.48)$$

Da nur der Bruchteil  $\beta$  der Ladungen der mizellbildenden Ionen **S** von Gegenionen **A** und **Z** in der *Helmholtz*-Schicht kompensiert wird, gilt mit den Ionenladungen  $z(i)$  die folgende Ladungsbilanz für die mizellare Pseudophase:

$$c_s(A)z(A) + c_s(Z)z(Z) = -\beta c_s(S)z(S) \quad (4.49)$$

Der Belegungsgrad  $\beta$  wurde bereits in Kapitel 4.1 diskutiert und wird wie dort beschrieben angenähert. Typischerweise variiert  $\beta$  bei DTAB-Mizellen zwischen 0,5 (ohne zusätzliche Gegenionen in der Nähe der *cmc*) und 0,9 (bei Bromid-Gegenionen in größerer Konzentration).

In Anwesenheit von 1:1 Inertelektrolyt **YZ** neben **YA** und dem Tensid **SZ** gilt aufgrund der Elektroneutralität:

$$c(S)z(S) + c(A)z(A) + c(Y)z(Y) + c(Z)z(Z) = 0 \quad (4.50)$$

Für univalente Ionen, d. h.  $z(A) = z(Z) = -z(S) = -z(Y)$  ergibt sich

$$c(Z) + c(A) = c(S) + c(Y) \quad (4.51)$$

Durch Verknüpfung von (4.48) mit (4.51) und (4.53) - (4.56) erhält man die Konzentration von **A** in der mizellaren Pseudophase als kleinste positive Lösung einer quadratischen Gleichung:

$$ac_s(A)^2 - bc_s(A) + c = 0 \quad (4.52)$$

mit den Koeffizienten

$$a = \phi_s(1 - K_{AZ})$$

$$b = a\beta c_s(S) - K_{AZ}c(A) + c(Z)$$

$$c = \beta c_s(S)K_{AZ}c(A)$$

und

$$c_s(S) = \frac{c(S) - \phi_w cmc_w(S)}{\phi_s} \quad (4.53)$$

Mit Gleichung (4.49) erhält man die zugehörige Gegenion-Konzentration

$$c_s(Z) = \beta c_s(S) - c_s(A) \quad (4.54)$$

und mit den jeweiligen Stoffbilanzen daraus die Konzentrationen von **A** und **Z** in der wäßri-

gen Pseudophase:

$$c_w(A) = \frac{c(A) - \phi_s c_s(A)}{\phi_w} \quad (4.55)$$

$$c_w(Z) = \frac{c(Z) - \phi_s c_s(Z)}{\phi_w} \quad (4.56)$$

Sowohl für  $c_w(A)$  als auch für  $c_s(A)$  besteht kein linearer Zusammenhang mit  $c(A)$ . Die Differentialgleichung (4.20) ist dann von höherer Ordnung in  $c(A)$  und nicht trivial integrierbar. Die Integration kann aber numerisch nach einem *Runge-Kutta*-Verfahren durchgeführt werden, um theoretische Konzentrations-Zeit-Kurven zu bilden, diese mit experimentellen Kurven zu vergleichen und durch Variation der Parameter (*Marquardt*-Anpassung) einen simultan für alle Messungen optimierten Parametersatz  $\{k_w, k_s, K_{AZ}\}$  zu finden.

Gleichung (4.52) vereinfacht sich zu einer in  $c(A)$  linearen Gleichung, wenn die Konzentration an mizellgebundenem  $Z$  groß gegenüber der an mizellgebundenem  $A$  ist, d. h. für  $\beta c_s(S) \gg c_s(A)$ :

$$c_s(A) \cong c(A) \frac{K_{AZ} \beta c_s(S)}{\phi_s (K_{AZ} - 1) \beta c_s(S) + c(Z)} \quad (4.57)$$

Mit der Definition für  $K_{AZ}$  (4.48) und der Verteilungsbilanz für  $A$  (4.44) erhält man für  $c(S) \gg cmc_w(S)$  den Verteilungskoeffizienten  $Q_{sw}(A)$  als Funktion von der Ionenaustauschkonstante  $K_{AZ}$  und dem Verhältnis der Pseudophasenanteile:

$$Q_{sw}(A) \cong \frac{\phi_w}{\phi_s} K_{AZ} \frac{\beta c(S)}{c(Z) - \beta c(S)} \quad (4.58)$$

Durch Einsetzen von (4.58) in die Geschwindigkeitsgleichung (4.46) erhält man im Rahmen dieser Näherung:

$$-\frac{dc(A)}{dt} = \frac{k_w + k_s K_{AZ} \frac{\beta c(S)}{c(Z) - \beta c(S)} Q_{sw}(B)}{\left(1 + K_{AZ} \frac{\beta c(S)}{c(Z) - \beta c(S)}\right) \cdot (\phi_w + Q_{sw}(B) \phi_s)} c(A) c(B) \quad (4.59)$$

Unter Bedingungen pseudo erster Ordnung in  $B$  (d. h.  $c(B) = const.$ ) ergibt sich nach Separation der DGL, Integration mit der Anfangsbedingung  $c(A)_{t=0} = c_0(A)$  und Entlogarithmieren:

$$c(A) = c_0(A) \exp(-k_{obs} t)$$

mit

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_s K_{AZ} \frac{\beta c(S)}{c(Z) - \beta c(S)} Q_{sw}(B)}{\left(1 + K_{AZ} \frac{\beta c(S)}{c(Z) - \beta c(S)}\right) \cdot (\phi_w + Q_{sw}(B) \phi_s)} c(B) \quad (4.60)$$

Für den Fall, daß **A** quantitativ an die Mizellen gebunden wird, d. h. für  $K_{AZ} \rightarrow \infty$  und  $\beta c_s(S) \geq c_s(A)$ , findet man auch ohne die zuletzt gemachten Näherungen  $c_s(A) = c(A) / \phi_s$  und damit

$$k_{obs} = \frac{k_s Q_{sw}(B)}{\phi_w + Q_{sw}(B) \phi_s} c(B) \quad (4.61)$$

### 4.2.3 Reaktion bei elektrostatischer Abstoßung des Reaktanden **A** von den Mizellen

Bei elektrostatischer Abstoßung von Reaktand **A** und Mizelle hängt das Verteilungsgleichgewicht von **A** zwischen wäßriger und mizellarer Pseudophase außer von den unterschiedlichen Solvatationseigenschaften der beiden Medien (Mediumeffekt) auch von der elektrostatischen Überföhrungsarbeit des insgesamt neutralen **AZ** Ionenpaares aus der wäßrigen Pseudophase in die Grenzschicht der Mizelle ab. Bei der Überföhrung tritt das **A** Ion in die innere *Helmholtz*-Schicht der Mizelle (mit dem Potential  $\phi_{s,0}$ ) ein, während  $\beta$  **Z** Ionen in der äußeren *Helmholtz*-Schicht adsorbiert werden, wo gegenüber der Lösung das äußere Potential der Mizelle ( $\phi_s \equiv \zeta$ ) herrscht. Da  $\beta Q_M$  Ladungen in der *Helmholtz*-Schicht getrennt sind, wenn  $(1 - \beta) Q_M$  Ladungen in der diffusen Doppelschicht getrennt sind, besteht zwischen den beiden Potentialen, dem Belegungsgrad  $\beta$  und den Kapazitäten  $C_H$ ,  $C_D$  der inneren bzw. äußeren *Stern*-Schicht folgende Beziehung (vgl. [Abbildung 4.1](#)):

$$\phi_{s,0} = \phi_s \left(1 + \frac{\beta}{1 - \beta} \cdot \frac{C_D}{C_H}\right) \quad (4.62)$$

Mit  $d_H \equiv$  Dicke der *Helmholtz*-Schicht,  $r_D \equiv$  Debye-Länge (mittlerer Abstand der Gegenionen in der diffusen Doppelschicht),  $r_M \equiv$  Mizellradius und  $\epsilon_H$ ,  $\epsilon_r \equiv$  relative Dielektrizitätskonstanten in der inneren bzw. äußeren *Stern*-Schicht ist das Kapazitätsverhältnis gegeben zu:

$$\frac{C_D}{C_H} = \frac{\epsilon_r (r_M + r_D)^2 d_H}{\epsilon_H r_M^2 r_D} \quad (4.63)$$

wobei (mit  $k_B \equiv$  Boltzmann-Konstante,  $e \equiv$  Elementarladung,  $I \equiv$  Ionenstärke)

$$r_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{8\pi \cdot I \cdot e^2}} \quad (4.64)$$

Bei gegebener Dicke der *Helmholtz*-Schicht ( $d_H$ ) erreicht es für  $r_D = r_M$  ein Minimum von

$$\left(\frac{C_D}{C_H}\right)_{\min} = 4 \frac{\varepsilon_r d_H}{\varepsilon_H r_M} \quad (4.65)$$

Im reversiblen Fall setzt sich die oben betrachtete elektrische Überführungsarbeit  $w_{rev}$  für 1 mol **A** Ionen und  $\beta$  mol **Z** Ionen zusammen aus der Arbeit zur Trennung der Ladung  $z(\text{A}) F$  in der *Helmholtz*-Schicht (Potentialdifferenz  $\varphi_{s,0} - \varphi_s$ , erster Term in [4.66](#)) und der Arbeit für die Entfernung der nicht adsorbierten  $1-\beta$  **Z** Ionen aus der äußeren *Helmholtz*-Schicht in die Lösung (Potentialdifferenz  $-\varphi_s$ , zweiter Term):

$$w_{rev} = z(\text{A})F(\varphi_{s,0} - \varphi_s) + (1 - \beta) \quad (4.66)$$

Diese minimale elektrostatische Überführungsarbeit ist nur um den Faktor  $(\varphi_{s,0} / \varphi_s - \beta)$  mal so groß wie die häufig angesetzte molare elektrostatische Überführungsarbeit für das einzelne **A** Ion aus der wäßrigen Pseudophase in die Mizelle,  $z(\text{A}) F \varphi_s$ .

Durch Kombination von [\(4.62\)](#), [\(4.63\)](#) und [\(4.66\)](#) erhält man  $w_{rev}$  als Funktion des Mizell-Außenpotentials  $\varphi_s$  und des Belegungsgrades  $\beta$ , die wie in Kapitel 4.1 beschrieben aus der Mizellgeometrie (Randbedingung [4.9](#)) und den Verteilungen der Ionen abschätzbar sind:

$$w_{rev} = z(\text{A})F\varphi_s \left( \frac{\beta}{1-\beta} \cdot \frac{\varepsilon_r (r_M + r_D)^2 d_H}{\varepsilon_H r_M^2 r_D} + 1 - \beta \right) \quad (4.67)$$

Damit ist die gesamte freie molare Überführungsenthalpie gegeben durch

$$\Delta G_{ws}(\text{AZ}) = \mu_s(\text{AZ}) - \mu_w(\text{AZ}) + w_{rev} \quad (4.68)$$

bzw. ausgedrückt durch die Standardpotentiale im Medium  $p$ ,  $\mu_p^0(\text{AZ})$  sowie den molalen Konzentrationen  $m_p(\text{A})$  in den Pseudophasen und den mittleren Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_p(\text{AZ})$ :

$$\Delta G_{ws}(\text{AZ}) = \mu_s^0(\text{AZ}) - \mu_w^0(\text{AZ}) + RT \ln \frac{m_s(\text{A})m_s(\text{Z})\gamma_s(\text{AZ})}{m_w(\text{A})m_w(\text{Z})\gamma_w(\text{AZ})} + w_{rev} \quad (4.69)$$

Mit Gleichung [\(4.35\)](#) folgt im elektrochemischen Verteilungsgleichgewicht ( $\Delta G_{ws}(\text{AZ}) = 0$ ):

$$0 = \mu_s^0(\text{AZ}) - \mu_w^0(\text{AZ}) + RT \ln [Q_{sw}(\text{A})Q_{sw}(\text{Z})] + RT \ln \frac{\gamma_s(\text{AZ})}{\gamma_w(\text{AZ})} + w_{rev} \quad (4.70)$$

Durch Umstellung der Gleichung [\(4.70\)](#) und Substitution von  $w_{rev}$  ergibt sich  $Q_{sw}(\text{A})$  als Funktion vom Potential  $\varphi_s$ , Belegungsgrad  $\beta$  und dem Verteilungskoeffizienten  $Q_{sw}(\text{Z})$ :

$$Q_{sw}(A) = \frac{1}{Q_{sw}(Z)} \cdot \frac{\gamma_w(AZ)}{\gamma_s(AZ)} e^{\frac{\mu_w^0(AZ) - \mu_s^0(AZ)}{RT}} e^{-\frac{z(A)F\phi_s[1 + \beta(C_D / C_H - 2) + \beta^2]}{RT(1-\beta)}} \quad (4.71)$$

Der reziproke Verteilungskoeffizient für die Gegenionen  $1/Q_{sw}(Z)$  kann auch mit Hilfe der Verteilungsbilanzen (4.51) und (4.53) - (4.56) als Funktion von  $Q_{sw}(A)$  und  $\beta$  ausgedrückt werden:

$$\frac{1}{Q_{sw}(Z)} = \frac{\phi_s}{\phi_w} \left( \frac{c(Z)}{\beta[c(S) - cmc_w(S)] + c(A) \frac{\phi_s}{\phi_s + \phi_w Q_{sw}(A)}} - 1 \right) \quad (4.72)$$

Für  $c(A) \ll c(S)$  und zusätzlich  $c(S) \gg cmc_w(S)$  vereinfacht sich (4.71) zu

$$\frac{1}{Q_{sw}(Z)} = \frac{\phi_s}{\phi_w} \cdot \frac{c(Z) - \beta c(S)}{\beta c(S)} \quad (4.73)$$

Für kleine Ionenstärken bzw. Konzentrationen  $c(A)$  kann der sekundäre Mediumeffekt vernachlässigt werden (d. h.  $\gamma_s(AZ) \cong \gamma_w(AZ)$ ).

Für hohe Ionenstärken (hohe Tensidkonzentration) wird er jedoch bedeutsam: die Abschirmung der Ionen nimmt im Medium  $s$  mit der niedrigeren relativen Dielektrizität stärker mit der Ionenstärke zu als im wäßrigen Medium  $w$ , so daß  $\gamma_w(AZ) / \gamma_s(AZ)$  größer als 1 wird.

Eine Zunahme der Ionenstärke erniedrigt auch die *Debye*-Länge  $r_D$  und das abgeschirmte Potential der Mizelle, somit auch die elektrostatische Überföhrungsarbeit  $w_{rev}$ .

Dennoch kann der Term

$$u \equiv \frac{\gamma_w(AZ)}{\gamma_s(AZ)} e^{\frac{\mu_w^0(AZ) - \mu_s^0(AZ)}{RT}} e^{-\frac{z(A)F\phi_s[1 + \beta(C_D / C_H - 2) + \beta^2]}{RT(1-\beta)}} \quad (4.74)$$

im Verlauf einer Messung als Konstante aufgefaßt werden. Setzt man (4.73) und (4.74) in (4.71) ein und den gefundenen Ausdruck für  $Q_{sw}(A)$  in die Geschwindigkeitsgleichung (4.46), dann erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{dc(A)}{dt} = \frac{\phi_w^2 k_w + \phi_s^2 k_s \frac{c(Z) - \beta c(S)}{\beta c(S)} u \cdot Q_{sw}(B)}{\left( \phi_w^2 + \phi_s^2 \frac{c(Z) - \beta c(S)}{\beta c(S)} u \right) \cdot (\phi_w + Q_{sw}(B) \phi_s)} c(A) c(B) \quad (4.75)$$

Unter Bedingungen pseudo 1. Ordnung in **B**, d. h.  $c(B) = const.$ , erhält man nach Separation der Differentialgleichung (4.75), Integration mit der Anfangsbedingung  $c(A)_{t=0} = c_0(A)$  und Entlogarithmieren:

$$c(A) = c_0(A) \exp(-k_{obs} t)$$

mit

$$k_{obs} = \frac{\phi_w^2 k_w + \phi_s^2 k_s \frac{c(Z) - \beta c(S)}{\beta c(S)} u \cdot Q_{sw}(B)}{\left( \phi_w^2 + \phi_s^2 \frac{c(Z) - \beta c(S)}{\beta c(S)} u \right) \cdot (\phi_w + Q_{sw}(B) \phi_s)} c(B) \quad (4.76)$$

## 5 Solvolyse des Benzylbromids

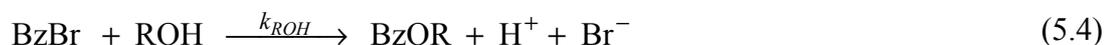
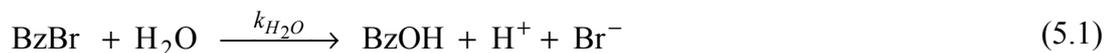
Bei der Auswahl geeigneter Lösungsmittel für nukleophile Reaktionen und für stabile Lösungen von Substanzen mit elektrophiler Reaktivität ist die Nukleophilie der Lösungsmittelbestandteile (einschließlich der Tenside) von großer Bedeutung. Soll das Lösungsmittel für Synthesen eingesetzt werden, ist nur eine genügend kleine relative Nukleophilie des Lösungsmittels gegenüber der des für die Synthese einzusetzenden Nukleophils für die Eignung maßgeblich.

Es liegen bereits Ergebnisse zur Hydrolyse-Kinetik des Benzylbromids (BzBr) in Wasser (mit geringem Zusatz an Acetonitril<sup>[48]</sup>) und Wasser / Dioxan Mischungen mit 20 % Wasser (auch temperaturabhängig<sup>[49]</sup>) bzw. 50 % Wasser<sup>[50]</sup> (auch in Gegenwart von neutral eingestelltem Puffer / NaCl bzw. KNO<sub>3</sub><sup>[51]</sup>) vor. *Bunton* et al.<sup>[48]</sup> untersuchten die Hydrolyse von BzBr und anderen Elektrophilen in neutralen wäßrigen Lösungen von SDS und DTAB in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration (bis zu 4 % Tensid). In alkalischen Mikroemulsionen wurde die Reaktion noch nicht eingehend untersucht.

In diesem Teil der Arbeit wird die Reaktivität des Elektrophils Benzylbromid (BzBr) gegenüber Wasser (in neutraler oder schwach saurer Lösung) und wäßriger Natronlauge in unterschiedlichen mizellaren Lösungen und Mikroemulsionen untersucht, um sie mit der gegenüber einem Enolation in den gleichen Medien zu vergleichen.

### 5.1 Reaktionsschema

Die wichtigsten Reaktionen bei der BzBr-Solvolyse in wasserhaltigen Mikroemulsionen zeigen die Gleichungen (5.1) bis (5.5):



Bei Raumtemperatur verlaufen die Reaktionsschritte (5.1), (5.2), (5.4) und (5.5) weitgehend

nach einem  $S_N2$ -Mechanismus:

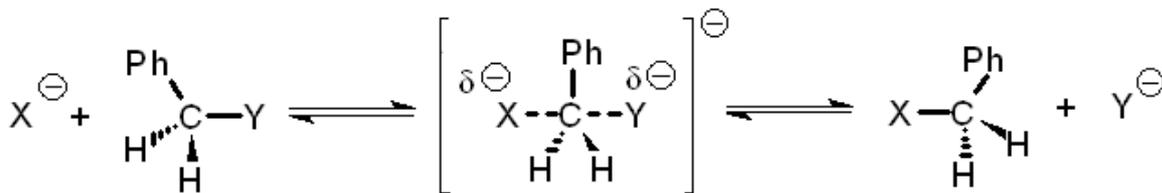


Abb. 5.1 Abfolge der Bildung und Lösung kovalenter Bindungen bei der  $S_N2$ -Reaktion zwischen dem Nukleophil  $X^-$  und dem Elektrophil  $BzY$ .

Benzylbromid reagiert nach (5.1) mit Wasser zu Benzylalkohol ( $BzOH$ ), Protonen und Bromidionen; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Angriff des Nukleophils am Benzylbromid. Analog reagiert  $BzBr$  mit alkoholischen Tensiden oder Cotensiden ( $ROH$ ) nach (5.4) zu den entsprechenden Ethern ( $BzOR$ ).

In alkalischen Lösungen erfolgt zusätzlich nach (5.2) die Reaktion mit Hydroxidionen zu Benzylalkohol und Bromidionen. In stark alkalischen Lösungen dissoziieren auch die (gebildeten) Alkohole gemäß (5.3) zu Alkoxidionen ( $RO^-$ ), die dann nach (5.5) reagieren. Diese Reaktion wird bei der *Williamsonschen* Ethersynthese zur Hauptreaktion gestaltet. Werden im Laufe der Solvolyse Benzylalkohol oder dessen Alkoxid gebildet, können diese Produkte zur weiteren Solvolyse beitragen<sup>[52]</sup> (Reaktionen (5.3) - (5.5) mit  $R = Bz$  (Benzyl-)).

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Solvolyse nach (5.1) bis (5.5) ergeben sich die Differentialgleichungen

$$-\frac{dm(BzBr)}{dt} = m(BzBr) \left( \begin{array}{l} k_{H_2O} \frac{\gamma(BzBr)}{\gamma(BzBr \cdot H_2O^\ddagger)} \\ + k_{OH} m(OH^-) \frac{\gamma(BzBr)\gamma(OH^-)}{\gamma(BzBr \cdot HO^\ddagger)} \\ + k_{ROH} m(ROH) \frac{\gamma(BzBr)\gamma(ROH)}{\gamma(BzBr \cdot ROH^\ddagger)} \\ + k_{OR} m(RO^-) \frac{\gamma(BzBr)\gamma(RO^-)}{\gamma(BzBr \cdot RO^\ddagger)} \end{array} \right) \quad (5.6)$$

$$-\frac{d[m(BzO^-) + m(BzOH)]}{dt} = m(BzBr) \left( \begin{array}{l} k_{H_2O} \frac{\gamma(BzBr)}{\gamma(BzBr \cdot H_2O^\ddagger)} \\ + k_{OH} m(OH^-) \frac{\gamma(BzBr)\gamma(OH^-)}{\gamma(BzBr \cdot HO^\ddagger)} \\ - k_{BzOH} m(ROH) \frac{\gamma(BzBr)\gamma(BzOH)}{\gamma(BzBr \cdot BzOH^\ddagger)} \\ - k_{OBz} m(BzO^-) \frac{\gamma(BzBr)\gamma(BzO^-)}{\gamma(BzBr \cdot BzO^\ddagger)} \end{array} \right) \quad (5.7)$$

Es kann angenommen werden, daß der Quotient der Aktivitätskoeffizienten  $\{\gamma(\text{BzBr}) \cdot \gamma(\text{Nukleophil}) / \gamma(\ddagger)\}$  näherungsweise den Wert 1 annimmt. Zwar verteilt sich die negative Ladungsdichte im aktivierten Komplex ( $\ddagger$ ) auf zwei Zentren; diese sind aber noch nicht so weit voneinander entfernt, daß sie voneinander unabhängig solvatisiert werden. Die elektrostatische Abschirmung der konzentrierteren Ladung im eintretenden Nukleophil ist damit nur etwa um den Faktor  $(\gamma^\ddagger)^{-0,5}$  größer als im aktivierten Komplex. Die Summen der übrigen Wechselwirkungsenergien zwischen dem Solvens und entweder der Summe der Edukte oder des aktivierten Komplexes sind näherungsweise gleich.

Setzt man in alkoholfreien Lösungen nur geringe Konzentrationen von BzBr um oder betrachtet darin nur die erste Reaktionsphase bei Umsätzen größerer BzBr-Konzentrationen, dann sind die Beiträge der Reaktionen (5.4) und (5.5) zur Solvolyse vernachlässigbar klein. In neutraler bis saurer Lösung liefern (5.2) und (5.5) keine Beiträge.

Die Solvolyse in alkalischer Lösung wird unter der Bedingung pseudo-erster Ordnung, d.h. mit  $\text{OH}^-$ -Überschuß, durchgeführt. Bei  $\text{pH} \ll \text{pK}_a(\text{BzOH})$  ergibt sich dann folgende Abhängigkeit der BzBr-Konzentration bzw. -Molalität von der Reaktionszeit  $t$ :

$$m(\text{BzBr}) = m_0(\text{BzBr}) \exp(-k_{\text{obs}}t) \quad (5.8)$$

mit

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}_2\text{O}} + m(\text{HO}^-)k_{\text{OH}} + m(\text{ROH})k_{\text{ROH}} \quad (5.9)$$

bzw. in Abwesenheit von Alkoholen oder Vernachlässigung der Reaktionen (5.4), (5.5):

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}_2\text{O}} + m(\text{HO}^-)k_{\text{OH}} \quad (5.10)$$

Ist die Alkoholkonzentration aber während der Reaktion nicht konstant (wegen Bildung von BzOH), dann müssen die Differentialgleichungen (5.6) und (5.7) gekoppelt gelöst werden.

## 5.2 Experimentelle Ergebnisse für die BzBr-Hydrolyse in Wasser

### 5.2.1 Hydrolyse in neutraler bis saurer Lösung

In neutralen bis mäßig sauren Lösungen reagiert Benzylbromid praktisch vollständig zu Benzylalkohol (BzOH), Bromidionen und Protonen; die Bildung von Dibenzylether ( $\text{Bz}_2\text{O}$ ) und anderen Nebenprodukten nach (5.4) und (5.5) kann vernachlässigt werden.

Anstatt in reinem Wasser wird die Hydrolysegeschwindigkeit in verdünnten wäßrigen Lösungen bestimmt, die eine geringe Konzentration eines Tensids unterhalb der  $\text{cmc}$  enthalten. In

diesen Lösungen ist das Benzylbromid in einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l löslich, so daß die Reaktion spektralphotometrisch verfolgt werden kann.

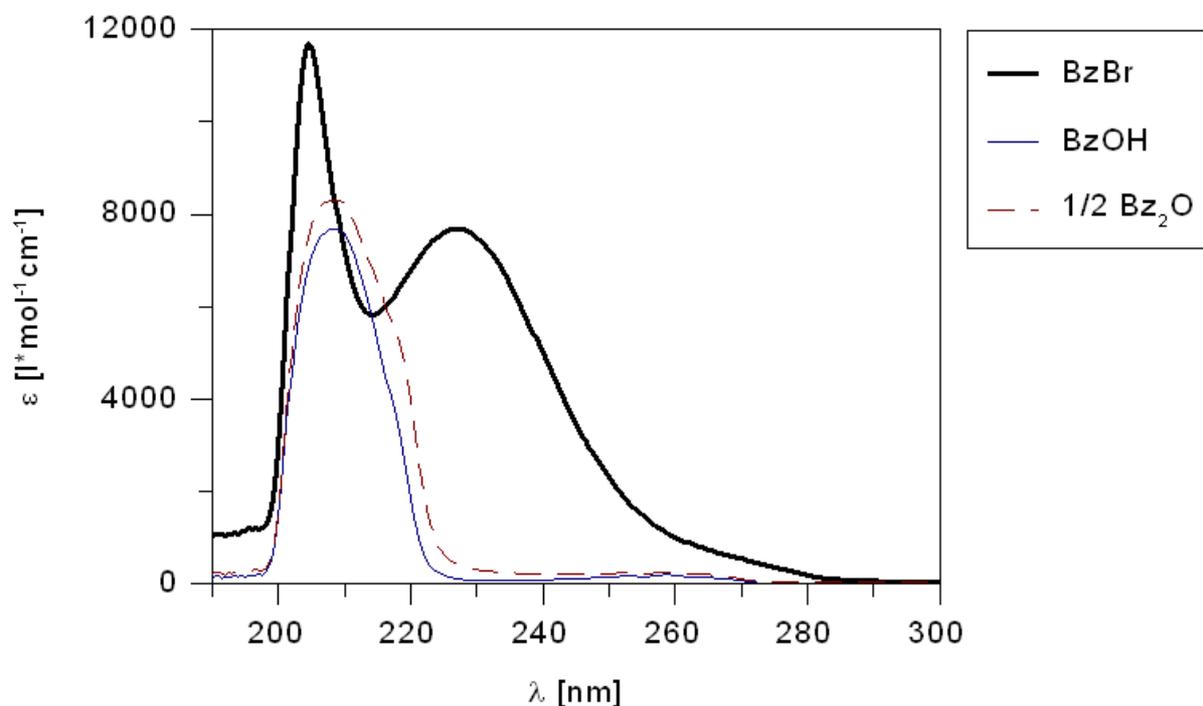


Abb. 5.2 UV-Absorptionsspektren von BzBr und dessen Hydrolyseprodukten bei 25 °C in Methanol, gemessen in 1 cm Küvetten bei  $OD < 1,2$ .

Die aus der exponentiellen zeitlichen Abnahme der Absorption bei  $\lambda_{max}(\text{BzBr}) = 230 \text{ nm}$  ( $\epsilon = (7900 \pm 100) \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) bestimmte Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  wird in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration aufgetragen. Die Extrapolation von  $k_{obs}$  auf  $c(\text{Tensid}) = 0$  liefert die gesuchte Geschwindigkeitskonstante  $k_{H_2O,w}$  in reinem Wasser. Für diese Messungen eignen sich vorwiegend die Tenside mit kurzer Alkylkette, die eine ausreichend große  $cmc$  aufweisen (z. B.  $cmc(\text{DTAB}) > 0,011 \text{ M}$ , entsprechend 0,35 Masse-%). Die [Abbildungen 5.3](#) und [5.4](#) zeigen Meßergebnisse für unterschiedliche Tenside bei 20 und 40,5 °C. Die zur Extrapolation herangezogenen Meßwerte finden sich in der [Tabelle 5.1](#), und [Tabelle 5.2](#) zeigt schließlich die extrapolierten Werte für  $k_{H_2O,w}$ .

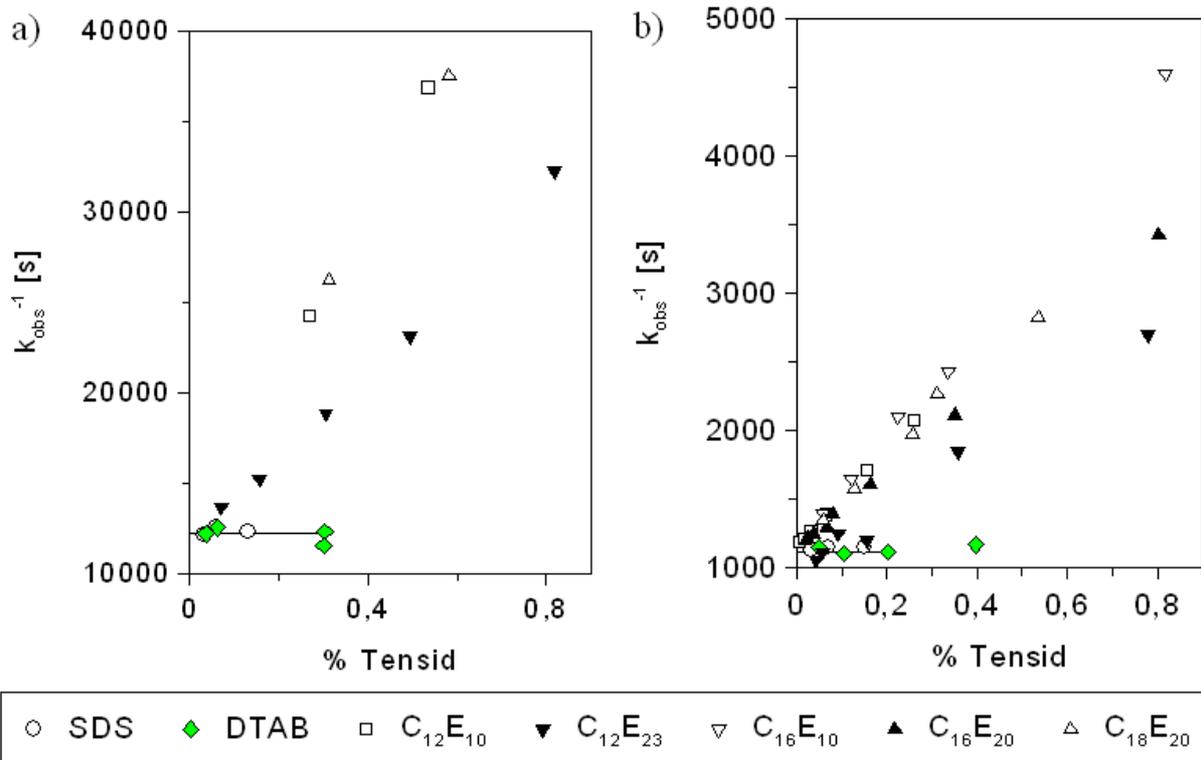


Abb. 5.3 Reziproke Geschwindigkeitskonstante für die BzBr-Hydrolyse in wässriger Lösung als Funktion der Tensidkonzentration: a) bei 20 °C, b) bei 40,5 °C.

Tabelle 5.1 BzBr-Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger Tensidlösung bei Tensidkonzentrationen unterhalb der jeweiligen *cmc*.

Tensid	m-% Tensid	$k_{obs}^{-1}$ [s] 20 °C	m-% Tensid	$k_{obs}^{-1}$ [s] 40,5 °C
SDS	0,0302	12200	0,0329	1130
	0,0596	12500	0,0713	1150
	0,1308	12300	0,1507	1150
	0,3033	12300		
DTAB	0,0356	12200	0,0492	1150
	0,0632	12500	0,1056	1110
	0,3000	11510	0,2029	1120
C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>			0,0430	1060
			0,0574	1120

Tabelle 5.2 Geschwindigkeitskonstanten für die BzBr-Hydrolyse in Wasser.

T [°C]	$10^6 k_{H_2O,w}$ [s <sup>-1</sup> ]
20,0	82 ± 1
25,0	156 [48]
40,5	890 ± 10

Die Auftragung von  $\ln(k_{H_2O,w})$  gegen  $T^{-1}$  ([Abbildung 5.4](#)) ergibt die in [Tabelle 5.3](#) gezeigten Werte für die *Arrhenius*sche Aktivierungsenergie  $E_a$  sowie die molare Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_0^\ddagger$  für die Reaktion ([5.1](#)) in Wasser:

Tabelle 5.3 Parameter der *Arrhenius*- und *Eyring*-Theorie für die Temperaturabhängigkeit von  $k_{H_2O,w}$

Anpassung nach <i>Arrhenius</i>		Anpassung nach <i>Eyring</i>	
$\ln(A)$	$E_a$ [kJ/mol]	$\ln(z) \cdot \Delta S^\ddagger$ [J/mol/K]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]
$27 \pm 5$	$88 \pm 2$	$7,4 \pm 0,2$	$86 \pm 2$

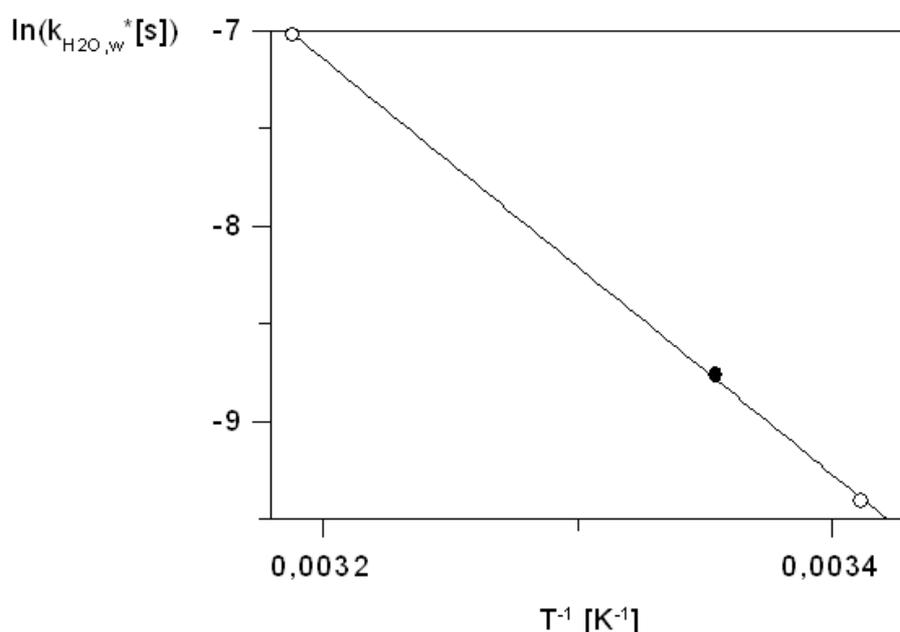


Abb. 5.4 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H_2O,w}$  für die BzBr-Hydrolyse in Wasser nach *Arrhenius* und nach *Eyring*:  $\circ$  eigene Messungen,  $\bullet$  Literaturwert<sup>[48]</sup>.

## 5.2.2 BzBr-Hydrolyse in wässrig-alkalischer Lösung

Die in 5.2.1 beschriebenen Messungen werden auch in wässriger Natronlauge bei  $c(\text{NaOH}) = 0,4$  mol/l, entsprechend  $m(\text{NaOH}) = 0,394$  mol/kg, durchgeführt. Für diese Lösungen setzt sich die auf  $c(\text{Tensid}) = 0$  extrapolierte Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  zusammen aus dem Beitrag der Hydrolyse durch Wasser ( $k_{H_2O,w}$ ) und dem der Hydrolyse durch Hydroxidionen (mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{OH,w}$ ). Die Auswertung der Messungen nach Gleichung ([5.8](#)) ergibt die in [Tabelle 5.4](#) und den [Abbildungen 5.5](#) gezeigten Werte für  $k_{obs}$  als Funktion der Tensid-Konzentration, deren Extrapolation auf  $c(\text{Tensid}) = 0$ , sowie den mit dem bekannten  $k_{H_2O,w}$  ([Tabelle 5.2](#)) und Gleichung ([5.10](#)) berechneten Wert für  $k_{OH,w}$  ([Tabelle 5.5](#)).

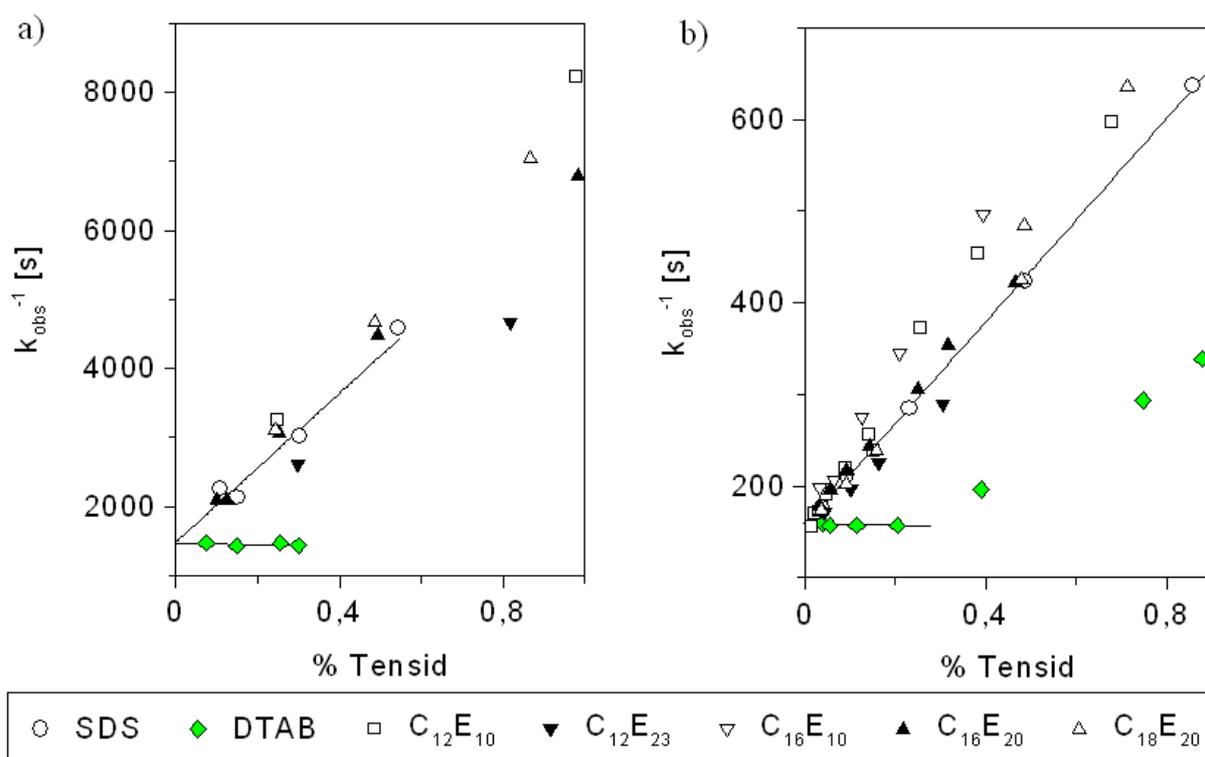


Abb. 5.5 BzBr-Hydrolysegeschwindigkeit als  $k_{obs}^{-1}$  in 0,394 mol/kg NaOH enthaltender wäßriger Tensidlösung a) bei 20 °C und b) bei 40,5 °C.

Tabelle 5.4 BzBr-Hydrolysegeschwindigkeit in wäßriger Tensidlösung mit 0,394 mol/kg NaOH bei Tensidkonzentrationen unterhalb der jeweiligen *cmc*.

Tensid	m-% Tensid	$k_{obs}^{-1}$ [s] 20°C	m-% Tensid	$k_{obs}^{-1}$ [s] 40,5°C
DTAB	0,0743	1470	0,0167	159
	0,1482	1430	0,0389	159
	0,2556	1470	0,0552	157
	0,2994	1440	0,1145	157
			0,2042	157
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>			0,0150	156

Tabelle 5.5 Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die BzBr-Hydrolyse durch Hydroxidionen (Reaktion 5.2) in Wasser.

$T$ [°C]	$10^3 k_{obs}$ [s <sup>-1</sup> ] in 0,4 M NaOH	$10^3 k_{OH,w}$ [mol <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup> ]
20,0	$0,684 \pm 0,015$	$1,53 \pm 0,04$
40,5	$6,33 \pm 0,03$	$13,8 \pm 0,1$

### 5.3 Ergebnisse für die BzBr-Solvolyse in wäßriger mizellarer Lösung

Die kinetischen Messungen erfolgten, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, in Abhängigkeit von der Konzentration der Tenside aus [Tabelle 3.1](#) (bis zu 20 Masse-%) und ggf. auch höheren BzBr-Ausgangskonzentrationen. Das BzBr / Tensid Verhältnis wurde hierbei so klein gehalten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der BzBr-Konzentration proportional war.

#### 5.3.1 Hydrolyse in neutraler bis saurer Lösung

Die Solvolyse des BzBr in wäßriger Tensidlösung ohne Zusatz von Hydroxiden erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. [Abbildung 5.6](#) zeigt die Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  vom Volumenbruch  $\phi(S)$  des gesamten Tensids einschließlich des in der wäßrigen Pseudophase gelösten Anteils; zu dessen Berechnung dienen die Einwaagekonzentration und die Dichte des Tensids aus [Tabelle 3.1](#). Die Kurven in [Abbildung 5.6](#) zeigen Anpassungen des PPIEM (nach Gleichung (4.47) mit  $A = \text{BzBr}$ ,  $Q_{sw}(B) = c(B) = 1$ , und den Werten für  $k_{H_2O,w}$  aus [Tabelle 5.2](#)) an die proportional gewichteten Meßwerte  $k_{obs} = f(\phi(S))$  bei 20 und 40,5 °C, die den Tabellen [A2.1](#) und [A2.2](#) im Anhang entnommen werden können. Die gefundenen Parameter sind in [Tabelle 5.6](#) zusammengestellt.

Tabelle 5.6 Verteilungskoeffizient  $Q_{sw}(\text{BzBr})$  und Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H_2O,s}$  für die Hydrolyse des BzBr durch Wasser (Reaktion [5.1](#)) in der jeweiligen tensidreichen Pseudophase bei 20 und 40,5 °C.

Nukleophil: H <sub>2</sub> O		T = 20 °C		T = 40,5 °C		$E_a$ [kJ/mol]
		$10^7 k_{H_2O,w} = 820 \pm 20 \text{ s}^{-1}$		$10^6 k_{H_2O,w} = 880 \pm 20 \text{ s}^{-1}$		
Tensid	HLB	$10^7 k_{H_2O,s} [\text{s}^{-1}]$	$Q_{sw}(\text{BzBr})$	$10^6 k_{H_2O,s} [\text{s}^{-1}]$	$Q_{sw}(\text{BzBr})$	
SDS	40,0	8 ± 2	380 ± 30	5 ± 1	280 ± 20	87 ± 20
DTAB	10,8	12 ± 4	370 ± 50	15 ± 2	360 ± 30	92 ± 20
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>	6,7	12 ± 3	450 ± 60	1 ± 1	280 ± 10	(45 ± 40)
C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>	11,1	15 ± 2	220 ± 10	9 ± 1	200 ± 10	67 ± 20
C <sub>16</sub> E <sub>10</sub>	4,8	--	--	3 ± 1	370 ± 20	--
C <sub>16</sub> E <sub>20</sub>	8,2	8 ± 3	300 ± 30	7 ± 2	280 ± 20	70 ± 20
C <sub>18</sub> E <sub>20</sub>	7,2	4 ± 1	340 ± 10	2 ± 1	290 ± 10	77 ± 20

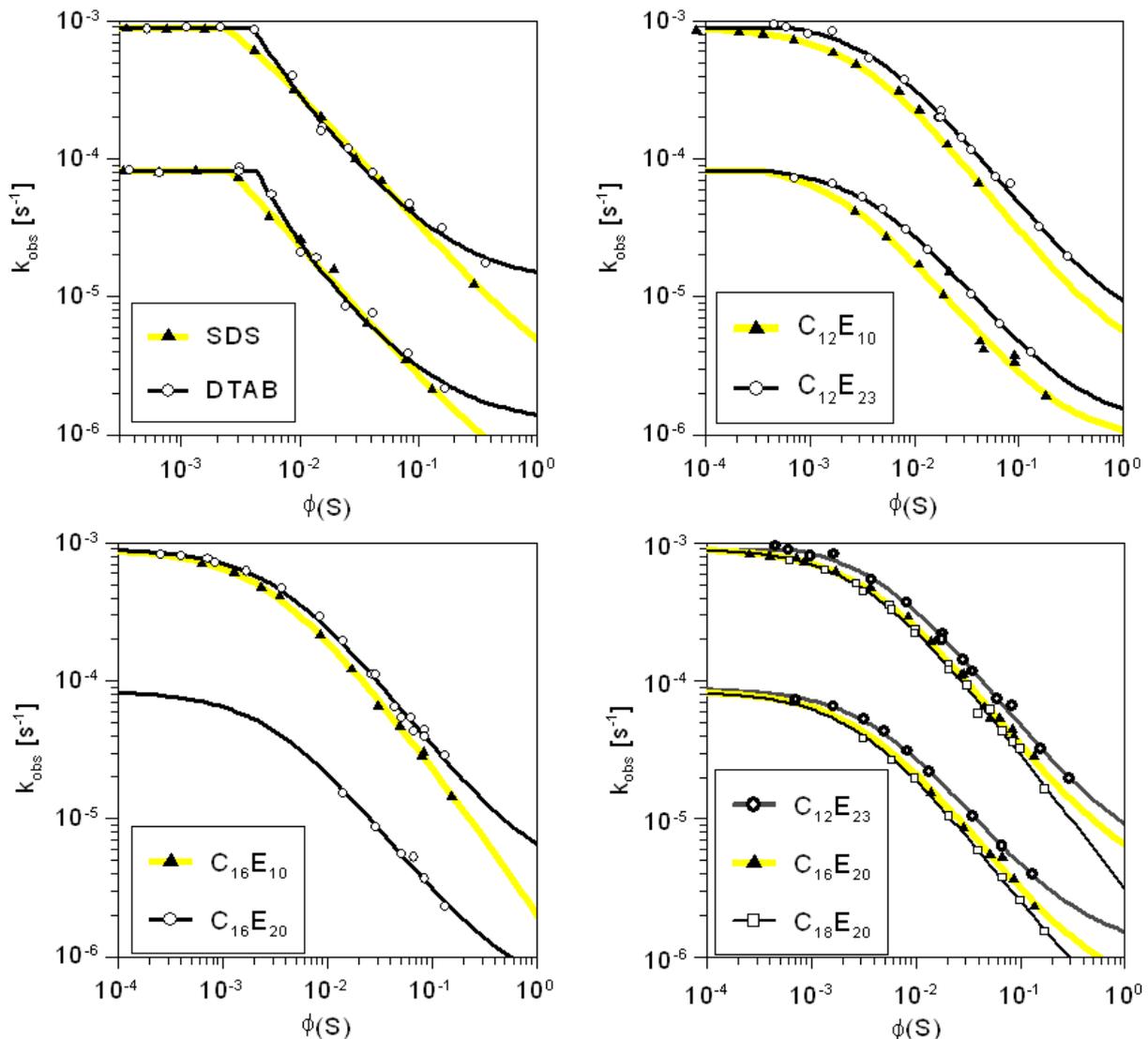


Abb. 5.6 BzBr-Hydrolysegeschwindigkeit als  $k_{obs}$  in wässriger Tensidlösung bei 20 °C (untere Kurvenschar) und 40,5 °C (obere Kurvenschar) für verschiedene Tenside in Abhängigkeit vom Volumenbruch des gesamten Tensidanteils. Das Tensid / BzBr Massenverhältnis ist größer als 8.

Diskussion: Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H_2O}$  lassen sich durch das Pseudophasenmodell (Gleichung 4.47) und Annahme von zwei Pseudophasen erfolgreich beschreiben. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H_2O,s}$  für die Reaktion in der mizellaren Pseudophase sind um 2 Größenordnungen kleiner als die in der wässrigen Pseudophase. Deshalb wird die Hydrolysegeschwindigkeit sogar in konzentrierten Tensidlösungen noch von der Umsatzrate in der wässrigen Pseudophase mitbestimmt, obwohl die BzBr-Konzentration dort um 2,5 Größenordnungen geringer ist. Dies erschwert allerdings eine genaue Analyse des mizellaren Beitrags zum Gesamtumsatz, weshalb die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H_2O,s}$  nur sehr ungenau bestimmt werden konnten.

Eine extreme Änderung der Aktivierungsenergie in der mizellaren Umgebung gegenüber der in der etwa um den Faktor 2,5 polarerer wäßrigen Pseudophase kann trotz des Mangels an Genauigkeit aber ausgeschlossen werden. Die kleinere Geschwindigkeitskonstante ist somit im wesentlichen auf eine Erhöhung der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  zurückzuführen. Dieses Ergebnis ist wegen der viel niedrigeren Konzentration des Reaktanden Wasser in der mizellaren Umgebung und einer eingeschränkten Rotation des an der Mizelle adsorbierten BzBr nachvollziehbar.

In den Mizellen der hydrophileren Tenside (SDS, DTAB, C<sub>12</sub>E<sub>23</sub>) ist die Geschwindigkeitskonstante nicht unbedingt größer als in denen der weniger hydrophilen Tenside. In der Grenzschicht kationischer DTAB-Mizellen ist  $k_{H_2O,s}$  größer als in der Grenzschicht anionischer SDS-Mizellen. Dies kann durch eine bessere Stabilisierung des anionischen Übergangszustandes  $[HO—Bz—Br]^\ddagger$  gegenüber dem primär gebildeten Addukt  $[H_2O—Bz—Br]$  in der positiv geladenen Umgebung mit Kationenüberschuß erklärt werden.

Das Verteilungsgleichgewicht des BzBr zwischen den Pseudophasen wird mit abnehmender Hydrophilie des Tensids zugunsten der mizellaren Pseudophase verschoben (Vergleich von  $Q_{sw}(BzBr)$  in C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> - C<sub>12</sub>E<sub>23</sub> und, weniger deutlich, in C<sub>16</sub>E<sub>20</sub> - C<sub>18</sub>E<sub>20</sub>). Eine Temperaturerhöhung bewirkt in allen Fällen einen Nivellierungseffekt, d.h. eine Abnahme von  $\log(Q_{sw}(BzBr))$ , obwohl bei den Polyethertensiden auch die Hydrophilie bei Temperaturerhöhung abnimmt.

### 5.3.2 Hydrolyse in alkalischer Lösung

In wäßriger Tensidlösung mit großem Alkaliüberschuß gegenüber BzBr erfolgt die Solvolyse des BzBr ebenfalls nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung (Gleichung 5.8). [Abbildung 5.7](#) zeigt analog zur Auftragung in [Abbildung 5.6](#) die Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  vom Volumenbruch des gesamten Tensids einschließlich des in der wäßrigen Pseudophase gelösten Anteils. Die Einzelwerte  $k_{obs} = f(\phi(S))$  bei 20 und 40,5 °C finden sich in Tabelle [A2.3](#) und [A2.4](#) im Anhang.

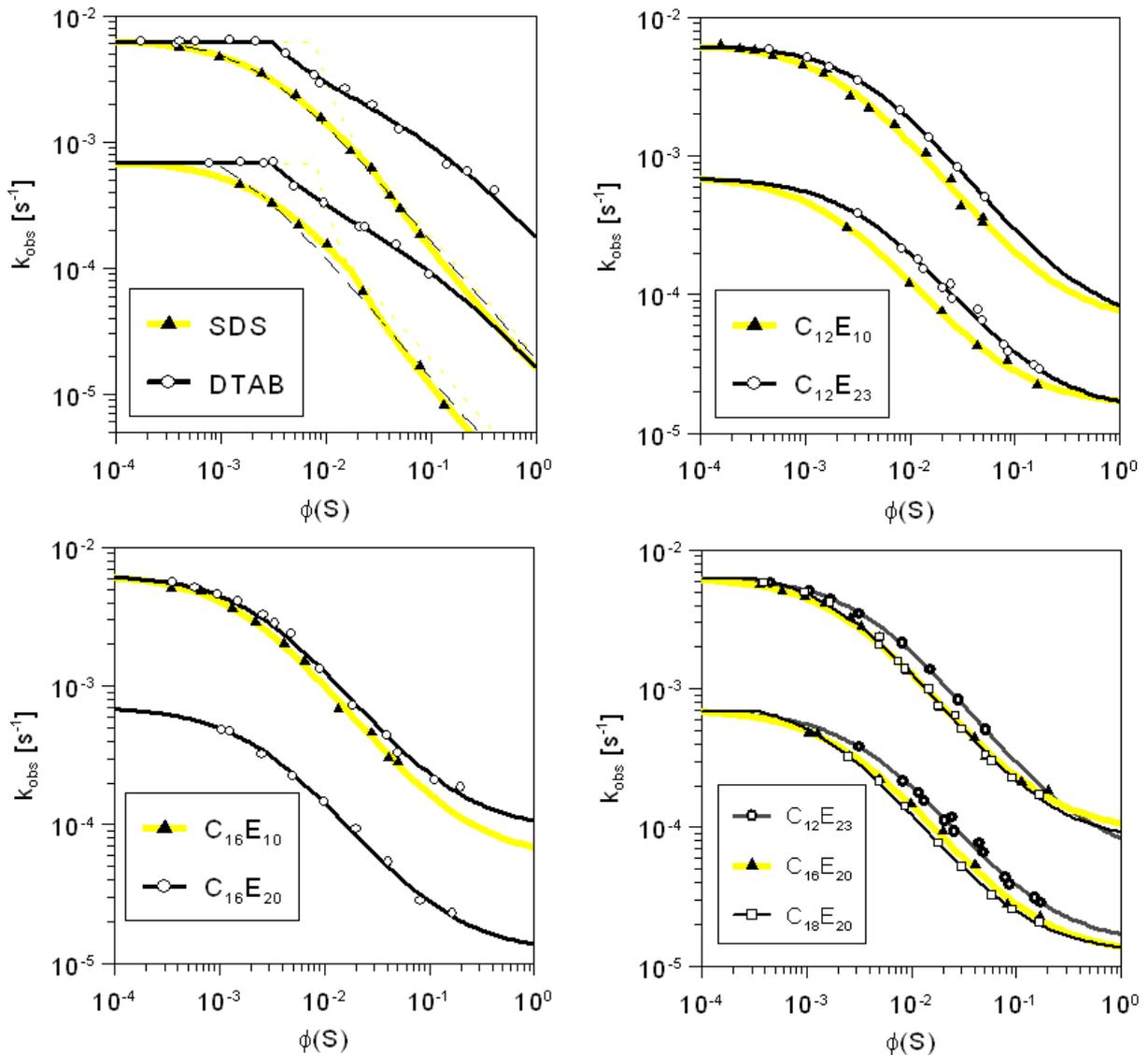


Abb. 5.7 BzBr-Hydrolysegeschwindigkeit in wässriger, 0,394 mol/kg NaOH enthaltender Tensidlösung bei 20 °C (unten) und 40,5 °C (oben) für verschiedene Tenside in Abhängigkeit vom Volumenbruch des gesamten Tensidanteils. Das Tensid / BzBr Massenverhältnis ist größer als 8.

Nach dem PPIEM erhält man aus Gleichung (5.10) und (4.47) ( $A = \text{BzBr}$ ,  $B = \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{OH}^-$ ,  $Q_{sw}(\text{H}_2\text{O}) = 1$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}) = 1$ ) den Ausdruck (5.11) :

$$k_{obs} = k_{H_2O} + m(\text{HO}^-)k_{OH} \quad (5.11)$$

mit

$$k_{H_2O} = \frac{\phi_w k_{H_2O,w} + \phi_s k_{H_2O,s} Q_{sw}(\text{BzBr})}{\phi_w + \phi_s Q_{sw}(\text{BzBr})} \quad (5.12)$$

und

$$k_{OH} = \frac{\phi_w k_{OH,w} + \phi_s k_{OH,s} Q_{sw}(\text{BzBr}) Q_{sw}(\text{OH}^-)}{[\phi_w + \phi_s Q_{sw}(\text{BzBr})] \cdot [\phi_w + \phi_s Q_{sw}(\text{OH}^-)]} \quad (5.13)$$

Die gefundenen proportional gewichteten  $k_{obs}(\phi(S))$  Werte liefern mit den schon bekannten Parametern  $k_{H_2O,w}$ ,  $k_{OH,w}$  (Tabelle 5.2),  $Q_{sw}(\text{BzBr})$  und  $k_{H_2O,s}$  (Tabelle 5.6) durch Anpassung an (5.11) die Verteilungskoeffizienten für das Hydroxidion,  $Q_{sw}(\text{OH}^-)$ , und die Geschwindigkeitskonstante  $k_{OH,s}$  für die Reaktion (5.2) in der tensidreichen Pseudophase. Die  $cmc_w(S)$  wird dabei als freier Parameter angepaßt. Die gefundenen Parameter sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt.

Tabelle 5.7 Verteilungskoeffizient  $Q_{sw}(\text{OH}^-)$  und Geschwindigkeitskonstanten  $k_{OH,s}$  für die Hydrolyse des BzBr durch Hydroxidionen (Reaktion 5.2) in der jeweiligen tensidreichen Pseudophase bei 20 und 40,5 °C.

Nukleophil:		$T = 20 \text{ °C}$		$T = 40,5 \text{ °C}$		$E_a$ [kJ/mol]
OH <sup>-</sup>		$10^5 k_{OH,w} = 153 \pm 2 \text{ kg/mol/s}$		$10^4 k_{OH,w} = 138 \pm 4 \text{ kg/mol/s}$		$83 \pm 4$
Tensid	HLB	$10^5 k_{OH,s}$ [kg/mol/s]	$Q_{sw}(\text{OH}^-)$	$10^4 k_{OH,s}$ [kg/mol/s]	$Q_{sw}(\text{OH}^-)$	
SDS	40,0	---	---	---	---	
DTAB	10,8	$4,1 \pm 0,9$	$K_{OH-Br} = 0,2 \pm 0,1$	$4,0 \pm 1,5$	$K_{OH-Br} = 0,2 \pm 0,1$	$86 \pm 20$
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>	6,7	$4,4 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,8$	$1,6 \pm 0,2$	$53 \pm 30$
C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>	11,1	$3,9 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,1$	$59 \pm 20$
C <sub>16</sub> E <sub>10</sub>	4,8	*	*	$1,7 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,2$	*
C <sub>16</sub> E <sub>20</sub>	8,2	$3,2 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,2$	$81 \pm 20$
C <sub>18</sub> E <sub>20</sub>	7,2	$3,3 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	$71 \pm 20$

Für die Reaktion in DTAB-Lösungen ist der Verteilungskoeffizient  $Q_{sw}(\text{OH}^-)$  nicht konstant; er wird als Funktion der Ionenaustauschkonstanten  $K_{OH-Br}$  und des von der Gegenionkonzentration abhängigen Belegungsgrades  $\beta$  formuliert. Mit  $c(\text{Br}^-) = c(\text{DTAB})$  und Gleichung (4.60) ergibt sich für die Anpassung anstelle von (5.13) der Ausdruck (5.14):

$$k_{OH} = \frac{k_{OH,w} + k_{OH,s} K_{OH-Br} \frac{\beta c(\text{DTAB})}{c(\text{DTAB})(1-\beta) + c(\text{NaOH})} Q_{sw}(\text{BzBr})}{\left[ 1 + K_{OH-Br} \frac{\beta c(\text{DTAB})}{c(\text{DTAB})(1-\beta) + c(\text{NaOH})} \right] \cdot [\phi_w + \phi_s Q_{sw}(\text{BzBr})]} \quad (5.14)$$

Bei diesen Anpassungen wird für den Belegungsgrad, der eigentlich eine Funktion der Tensidkonzentration und der NaOH-Konzentration in der Lösung ist, der konstante Wert  $\beta = 0,78$  eingesetzt, d.h. es wurden Literaturwerte benutzt, die bei 25 °C ohne Gegenwart von

NaOH bestimmt wurden<sup>[53]</sup> (Tabelle 5.8). Die Güte der Anpassung ist für Werte im Bereich  $0,5 < \beta < 0,8$  praktisch unabhängig von  $\beta$ . Für die Ionenaustauschkonstante  $K_{OH-Br}$  liefern die Anpassungen Werte von  $0,2 \pm 0,1$ ; in der Literatur wird  $K_{OH-Br} = 0,02 - 0,1$  angegeben<sup>[54]</sup>; mit dem kleineren Wert gelingt die Anpassung aber schlechter und führt zu einem um eine Größenordnung höheren Wert für die Geschwindigkeitskonstante in der mizellaren Pseudophase.

Tabelle 5.8 Oberflächenpotential  $\zeta$  und Belegungsgrad  $\beta$  für DTAB-Mizellen bei 25 °C als Funktion der Bromidkonzentration  $c_w(\text{Br}^-)$  in der wäßrigen Pseudophase, entnommen aus einer Arbeit von C. J. Drummond<sup>[53]</sup> (bestimmt durch Messung der Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes eines solvatochromen mizellgebundenen Säure-Base-Indikators).

$c_w(\text{Br}^-)$ [mol/l]	$\zeta$ [mV]	$\beta$	$c_s(\text{Br}^-)$ [mol/l]
0,0148	118	0,56	1,46
0,0218	109	0,57	1,52
0,0401	96	0,58	1,68
0,0718	85	0,59	1,96
0,1047	83	0,55	2,65
0,3333	58	0,58	3,18
0,6667	48	0,57	4,32
1,0000	44	0,54	5,54
4,0020	18	0,69	8,08

Diskussion: Die Geschwindigkeitskonstante für die BzBr-Hydrolyse durch Hydroxidionen ist in der Umgebung der Mizellen im Rahmen der experimentell erreichten Genauigkeit nur schwach abhängig von der Art des Tensids und um den Faktor  $40 \pm 20$  kleiner als in der wäßrigen Pseudophase. Die Ergebnisse zeigen keine Korrelation zwischen der Hydrophilie des Tensids und der Geschwindigkeitskonstante  $k_{OH,s}$ . Eine Solvatisierung des BzBr durch Wasser oder die größere Dielektrizitätskonstante des Mediums (wäßrige Pseudophase) begünstigt offenbar die Reaktion. Ein solches Verhalten ist i.a. untypisch für  $S_N2$ -, aber typisch für  $S_N1$ -Reaktionen<sup>[55]</sup>. Dennoch läuft die Reaktion möglicherweise nach einem  $S_N2$ -Mechanismus zwischen BzBr und durch H-Brückenbindung zum Hydroxidion aktiviertes Wasser als Nukleophil ab.

Für den Verteilungskoeffizienten der Hydroxidionen zwischen bulk und Mizelle aus nichtionischem Tensid wird ebenfalls ein von der Hydrophilie (*HLB*) des Tensids unabhängiger Wert ( $Q_{sw}(\text{OH}^-) = 1,5 \pm 0,3$ ) gefunden. Die geringe Anreicherung von Hydroxidionen an der Grenzschicht von Mizellen aus Polyethertensiden ist plausibel, da diese Mizellen aufgrund

von spezifischer Solvation von Kationen (hier  $\text{Na}^+$ ) schwach positiv geladen sind. Ein Beitrag zur BzBr-Hydrolyse durch die Reaktion mit Hydroxidionen in negativ geladenen SDS-Mizellen konnte nicht nachgewiesen werden. Hingegen vergrößert der Zusatz des NaOH den Verteilungskoeffizienten  $Q_{sw}(\text{BzBr})$  und erniedrigt die  $cmc$ . Bei höheren SDS-Konzentrationen und Ionenstärken tritt ein zweiter Mizellentyp auf; dieses Phänomen wird in der Literatur als "sphere  $\rightarrow$  rod Übergang" diskutiert. Die gezeigten Anpassungen gelangen mit folgenden Parametern ([Tabelle 5.9](#)):

Tabelle 5.9 Parameter der Anpassungen für  $k_{obs}$  in alkalischer SDS-Lösung.

angepaßter Parameter für	bei 20 °C		bei 40,5 °C	
	$cmc$ [mmol/kg]	$Q_{sw}(\text{BzBr})$	$cmc$ [mmol/kg]	$Q_{sw}(\text{BzBr})$
Mizellentyp 1 (sphärisch)	$0,7 \pm 1,1$	$360 \pm 30$	$0,5 \pm 0,3$	$340 \pm 10$
Mizellentyp 2 (zylindrisch)	$28 \pm 10$	$640 \pm 70$	$27 \pm 2$	$470 \pm 10$
ohne Differenzierung	$3 \pm 1,5$	$510 \pm 50$	$0,9 \pm 0,5$	$375 \pm 15$
ohne NaOH (zum Vergleich)	$8,8 \pm 0,8$	$340 \pm 25$	$8,1 \pm 1,1$	$275 \pm 15$

Die Vergrößerung von  $Q_{sw}(\text{BzBr})$  wird durch einen Aussalzeffekt verursacht. Die nochmalige Vergrößerung dieses Verteilungskoeffizienten beim Übergang von sphärischen zu zylindrischen Mizellen ist offenbar strukturbedingt: in den zylindrischen Mizellen werden die Kopfgruppen weniger solvatisiert als in den sphärischen Mizellen, sie werden dadurch weniger hydrophil.

## 5.4 Ergebnisse für die BzBr-Solvolyse in Mikroemulsionen

### 5.4.1 Solvolyse im System wäßrige NaOH / Igepal CA-520 / *n*-Heptan

Die Solvolyse des BzBr in einer bikontinuierlichen Mikroemulsion ( $\mu\text{E}$ ) aus wäßriger Natronlauge (42,75 %), dem nichtionischen Tensid Igepal CA-520 (12,5 %) und der Ölkomponente *n*-Heptan / BzBr (42,75 %) wurde bei 19,2 °C potentiometrisch untersucht. Die  $\text{Br}^-$ -Molalität nimmt exponentiell mit der Zeit zu, entsprechend einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:

$$m(\text{Br}^-) = m_0(\text{BzBr}) \exp(-k_{\text{obs}} t) + m_0(\text{Br}^-) \quad (5.15)$$

Die Anfangskonzentration des Bromids,  $m_0(\text{Br}^-)$ , und die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  werden bestmöglich an die transformierten Koordinaten  $\{t, m(\text{Br}^-)\}$  angepaßt. Es ergibt sich die folgende Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der NaOH-Konzentration in der Mikroemulsion ([Abb. 5.8](#), [Tabelle 5.10](#)):

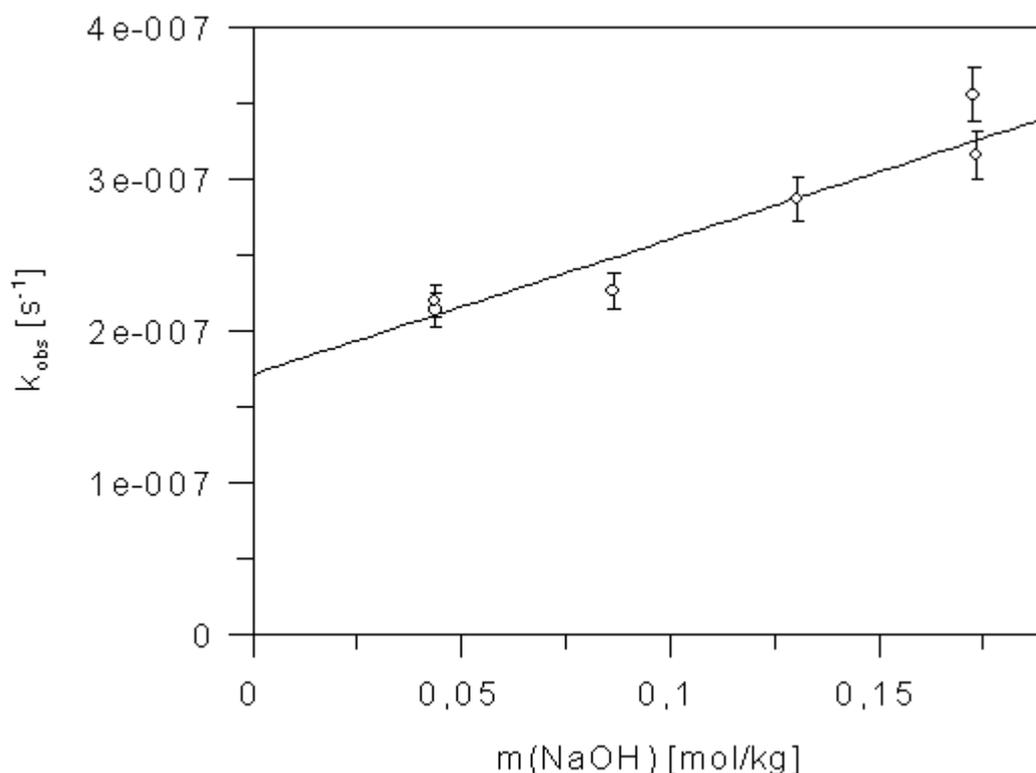


Abb. 5.8 BzBr-Solvolyse in Mikroemulsion aus 43,75 % wäßiger NaOH, 12,5 % Igepal CA-520 und *n*-Heptan bei 19,2 °C mit  $m_0(\text{BzBr}) = 0,0225$  mol/kg. Reziproke Relaxationszeit der Bromidbildung (potentiometrisch detektiert). (Meßwerte im Anhang, Tabelle [A2.5](#)).

Tabelle 5.10 Geschwindigkeitskonstanten der BzBr-Solvolyse in Mikroemulsion bei 19,2 °C.

freier Parameter	beste Anpassung
$10^7 k_{\text{H}_2\text{O}}$ [s <sup>-1</sup> ]	$1,7 \pm 0,15$
$10^7 k_{\text{OH}}$ [mol <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup> ]	$8,9 \pm 1,5$

Diskussion: Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  für die Hydrolyse des BzBr durch Wasser ist in der Mikroemulsion um eine Größenordnung kleiner als die in einer mizellaren Lösung eines anderen nichtionischen Tensids in gleicher Massekonzentration. Dieser Sachverhalt gibt

Aufschluß über die Verteilung des BzBr zwischen den Kompartimenten der Mikroemulsion. Für die Ermittlung der Verteilungskoeffizienten wurde die Hydrolysegeschwindigkeit bei 20 °C in einer 0,3 %igen Igepal-Lösung gemessen, in der nur die Reaktion in der wäßrigen Pseudophase entscheidend zum Umsatz beiträgt. Daraus wurde mit  $k_{obs} = k_{H_2O,w} \cdot \phi_w / \{\phi_w + \phi_s \cdot Q_{sw}(\text{BzBr})\} = (35 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  der Verteilungskoeffizient  $Q_{sw}(\text{BzBr})$  zu  $450 \pm 20$  bestimmt. Wegen der Ähnlichkeit aller in mizellaren Grenzschichten von Polyethertensiden gefundenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H_2O,s}$  kann man annehmen, daß sie in der Grenzschicht der Mikroemulsion den gleichen Wert hat wie in Mizellen des Tensids C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> mit fast gleicher HLB. Dagegen wird in der öligen Pseudophase keine Hydrolyse stattfinden. Mit diesen Annahmen und der gefundenen Geschwindigkeitskonstante  $k_{H_2O}$  in der Mikroemulsion kann der Verteilungskoeffizient  $Q_{ow}(\text{BzBr})$  zwischen wäßriger und öliger Pseudophase mit Gleichung (5.17), die durch Umstellung von (5.16) erhalten wird, abgeschätzt werden:

$$k_{H_2O} = \frac{\phi_w k_{H_2O,w} + \phi_s k_{H_2O,s} Q_{sw}(\text{BzBr})}{\phi_w + \phi_o Q_{ow}(\text{BzBr}) + \phi_s Q_{sw}(\text{BzBr})} \quad (5.16)$$

$$\Leftrightarrow Q_{ow}(\text{BzBr}) = \frac{\phi_w}{\phi_o} \left( \frac{k_{H_2O,w}}{k_{H_2O}} - 1 \right) + \frac{\phi_w}{\phi_o} \left( \frac{k_{H_2O,s}}{k_{H_2O}} - 1 \right) Q_{sw}(\text{BzBr}) \quad (5.17)$$

Man erhält  $Q_{ow}(\text{BzBr}) = 1250 \pm 150$  bzw.  $Q_{so}(\text{BzBr}) = Q_{sw}(\text{BzBr}) / Q_{ow}(\text{BzBr}) = 0,36 \pm 0,05$ . Das Benzylbromid wird in der Mikroemulsion also in den öligen Kompartimenten dreimal besser angereichert als in der Grenzschicht und ist dadurch dem Angriff des Wassers und hydrophiler Ionen weitgehend entzogen.

## 5.5 BzBr-Solvolyse in mizellaren Lösungen bei hoher BzBr-Konzentration

Die Kinetik der BzBr-Solvolyse wurde in 2 %igen wäßrigen Lösungen von C<sub>12</sub>E<sub>23</sub> bzw. C<sub>18</sub>E<sub>20</sub> in Abhängigkeit von der BzBr-Anfangskonzentration  $c_0(\text{BzBr})$  untersucht, jeweils bei 40,5 °C. Es wurde die BzBr-Absorption  $A$  bei 230 - 280 nm zeitabhängig verfolgt. [Abbildung 5.9](#) zeigt einen typischen Verlauf der BzBr-Absorption bei höheren BzBr-Anfangskonzentrationen. In [Abbildung 5.10](#) wird der zeitliche Verlauf der relativen Absorptionsdifferenz  $(A - A_\infty) / (A_0 - A_\infty)$ , die der relativen BzBr-Konzentration  $c(\text{BzBr}) / c_0(\text{BzBr})$  proportional ist, für verschiedene BzBr-Anfangskonzentrationen gezeigt.

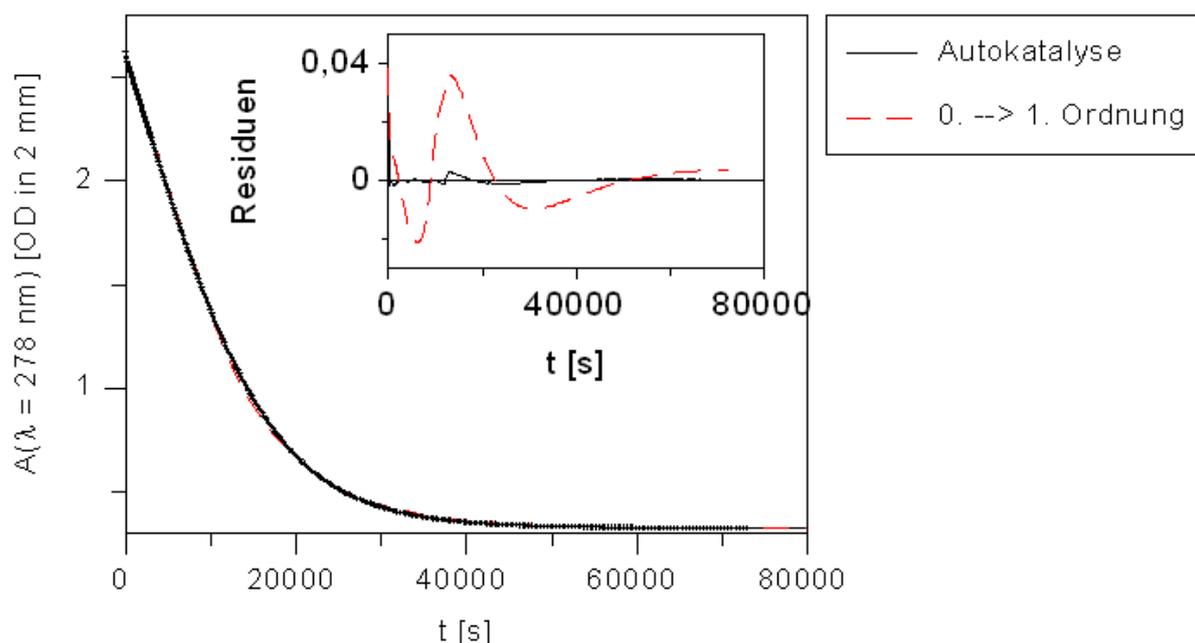


Abb. 5.9 Absorption als Funktion der Zeit bei der BzBr-Solvolyse in wässriger 1,985 %iger (17,2 mM)  $C_{18}E_{20}$ -Lösung bei 40,5 °C und der BzBr-Anfangskonzentration  $c_0(\text{BzBr}) = 43,6$  mM. Das kleine Bild zeigt Residuen für eine Anpassung mit Übergang des Zeitgesetzes von 0. zu 1. Ordnung bei  $t = 9395$  s ( $c(\text{BzBr}) = 21,4$  mM), und eine weitere nach dem Autokatalyse-Modell (Gleichung 5.18).

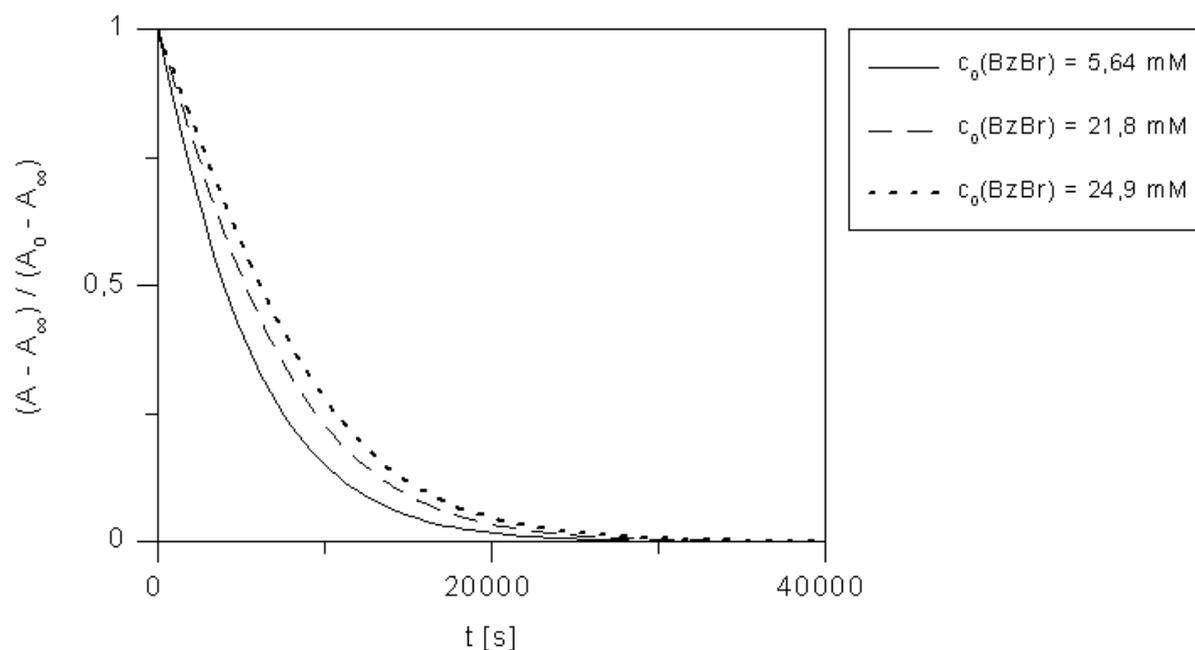


Abb. 5.10 Zeitabhängigkeit der relativen BzBr-Absorption bei  $\lambda = 278$  nm in wässriger 1,992 %iger (16,6 mM)  $C_{12}E_{23}$ -Lösung bei 40,5 °C und verschiedenen BzBr-Anfangskonzentrationen.

Zunächst wurde von der Vorstellung ausgegangen, daß überschüssiges BzBr bei Überschreiten der Sättigungskonzentration in der mizellaren Grenzschicht im Inneren der Mizelle eine BzBr-reiche Pseudophase bildet, in der es der Solvolyse-Reaktion entzogen ist, und daß bis zum Verschwinden dieser Pseudophase die Sättigungskonzentration des BzBr in der Grenzschicht konstant aufrecht erhalten wird. Entsprechend wurde den experimentellen Daten ein Zeitgesetz 0. Ordnung bis zur Unterschreitung einer anzupassenden Sättigungskonzentration und 1. Ordnung nach Unterschreitung derselben im Laufe der Reaktion (wenn die BzBr-reiche Pseudophase abgebaut ist) angepaßt. Die Abweichungen zwischen experimentellem und nach diesem Modell erwarteten Kurvenverlauf sind sehr gering, aber dennoch systematisch; daher wurde dieses Modell verworfen. Die experimentellen Daten lassen sich stattdessen optimal durch das Zeitgesetz (5.18) anpassen:

$$\frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = \frac{(k_1 + k_2') \exp[-(k_1 + k_2')t]}{k_1 + k_2' \exp[-(k_1 + k_2')t]} \quad (5.18)$$

Die angepaßten Parameter  $k_1$  und  $k_2'$  sowie deren Summe sind in [Abbildung 5.11](#) und Tabelle [A2.6](#) im Anhang als Funktion der BzBr-Konzentration dargestellt:

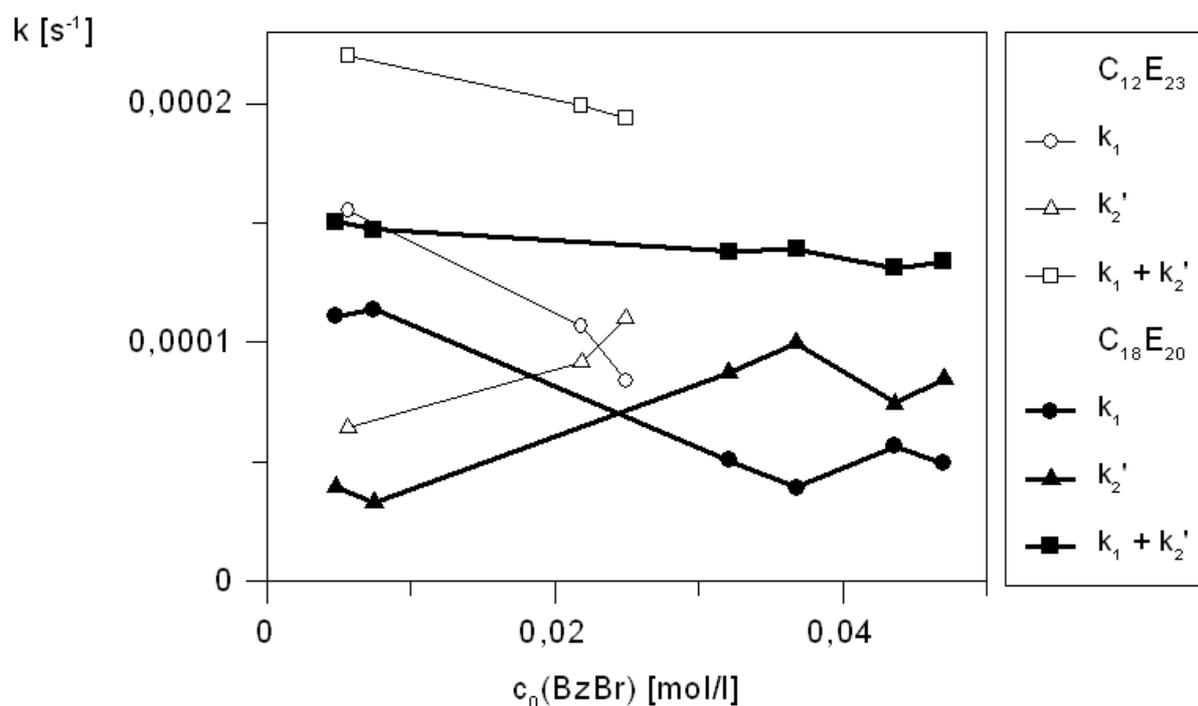


Abb. 5.11 Parameter der Anpassung an (5.18) für die Zeitabhängigkeit der BzBr-Absorption in wäßrigen 2 %igen Tensidlösungen bei 40,5 °C als Funktion der BzBr-Anfangskonzentration.

Das Zeitgesetz (5.18) erhält man allgemein für die Absorptionsänderung im Verlauf einer

"autokatalytischen Reaktion"<sup>[56]</sup>, darin ist die Konstante  $k_1$  die Geschwindigkeitskonstante (pseudo-) erster Ordnung der Primärreaktion, während  $k_2'$  das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Sekundärreaktion und der Edukt-Anfangskonzentration ist. Die Sekundärreaktion ist dabei eine Reaktion 2. Ordnung zwischen dem Edukt der Primärreaktion und deren Endprodukt, das zu Beginn der Reaktion (bei  $t = 0$ ) noch nicht vorliegt.

Die Primärreaktion ist hier die Hydrolyse des BzBr durch Wasser nach (5.1), während als Sekundärreaktion die Bildung von Bz<sub>2</sub>O aus BzOH und BzBr nach (5.4) in Betracht zu ziehen ist. Das Produktgemisch wurde zwar nicht mit allgemein anerkannten Methoden analysiert, jedoch konnte der Benzylether darin durch seinen charakteristischen Geruch (Vergleich mit Reinsubstanz, von BzOH deutlich unterscheidbar) nachgewiesen werden.

Wegen der Erniedrigung des pH-Wertes der anfangs neutralen Lösung während der Reaktion ist die Dissoziation von BzOH zu BzO<sup>-</sup> nach (5.3), die dem *Williamsonschen Weg* (5.5) zum Bz<sub>2</sub>O vorausgehen müßte, thermodynamisch stark eingeschränkt. Die Reaktion könnte auf diesem Weg allenfalls in der Nähe eines Säure / Base -katalytischen Zentrums ablaufen, und ihre Geschwindigkeit wäre dennoch pH-abhängig.

Die Reaktion (5.4) erfolgt hier dennoch ungewöhnlich schnell. Dies ist damit zu erklären, daß einerseits beide Reaktanden Cotensid-Eigenschaften haben und sich in der mizellaren Grenzschicht stark anreichern, und andererseits die vom Übergangszustand der S<sub>N</sub>2-Reaktion freizusetzenden Ionen (H<sup>+</sup> und Br<sup>-</sup>) durch das angrenzende Wasser optimal solvatisiert werden, so daß schon die Ladungstrennung im Übergangszustand erleichtert wird und sich damit die Aktivierungsenergie erniedrigt.

Die angepaßte Geschwindigkeitskonstante  $k_2'$  kann als Produkt der Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzOH}$  und der BzBr-Anfangskonzentration interpretiert werden, während  $k_1$  mit  $k_{H_2O}$  identifiziert wird. [Abbildung 5.12](#) zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der BzBr-Anfangskonzentration:

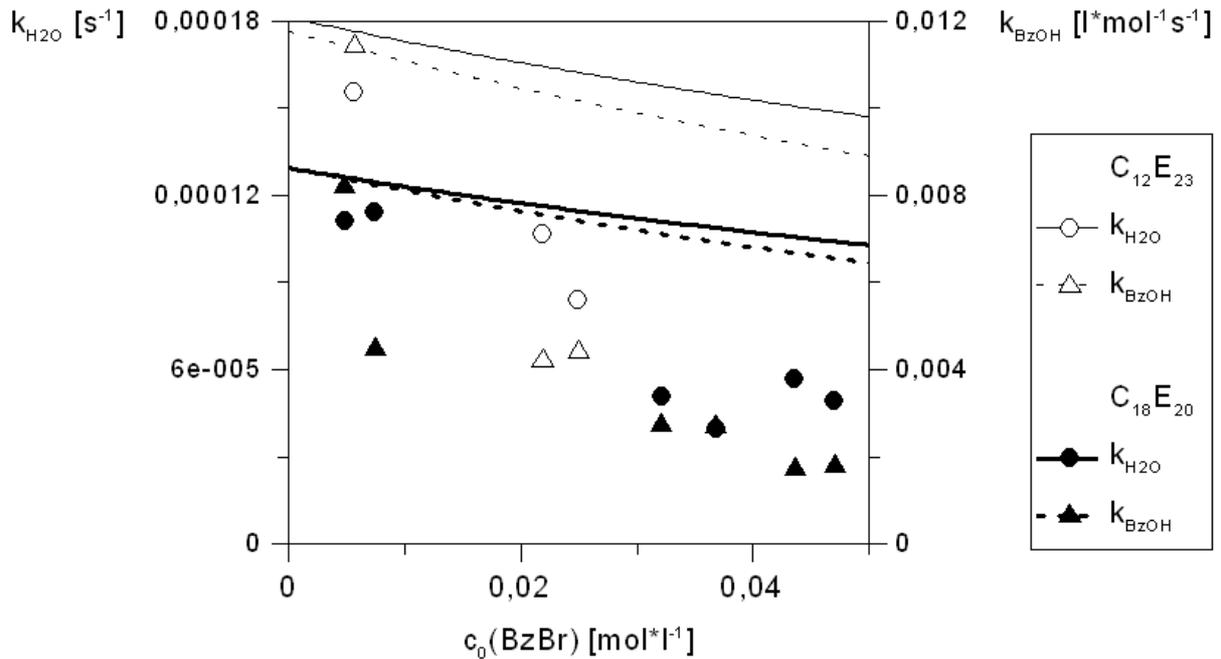


Abb. 5.12 Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H_2O}$  und  $k_{BzOH}$  für die BzBr-Solvolyse in 2 %igen wäßrigen Tensidlösungen bei 40,5 °C in Abhängigkeit von der BzBr-Anfangskonzentration. Die theoret. Kurven für  $k_{H_2O}$  wurden mit Werten für  $Q_{sw}(BzBr)$ ,  $k_{H_2O,w}$  und  $k_{H_2O,s}$  aus [Tabelle 5.6](#) und Gleichung (5.12) berechnet; zur Abschätzung derselben für  $k_{BzOH}$  diente (5.19) mit  $Q_{sw}(BzOH) = 14$ ,  $k_{BzOH,s} = 0$  und  $k_{BzOH,w} = 0,075 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Diese Auftragung zeigt, daß beide über die 2 %ige Tensidlösung gemittelten Geschwindigkeitskonstanten mit der BzBr-Konzentration stärker abnehmen als mit dem Pseudophasenmodell ohne Aktivitätskorrekturen vorausgesagt. Für die Voraussage der BzBr-Konzentrationsabhängigkeit von  $k_{BzOH}$  dient der aus Gleichung (4.46) abgeleitete Ausdruck (5.19) mit  $\phi_s$ ,  $\phi_w$  nach (4.38, 4.40):

$$k_{BzOH} = \frac{\phi_w k_{BzOH,w} + \phi_s k_{BzOH,s} Q_{sw}(BzBr) Q_{sw}(BzOH)}{[\phi_w + \phi_s Q_{sw}(BzBr)] \cdot [\phi_w + \phi_s Q_{sw}(BzOH)]} \quad (5.19)$$

Der Verteilungskoeffizient  $Q_{sw}(BzOH)$  ist nicht bekannt; aufgrund der mäßigen Wasserlöslichkeit des Benzylalkohols wird er zu  $Q_{sw}(BzBr)^{0,5}$  (= 14) abgeschätzt, sodaß aus den in [Abb. 5.12](#) gezeigten Anpassungen für  $k_{BzOH}$  als Funktion der BzBr-Konzentration nur Schätzwerte für  $k_{BzOH,w}$  und das Produkt  $(Q_{sw}(BzOH) \cdot k_{BzOH,s})$  erhalten werden können. Die Ermittlung genauerer Konstanten bleibt einer gezielten Untersuchung der Reaktion (5.4), z.B. in Abhängigkeit von der Konzentration an überschüssigem BzOH, vorbehalten.

Die stärkere Abnahme aller beobachteten Geschwindigkeitskonstanten bei höheren BzBr-Konzentration, als wie sie bei jedweder Anpassung nach dem PPIEM mit vernünftigen

Konstanten nachvollzogen werden könnte, zeigt deutlich, daß die BzBr-Aktivität in der Lösung nicht proportional zur BzBr-Konzentration ansteigt bzw. der Aktivitätskoeffizient  $\gamma(\text{BzBr})$  mit zunehmender BzBr-Konzentration in der Mizelle schnell kleiner wird.

## 5.6 BzBr-Solvolyse in Gegenwart von Chloridionen

Die Kinetik der BzBr-Solvolyse wurde bei konstanter Temperatur (50,9 °C) und Tensidkonzentration (10,4 mM SDS) in Abhängigkeit von der Konzentration an Nukleophilen ( $\text{Cl}^-$  als NaCl,  $\text{OH}^-$  als NaOH) sowie bei konstanter Ionenstärke in Abhängigkeit vom Verhältnis  $\text{Cl}^- / \text{OH}^-$  untersucht. Die Zeitabhängigkeit der Absorption bei  $\lambda \cong \lambda_{\text{max}}(\text{BzBr})$  wurde in 1 cm-Küvetten gemessen. Die ersten beiden Halbwertszeiten der Reaktion konnten wegen zu großen Absorptionen nur bei einer längeren Wellenlänge (250 bis 280 nm) beobachtet werden. In Gegenwart von  $\text{Cl}^-$  erkennt man eine Änderung der BzBr-Absorption  $A$  vom Anfangswert  $A_0$  auf den Endwert  $A_\infty$  nach dem Zeitgesetz einer Konsekutivreaktion:

$$A - A_\infty = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) \quad (5.20)$$

Zur Anpassung der Parameter  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  und  $A_\infty$  des Zeitgesetzes (5.20) an die experimentellen Daten wurden jedoch nur Werte benutzt, bei denen  $A(t) < 2$  war. In [Abb. 5.13](#) und [5.14](#) sowie in [Tabelle A2.7](#) (Anhang) sind die ermittelten Zeitkonstanten  $k_1$  und  $k_2$  als Funktionen der NaOH- bzw. Chloridkonzentration gezeigt. Die Amplituden werden weiter unten diskutiert.

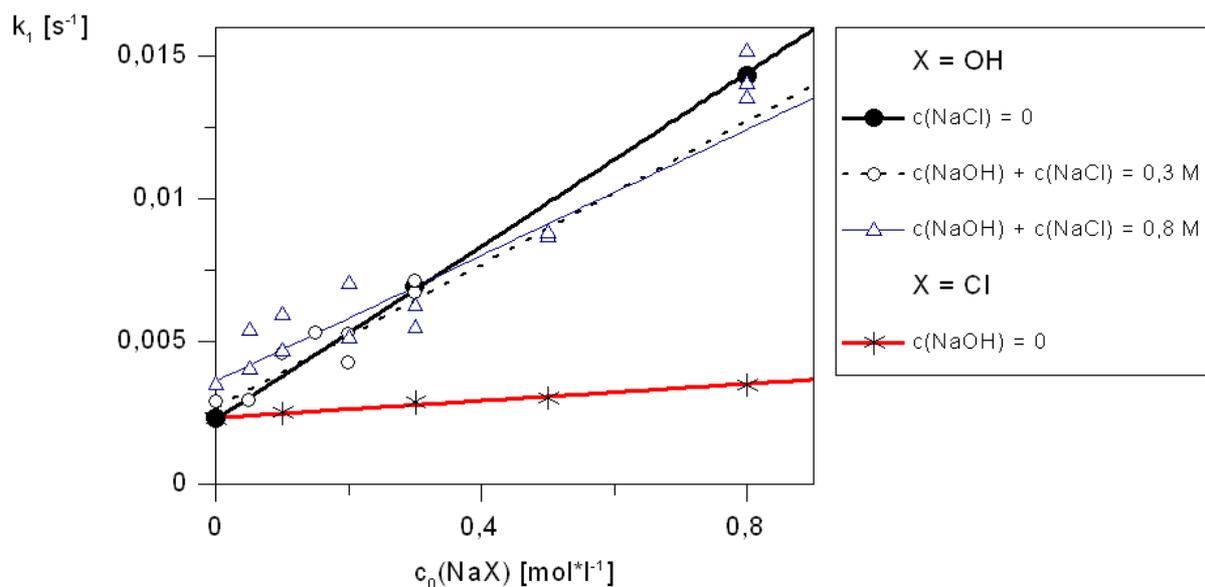


Abb. 5.13 Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  aus Einzelanpassungen von  $A_{230}(t)$  an (5.20) bei der BzBr-Solvolyse in wäßriger 10,4 mM SDS-Lösung bei 50,9 °C, als Funktion der Hydroxid- bzw. Chloridkonzentration.

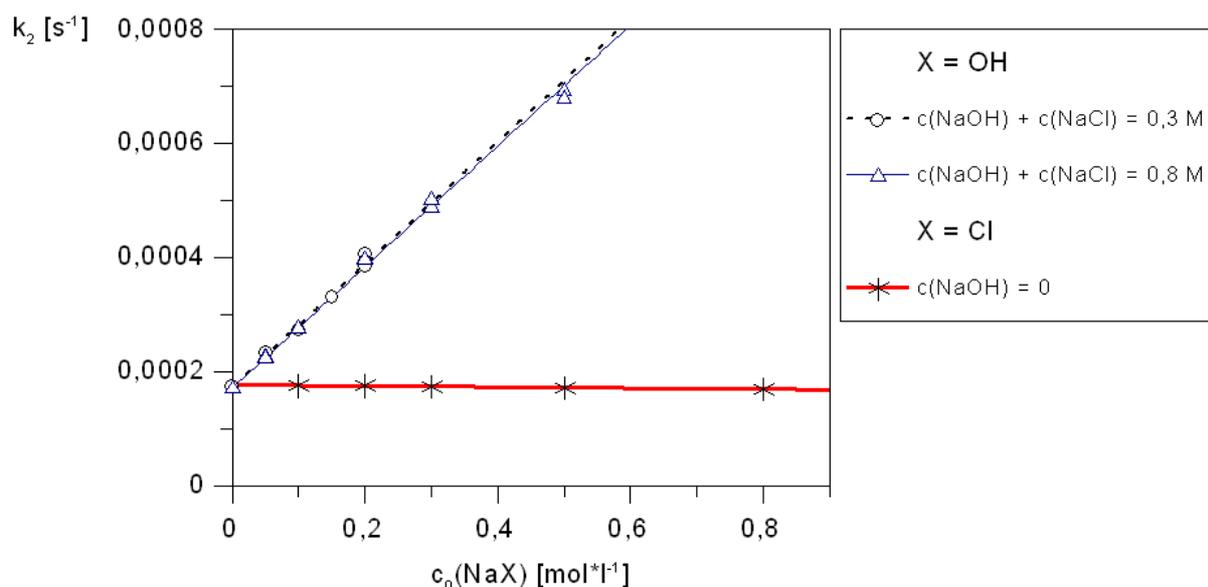
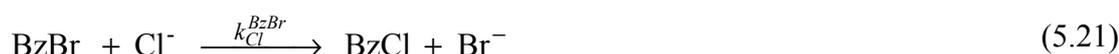


Abb. 5.14 Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  aus Einzelanpassungen von  $A_{230}(t)$  an (5.20) bei der BzBr-Solvolyse in wässriger 10,4 mM SDS-Lösung bei 50,9 °C, als Funktion der Hydroxid- bzw. Chloridkonzentration.

Der 2. Effekt ist streng an das Vorhandensein des Nukleophils  $\text{Cl}^-$  gekoppelt. Die Chloridionen können mit BzBr nach (5.21) zu Benzylchlorid (BzCl) reagieren, das bei  $\lambda = 230$  nm ebenfalls etwas absorbiert. Die Rückreaktion kann wegen der sehr kleinen Bromidkonzentration vernachlässigt werden.



Die Reaktion (5.21) erfolgt in Konkurrenz zu den Umsetzungen mit Wasser (5.1) und Hydroxidionen (5.2). Das Benzylchlorid unterliegt genau wie das Benzylbromid einer Solvolysereaktion mit Wasser und  $\text{OH}^-$ . Bei Vernachlässigung der Aktivitätskorrekturen und Betrachtung der Reaktion als irreversibel lassen sich mit diesem Reaktionsschema die Konstanten in (5.20) wie folgt interpretieren:

$$\frac{dc(\text{BzBr})}{dt} = -k_1 c(\text{BzBr}) \quad (5.22)$$

mit

$$k_1 = k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{BzBr}} + k_{\text{OH}^-}^{\text{BzBr}} c(\text{HO}^-) + k_{\text{Cl}^-}^{\text{BzBr}} c(\text{Cl}^-) \quad (5.23)$$

$$\frac{dc(\text{BzCl})}{dt} = -k_2 c(\text{BzCl}) + k_{\text{Cl}^-}^{\text{BzBr}} c(\text{Cl}^-) c_0(\text{BzBr}) \exp(-k_1 t) \quad (5.24)$$

$$k_2 = k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{BzCl}} + k_{\text{OH}^-}^{\text{BzCl}} c(\text{HO}^-) \quad (5.25)$$

Der untere Index der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bezeichnet jeweils das Nukleophil, der

obere das Elektrophil.

Bei der hier anzutreffenden Situation  $k_1 > 10 k_2$  bilden die Differentialgleichungen (5.22) und (5.24) ein genügend steifes System, d. h. bei  $t > 4 / k_1$  kann (5.24) unabhängig von (5.22) integriert werden, da dann die Bildung von BzCl gegenüber dessen Zerfall zu vernachlässigen ist. Nur wegen der Geringfügigkeit der Kopplung stimmen die  $k_1$  und  $k_2$  in (5.23) bzw. (5.25) mit denen in (5.20) praktisch überein.

Bei der Reaktion ohne NaOH liefert die lineare Abhängigkeit der  $k_1$ -Werte von der NaCl-Konzentration (Abb. 5.13) nach (5.23) als Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante  $k_{H_2O}^{BzBr}$  und als Steigung  $k_{Cl}^{BzBr}$ , während gemäß (5.25)  $k_2$  mit  $k_{H_2O}^{BzCl}$  identifiziert werden kann.

Bei der Reaktion ohne NaCl tritt nur der 1. Effekt auf. Der Achsenabschnitt der linearen Auftragung von  $k_1$  gegen  $c(\text{NaOH})$  liefert dann wieder  $k_{H_2O}^{BzBr}$ , die Steigung ist  $k_{OH}^{BzBr}$ .

Bei den Reaktionen mit NaCl und NaOH werden wieder beide Effekte beobachtet. Bei der linearen Auftragung von  $k_1$  gegen die NaOH-Konzentration bei konstanter Ionenstärke ist in Einklang mit (5.25) ein mit der NaCl-Konzentration zunehmender Achsenabschnitt und eine stärker als erwartet abnehmende Steigung zu beobachten.

Die Steigung der linearen Auftragung von  $k_2$  gegen die NaOH-Konzentration (Abb. 5.14) ist gemäß (5.25) die Geschwindigkeitskonstante  $k_{OH}^{BzCl}$ . Sie wird durch Änderung der Ionenstärke von 0,3 M auf 0,8 M (NaCl-Zugabe) um nur 2 % erniedrigt; diese Änderung ist nicht signifikant. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Anpassungen nach (5.23) und (5.25) zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 5.11 Geschwindigkeitskonstanten der Solvolysereaktionen von BzBr und BzCl in wäßriger 10,4 mM SDS-Lösung bei 50,9 °C in Gegenwart von NaCl und NaOH (ohne Aktivitätskorrekturen bei verschiedenen Ionenstärken  $I$ ).

Nukleophile:	BzBr			BzCl		
	$I = 0,01 \text{ M}$	$I = 0,3 \text{ M}$	$I = 0,8 \text{ M}$	$I = 0,01 \text{ M}$	$I = 0,3 \text{ M}$	$I = 0,8 \text{ M}$
$10^5 k_{H_2O} [\text{s}^{-1}]$	$229 \pm 4$	$223 \pm 31$	$241 \pm 32$	$17,7 \pm 0,1$	$17,4 \pm 0,5$	$17,1 \pm 0,3$
$10^5 k_{OH} [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$1520 \pm 20$	$1400 \pm 220$	$1250 \pm 130$	---	$107 \pm 5$	$106 \pm 2$
$10^5 k_{Cl} [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	$148 \pm 12$	---	---	---	---	---

Bei zunehmender Ionenstärke (NaCl-Konzentration) ist eine Verringerung aller Geschwindigkeitskonstanten zu beobachten, die für  $k_{OH}^{BzBr}$  besonders deutlich ist. Dies läßt sich einerseits durch eine Abnahme des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma(\text{Nukleophil}) \cdot \gamma(\text{BzX}) / \gamma^\ddagger$

erklären. Außerdem kann wegen der großen Hydrophilie der  $\text{OH}^-$  und  $\text{Cl}^-$  Ionen und des negativen Potentials der SDS-Mizellen davon ausgegangen werden, daß diese Ionen ausschließlich in der wäßrigen Pseudophase mit den Benzylhalogeniden reagieren. Dann erhält man Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten vom Verteilungskoeffizient wie beispielsweise

$$k_{\text{OH}}^{\text{BzBr}} = \frac{k_{\text{OH},w}^{\text{BzBr}}}{1 + Q_{sw}(\text{BzBr})\phi_s / \phi_w} \quad (5.26)$$

Der Nenner in (5.26) wird bei  $Q_{sw}(\text{BzBr}) \cong 300$  und  $\phi_s \cong 0,002$  vom rechten Term zu etwa 40 % mitbestimmt. Wird der Verteilungskoeffizient  $Q_{sw}(\text{BzX})$  des Benzylhalogenids durch einen Aussalzeffekt erhöht, bewirkt dies ebenfalls eine Erniedrigung der entsprechenden makroskopischen Geschwindigkeitskonstante. Da der mizellare "Tabubereich"  $\phi_s$  für die hydrophilsten Coionen ( $\text{OH}^-$ ) besonders groß ist, wirkt sich eine Änderung von  $Q_{sw}(\text{BzX})$  auf deren Reaktivität am stärksten aus.

Sowohl mit Wasser als auch mit Hydroxid reagiert das BzBr 13 mal schneller als das BzCl. Dies bestätigt die allgemeine Erfahrung, daß das schwächer basische  $\text{Br}^-$  gegenüber  $\text{Cl}^-$  die bessere Abgangsgruppe ist. Andererseits reagiert das  $\text{Cl}^-$  nur 10 mal langsamer mit BzBr als das  $\text{OH}^-$  (alle Anionen als Natriumsalze).

Diskussion der Amplituden: Für die Zuordnung der Amplituden  $A_1$  und  $A_2$  in (5.20) ergibt sich bei konstanter Wellenlänge mit  $\varepsilon$  Extinktionskoeffizient und  $d$  Schichtdicke:

$$A_2 = c_0(\text{BzBr}) \frac{k_{\text{Cl}}^{\text{BzBr}} c(\text{Cl}^-) \cdot (\varepsilon_{\text{BzCl}} - \varepsilon_{\text{BzOH}}) d}{k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{BzBr}} + k_{\text{OH}}^{\text{BzBr}} c(\text{OH}^-) + k_{\text{Cl}}^{\text{BzBr}} c(\text{Cl}^-)} \quad (5.27)$$

$$A_1 = c_0(\text{BzBr}) \cdot (\varepsilon_{\text{BzBrI}} - \varepsilon_{\text{BzOH}}) d - A_2 \quad (5.28)$$

Die Reaktionen wurden in den meisten Fällen mit nur näherungsweise bekannter BzBr-Anfangskonzentration und bei verschiedenen analytischen Wellenlängen (230 - 280 nm) durchgeführt, sodaß die Amplituden nicht zusammenhängend ausgewertet werden können. Nur bei den Messungen mit  $\{c(\text{NaOH}) + c(\text{NaCl})\} = 0,8 \text{ M}$  wurde bei konstanter BzBr-Anfangskonzentration  $c_0(\text{BzBr}) = 1,26 \text{ mM}$  und gleicher analytischer Wellenlänge ( $\lambda = 230 \text{ nm}$ ) gemessen. Die aus dem Spektrum (Abb. 5.2) und der Einwaagekonzentration berechnete Gesamtamplitude ist dabei  $A_1 + A_2 = 9,96 \text{ OD}$ . Abb. 5.15 zeigt die Amplituden des langsamen Effektes ( $A_2$ ) als Funktion der NaCl-Konzentration.

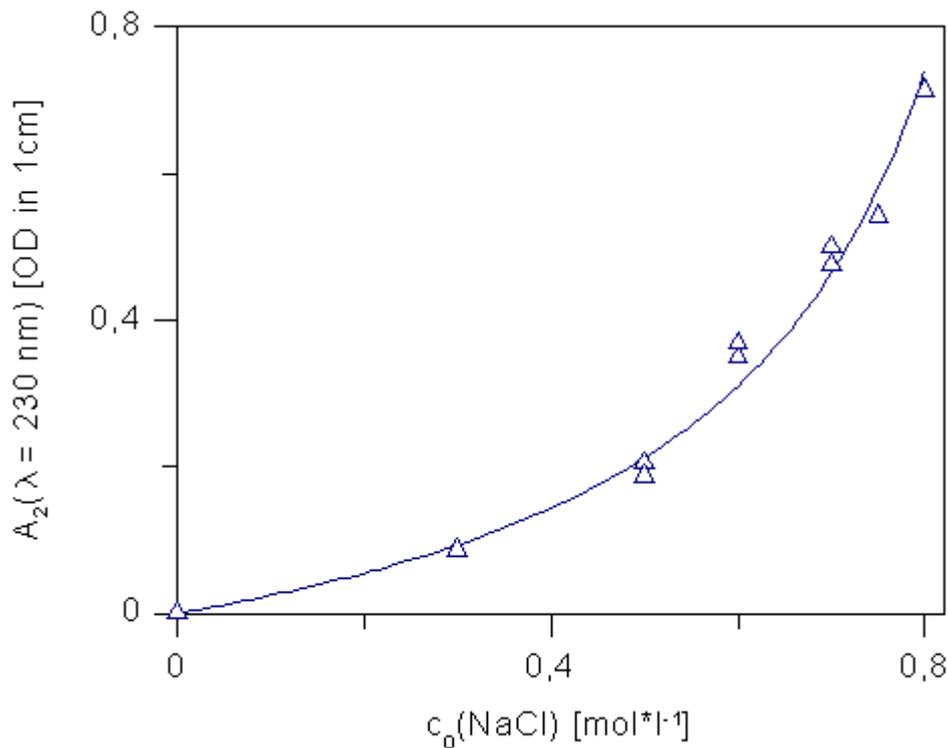


Abb. 5.15 Amplituden  $A_2$  aus Einzelanpassungen von  $A_{230}(t)$  an (5.20) bei der BzBr-Solvolyse in wässriger 10,4 mM SDS-Lösung mit  $c_0(\text{BzBr}) = 1,26$  mM und  $c(\text{NaOH}) + c(\text{NaCl}) = 0,8$  M bei 50,9 °C, als Funktion von  $c(\text{NaCl})$ .

An die "experimentellen" Amplituden wurde die Amplitudenfunktion (5.27) nach Einsetzen der schon gefundenen Geschwindigkeitskonstanten angepaßt; dabei wurde nur der Parameter  $\{(\epsilon_{\text{BzCl}} - \epsilon_{\text{BzOH}}) = 1730 \pm 40 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}\}$  variiert. Die Amplitudenfunktion gibt die "experimentellen" Werte richtig wieder. Diese Übereinstimmung ist ein notwendiges Indiz zur Bestätigung des angenommenen Reaktionsschemas.

## 6 Kinetik der Enolat-Alkylierung mit Benzylbromid

Alkylierungsreaktionen zwischen Carbanionen (z. B. Enolaten) und Alkylhalogeniden sind typische Reaktionen zur C-C-Verknüpfung in der Organischen Synthese.

Stark basische Carbanionen werden durch Wasser vollständig protoniert und müssen daher in wasserfreien Medien synthetisiert und zur Umsetzung gebracht werden; häufig werden sie durch Alkoxidionen in den entsprechenden Alkoholen gebildet<sup>[57]</sup>. Weniger basische Carbanionen (z.B. einige Enolate von 1,3-Dicarbonylverbindungen) sind bereits in wäßrigen alkalischen Lösungen stabil. Ein Vertreter dieser Klasse mit ausgesprochen niedriger Basizität ist das Enolat des 2-Benzylindan-1,3-dions (BzInd<sup>-</sup>). Seine C-Alkylierungsprodukte sind nicht mehr C-H-acide, so daß eine Mehrfach-Alkylierung ausgeschlossen ist. Durch seine Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$ , die bei der C-Alkylierung völlig verschwindet, ist es leicht photometrisch detektierbar und eignet sich gut für kinetische Untersuchungen seiner Alkylierungsreaktionen in wasserhaltigen Lösungsmitteln.

### 6.1 Das Reaktionssystem für die Alkylierung eines Enolations

Die hier betrachtete Umsetzung eines Carbanions als Nukleophil und eines Alkylhalogenids als Elektrophil ist die Reaktion des Enolats **3** von 2-Benzylindan-1,3-dion **1** (BzInd) mit Benzylbromid **6** (BzBr). Das Enolation **3** (BzInd<sup>-</sup>) wird vor der Reaktion durch Abstraktion eines Protons aus dem C-H-aciden 1,3-Diketon **1** (oder dem tautomeren Enol **2**) gebildet:

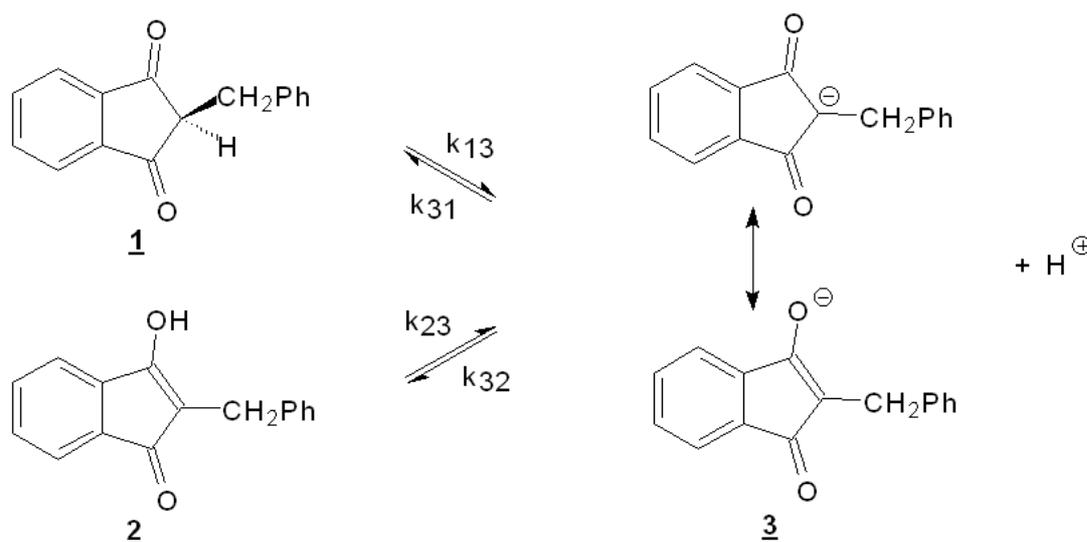


Abb. 6.1 Reaktionsschema für die Dissoziation und Tautomerie des 2-Benzylindan-1,3-dions.

Die Kinetik und das thermodynamische Gleichgewicht dieser Reaktion wurde bereits in verschiedenen Wasser / Dioxan / Puffer Mischungen und Wasser / Igepal / *n*-Heptan / Puffer Mikroemulsionen bei Standardbedingungen von *K. Stickdorn* untersucht<sup>[19]</sup>; außerdem sind für das unsubstituierte Indan-1,3-dion entsprechende Untersuchungen in Mischungen von Wasser und Dimethylsulfoxid bekannt<sup>[58]</sup>.

Der  $pK_a$  Wert für die Dissoziation des Diketons **1** zum Enolat **3** beträgt in Wasser  $pK_{13} = 5,9$ , in Wasser / 1,4-Dioxan (1:1)  $pK_{13} = 6,5$  und in einer wasser- und heptanreichen Mikroemulsion  $pK_{13} = 6,9$ <sup>[59]</sup>. Für das Enol des Indan-1,3-dions ist der  $pK_a$  Wert in Wasser um etwa 3,5 und in 90 % wäßrigem DMSO noch um 2,3 niedriger als für das Diketon; die zunehmende Begünstigung des Enols gegenüber dem 1,3-Diketon durch weniger polare Lösungsmittel ist allgemein. Die Einführung eines elektronenziehenden Phenyl-Substituenten in der 2-Position anstelle des Wasserstoffs begünstigt ebenfalls das Enol (in Wasser um einen Faktor 70, so daß bei 20 °C 2,4 % Enol neben 97,6 % Diketon vorliegen<sup>[60]</sup>); umgekehrt sollte also ein Benzyl-Substituent mit +I-Effekt das Diketon gegenüber dem Enol noch mehr stabilisieren.

Das Enolat **3** bildet bei  $pH \cong pK_{13}$  mit dem Diketon **1** bzw. Enol **2** leicht ein stabileres Addukt (Enolat eines Bindons)<sup>[61]</sup>; es sind daher nur genügend alkalische Lösungen, die kein Diketon bzw. Enol mehr neben dem Enolat enthalten, über längere Zeit stabil. Zu erkennen ist das Enolat des Bindons an seiner längerwelligen Absorption (rote Farbe der Lösung,  $\lambda_{max} = 488$  nm). In wasserreichen mizellaren Lösungen genügt aber bereits eine NaOH-Konzentration von  $10^{-3}$  mol/l, damit das Dissoziationsgleichgewicht des BzInd zu mindestens 99,99 % (bzw. > 99 % bei anionischen Mizellen) auf der Seite des Enolats **3** liegt und diese Reaktion zurückdrängt.

Die Alkylierungsreaktion kann durch das folgende Reaktionsschema beschrieben werden:

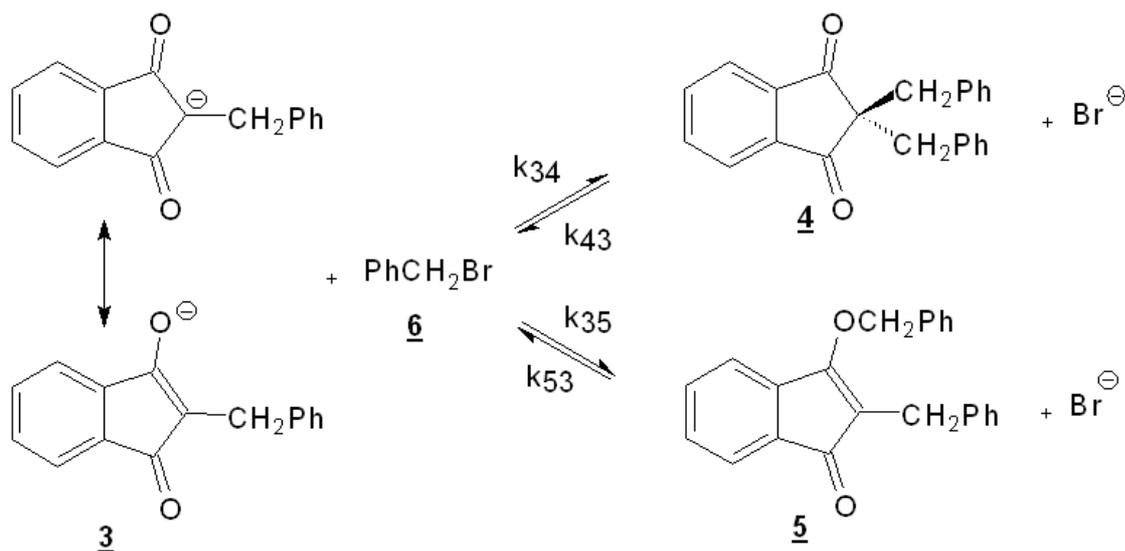


Abb. 6.2 Reaktionsschema für die Alkylierung des Enolats des 2-Benzylindan-1,3-dions mit Benzylbromid.

Das Nukleophil **3** reagiert am benzyliischen Kohlenstoff des BzBr vorzugsweise mit dem leichter polarisierbaren 2-Kohlenstoff; dabei bildet sich in einer typischen  $S_N2$ -Reaktion das C-Alkylierungsprodukt **4** (Bz<sub>2</sub>Ind). Wenn die Reaktion (bei höherer Temperatur und größerer Dielektrizität des Lösungsmittels) zunehmenden  $S_N1$ -Charakter bekommt, ist für den Angriff des aus dem BzBr vorgebildeten Benzylkations am Nukleophil die Stelle der höchsten Ladungsdichte zunehmend bevorzugt. Ein solcher Angriff führt (hier nur als unbedeutende Nebenreaktion) zum O-Alkylierungsprodukt **5**. In Gegenwart von Wasser und insbesondere Hydroxidionen hydrolysieren solche Enolether (**5**) allgemein leicht zum Enolat (**3**) und (Benzyl-) Alkohol. Das Produkt der thermodynamischen Reaktionskontrolle bei Überschuß von Benzylbromid ist daher das 2,2-Dibenzylindan-1,3-dion **4**.

Bei Vernachlässigung der O-Alkylierung läuft die Umsetzung als  $S_N2$ -Reaktion einheitlich nach dem Schema (6.1):



Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich bei Vernachlässigung der Aktivitätskorrekturen ein Zeitgesetz jeweils erster Ordnung in bezug auf jeden der beiden Reaktanden:

$$-\frac{dm(\text{BzInd}^-)}{dt} = k_{\text{BzInd}} m(\text{BzBr}) m(\text{BzInd}^-) \quad (6.2)$$

$$-\frac{dm(\text{BzBr})}{dt} = m(\text{BzBr}) \left[ k_{\text{H}_2\text{O}} + m(\text{HO}^-) k_{\text{OH}} + m(\text{BzInd}^-) k_{\text{BzInd}} \right] \quad (6.3)$$

In Gleichung (6.3) sind  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $k_{\text{OH}}$  die Geschwindigkeitskonstanten für die BzBr-Hydrolyse

durch Wasser und Hydroxidionen, die bereits in Kapitel 5 bestimmt wurden.

### 6.1.1 Auswahl der Reaktionsbedingungen

Um die Auswertung der kinetischen Messungen zu vereinfachen, wurde die Alkylierungsreaktion nach Möglichkeit unter der Bedingung pseudo-erster Ordnung durchgeführt. Die BzInd<sup>-</sup>-Konzentration wurde photometrisch bei  $\lambda_{\max} = 445$  nm detektiert. Bei unveränderter Konzentration der Überschlußkomponente (i.a. BzBr) ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Absorption  $A$  von der Reaktionszeit  $t$ :

$$A(t) = (A_0 - A_\infty) \cdot \exp(-k_{obs}t) + A_\infty \quad (6.4)$$

mit

$$k_{obs} = k_{BzInd}m(\text{Überschußkomponente}) \quad (6.5)$$

Beim angenommenen vollständigen Umsatz ist die Amplitude ( $A_0 - A_\infty$ ) proportional zur Anfangskonzentration der Unterschluß-Komponente (i.a. BzInd<sup>-</sup>).

Nach Möglichkeit wurde die Reaktion mit BzBr-Überschuß bei (zumindest in der Anfangsphase) vernachlässigbarer Solvolyse des BzBr durchgeführt. In verdünnten Tensid-Lösungen konnte das BzBr mangels ausreichender Löslichkeit und Stabilität nicht im konstanten Überschuß eingesetzt werden. In diesen Fällen wurde die Reaktion mit mindestens 10-fachem BzInd<sup>-</sup>-Überschuß durchgeführt und das Enolat bei etwas längerer Wellenlänge detektiert.

Wurde bei Messungen in Mikroemulsionen das Enolat in sehr hoher Konzentration eingesetzt, dann wurden kontinuierlich Proben des Reaktionsgemisches entnommen und vor der Analyse in geeigneter Weise verdünnt. Alternativ dazu wurde das bei der Reaktion entstehende Bromidion potentiometrisch detektiert.

## 6.2 Reaktion des BzBr mit BzInd in wäßriger Lösung

Die Alkylierungsreaktion läuft in Mikroemulsionen auch in der wäßrigen Pseudophase ab. Daher muß die Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd,w}$  in dieser Pseudophase bestimmt werden. Da BzBr in Wasser unlöslich ist, wird es in einer minimalen Tensidkonzentration in Lösung gehalten. Die gesuchte Geschwindigkeitskonstante kann dann durch Extrapolation auf die Tensidkonzentration 0 bestimmt werden.

Für die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr niedrigen Tensidkonzentrationen wurde Enolat im 10- bis 30-fachen Überschuß gegenüber BzBr eingesetzt. Nach Einspritzen einer Lösung von BzBr-haltigen Mizellen (8,8 mmol/kg BzBr in 4,2 % wäßrigem C<sub>12</sub>E<sub>23</sub>) in die in der Küvette vorgelegte Enolatlösung (4,56 mmol/kg BzInd<sup>-</sup> + 14,5 mmol/kg NaOH) konnte die Abnahme der Enolat-Absorption  $A$  jeweils zwischen 40 und 100 s lang (i.a.

weniger als eine Halbwertszeit) beobachtet werden, bevor sich die Lösung trübte und das Produkt ( $\text{Bz}_2\text{Ind}$ ) kristallisierte. Bei der Auswertung der  $A(t)$  Kurven erfolgte eine Kompensation der beginnenden Trübung durch jeweilige Subtraktion der zeitgleich gemessenen Trübung bei  $\lambda = 600 \text{ nm}$ . Die Ermittlung von  $k_{obs}$  und  $k_{\text{BzInd}}$  erfolgte nach Gleichung (6.4-6.5), wobei die Amplituden wahlweise aus der Krümmung der Exponentialfunktion oder als Differenzen zwischen End- und Anfangsabsorption bestimmt wurden. Die Endabsorptionen  $A_\infty$  wurden jedoch in allen Fällen durch am Küvettenrand abgeschiedene Kristallkeime zu höheren Werten verfälscht, was generell zu niedrige Amplituden ergab (vgl. Abb. 6.3). Die Anpassungen der  $k_{obs}$  wurden dann wahlweise mit festen Amplitudenwerten vorgenommen, die sich aus einer der beiden Regressionsgeraden aus Abb. 6.3 berechnen. Die Abb. 6.4 zeigt die angepaßten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{BzInd}}$  in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration (vgl. auch Tabelle A3.1 im Anhang).

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{BzInd},w}$  in Wasser (bzw. wäßrigen Kompartimenten der Mikroemulsionen) wurde aus den  $k_{\text{BzInd}}(c(S))$  auf die Tensidkonzentration  $c(S) = 0$  extrapoliert.

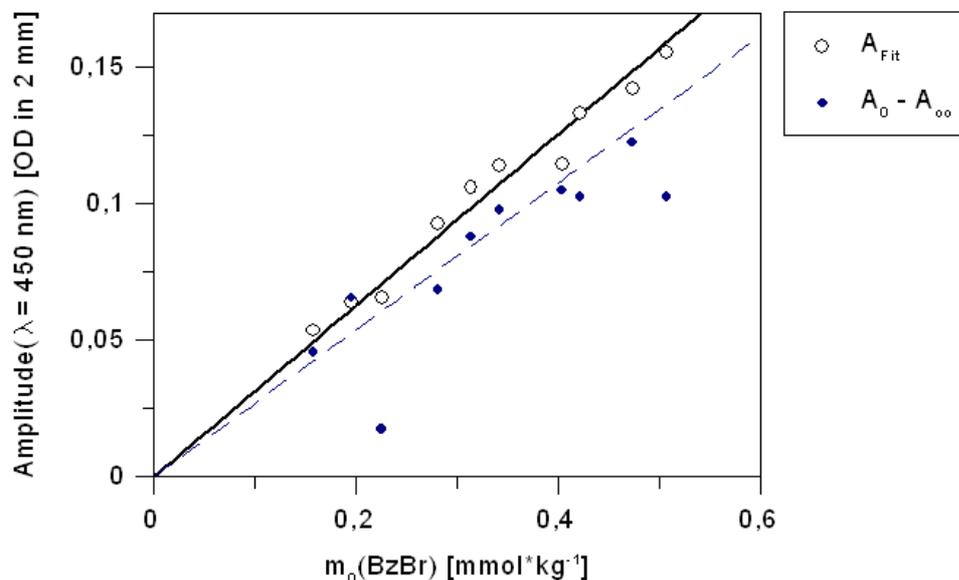


Abb. 6.3 Änderung der Absorption während der Reaktion von überschüssigem  $\text{BzInd}^-$  (4,3 - 4,5 mmol/kg) +  $\text{BzBr}$  in wäßriger  $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$ -Lösung bei  $40,5 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $c(\text{C}_{12}\text{E}_{23}) / c(\text{BzBr}) = 28$ .  $A_0$  ist die Absorption vor Zugabe der konzentrierten  $\text{BzBr}$ -haltigen Tensidlösung (1,75),  $A_\infty$  diejenige nach Ende der Reaktion und Abzentrifugieren des kristallinen Produktes;  $A_{\text{Fit}}$  ist die bei freier Anpassung der  $A(t)$  an Gleichung (6.4) erhaltene Amplitude einer Exponentialfunktion.

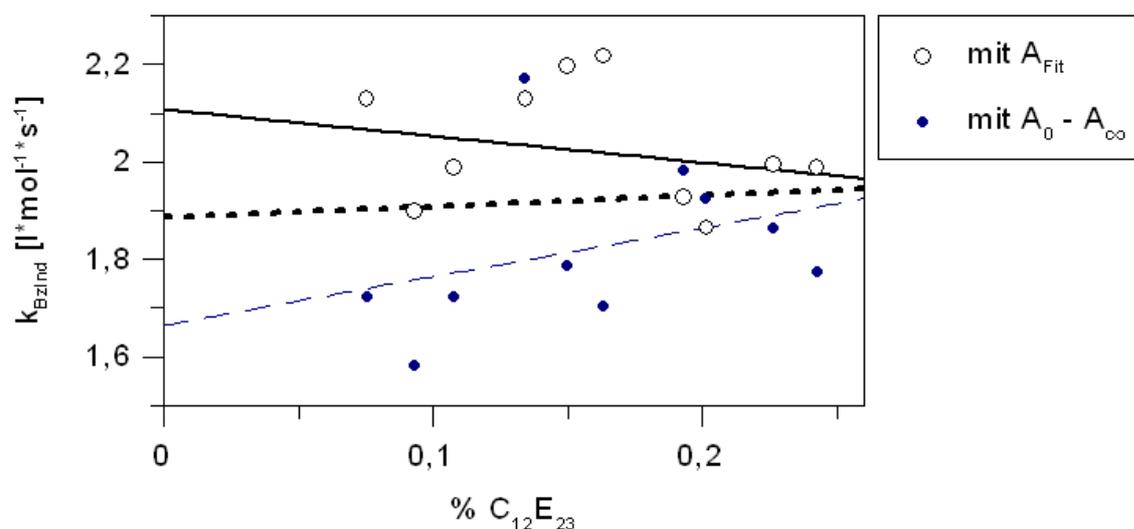


Abb. 6.4 Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  der Reaktion von überschüssigem BzInd<sup>-</sup> (4,3 - 4,5 mmol/kg) mit BzBr in wässriger C<sub>12</sub>E<sub>23</sub>-Lösung bei 40,5 °C bei  $c(C_{12}E_{23}) / c(BzBr) = 28$  als Funktion der Tensidkonzentration.

Für 20 °C sind die Ergebnisse in den [Abbildungen 6.5](#) (Amplituden) und [6.6](#) (Geschwindigkeitskonstanten) sowie in Tabelle [A3.2](#) im Anhang gezeigt. Bei diesen Messungen dauerte es 3 - 8 Minuten bis zur Trübung aufgrund der Kristallisation des Produktes. Daher wurden die Amplituden von vornherein nur als  $A_{Fit}$  aus der Krümmung der  $A(t)$ -Kurven zugleich mit den  $k_{obs}$  angepaßt und zur Kontrolle mit den aus den Einwaageverhältnissen zu erwartenden verglichen (letztere werden etwas übertroffen).

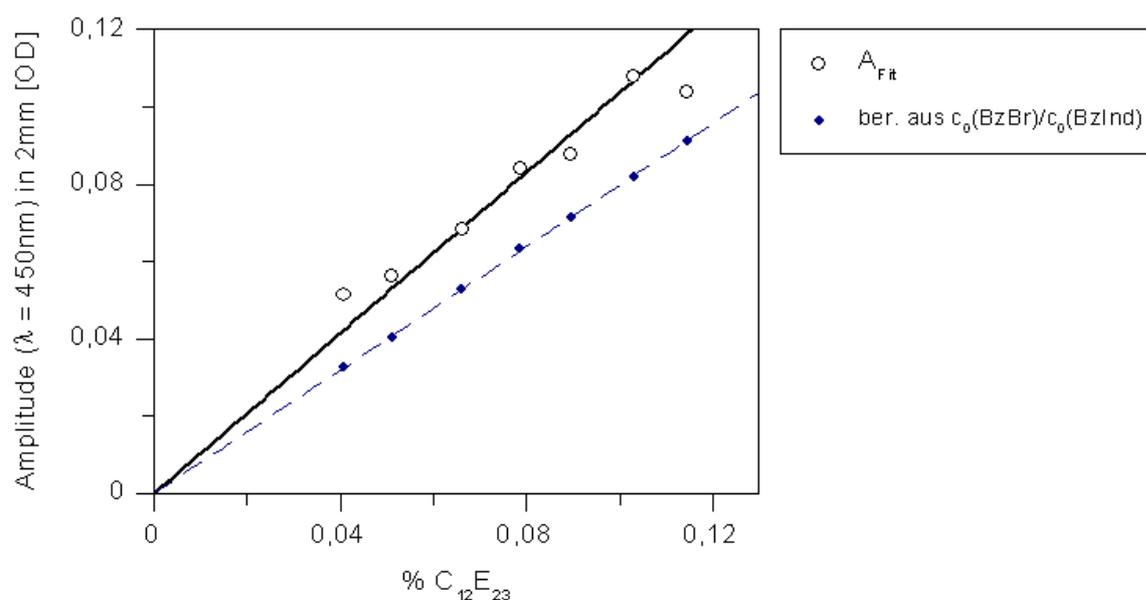


Abb. 6.5 Änderung  $A_{Fit}$  der Absorption während der Reaktion von überschüssigem BzInd<sup>-</sup> (4,3 - 4,5 mmol/kg) + BzBr in wässriger C<sub>12</sub>E<sub>23</sub>-Lösung bei 20 °C mit  $c(C_{12}E_{23}) / c(BzBr) = 28$ .

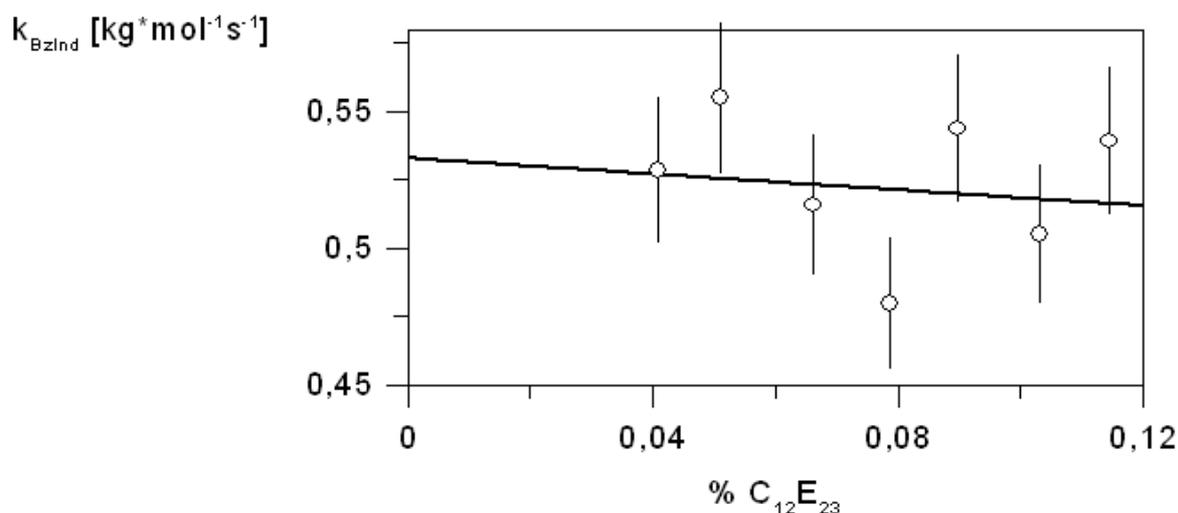


Abb. 6.6 Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  der Reaktion von überschüssigem  $BzInd^-$  (4,3 - 4,5 mmol/kg) mit  $BzBr$  in wäßriger  $C_{12}E_{23}$ -Lösung bei 20 °C bei  $c(C_{12}E_{23}) / c(BzBr) = 28$  als Funktion der Tensidkonzentration.

Es ist zu erkennen, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  im Meßbereich kaum von der Tensidkonzentration abhängt; damit führt die Extrapolation auf  $c(\text{Tensid}) = 0$  zu sicheren Werten für die Geschwindigkeitskonstante in reinem Wasser,  $k_{BzInd,w}$  (siehe [Tabelle 6.1](#)). Entsprechende Versuche in Lösungen ionischer Tenside sind wegen der höheren  $cmc$ , unterhalb der kein  $BzBr$  solubilisiert wird, und konzentrationsabhängiger elektrostatischer Wechselwirkung mit dem Enolat ungünstig.

### 6.3 Die Geschwindigkeitskonstante $k_{BzInd}$ in mizellaren wäßrigen Lösungen

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  der Alkylierungsreaktion in wäßriger Tensidlösung wurde für die in [Tabelle 3.1](#) angegebenen Tenside bei 20 und 40,5 °C in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration (bis zu 20 Masse-% in etwa gleichen Abständen auf logarithmischer Skala) gemessen. Das  $BzBr$  / Tensid Verhältnis wurde so klein gewählt (molar < 1:8), daß die Reaktionsgeschwindigkeit ( $k_{obs}$  für die Anfangsphase der Reaktion) der  $BzBr$ -Anfangskonzentration proportional war.

Bei Tensidkonzentrationen deutlich oberhalb der jeweiligen  $cmc$  kann genug  $BzBr$  in den Mizellen solubilisiert werden, um einen 10-fachen Überschuß gegenüber dem Enolat zu erzielen; letzteres wurde normalerweise bei Reaktionsbeginn in einer Konzentration von 0,2 mmol/kg zugesetzt. Um die Solvolyse der Überschußkomponente  $BzBr$  weitgehend einzuschränken, wurde eine eisgekühlte höher konzentrierte  $BzBr$  / Tensid-Lösung erst unmittelbar vor der Injektion der alkalischen Enolatlösung mit vortemperiertem Wasser auf die gewünsch-

te Tensidkonzentration verdünnt. Außerdem wurden an die  $A(t)$  Kurve bei langsameren Reaktionen abschnittsweise Exponentialfunktionen (Gleichung 6.4) angepaßt und deren  $k_{obs}$  nicht durch die Anfangskonzentration des BzBr, sondern durch die mittlere BzBr-Konzentration im ausgewerteten Reaktionsabschnitt dividiert, um  $k_{BzInd}$  zu erhalten. Diese mittlere BzBr-Konzentration wurde aus der BzBr-Anfangskonzentration und der jeweiligen Solvolyse-Zeitkonstante des BzBr berechnet. Im Anhang (Tabelle A3.3) sind mit den Ergebnissen von Tabelle 5.6, 5.7 und den Gleichungen (5.9), (4.47) berechnete Stützwerte für die reziproke Hydrolyse-Zeitkonstante ( $\tau = k_{obs}^{-1}$ ) angegeben, zwischen denen entsprechend interpoliert wurde.

In Abbildung 6.7 und den Tabellen A3.4, A3.5 im Anhang sind die "experimentellen" Geschwindigkeitskonstanten  $k_{BzInd} = k_{obs} / c(\text{BzBr})$  als Funktionen der Tensidkonzentration gezeigt. Nach dem PPIEM<sup>[62]</sup> erhält man für diese gemäß Gleichung (4.47) den Ausdruck:

$$k_{BzInd} = \frac{\phi_w k_{BzInd,w} + \phi_s k_{BzInd,s} Q_{sw}(\text{BzInd}^-) Q_{sw}(\text{BzBr})}{(\phi_w + Q_{sw}(\text{BzInd}^-) \phi_s) \cdot (\phi_w + Q_{sw}(\text{BzBr}) \phi_s)} \quad (6.6)$$

Für die Anpassungen werden i.a. die Verteilungskoeffizienten  $Q_{sw}(\text{BzBr})$  aus Tabelle 5.6 als feste Parameter benutzt.

Wie in Kapitel 4.2 diskutiert, sind die Verteilungskoeffizienten  $Q_{sw}(\text{BzInd}^-)$  in Lösungen ionischer Mizellen vom elektrischen Potential der Mizellen bzw. der Elektrolytkonzentration abhängig. Für wäßrige SDS-Lösungen bei 25 °C fanden *Hartland et al.*<sup>[63]</sup> eine lineare Beziehung zwischen dem Mizellenpotential  $\phi_s$  und dem Logarithmus der Ionenstärke  $I$ :  $\phi_s = -55 \text{ mV} + 41 \text{ mV} \cdot \lg(I/[M])$ . Die Ionenstärke in der wäßrigen Pseudophase wird hier mit der üblichen Annahme eines konstanten Belegungsgrades der Mizelle mit Gegenionen ( $\beta = 0,73$ <sup>[64]</sup>) berechnet. Für den Verteilungskoeffizienten wird wegen Gleichung (4.34) angesetzt:

$$Q_{sw}(\text{BzInd}^-) = Q'_{sw}(\text{BzInd}^-) \exp(\phi_s F / RT) \quad (6.7)$$

wobei  $Q'_{sw}(\text{BzInd}^-)$  der als konstant zu behandelnde Verteilungskoeffizient in Abwesenheit einer Potentialdifferenz  $\phi_s$ ,  $F$  die Faradaykonstante und  $R$  die molare Gaskonstante ist.

Für die Anpassung der  $k_{BzInd}(\phi_s)$  in DTAB-Lösungen wurde Gleichung (4.60) mit  $c(\text{Z}) = c(\text{S}) = c(\text{Br}^-) = c(\text{DTAB})$ ,  $c(\text{B}) = c(\text{BzBr})$  und  $K_{AZ} = K_{BzIndBr}$  benutzt:

$$k_{BzInd} = \frac{k_{BzInd,w} + k_{BzInd,s} K_{BzIndBr} \frac{\beta}{1-\beta} Q_{sw}(\text{BzBr})}{\left(1 + K_{BzIndBr} \frac{\beta}{1-\beta}\right) \cdot (\phi_w + Q_{sw}(\text{BzBr}) \phi_s)} \quad (6.8)$$

Der Term  $K_{BzIndBr} \beta / (1 - \beta) = Q_{sw}(\text{BzInd}^-) \phi_s / \phi_w$  wurde dabei als konstanter Parameter angepaßt. Wegen der nahezu quantitativen Adsorption des BzInd<sup>-</sup> an den Mizellen (Reaktion

nur in der Mizellaren Pseudophase) gelangen auch Anpassungen an Gleichung (4.61) bzw. der Übertragung (6.9), die in Abb.6.7 gezeigt sind.

$$k_{BzInd}(c(\text{DTAB}) > \text{cmc}) = k_{BzInd,s} \frac{Q_{sw}(\text{BzBr})}{\phi_w + Q_{sw}(\text{BzBr})\phi_s} \quad (6.9)$$

Die freien Parameter aller zugehörigen Anpassungen sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt, und die zugehörigen theoretischen Kurven sind in Abbildung 6.7 mit eingetragen.

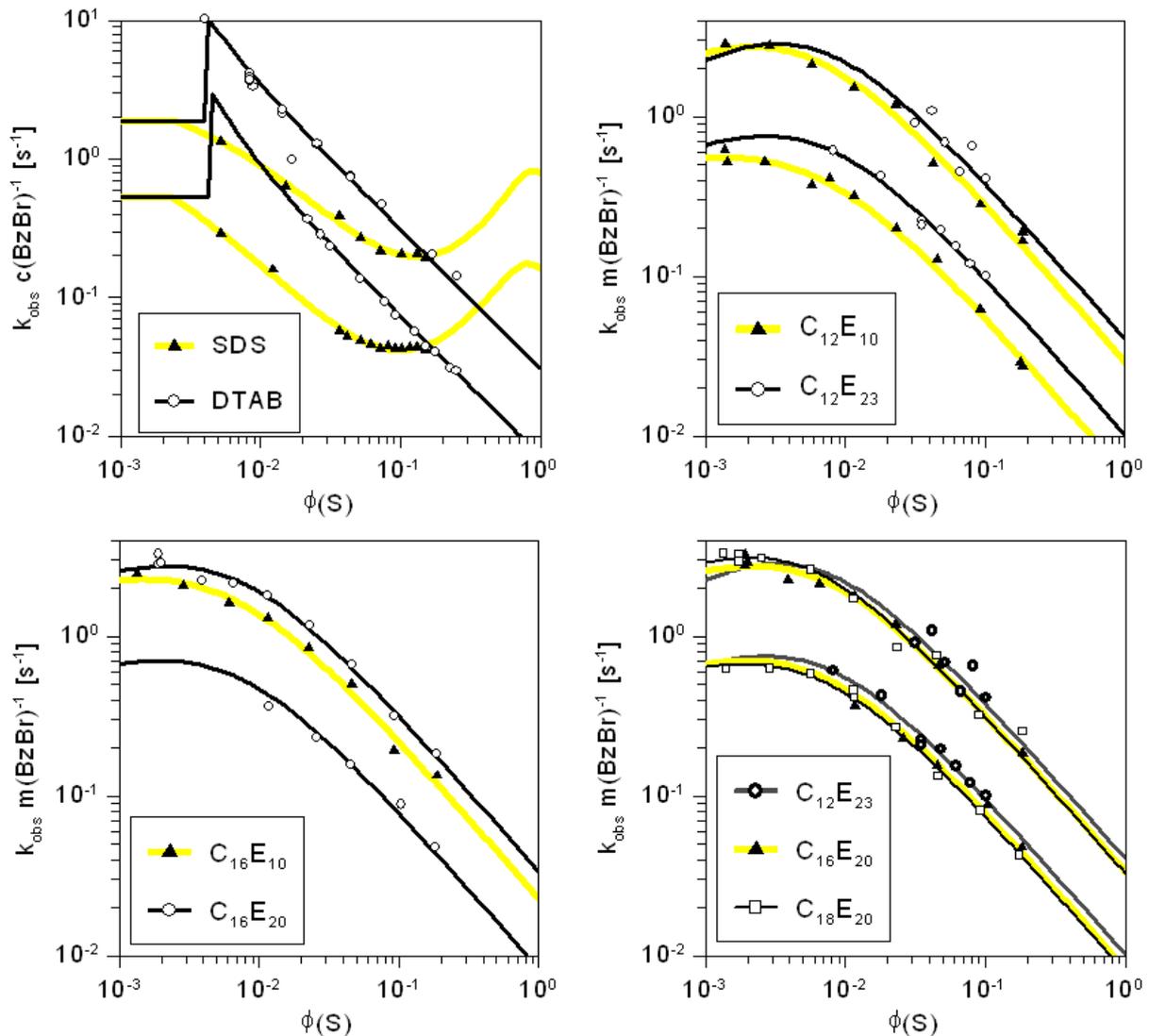


Abb. 6.7 Reaktion von BzBr und dem Enolat anion von BzInd in wässriger, schwach alkalischer Tensidlösung bei 20 °C (untere Kurvenschar) und 40,5 °C: Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  als Funktion des Volumenbruchs von (Tensid + BzBr) bei BzBr / Tensid Volumenverhältnissen  $< 0,05$ . Die Kurven kennzeichnen die Anpassungen nach einem modifizierten PPIE Modell (Gleichung 4.46) mit Parametern aus Tabelle 6.1. (Messwerte in Anhang A3.4)

Tabelle 6.1 Verteilungskoeffizient  $Q_{sw}(\text{BzInd}^-)$  und Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{BzInd},s}$  für die Alkylierung des  $\text{BzInd}^-$  mit  $\text{BzBr}$  (Reaktion 6.3) in der tensidreichen Pseudophase bei 20 und 40,5 °C. Die Verteilungskoeffizienten  $Q_{sw}(\text{BzBr})$  entsprechen denen ohne Elektrolyt-Zusatz (Tabelle 5.6).

\*)  $Q_{sw}(\text{BzBr}) = 171 \pm 6$ , d.h. signifikant kleiner als ohne  $\text{BzInd}^-$

\*\*\*)  $Q_{sw}(\text{BzInd}^-) = Q_{sw}(\text{BzInd}^-)$  bei  $\phi_s = 0$

\*\*\*\*)  $K_{\text{BzIndBr}}(20\text{ °C}) > 2,1 (1-\beta)/\beta$ ;  $K_{\text{BzIndBr}}(40,5\text{ °C}) > 3,9 (1-\beta)/\beta$ ;  $\beta$  = Fraktion der in der Sternschicht neutralisierten Ladungen der Mizelle;  $K_{\text{BzIndBr}} = Q_{sw}(\text{BzInd}^-)/Q_{sw}(\text{Br}^-)$ .

Nukleophil: $\text{BzInd}^-$	$T = 293\text{ K}$		$T = 313,5\text{ K}$		$E_a$ [kJ/mol]
	$10^3 k_{\text{BzInd},w} = 530 \pm 100\text{ kg/mol/s}$		$10^2 k_{\text{BzInd},w} = 190 \pm 50\text{ kg/mol/s}$		
Tensid	$10^3 k_{\text{BzInd},s}$ [kg/mol/s]	$Q_{sw}(\text{BzInd}^-)$	$10^2 k_{\text{BzInd},s}$ [kg/mol/s]	$Q_{sw}(\text{BzInd}^-)$	
SDS	$160 \pm 120$	$8 \pm 5^{**}$	$70 \pm 40$	$80 \pm 60^{*,**}$	$60 \pm 40$
DTAB	$10 \pm 2$	$> 1000^{***}$	$4 \pm 2$	$> 1000^{***}$	$60 \pm 20$
$\text{C}_{12}\text{E}_{10}$	$5,8 \pm 0,3$	$150 \pm 30$	$2,9 \pm 0,2$	$290 \pm 80$	$60 \pm 4$
$\text{C}_{12}\text{E}_{23}$	$10 \pm 0,5$	$240 \pm 110$	$4,7 \pm 1,5$	$70 \pm 120$	$55 \pm 9$
$\text{C}_{16}\text{E}_{10}$	--	--	$2,3 \pm 0,2$	$230 \pm 60$	--
$\text{C}_{16}\text{E}_{20}$	$8,3 \pm 0,6$	$220 \pm 60$	$3,4 \pm 0,2$	$240 \pm 40$	$52 \pm 4$
$\text{C}_{18}\text{E}_{20}$	$7,9 \pm 0,3$	$190 \pm 30$	$3,3 \pm 0,3$	$320 \pm 90$	$53 \pm 4$

Es zeigt sich, daß die Reaktion in den Mizellen durchschnittlich um einen Faktor 50 langsamer abläuft als in den wäßrigen Domänen der Lösung (die abweichenden Ergebnisse in SDS-Mizellen sind sehr unsicher). Da die Aktivierungsenergie  $E_A$  im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant ist, sind sterische Gründe dafür am wahrscheinlichsten. Das vergleichsweise größere  $k_{\text{BzInd},s}$  in SDS-Mizellen ist ein Hinweis darauf, daß die zugehörige mizellare Reaktionsschicht wasserähnlicher, also weiter außen lokalisiert ist als bei den anderen Mizellen.

Andererseits werden in neutralen und insbesondere kationischen Mizellen beide Reaktanden gut angereichert. In der Nähe der *cmc* wurde dadurch in DTAB-Mizellen eine Beschleunigung des Gesamtumsatzes um eine Größenordnung gegenüber dem in Wasser erreicht, wobei jedoch nur geringe Konzentrationen von  $\text{BzBr}$  solubilisiert werden konnten.

Die Verteilungskoeffizienten  $Q_{sw}(\text{BzInd}^-)$  haben für die Mizellen aus Alkylpolyoxyethylenen Werte zwischen 150 und 250 und steigen möglicherweise etwas mit zunehmender Temperatur, d. h. zunehmender Dehydratisierung der Polyetherketten. Bei den Ergebnissen in wäßriger DTAB-Lösung zeigen die Werte für die Ionenaustauschkonstante ( $K_{\text{BzInd-Br}} > 1$  bei  $\beta < 0,7$ ) und die Möglichkeit einer gleichwertigen Anpassung nach Gleichung (6.9), daß das  $\text{BzInd}^-$  an

DTAB-Mizellen im Falle niedriger  $\text{Br}^-$  bulk Konzentrationen nahezu quantitativ adsorbiert wird.

Die signifikante Erniedrigung des Verteilungskoeffizienten  $Q_{sw}(\text{BzBr})$  in wäßrigem SDS /  $\text{BzInd}^-$  Gemisch bei 40,5 °C (nicht jedoch bei 20 °C) um den Faktor  $0,6 \pm 0,07$  gegenüber dem ohne Gegenwart von Enolat-Anionen könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Enolationen mit BzBr oberhalb einer *Krafft*-Temperatur zwischen 20 und 40,5 °C (mizellare) Aggregate mit weniger SDS bilden und sich somit als echte Amphiphile verhalten.

### 6.3.1 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom BzBr / Tensid Verhältnis

Die Geschwindigkeit der Alkylierungsreaktion wurde bei konstanter Tensidkonzentration (3,66 % DTAB) in Abhängigkeit von der BzBr-Konzentration (bis zu dessen Solubilisationsgrenze) beobachtet; dabei war das BzBr immer im großen Überschuß gegenüber  $\text{BzInd}^-$ .

Eine Proportionalität zwischen  $c(\text{BzBr})$  und  $k_{obs}$  wird nur für niedrige BzBr-Konzentrationen ( $c(\text{BzBr}) / c(\text{DTAB}) < 0,2$ ) beobachtet ([Abbildung 6.8](#), Tabelle [A3.6](#) im Anhang):

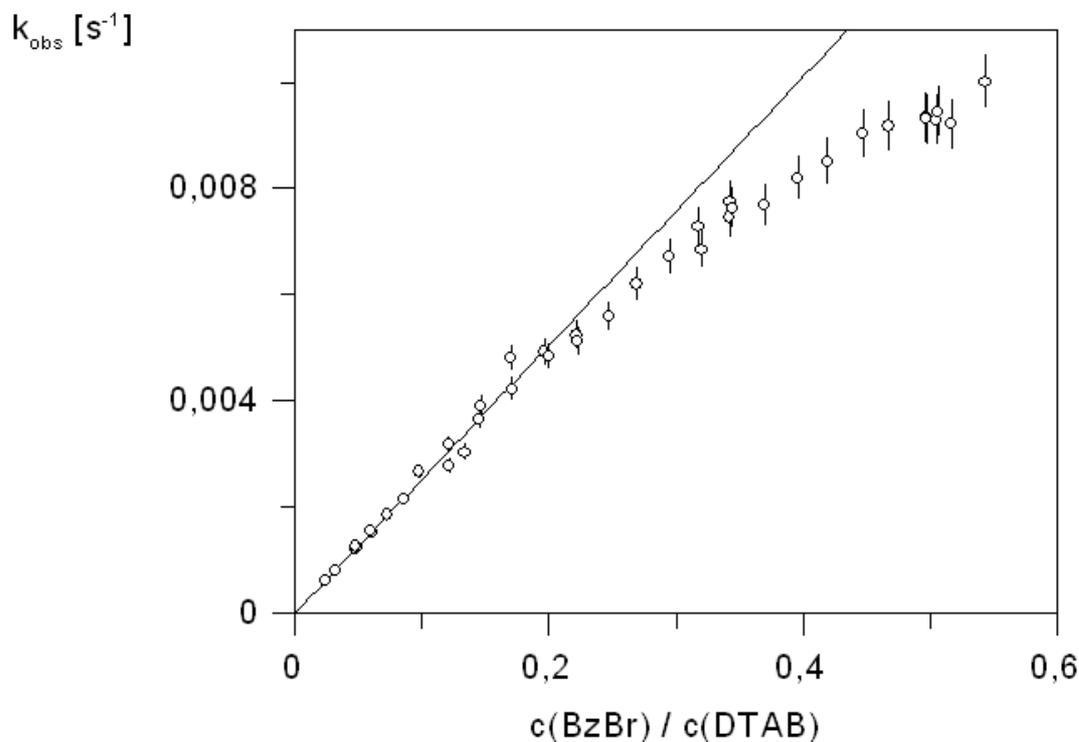


Abb. 6.8 Geschwindigkeitskonstante pseudo erster Ordnung bei der Alkylierung von  $\text{BzInd}^-$  mit BzBr in wäßriger 0,1187 M DTAB-Lösung bei 20 °C: Abhängigkeit vom molaren BzBr / Tensid Konzentrationsverhältnis.

Es ist wiederum zu berücksichtigen, daß das  $\text{BzInd}^-$  nahezu vollständig in der positiv gelade-

nen mizellaren Grenzschicht adsorbiert wird, die Reaktion also nur dort stattfindet. Damit kann Gleichung (6.10) Anwendung finden:

$$k_{obs} = k_{BzInd,s} \frac{Q_{sw}(BzBr)}{\phi_w + Q_{sw}(BzBr)\phi_s} \cdot c(BzBr) \quad (6.10)$$

Wegen  $\phi_s Q_{sw}(BzBr) \geq 13,7$  ergibt sich dann näherungsweise eine Proportionalität zwischen  $k_{obs}$  und  $c(BzBr) / \phi_s$ , da fast alles BzBr in den Mizellen gelöst ist.  $\phi_s$  wird mit der Näherung, daß nur DTAB und BzBr Volumenbeiträge zur mizellaren Pseudophase liefern, aus deren partiellen molaren Volumina  $V^*(i)$  berechnet:

$$\phi_s = c(DTAB) \cdot V^*(DTAB) + c(BzBr) \cdot V^*(BzBr) \quad (6.11)$$

Für  $V^*(BzBr)$  wird dabei das Molvolumen von reinem BzBr (0,1189 l/mol) eingesetzt. Für  $V^*(DTAB)$  wird ebenso verfahren (0,308 l/mol); jedoch ist dann die Anpassung von  $k_{BzInd,s}$  nach (6.6) an die experimentellen Daten unbefriedigend. Alternativ dazu wird  $V^*(DTAB)$  zusammen mit  $k_{BzInd,s}$  angepaßt, wobei sich ein deutlich kleinerer Wert ( $0,128 \pm 0,013$  l/mol) für den Volumenbeitrag des DTAB zur mizellaren Reaktionszone ergibt (Abb. 6.9):

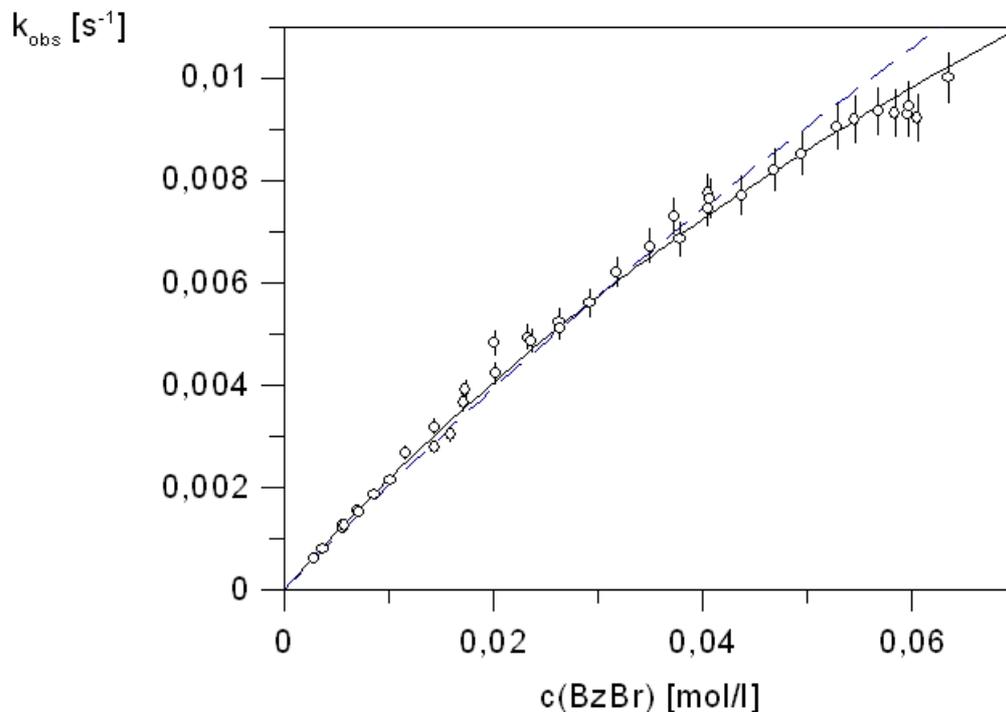


Abb. 6.9 Geschwindigkeitskonstante pseudo erster Ordnung bei der Alkylierung von BzInd<sup>-</sup> mit BzBr in wäßriger 0,1187 M DTAB-Lösung bei 20 °C: Abhängigkeit von der BzBr-Konzentration nach Gl. (6.10). "- - -": Annahme gegenüber den Reinsubstanzen unveränderter partieller molarer Volumina und Gleichverteilung des BzBr in der Mizelle; "—": freie Anpassung von  $V^*(DTAB)$  neben  $k_{BzInd,s}$ .

Für den Volumenbeitrag der unpolaren Dodecyl-Gruppen des DTAB zum Mizellvolumen errechnet sich nach einem Inkrementsystem von *Tanford* [65] ein Wert von 0,3233 l/mol . Der viel niedrigere frei angepaßte Wert für den Volumenbeitrag des DTAB zur Reaktionszone ( $0,128 \pm 0,013$  l/mol) im Verhältnis zum Volumenbeitrag des BzBr kann so interpretiert werden, daß das BzBr nur in die äußersten 40 % des Mizellvolumens (bzw. bis zu 15,5 % des Mizellradius) eindringt, also in der mizellaren Grenzschicht angereichert wird. Die inneren (BzBr-ärmeren) Bereiche der Mizellen sollten dann als eine weitere Pseudophase aufgefaßt werden. Bei Gleichverteilung des BzBr in der Mizelle wäre die Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd,s} = (8,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , während man bei freier Anpassung der reaktiven Zone in der Mizelle  $k_{BzInd,s} = (4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  erhält.

## 6.4 Kinetik der Reaktion in Mikroemulsionen

Die Alkylierungsreaktion wurde in Mikroemulsionen aus wäßriger NaOH, *n*-Alkan und Igepal CO-520 in Abhängigkeit von den Reaktand-Ausgangskonzentrationen  $c_0(\text{BzBr})$  und  $c_0(\text{Enolat})$  untersucht, wobei BzBr im großen Überschuß eingesetzt wurde. In diesem System wurde sie auch bei konstanten Reaktand-Ausgangskonzentrationen als Funktion der Tensidkonzentration beobachtet. Der Einfluß der Verteilung des BzBr zwischen der mizellaren und der öligen Pseudophase wurde in revers mizellaren Mikroemulsionen mit AOT untersucht, da in diesem System das Verhältnis  $\phi_o / \phi_s$  bei konstantem  $\phi_w / \phi_s$  leicht variiert werden kann.

### 6.4.1 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der BzBr-Konzentration

Die Reaktion wurde in einer o/w Mikroemulsion aus 42,5 % wäßriger 0,2 M NaOH, 42,5 % einer Mischung aus BzBr und *n*-Dodekan, sowie 15 % Igepal CO-520 bei 20 °C untersucht.

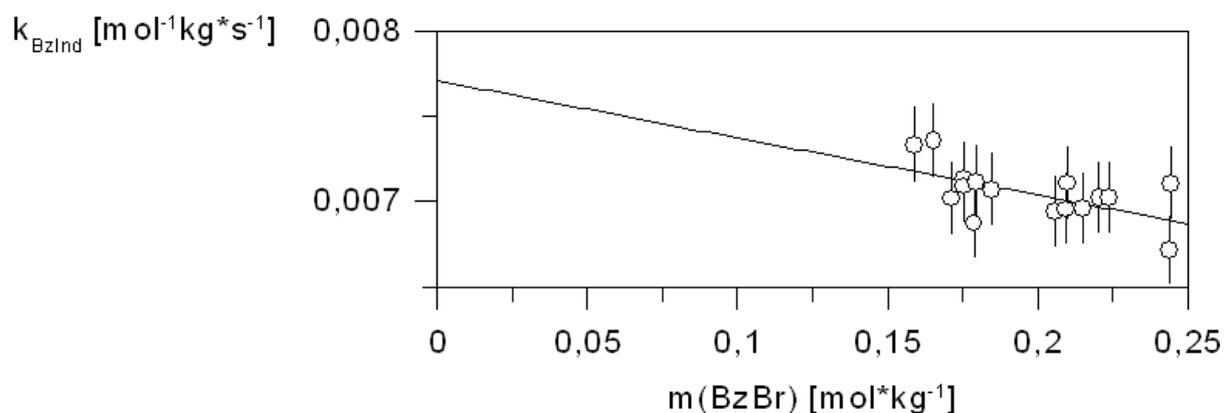


Abb. 6.10 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  von der BzBr-Konzentration in der Mikroemulsion bei 20 °C.

Die Anfangskonzentration an Enolat war jeweils 0,4 mmol/kg. Die Anfangskonzentration des Benzylbromids wurde zwischen 0,15 und 0,25 mol/kg (2,7 - 4,2 Masse-%) variiert. [Abb. 6.10](#) (und Tabelle [A3.7](#) im Anhang) zeigt die bei der Anpassung der  $A(t)$  Werte an (6.4) als  $k_{obs} / c(\text{BzBr})$  erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{BzInd}}$  als Funktion der BzBr-Konzentration. Es ist zu erkennen, daß in diesem Bereich die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{BzInd}}$  von der totalen BzBr-Konzentration nur schwach abhängig ist. Die beobachtete Abnahme von  $k_{\text{BzInd}}$  um 10 % bei Erhöhung des BzBr-Volumenbeitrags  $\phi(\text{BzBr})$  von 0 auf 0,03 bei konstanter Tensidkonzentration (Volumenbeitrag  $\phi(\text{Igepal CO-520}) = 0,125$ ) ist mit der Vergrößerung des Anteils der Grenzschicht  $\phi_s = \phi_s(\text{Igepal CO-520}) + \phi_s(\text{BzBr})$  zu erklären. Würde alles BzBr in der Grenzschicht adsorbiert, dann nähme das Konzentrationsverhältnis  $c_s(\text{BzBr})/c(\text{BzBr})$  und ebenso  $k_{\text{BzInd}}$  dabei sogar um 19 % ab.

#### 6.4.2 Abhängigkeit von der Enolat-Konzentration

Wie für das Benzylbromid, so wurde auch für das Enolat der Einfluß einer erhöhten Reaktanden-Konzentration auf die gemittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{BzInd}}$  in der Mikroemulsion untersucht. Leider kristallisiert bei Anwendung größerer Enolatkonzentrationen das Produkt  $\text{Bz}_2\text{Ind}$  in der Lösung so schnell, daß die Reaktion in diesen Fällen nicht mit photometrischer Detektion beobachtet werden konnte. Die folgende Abbildung ([Abb. 6.11](#), vgl. Tabelle [A3.8](#) im Anhang) zeigt die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bei relativ niedrigen Enolatkonzentrationen:

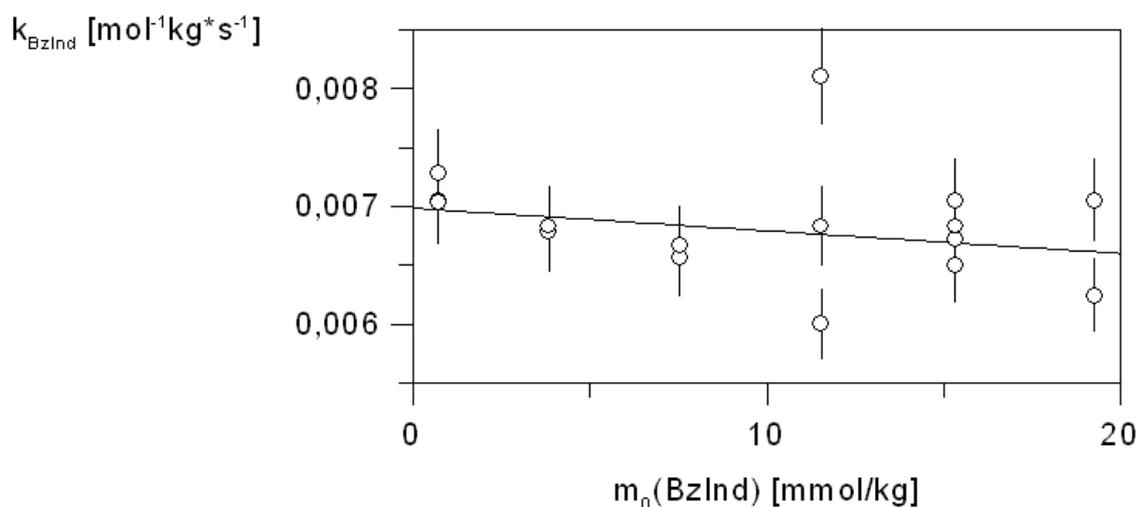


Abb. 6.11 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{BzInd}}$  für die Alkylierung von  $\text{BzInd}^-$  mit  $\text{BzBr}$  von der Enolat-Konzentration  $c(\text{BzInd}^-)$  bei  $\text{BzBr}$ -Überschuß in einer Mikroemulsion aus 12,5 % Igepal CO-520, 43,75 % wäßriger 0,2 M NaOH, 38,5 % *n*-Dodekan und 4,25 %  $\text{BzBr}$  bei 20 °C.

Man erkennt, daß die Geschwindigkeitskonstante in diesem BzInd<sup>-</sup>-Konzentrationsbereich allenfalls um 5 % abnimmt. Eine geringe Abnahme von  $k_{BzInd}$  bei zunehmender Enolatkonzentration kann wieder dadurch erklärt werden, daß die Konzentration an Grenzschichten durch die Adsorption des Enolats in der Grenzschicht ansteigt, so daß die BzBr-Konzentration in der Grenzschicht abnimmt. Von Bedeutung ist auch die Ladung der Enolationen: Je mehr Enolat in der Grenzschicht gelöst wird, desto negativer ist deren Potential, so daß der Verteilungskoeffizient für die BzInd<sup>-</sup>-Ionen zwischen wäßriger und tensidreicher Pseudophase mit zunehmender Belegung der Grenzflächen kleiner wird.

### 6.4.3 Abhängigkeit vom Öl / Wasser Verhältnis

In diesem Abschnitt wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Alkylierungsreaktion von der Tensidkonzentration bei konstanten Reaktand-Anfangskonzentrationen (3 % BzBr und 0,4 mM BzInd) untersucht. Der Anteil des Tensids Igepal CO-520 in der Mikroemulsion aus Dodekan / BzBr, 0,2 M wäßriger NaOH und Tensid wurde bei konstantem  $\alpha$  variiert. Die Ergebnisse sind in [Abbildung 6.12](#) und Tabelle [A3.9](#) im Anhang gezeigt.

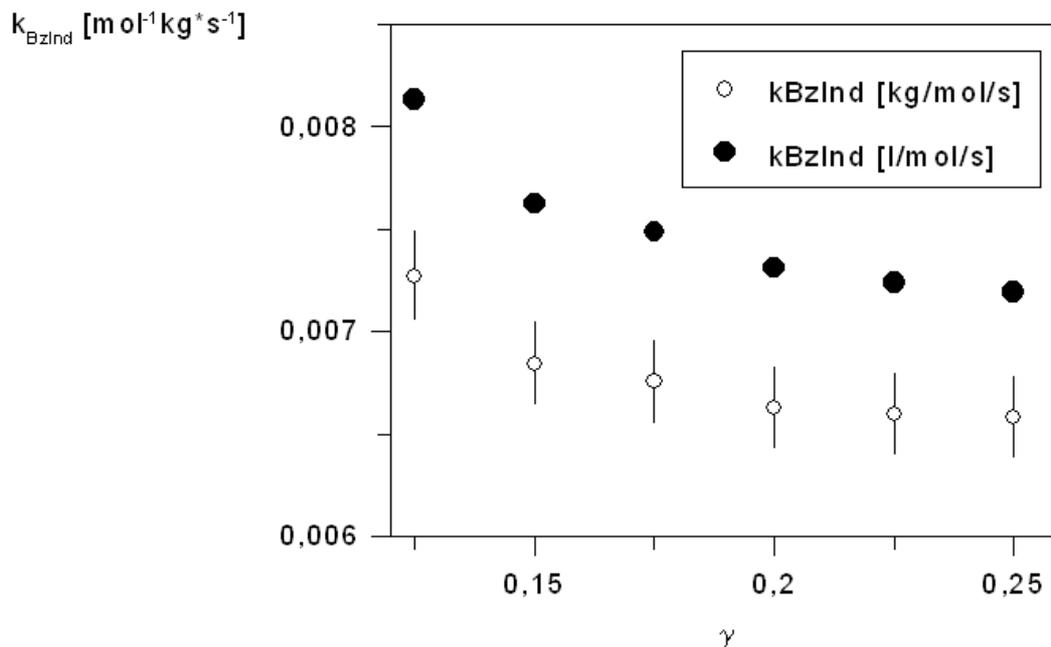


Abb. 6.12 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  bei 20 °C für die Alkylierung von BzInd<sup>-</sup> mit BzBr von der Tensid-Konzentration in einer Mikroemulsion aus Igepal CO-520, und gleichen Massenteilen **W** und **O** wobei **W** = wäßrige Lösung von 0,2 M NaOH und 1 mM BzInd, und **O** = BzBr (total 3 %) und *n*-Dodekan.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  nimmt mit zunehmender Grenzflächenkonzentration deutlich ab. Da die Reaktion praktisch ausschließlich in der Grenzschicht abläuft, sind zwei

gegensätzliche Effekte dafür verantwortlich: das Reaktionsvolumen nimmt proportional zur Tensidkonzentration zu; dies müßte die Reaktion beschleunigen, wenn einer der Reaktanden nicht bevorzugt in der Grenzschicht gelöst ist. Werden aber beide Reaktanden in der Grenzschicht angereichert, dann bewirkt die Vergrößerung des Reaktionsvolumens eine Verdünnung der Konzentration aller angereicherten Reaktanden. Dieser Fall tritt hier ein, da das Enolat in der Grenzschicht so stark angereichert wird, daß es sich auch schon bei kleinen Tensidkonzentrationen nahezu quantitativ im Reaktionsvolumen befindet. Steht dem BzBr nur ein kleines Grenzschichtvolumen zur Verfügung, ist seine Konzentration darin größer als in einem größeren. Am Ort des Enolats ist dann die BzBr-Konzentration bei kleiner Tensidkonzentration größer. Die Effekte können mit Gleichung (6.6) quantitativ betrachtet werden.

#### 6.4.4 Abhängigkeit vom Ölgehalt bei konstantem Verhältnis Wasser / Tensid

Die Kinetik der Alkylierungsreaktion wurde in w/o Mikroemulsionen aus Natronlauge (W), AOT (S) und BzBr in *n*-Heptan (O) untersucht, um den Einfluß der Verteilung des BzBr in die öligen Domänen besser erfassen zu können. Es wurden Messungen bei konstanter AOT-Konzentration bei variabler W-Konzentration und bei konstanter W-Konzentration und variabler AOT-Konzentration durchgeführt, jedesmal bei unterschiedlichen BzBr-Konzentrationen. Die Ergebnisse sind in Tabelle A3.10 im Anhang und in [Abbildung 6.13](#) zusammengestellt:

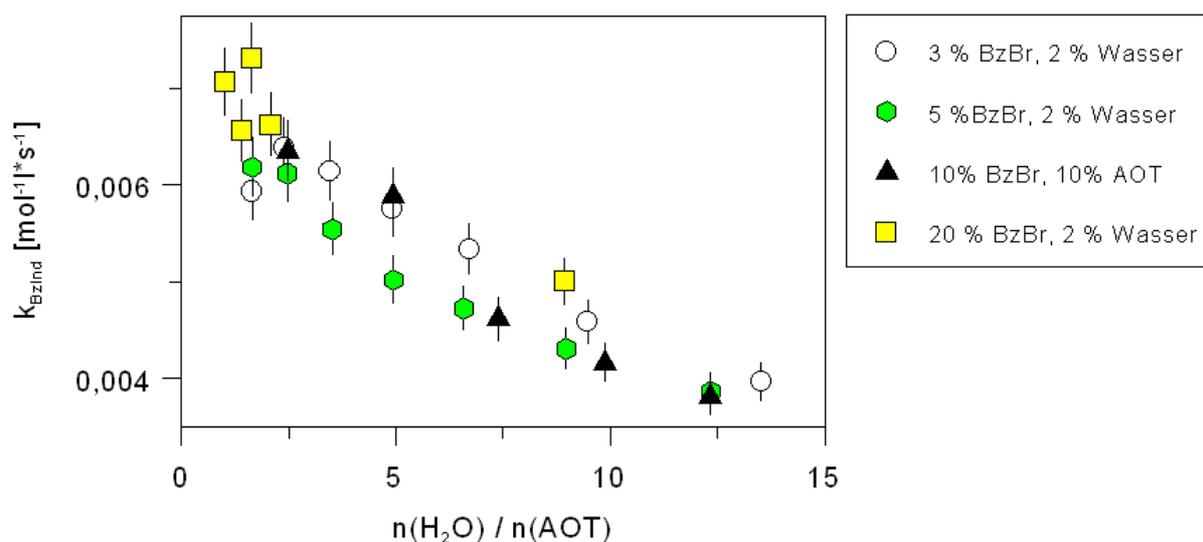


Abb. 6.13 Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{BzInd}}$  in w/o-Mikroemulsionen aus  $\{\text{W} = 0,02 \text{ M BzInd} + 0,2 \text{ M NaOH in Wasser}\}$ , BzBr, *n*-Heptan und AOT bei 20 °C, in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis Wasser / AOT.

Geschwindigkeitskonstanten  $k_{BzInd}$  bei gleichem **W/S** Verhältnis aber verschiedenem **W/O** (oder **S/O**) Verhältnis haben im Rahmen des Meßfehlers von 5 % gleiche Werte. Die Reaktion wird also wesentlich von der Verteilung der Enolationen zwischen Wasser und mizellarer Grenzschicht bestimmt, während die BzBr-Konzentration in der Grenzschicht proportional zur totalen BzBr-Konzentration anzusteigen scheint. Diese Situation kann nur dann vorliegen, wenn das BzBr in der Grenzschicht nicht angereichert wird. Das Ergebnis stimmt mit dem gefundenen Verteilungskoeffizienten  $Q_{so}(BzBr) = 0,36$  in der Igepal Mikroemulsion qualitativ überein. Hingegen wird eine deutliche Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{BzInd}$  bei Vergrößerung des **W/S** Verhältnisses beobachtet. Diese zeigt an, daß das Enolat nicht quantitativ in der Grenzschicht adsorbiert wird, wie es bei nichtionischen Tensiden in derart hohen Konzentrationen der Fall wäre. Die Ursache kann die elektrostatische Abstoßung von AOT- und Enolat-Anionen sein.

## 7 Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse zum Phasengleichgewicht und zur Kinetik der nukleophilen Reaktionen in mizellaren Lösungen sowie Mikroemulsionen wurden bereits im Anschluß an die Darstellung der entsprechenden Einzelergebnisse diskutiert. In dieser Stelle werden die Ergebnisse der kinetischen Messungen auch mit schon früher bekannten Ergebnissen in homogenen wenig strukturierten Lösungsmitteln verglichen. Anschließend werden die Verteilungskoeffizienten zwischen den Pseudophasen diskutiert.

### 7.1 Lösungsmiteleinfluß auf die Kinetik der Hydrolyse des Benzylbromids

Die Kinetik der BzBr-Hydrolyse in Wasser / Dioxan Mischungen wurde in Arbeiten von *A. Singh*<sup>[49]</sup> und *M.K. Priebat*<sup>[51]</sup> untersucht. [Tabelle 7.1](#) zeigt eine Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H_2O}$  (für die Reaktion des BzBr mit Wasser) bei 40,5 °C. Die Messungen in 80 %igem Dioxan wurden bei 60,4 °C durchgeführt und ergaben  $k_{H_2O} = (6,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{H_2O}$  bei 40,5 °C wurde daraus mit der Aktivierungsenergie  $E_a = 81 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt. Diese Aktivierungsenergie fand *Singh* für die Reaktion in 80 %igem Dioxan, und sie ist nahezu identisch mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert für die Reaktion in Wasser ( $E_a = 86 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Dioxan / Wasser Verhältnis ist also gering.

Tabelle 7.1 Geschwindigkeitskonstante  $k_{H_2O}$  und nicht aktivitätskorrigierte Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung  $k_{H_2O}' = k_{H_2O} / c(\text{H}_2\text{O})$  für die Hydrolyse des BzBr in neutralen wäßrigen Lösungsmitteln bei 40,5 °C. <sup>a)</sup> Ref. [49], <sup>b)</sup> umgerechnet aus Ref. [51].

Lösungsmittel	$\epsilon_r$ bei 25 °C	$10^6 k_{H_2O} [\text{s}^{-1}]$	$10^6 k_{H_2O}' [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
Wasser	78,5	$890 \pm 10$	$16,1 \pm 0,2$
50 % Dioxan in Wasser	35,2	$7,1 \pm 0,3^b$	$0,26 \pm 0,01^b$
80 % Dioxan in Wasser	15,6	$0,98 \pm 0,02^b$	$0,088 \pm 0,002^b$
mizellare Pseudophase $C_iE_j \cdot n \text{ H}_2\text{O}$	27 - 38 <sup>[66]</sup>	2 - 9	0,09 - 0,31

Die wenig strukturierten homogenen Dioxan / Wasser Gemische werden häufig zum Studium des Einflusses der Polarität (bzw. der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ ) eines wasserhaltigen Lösungsmittels auf die Kinetik von Reaktionen eingesetzt.

Nach Ergebnissen von *F. Grieser*<sup>[63]</sup> für die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  in der mizellaren

Grenzschicht von DTAB ( $35 \pm 1$ ), C<sub>12</sub>E<sub>23</sub> (35 - 38), C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> (27 - 30) und dem Igepal entsprechendem Triton X-100 ( $28 \pm 8$ ) enthalten die mizellaren Grenzschichten etwa 40 - 53 % Wasser. Die hier gefundenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{H_2O,s}$  in der mizellaren Pseudophase stimmen mit den  $k_{H_2O}$  in Wasser / Dioxan Gemischen bei eben solchen oder kleineren Wasserkonzentrationen und Dielektrizitätskonstanten gut überein. Durch diese Mischungen wird also das Medium "mizellare Grenzschicht einer Mizelle aus Polyethertensid" gut approximiert, obwohl unterschiedliche mittlere Konformationen und Beweglichkeiten der Oxyethylengruppen vorliegen.

## 7.2 Lösungsmiteleinfluß auf die Kinetik der Alkylierungsreaktion

Die Kinetik der Reaktion  $BzBr + BzInd^- \rightarrow Bz_2Ind$  wurde in verschiedenen organischen Lösungsmitteln von *K. Stickdorn* untersucht<sup>[67]</sup>. In [Tabelle 7.2](#) sind ihre Ergebnisse denen aus dieser Arbeit (für Wasser und mizellare Pseudophase) gegenübergestellt.

Tabelle 7.2 Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  und Aktivierungsenergie  $E_a$  der Alkylierungsreaktion  $BzBr + BzInd^- \rightarrow Bz_2Ind$  in verschiedenen homogenen Lösungsmitteln mit der relativen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_r$  bei 20 °C; <sup>a</sup>) Ergebnisse von *Stickdorn*<sup>[67]</sup>; <sup>b</sup>) Angaben für 25 °C in Ref. [16].

Lösungsmittel	Typ	$\epsilon_r$	$\epsilon_r^{-1}$	$k_{BzInd}$ [ $l \cdot mol^{-1} s^{-1}$ ]	$E_a$ [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]
Wasser	protisch	80,1	0,0125	$0,53 \pm 0,1$	$47 \pm 14$
Methanol	protisch	33,6	0,0297	$0,0016^a$	$69^a$
Ethanol	protisch	25,1	0,0399	$0,0013^a$	$65^a$
Acetonitril	aprotisch	$36,7^b$	$0,0272^b$	$0,092^a$	$48^a$
Dimethylformamid (DMF)	aprotisch	$36,7^b$	$0,0272^b$	$0,076^a$	$56^a$
Dimethylsulfoxid (DMSO)	aprotisch	$46,7^b$	$0,0214^b$	$0,18^a$	$67^a$
mizellare Pseudophase	protisch	$32 \pm 5^{[66]}$	0,0313	$0,008 \pm 0,002$	$55 \pm 5$

Allgemein nimmt die Geschwindigkeitskonstante von S<sub>N</sub>1-Reaktionen mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu, da ein kationischer Übergangszustand gegenüber neutralen Edukten stabilisiert werden muß. Bei einer S<sub>N</sub>2-Reaktion ([Abb. 5.1](#)) ist die Ladungstrennung im Übergangszustand auf eine Umverteilung der negativen Ladung des eintretenden Nukleophils beschränkt; der entscheidende Schritt ist der Eintritt des Nukle-

ophils. Die Geschwindigkeitskonstante einer  $S_N2$ -Reaktion nimmt daher mit abnehmender Solvataion des Nukleophils (insbesondere abnehmender H-Brückenbildung) zu und wird in solchen aprotischen Lösungsmitteln, die Kationen gut solvatisieren (z.B. DMSO), besonders groß. Reaktionen von leicht polarisierbaren Nukleophilen (z. B.  $BzInd^-$ ) mit  $BzBr$  haben extremen  $S_N2$ -Charakter. Dies ist an den  $k_{BzInd}$  für die verschiedenen organischen Lösungsmitteln erkennbar.

In der mizellaren Pseudophase wäßriger Lösungen von Polyethertensiden ist die lokale Dielektrizitätskonstante ähnlich der in Methanol ( $\epsilon_r = 32 \pm 5$ ). Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd,s}$  ist jedoch um den Faktor fünf größer als  $k_{BzInd}$  in dem Alkohol. Trotz ihres Wassergehaltes ist die mizellare Pseudophase also eine wesentlich weniger protische Umgebung als Methanol. Dies ist damit erklärbar, daß der überwiegende Teil des Wassers in der mizellaren Grenzschicht als H-Brücken-Donor an die Polyether-Sauerstoffe gebunden ist.

Eine Zunahme von  $k_{BzInd}$  bei abnehmendem Wassergehalt in einer Mikroemulsion aus gleichen Massenteilen *n*-Heptan und Polyethertensid (Igepal CA-520) ohne wäßrige Pseudophase wurde von *K. Graetz*<sup>[41]</sup> beobachtet. Dieses Ergebnis ist ebenfalls mit der bei der Solvataion der Ethergruppen abnehmenden Verfügbarkeit von Wassermolekeln zur Solvataion des Nukleophils erklärbar. Insofern sind mizellare Lösungen von Polyethertensiden für  $S_N2$ -Reaktionen zwischen wasserunempfindlichen Reaktanden bessere Lösungsmittel als kurzketige Alkohole.

Der zunächst unerwartet große Wert für  $k_{BzInd}$  in Wasser kann damit erklärt werden, daß das  $BzInd^-$  amphiphile Eigenschaften hat und mit  $BzBr$  als Cotensid in Wasser mizellare Aggregate bildet. Eine solche Vorkomplexierung müßte die Reaktion durch Erhöhung von  $\Delta S^\ddagger$  katalysieren.

### 7.3 Die Verteilung der Reaktanden zwischen den Pseudophasen der Mikroemulsionen

Wegen ihrer wenig hydrophilen ( $BzBr$ ,  $BzOH$ ) bzw. amphiphilen ( $BzInd^-$ ) Eigenschaften werden die genannten Reaktanden bevorzugt in der mizellaren Grenzschicht oder der tensidreichen Pseudophase der Mikroemulsion adsorbiert. Die Werte der Verteilungskoeffizienten sind nur wenig abhängig von der Art der Tenside, sofern keine elektrischen Potentialdifferenzen bei der Verteilung von Ionen zu berücksichtigen sind. Daher ist anzunehmen, daß bei niedriger Konzentration jede Spezies bevorzugt in der Zone der Grenzschicht angereichert

wird, daß insgesamt günstigste Solvens-Molekül-Wechselwirkungen erreicht werden. Für Spezies mit Cotensid-Charakter sind in verschiedenen Grenzschichten geringfügig weiter innen oder weiter an der Peripherie gelegene Zonen mit identischen Solvenseigenschaften verfügbar, die bei gleicher Tensid-Massenkonzentration auch nahezu das gleiche Volumen haben.

Die Verteilung der Produkte (Benzylalkohol, Dibenzylether, 2,2-Dibenzylindan-1,3-dion) wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Jedoch fanden *E. Lissi et al.*<sup>[68]</sup> für die Verteilung des BzOH zwischen wäßriger und mizellarer Pseudophase von CTAB-Mizellen bei 25 °C  $Q_{sw}(\text{BzOH}) = 210$ , einen dem  $Q_{sw}(\text{BzBr}) \cong 370$  ähnlichen Wert. Bei der Verteilung zwischen Wasser und Heptan löst sich BzOH bevorzugt im Wasser:  $Q_{ow}(\text{BzOH}) = 0,28$ , während BzBr sich wesentlich besser im Heptan löst:  $Q_{ow}(\text{BzBr}) \cong 1200$ .

Das Endprodukt der Alkylierungsreaktion, Bz<sub>2</sub>Ind, ist hingegen nur in der öligen Pseudophase der Mikroemulsion einigermaßen löslich und fällt aus mizellaren Lösungen in Konzentrationen  $> 10^{-3}$  M als "Nadeln" aus, wobei jedoch kein tensidfreies Produkt erhalten wird.

#### 7.4 Beurteilung der Selektivität bei der Alkylierungsreaktion in Mikroemulsionen

Die Selektivität der Alkylierungsreaktion mit BzBr in Gegenwart der Nukleophile BzInd<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O wird durch das relative Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{BzInd}^-} / k_{\text{OH}^-}$  und  $k_{\text{BzInd}^-} / k_{\text{H}_2\text{O}}$  angegeben ([Tabelle 7.3](#)). Sie nimmt mit der Temperatur ab, erreicht aber in 5 bis 10 %iger Tensidlösung bis zu viermal höhere Werte als in Wasser oder hochkonzentrierter Tensidlösung.

Tabelle 7.3 Relative Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Reaktionen der Nukleophile  $\text{BzInd}^-$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{BzBr}$  in wäßrigen Lösungen des nichtionischen Tensids  $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$  (Brij 35).

Lösungsmittel	bei 20 °C		bei 40,5 °C	
	$k_{\text{BzInd}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ [ $\text{M}^{-1}$ ]	$k_{\text{BzInd}} / k_{\text{OH}}$	$k_{\text{BzInd}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ [ $\text{M}^{-1}$ ]	$k_{\text{BzInd}} / k_{\text{OH}}$
Wasser	$6500 \pm 20 \%$	$350 \pm 20 \%$	$2200 \pm 30 \%$	$140 \pm 30 \%$
1 % $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$ in Wasser	$21000 \pm 10 \%$	$1400 \pm 10 \%$	$3300 \pm 15 \%$	$280 \pm 15 \%$
10 % $\text{C}_{12}\text{E}_{23}$ in Wasser	$20000 \pm 15 \%$	$1300 \pm 10 \%$	$7000 \pm 15 \%$	$690 \pm 15 \%$
$\text{C}_{12}\text{E}_{23}$ (mizellare Pseudophase)	$6700 \pm 20 \%$	$260 \pm 15 \%$	$5200 \pm 45 \%$	$230 \pm 35 \%$

In der Praxis muß die Alkylierungsreaktion in alkalischer Lösung durchgeführt werden. In 0,1 M wäßriger NaOH ist bei 20 °C bereits  $c(\text{BzInd}^-) > 4,4 \cdot 10^{-4}$  M nötig, damit die Ausbeute an  $\text{Bz}_2\text{Ind}$  größer ist als die an Solvolysprodukt ( $\text{BzOH}$  und  $\text{Bz}_2\text{O}$ ).

Durch den günstigen Verteilungskoeffizienten  $Q_{\text{sw}}(\text{BzInd}^-) \cong 200$  gewinnt die Reaktion beim Transfer von der wäßrigen Lösung in die mizellare Lösung oder Mikroemulsion erheblich (um das 3 - 4-fache) an Selektivität. Daran wird deutlich, daß die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der konkurrierenden Nukleophile die Selektivität zugunsten des amphiphilen Nukleophils ( $\text{BzInd}^-$ ) verändern.

Der Transfer der Reaktion in die mizellare Lösung bzw. Mikroemulsion bewirkt auch, daß das Hydrolyseprodukt  $\text{BzOH}$  in der Nähe des  $\text{BzBr}$  angereichert wird; dann wird  $\text{Bz}_2\text{O}$  ein weiteres wichtiges Nebenprodukt. Unter praktischen Bedingungen ( $c_0(\text{BzInd}^-) > 0,02$  M) kann mit über 98 %iger Rohausbeute an  $\text{Bz}_2\text{Ind}$  in bezug auf das  $\text{BzBr}$  gerechnet werden. Schwierig ist jedoch die vollständige Abtrennung des Tensids aus dem Rohprodukt.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Kinetik der Alkylierung des Enolats von 2-Benzylindan-1,3-dion (BzInd<sup>-</sup>) mit Benzylbromid (BzBr) in tensidhaltigen wäßrigen und mizellaren Lösungen sowie in Mikroemulsionen untersucht. In diese Untersuchungen eingeschlossen wurde die Kinetik der als Nebenreaktion ablaufenden Solvolyse des Benzylbromids.

Der Einfluß der Reaktand-Konzentration und der Temperatur auf die Stabilität von Mikroemulsionen mit Igepal CO-520 und mizellaren Lösungen wurde mit Trübungsmessungen und Konduktometrie untersucht. Die Zusätze der Reaktanden bewirken in der Mikroemulsion eine deutliche Verschiebung des Stabilitätsbereiches zu tieferen Temperaturen. Für die Löslichkeit des BzBr in Mizellen aus Polyethertensiden gibt es ausgeprägte Temperaturoptima, die bei der Auswahl günstiger Tenside für einen Anwendungszweck zu berücksichtigen sind.

Der Ablauf der Reaktionen



mit den Nukleophilen  $\text{X}^-$  wurde spektralphotometrisch, potentiometrisch und konduktometrisch verfolgt. In mizellaren Lösungen konnten die Ergebnisse mit dem Pseudophasen-(Ionenaustausch-)modell beschrieben werden. Die Einflüsse der elektrischen Ladung der Mizellen ionischer Tenside und der unterschiedlichen Hydrophilie bzw. *HLB* nichtionischer Polyethertenside auf die mizellare Katalyse wurden diskutiert. Die Ergebnisse sind konform mit dem Reaktionsschema in [Abb. 8.1](#), in dem die Rückreaktion vernachlässigt wurde:

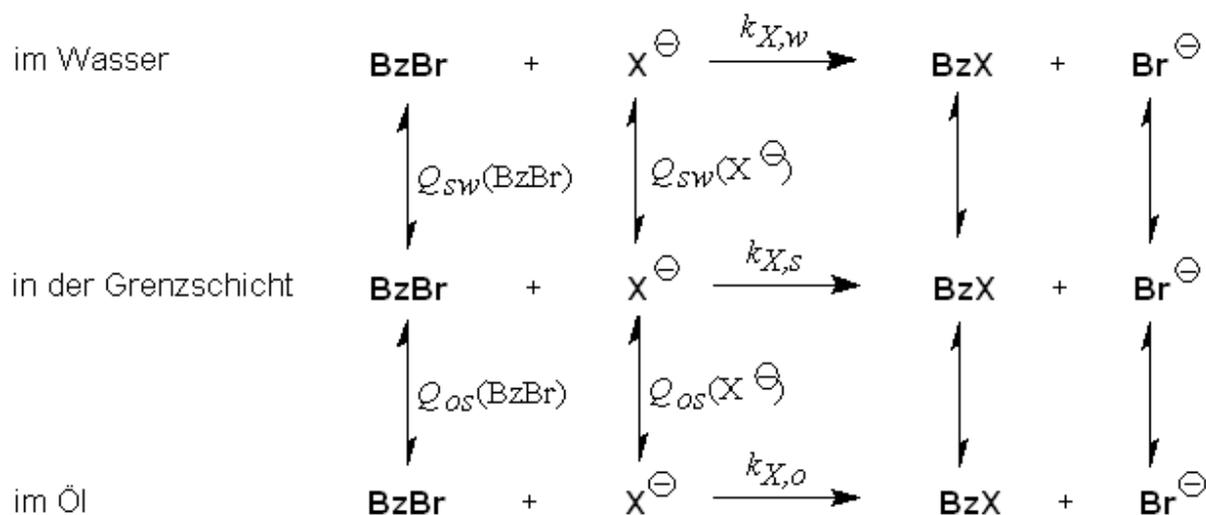


Abb. 8.1 Reaktionsschema für eine langsame bimolekulare Reaktion zwischen BzBr und  $\text{X}^-$  in einem System aus drei Pseudophasen im Verteilungsgleichgewicht.

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{X,w}$  in der wäßrigen Pseudophase wurden durch Extrapolation von Werten in tensidhaltiger Lösung unterhalb der kritischen Mizellkonzentration ( $cmc$ ) ermittelt. Damit konnten aus Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit in mizellaren Lösungen (ohne ölige Pseudophase) entsprechende Geschwindigkeitskonstanten  $k_{X,s}$  in der tensidreichen Pseudophase und [Verteilungskoeffizienten](#)  $Q_{sw}(X^-)$ ,  $Q_{sw}(BzBr)$  der Reaktanden zwischen der wasserreichen und tensidreichen Pseudophase ermittelt werden. [Tabelle 8.1](#) zeigt in den ersten beiden Zeilen Mittelwerte dieser Konstanten bei 20 °C. Entsprechende Untersuchungen der Reaktionen in Mizellen unterschiedlicher Ladung und Hydrophilie (bei zwei Temperaturen) erlauben gute Abschätzungen dieser Parameter auch für die wasser- und tensidreichen Pseudophasen der Mikroemulsionen, denn sie erwiesen sich als für alle untersuchten Tenside sehr ähnlich.

Tabelle 8.1 Geschwindigkeitskonstanten  $k_{X,p}$  und Verteilungskoeffizienten  $Q_{qp}(i) = c_q(i) / c_p(i)$  für die Spezies  $i$  zwischen den Pseudophasen  $p, q = \{w \text{ (wasserreich)}, s \text{ (tensidreich)}, o \text{ (öereich)}\}$  bei 20 °C.

Reaktion	$BzBr + H_2O \rightarrow BzOH + HBr$	$BzBr + OH^- \rightarrow BzOH + Br^-$	$BzBr + BzInd^- \rightarrow Bz_2Ind + Br^-$
Medium	ohne Salze im Wasser	mit 0,4 M NaOH im Wasser	mit 0,01 M NaOH im Wasser
Wasser	$k_{H_2O,w} = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$k_{OH,w} = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol/s}$	$k_{BzInd,w} = 5,3 \cdot 10^{-1} \text{ kg/mol/s}$
Mizellare Lösung	$k_{H_2O,s} \cong 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ $Q_{sw}(BzBr) \cong 300$	$k_{OH,s} \cong 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $Q_{sw}(BzBr) \cong 450$ $Q_{sw}(OH) \cong 1$	$k_{BzInd,s} \cong 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ kg/mol/s}$ $Q_{sw}(BzInd^-) \cong 200$
Mikroemulsion	$Q_{os}(H_2O) \cong 0$ $Q_{os}(BzBr) \cong 2,8$	$Q_{os}(OH) \cong 0$ $Q_{os}(BzBr) \cong 2,8$	$Q_{os}(BzInd^-) \cong 0$ $Q_{os}(BzBr) \cong 2,8$

Aus kinetischen Messungen der BzBr-Solvolyse in Abhängigkeit von der BzBr-Konzentration bei konstanter Tensidkonzentration konnte geschlossen werden, daß das BzBr in Mizellen bevorzugt in der Grenzschicht gelöst wird und keine Tröpfchen im Inneren der Mizelle bildet.

Die Kinetik der Reaktionen wurde schließlich in Mikroemulsionen (mit einer zusätzlichen ölrreichen Pseudophase) untersucht. Da die Konzentrationen von hydrophilen Ionen und auch von Wasser in der öligen Pseudophase von Mikroemulsionen immer vernachlässigbar klein sind, konnte der Wert für den Verteilungskoeffizienten  $Q_{os}(BzBr)$  des öllöslichen Reaktanden mit Kenntnis der anderen sicher abgeschätzten Parameter bestimmt werden. Es zeigt sich, daß im Gleichgewicht die BzBr-Konzentration in der ölrreichen Pseudophase etwa dreimal so groß ist wie in der tensidreichen Pseudophase.

Der Vergleich der Reaktivität des BzBr gegenüber den Nukleophilen Wasser (neutral und

hydrophil), Hydroxid (negativ geladen und hydrophil) und Enolat-Carbanionen (negativ geladen und amphiphil) in den unterschiedlichen Systemen zeigt den Einfluß der Zusammensetzung der Mikroemulsion auf die Selektivität von  $S_N2$ -Reaktionen: die Reaktion mit dem amphiphilen  $BzInd^-$  wird gegenüber der mit  $OH^-$  in mizellaren Lösungen um den Faktor 3 - 4 begünstigt, wobei die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten ausschlaggebend sind. Damit wurde ein Beitrag zur Möglichkeit der Beurteilung von Mikroemulsionen als geeignetes Medium für spezielle Reaktionen dieses Typs geleistet.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] *T. P. Hoar, J. H. Schulman*, Nature (London) 1943, **152**, 102.  
*I. Danielsson, B. Lindman*, Colloids Surf. 1981, **3**, 391.
- [2] *F. M. Menger, J. A. Donohue, R. F. Williams*, J. Amer. Chem. Soc. 1973, **95**, 286.  
*J. H. Fendler*, Membrane Mimetic Chemistry; Wiley-Interscience: New York, 1982.  
*C. J. O'Connor, T. D. Lomax, R. E. Remage*, Adv. Colloid Interf. Sci. 1984, **20**, 21.  
*R. Schomäcker*, J. Chem. Research (M) **1991**, 810.
- [3] *P. D. I. Fletcher, D. Parrott*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 1988, **84**, 1131.  
*P. L. Luisi, M. Giomini, M. P. Pileni, B. H. Robinson*, Biochim. Biophys. Acta 1988, **947**, 209.
- [4] *P. D. I. Fletcher, R. B. Freedman, B. H. Robinson, G. D. Rees, R. Schomäcker*, Biochim. Biophys. Acta 1987, **912**, 278.  
*P. L. Luisi*, Angew. Chem. 1985, **24**, 439.  
*C. Oldfield*, Biotechnol. Genetic Engin. Rev. 1994, **12**, 255.
- [5] *M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomäcker*, in: Reactions in Compartmentalized Liquids, Ed.: W. Knoche, R. Schomäcker; Springer Verlag: Heidelberg, 1989, 1.
- [6] *K. Ohkubo, S. Miyake*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1987**, 995.
- [7] *T. J. Broxton, R. A. Cox*, Canadian J. Chem. 1993, **71**, 670.
- [8] *Y. S. Leong, F. Candau*, J. Phys. Chem. 1982, **86**, 2269.  
*P.-L. Kuo, N. J. Turro, C.-M. Tseng, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff*, Macromolecules 1987, **20**, 1216.
- [9] *C. Petit, T. K. Jain, F. Billoudet, M. P. Pileni*, Langmuir 1994, **10**, 4446.
- [10] *M. A. López-Quintela, J. Rivas*, J. Colloid Interf. Sci. 1993, **158**, 446.
- [11] *K. M. Larsson, P. Adlercreutz, B. Mattiasson, U. Olsson*, Biotech. Bioengin. 1990, **36**, 135.
- [12] *R. Schomäcker*, Prog. Colloid Polym. Sci. 1990, **81**, 131.
- [13] *K. Stickdorn, M. J. Schwuger, R. Schomäcker*, Tenside Surf. Det. 1994, **31**, 218.

- [14] *I. V. Berezin, K. Martinek, A. K. Yatsimirski*, Russ. Chem. Rev. 1973, **42**, 487.  
*C. A. Bunton, Y.-S. Hong, L. S. Romsted*, in: Solution Behaviour of Surfactants: Theoretical and Applied Aspects; Eds.: K. L. Mittal, E. J. Fendler, Plenum Press: New York, 1982, **2**, 1137.  
*L. S. Romsted*, J. Phys. Chem. 1985, **89**, 5107, 5113.  
*L. S. Romsted, D. J. Zanette*, J. Phys. Chem. 1988, **92**, 4690.
- [15] *R. K. Behera, A. Nayak*, Indian J. Chem. 1976, **14 B**, 223.  
*T. Okukawa, K. Suzuki, M. Sekiya*, Chem. Pharm. Bull. 1974, **22**, 448.
- [16] *R. A. Robinson, R. H. Stokes*; Electrolyte Solutions, 2<sup>nd</sup> Edition; Butterworth: London 1959, 465.
- [17] *ibid.*, 231.
- [18] *V. K. Smith, T. T. Ndou, I. M. Warner*, Appl. Spectr. 1992, **46**, 659.
- [19] *K. Stickdorn*, Dissertation, Bielefeld 1990, 45.
- [20] *R. Schomäcker, K. Stickdorn, W. Knoche*, in: Reactions in Compartmentalized Liquids, Ed.: W. Knoche, R. Schomäcker; Springer: Berlin 1989, 31.
- [21] *J. Griffin*, J. Soc. Cosmet. Chem. 1949, **1**, 311.  
*J. T. Davies, E. K. Rideal*, Interfacial Phenomena, 2<sup>nd</sup> ed., Academic Press: New York 1963, Kap. 8.  
*H. Sonntag*, Lehrbuch der Kolloidwissenschaft, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin 1975, 236.
- [22] *P. A. Winsor*, Trans. Faraday Soc. 1948, **44**, 376.  
*M. Bourrel, C. Chambu*, Soc. Pet. Eng. J. 1983, **23**, 327.
- [23] *R. L. Reed, R. N. Healy*, in: Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding; Eds.: D. O. Shah, R. S. Schechter, Academic Press: New York 1977.
- [24] *R. N. Healy, R. L. Reed, D. G. Stenmark*, Soc. Pet. Eng. J. 1976, **16**, 147.
- [25] *M. Bourrel, R. S. Schechter*, Microemulsions and Related Systems, Surfactant Science Series **30**, M. Dekker: New York 1988.
- [26] *P. Becher*, J. Colloid Sci. 1962, **17**, 325.
- [27] *K. Shinoda, H. Takeda*, J. Colloid Interface Sci. 1970, **32**, 642.

- [28] *M. Bourrel, R. S. Schechter*, Microemulsions and Related Systems, Surfactant Science Series **30**, M. Dekker: New York 1988, 381.
- [29] *H. Arai, K. Shinoda*, J. Colloid Interface Sci. 1967, **25**, 396.
- [30] *M. F. Sharlow, R. L. B. Selinger, A. Ben-Shaul, W. M. Gelbart*, J. Phys. Chem. 1995, **99**, 2907.
- [31] *K. Kosswig*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **A25**, 5. Aufl., VCH: Weinheim 1994, 747-815.
- [32] *P. E. Ekwall*, in: Advances in Liquid Crystals; Ed.: G.H. Brown, Academic Press: New York 1975, **1**, 1.  
*R. G. Laughlin*, in: Surfactants; Ed.: T. F. Tadros, Academic Press: London 1984, 53.
- [33] *M. Kahlweit, R. Strey*, Angew. Chem. 1985, **97**, 655.
- [34] *M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse*, J. Phys. Chem. 1990, **94**, 3881.
- [35] *W. K. Kegel, H. N. W. Lekkerkerker*, J. Phys. Chem. 1993, **97**, 11124.
- [36] *P. Engelns*, Diplomarbeit, Bielefeld 1994.
- [37] *F. Reiss-Husson, V. Luzzati*, J. Phys. Chem. 1964, **68**, 3504.
- [38] *M. Yamanaka, S. Kaneshina*, J. Solution Chem. 1991, **20**, 1159.
- [39] *B. R. Ganong, C.-M. Lu*, Anal. Biochem. 1989, **179**, 66.
- [40] *R. Strey*, Colloid Polym. Sci. 1994, **272**, 1005.  
*J. L. Salager, M. Miñana-Perez, M. Perez-Sanchez, M. Ramirez-Gouveia, C. I. Rojas*, J. Disp. Sci. Techn. 1983, **4**, 313.
- [41] *K. Graetz*, Dissertation, Leipzig 1994.
- [42] *E. A. G. Aniansson*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978, **82**, 981.  
*H. Hoffmann*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978, **82**, 988.
- [43] *G. Kortüm*, Lehrbuch der Elektrochemie, 5. Aufl., VCH: Weinheim 1972, 400.

- [44] *L. S. Romsted*, in: *Micellization, Solubilization and Microemulsions*; Ed.: K. L. Mittal, Plenum Press: New York 1977, **2**, 509.  
*C. A. Bunton*, in: *Solution Chemistry of Surfactants*; Ed.: K. L. Mittal, Plenum Press: New York 1979, **2**, 519.
- [45] *C. Dolcet, E. Rodenas*, *Colloids Surf.* 1993, **75**, 39.
- [46] *C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1989, **85**, 521.  
*C. J. Drummond, B. S. Murray*, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1992, **88**, 23.
- [47] *C. A. Bunton, F. Nome, F. H. Quina, L. S. Romsted*, *Acc. Chem. Res.* 1991, **24**, 364.
- [48] *H. Al-Lohedan, C. A. Bunton, M. M. Mhala*, *J. Amer. Chem. Soc.* 1982, **104**, 6654.
- [49] *A. Singh, L. J. Andrews, R. M. Keefer*, *J. Amer. Chem. Soc.* 1962, **84**, 1179.
- [50] *V. P. Virtullo, S. Sridharan, L. P. Johnson*, *J. Amer. Chem. Soc.* 1979, **101**, 2320.
- [51] *M. K. Priebat, L. Chauffe*, *J. Org. Chem.* 1976, **41**, 3915.
- [52] *V. Athanassakis, C. A. Bunton, F. Buzzaccarini*, *J. Phys. Chem.* 1982, **86**, 5002.
- [53] *C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy*, *Chem. Phys. Lett.* 1987, **140**, 493.
- [54] *A. Blaskó, C. A. Bunton, G. Cerichelli, D. C. McKenzie*, *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 11324.  
*M. L. Sierra, E. Rodenas*, *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 12387.
- [55] *P. Sykes*, *Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie*, 8. Aufl., VCH: Weinheim 1982, 93.
- [56] *H. Mauser*, *Formale Kinetik*, Düsseldorf 1974, S. 56-7.
- [57] *H. Becker et al.*, *Organikum*, 15. Aufl., Berlin 1976, 552.
- [58] *C. F. Bernasconi, P. Paschalis*, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), 2969;  
*C. F. Bernasconi, R. D. Bunnell*, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988), 2900.
- [59] *P. Engelns*, *Diplomarbeit*, Bielefeld (1994).
- [60] *V. J. Stella, R. Gish*, *J. Pharm. Sci.* 1979, **68**, 1042.
- [61] *A. Taurins*, *Can. J. Chem.* 1977, **55**, 3587.

- [62] *F. M. Menger, C. E. Portnoy*, J. Amer. Chem. Soc. **1967**, *89*, 4698;  
*C. A. Bunton* in Solution Chemistry of Surfactants; *K. L. Mittal*, Ed.; Plenum Press:  
New York, 1979, **2**, 519;  
*L. S. Romsted* in Micellization, Solubilization and Microemulsions; *K. L. Mittal*, Ed.;  
Plenum Press: New York, 1977, **2**, 509.
- [63] *G. V. Hartland, F. Grieser, L. R. White*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1987, **83**,  
591.
- [64] *T. Sasaki, M. Hattori, J. Sasaki, K. Nukina*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, **48**, 1397.
- [65] *C. Tanford*, J. Phys. Chem. **76**, 3020 (1972).
- [66] *C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1989, **85**,  
521.
- [67] *R. Schomäcker, K. Stickdorn, W. Knoche*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991, **87**,  
847.
- [68] *E. Lissi, E. Abuin, A. M. Rocha*, J. Phys. Chem. 1980, **84**, 2406.

## Anhang

### A1 Meßdaten zu den Phasengleichgewichten (Kapitel 3)

Tabelle A1.1 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Entmischungstemperaturen ( $\pm 0,3$  K) für ein isotropes Einphasengebiet im binären System Wasser / Igepal CO-520 mit  $\gamma$  = Massenbruch des Tensids (zu [Abb. 3.5](#)).

$\gamma$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,008	< 0	53,2	0,104	48,2	49,9	0,435	65,7	69,1
0,018	< 0	53,3	0,121	50,7	52,6	0,590	68,8	71,5
0,021	51,4	53,2	0,166	56,5	57,7	0,661	68,6	70,9
0,038	51,2	52,4	0,194	58,4	58,0	0,728	65,8	70,7
0,046	50,1	51,2	0,233	59,7	61,4	0,794	48,7	78,2
0,064	48,4	49,2	0,285	61,2	63,2	0,839	27,0	84,7
0,085	47,2	49,8	0,337	63,2	66,0	0,878	< 0	> 85

Tabelle A1.2 Mischungslücke im binären System *n*-Heptan / Igepal CO-520: Trübungspunkt  $T_L$  ( $\pm 0,7$  K) als Funktion des Tensid-Massenbruches  $\gamma$  (zu [Abb. 3.6](#)).

$\gamma$ [%]	$T_L$ [°C]						
0,54	8,7	2,17	41,7	5,81	63,7	10,2	30,7
0,77	15,2	2,50	45,7	6,30	67,7	11,5	25,7
0,88	17,7	2,73	46,7	7,12	68,7	11,8	24,7
1,00	21,7	3,01	46,7	7,67	68,2	13,2	21,2
1,05	23,2	3,35	53,7	8,24	51,7	16,9	16,7
1,31	28,7	3,91	56,7	8,69	41,2	20,2	13,7
1,66	33,7	4,61	59,7	9,3	34,7	34,3	7,7
1,88	37,2	5,29	63,2	9,9	32,7	49,8	< 0

Tabelle A1.3 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Entmischungstemperaturen ( $\pm 0,3$  K) einer isotropen flüssigen Phase im ternären System Wasser / *n*-Heptan / Igepal CO-520. Die Zusammensetzungen sind als Massenverhältnis Öl / (Wasser + Öl) =  $\alpha$  und als Massenbruch des Tensids,  $\gamma$ , angegeben. Für mit "\*" gekennzeichnete Zusammensetzungen existiert bei keiner Temperatur eine stabile Mikroemulsion. (zu [Abb. 3.8](#) und [3.9](#))

$\gamma(\alpha=0,05)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha = 0,1)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha = 0,2)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,066	*	*	0,066	*(17,5)	*(17,2)	0,050	*	*
0,070	17,5	18,0	0,071	17,3	17,7	0,056	17,5	17,7
0,078	17,7	18,7	0,081	16,7	17,9	0,063	17,6	18,9
0,103	20,7	21,4	0,110	19,0	20,0	0,078	17,7	19,9
0,150	25,2	26,0	0,153	21,7	22,8	0,105	18,2	21,0
0,202	30,7	32,7	0,202	25,8	27,9	0,151	20,7	21,7
0,252	37,2	39,7	0,252	28,7	32,0	0,199	22,7	23,2
0,300	42,5	45,7	0,301	34,2	37,9	0,251	26,7	28,2
0,350	48,2	52,2	0,349	39,2	44,2	0,300	31,7	32,7
0,400	53,2	58,2	0,400	44,2	50,2	0,350	32,7	35,2
0,452	57,7	62,7	0,450	46,7	54,0	0,401	38,2	43,7
						0,450	38,2	49,5

$\gamma(\alpha = 0,3)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha = 0,5)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha=0,65)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,055	*	*	0,056	*	*	0,050	*	*
0,060	20,7	21,0	0,062	22,5	24,5	0,057	30,0	30,1
0,075	18,7	21,0	0,075	20,9	25,6	0,075	27,2	29,7
0,103	19,0	22,9	0,100	21,0	26,1	0,104	25,0	31,9
0,151	20,7	24,7	0,150	22,8	30,8	0,126	25,9	32,9
0,202	22,7	27,2	0,201	25,0	33,2	0,150	26,9	35,7
0,250	25,4	31,5	0,248	26,2	37,0	0,206	28,7	39,4
0,300	28,6	35,2	0,300	29,4	42,1	0,250	30,4	44,3
0,350	31,9	39,5	0,350	31,9	46,2	0,300	31,2	49,2
0,401	35,7	44,2	0,401	33,0	50,9	0,350	30,9	53,5
0,450	38,4	47,7	0,450	34,0	54,7	0,400	30,5	57,4
						0,452	26,2	62,5

$\gamma(\alpha = 0,8)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha = 0,9)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha=0,95)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,051	*	*	0,038	*	*	0,026	*	*
0,061	36,7	37,7	0,046	48,5	49,7	0,047	59,7	60,2
0,076	35,0	38,7	0,049	---	47,7	0,055	56,7	60,2
0,100	30,2	39,7	0,051	45,7	48,7	0,059	55,9	60,8
0,125	32,7	41,2	0,077	44,7	51,2	0,063	55,2	61,4
0,131	33,7	41,7	0,100	45,7	54,4	0,067	54,5	61,7
0,171	34,7	47,2	0,127	43,7	58,2	0,072	54,2	62,5
0,214	32,7	49,7	0,152	42,7	60,2	0,078	54,0	64,7
0,253	30,7	53,7	0,200	36,7	66,2	0,102	51,7	68,7
0,297	28,2	58,2	0,250	25,2	70,5	0,127	44,9	71,7
0,341	24,7	61,7	0,300	6,2	74,7	0,151	37,2	73,7
0,397	12,7	66,7	0,350	< 0	77,0	0,200	15,2	77,7
0,451	< 0	71,2	0,400	< 0	77,9	0,251	< 0	79,7

Tabelle A1.4 Temperaturen von Minima und Maxima der Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{KNO}_3$  in pseudoternären Mischungen aus 0,001 mol/kg wässriger  $\text{KNO}_3$ , *n*-Heptan und Igepal CO-520 bei konstantem Tensidgehalt ( $\gamma = 0,15$ ), dazu die niedrigsten ( $T_L$ ) und höchsten ( $T_U$ ) Temperaturen des Stabilitätsbereiches eines isotropen Einphasengebietes in [ $^{\circ}\text{C}$ ],  $\pm 0,5$  K. (zu [Abb. 3.11](#))

$\alpha$	$T(\Lambda_{\min}) < T_L$	$T(\Lambda_{\max})$	$T(\Lambda_{\min}) > T_U$	$T_L$	$T_U$
0,00	27,1	54,7	59,5	54,9	56,7
0,05	16,0	26,0	60,0	25,2	26,0
0,10	15,5	20,2	44,9	21,6	22,7
0,15	15,6	17,2	38,1	21,2	22,6
0,20	15,9	17,6	31,6	20,7	21,7
0,30	15,5	20,2	25,6	20,7	24,7
0,50	16,9	22,8	31,7	22,8	30,8
0,65	---	---	---	26,9	35,7
0,70	20,2	27,3	38,8	27,3	38,0
0,80	---	---	---	34,2	44,0
0,85	24,9	36,7	49,5	36,7	49,0
0,90	---	---	---	42,7	60,2
0,95	20,0	38,9	60,0	38,9	> 70
0,98	0,5	> 70	---	0,0	> 70

Tabelle A1.5 Extrema der molalen Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{KNO}_3$  [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{kg}$ ] in pseudoternären Mischungen aus 0,001 mol/kg wässriger  $\text{KNO}_3$ , *n*-Heptan und Igepal CO-520 bei konstantem Tensidgehalt ( $\gamma = 0,15$ ), jeweils im Temperaturbereich zwischen 0 und 65  $^{\circ}\text{C}$ , in Abhängigkeit vom  $\mathbf{O} / \mathbf{W}$  Verhältnis. (zu [Abb. 3.12](#))

$\alpha$	$\Lambda_{\max}(T_L)$	$\Lambda(T_U)$	$\Lambda_{\min}(T < T_L)$	$\Lambda_{\min}(T \geq T_U)$
0,00	1,33	1,33	0,0448	1,30
0,05	0,865	0,862	0,154	0,0238
0,10	0,507	0,364	0,0207	0,00288
0,15	0,480	0,00591	0,0688	0,00112
0,20	0,355	---	0,0358	0,00041
0,30	0,365	0,00009	0,0901	0,00009
0,50	0,370	0,00006	0,00218	0,00003
0,70	0,395	0,00011	0,0001	0,00011
0,85	0,257	0,00046	0,00013	0,00046
0,95	0,0536	---	0,00048	0,00532
0,98	0,00885	0,00885	0,00258	---

Tabelle A1.6 Temperaturen von Minima und Maxima der Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{KNO}_3$  in pseudoternären Mischungen aus 0,001 mol/kg wässriger  $\text{KNO}_3$ , *n*-Heptan und Igepal CO-520 bei konstantem Verhältnis Öl / Wasser ( $\alpha = 0,5$ ), dazu die niedrigsten ( $T_L$ ) und höchsten ( $T_U$ ) Temperaturen des Stabilitätsbereiches eines isotropen Einphasengebietes in [°C],  $\pm 0,5$  K. (zu [Abb. 3.13](#))

$\gamma$	$T(\Lambda_{\min}) < T_L$	$T(\Lambda_{\max})$	$T(\Lambda_{\min}) > T_U$	$T_L$	$T_U$
0,050	0,3	19,3	38,7	23,5	24,6
0,062	---	---	---	22,5	24,5
0,075	19,1	20,7	34,9	20,9	25,6
0,100	17,6	20,9	28,5	21,0	26,1
0,150	16,9	22,9	32,1	22,8	30,8
0,200	---	---	---	25,0	33,2
0,248	17,1	26,2	41,0	26,2	37,0
0,300	---	---	---	29,4	42,1
0,350	---	---	---	31,9	46,2
0,400	---	---	---	33,0	50,9
0,450	---	---	---	34,0	54,7

Tabelle A1.7 Extrema der molalen Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{KNO}_3$  [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{kg}$ ] in pseudoternären Mischungen aus 0,001 mol/kg wässriger  $\text{KNO}_3$ , *n*-Heptan und Igepal CO-520 bei konstantem Öl / Wasser Verhältnis ( $\alpha = 0,5$ ), in Abhängigkeit vom Tensidgehalt. (zu [Abb. 3.14](#))

$\gamma$	$\Lambda_{\max}(T_L)$	$\Lambda(T_U)$	$\Lambda_{\min}(T < T_L)$	$\Lambda_{\min}(T \geq T_U)$
0,075	0,439	0,0447	0,122	0,00007
0,100	0,408	0,00080	0,0482	0,00003
0,150	0,366	0,00006	0,00218	0,00003
0,248	0,361	0,00034	0,00137	0,00013

Tabelle A1.8 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Entmischungstemperaturen ( $\pm 0,5 - 5$  K) isotroper Einphasengebiete im pseudobinären System aus 10 Masse-% Benzylbromid in *n*-Heptan und Igepal CO-520. (zu [Abb. 3.15](#))

$\gamma$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,002	< 0	> 95	0,049	57	> 95	0,099	17,5	64,5
0,004	19	> 95	0,052	56	> 95	0,124	13,5	72,0
0,007	28	> 95	0,058	60	> 95	0,150	10,3	77,7
0,012	40	> 95	0,060	65	> 95	0,202	6,7	93,7
0,018	48	> 95	0,066	80	> 95	0,251	5,7	> 95
0,019	42	> 95	0,070	35,7	35,7	0,300	5,1	> 95
0,024	55	> 95	0,074	25,5	43,7	0,351	4,9	> 95
0,029	45	> 95	0,076	23,2	49	0,356	4,0	> 95
0,033	53	> 95	0,079	22,2	---	0,405	3,0	> 95
0,039	54	> 95	0,079	22,3	52,5	0,452	1,0	> 95
0,040	56	> 95	0,089	19,7	58,2			

Tabelle A1.9 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Entmischungstemperaturen ( $\pm 0,5$  K) einer isotropen flüssigen Phase im pseudoternären System aus Wasser, **O** = 10 % BzBr in *n*-Heptan und **S** = Igepal CO-520. Die Zusammensetzungen sind als Massenverhältnis  $\mathbf{O} / (\mathbf{O} + \mathbf{W}) = \alpha$  und als Massenbruch des Tensids,  $\gamma$ , angegeben. Für mit "\*" gekennzeichnete Zusammensetzungen existiert bei keiner Temperatur eine stabile Mikroemulsion. (zu [Abb. 3.16](#))

$\gamma(\alpha = 0,3)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha = 0,5)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha=0,65)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,070	*	*	0,050	*	*	0,042	*	*
0,079	< 1	5,7	0,051	3,5	6,3	0,045	5,7	10,7
0,089	< 1	7,4	0,055	4,7	6,7	0,050	6,2	11,5
0,102	2,9	7,9	0,056	2,4	6,5	0,053	5,9	12,6
0,113	4,4	9,9	0,060	1,9	7,1	0,056	4,8	11,9
0,126	5,5	11,3	0,067	2,7	8,2	0,060	4,7	12,9
0,150	8,1	14,2	0,077	1,7	9,9	0,066	4,7	13,9
0,200	12,4	19,0	0,087	0,7	11,1	0,072	4,5	14,9
0,251	18,0	22,7	0,103	2,8	12,9	0,080	3,5	16,4
0,301	22,8	28,2	0,119	5,5	15,3	0,090	2,7	17,0
0,351	27,2	32,7	0,152	7,2	17,9	0,100	4,2	17,2
0,402	31,2	37,7	0,200	11,7	23,3	0,126	7,9	20,3
0,451	34,5	44,9	0,250	15,9	30,3	0,151	10,1	24,4
			0,300	19,1	33,4	0,203	14,6	29,8
			0,351	22,5	38,6	0,250	17,2	34,1
			0,400	23,8	43,6	0,300	19,5	39,7
			0,451	26,0	49,7	0,351	20,2	44,5
						0,400	18,8	50,0
						0,451	16,5	54,9

$\gamma(\alpha = 0,8)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha = 0,9)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha=0,95)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,034	*	*	0,031	*	*	0,027	*	*
0,038	16,2	21,6	0,033	29,2	29,8	0,031	40,7	41,6
0,040	15,1	21,4	0,036	26,8	29,1	0,035	36,5	42,1
0,044	13,8	21,7	0,040	25,6	28,3	0,039	34,1	42,3
0,050	11,9	21,3	0,045	22,9	28,1	0,040	33,0	42,2
0,076	6,4	24,5	0,050	21,7	29,6	0,044	32,9	41,9
0,105	7,2	25,2	0,081	19,3	35,7	0,048	31,0	42,2
0,151	15,6	32,4	0,100	19,5	37,9	0,062	29,3	44,0
0,199	17,2	39,1	0,152	17,9	47,7	0,075	27,7	46,2
0,249	15,2	44,4	0,201	6,9	53,9	0,100	23,9	52,2
0,301	10,0	50,4	0,249	< 0	58,4	0,150	< 0	58,9
0,351	0,8	56,3	0,303	< 0	62,8	0,200	< 0	64,0
0,400	< 0	60,9				0,251	< 0	67,0
0,450	< 0	64,9						

Tabelle A1.10 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Entmischungstemperaturen ( $\pm 0,5 - 5$  K) isotroper Einphasengebiete im pseudobinären System aus  $\mathbf{W} = 0,4$  M NaOH in Wasser und  $\mathbf{S} =$  Igepal CO-520. (zu [Abb. 3.17](#))

$\gamma$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,009	< 0	45,2	0,150	46,5	47,4	0,652	57,5	59,7
0,019	< 0	45,0	0,200	49,2	50,9	0,702	56,1	57,3
0,023	< 0	44,1	0,241	50,9	51,8	0,750	49,7	55,2
0,027	< 0	43,9	0,301	51,8	53,5	0,775	45,2	52,2
0,032	< 0	43,7	0,354	53,8	54,8	0,801	38,7	47,7
0,043	43,9	44,7	0,402	54,9	55,9	0,826	26,7	42,2
0,053	43,5	44,2	0,450	55,7	56,9	0,850	14,9	43,7
0,077	40,2	41,7	0,500	57,9	59,3	0,874	< 0	43,2
0,100	33,1	39,7	0,550	58,1	59,0	0,899	< 0	49,7
0,126	38,9	42,1	0,600	59,2	60,9	0,949	< 0	59,2

Tabelle A1.11 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Entmischungstemperaturen ( $\pm 0,5$  K) einer isotropen flüssigen Phase im pseudoternären System aus  $W = 0,4$  M NaOH in Wasser,  $O = n$ -Heptan und  $S =$  Igepal CO-520. Die Zusammensetzungen sind als Massenverhältnis  $O / (O + W) = \alpha$  und als Massenbruch des Tensids,  $\gamma$ , angegeben. Für mit "\*" gekennzeichnete Zusammensetzungen existiert bei keiner Temperatur eine stabile Mikroemulsion. (zu [Abb. 3.18](#))

$\gamma(\alpha = 0,3)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha = 0,5)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha=0,65)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,036	*	*	0,042	*	*	0,042	*	*
0,039	11,5	12,2	0,044	17,7	17,9	0,044	23,2	24,0
0,049	13,2	14,1	0,047	17,0	17,7	0,047	22,5	23,8
0,054	13,4	14,4	0,050	16,4	18,0	0,051	21,7	23,9
0,060	12,8	15,4	0,053	15,9	18,2	0,063	19,6	24,2
0,076	12,3	16,2	0,059	15,7	18,8	0,072	18,8	24,9
0,086	12,0	16,8	0,067	15,2	19,4	0,100	17,5	24,9
0,101	12,8	18,0	0,075	14,8	20,2	0,126	18,5	26,5
0,131	14,0	19,5	0,089	14,0	20,8	0,151	19,4	27,3
0,159	15,1	20,8	0,102	14,6	21,8	0,200	20,8	33,2
0,200	17,1	23,4	0,125	15,8	23,5	0,250	22,0	37,4
0,251	19,3	26,3	0,150	16,6	25,3	0,301	22,0	40,3
0,302	21,3	28,5	0,200	17,9	26,3	0,351	21,6	43,5
0,351	23,9	31,3	0,250	20,3	29,5	0,400	19,4	47,1
0,400	26,5	34,4	0,302	21,4	33,7	0,450	16,5	49,7
0,458	29,5	37,0	0,349	22,8	36,4			
			0,407	24,0	40,5			
			0,451	23,9	42,5			

$\gamma(\alpha = 0,8)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha = 0,9)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	$\gamma(\alpha=0,95)$	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,037	*	*	0,036	39,8	40,0	0,036	*	*
0,040	31,5	31,7	0,039	38,5	39,8	0,038	48,0	48,5
0,043	30,2	30,7	0,042	37,5	39,4	0,041	46,2	48,8
0,046	29,2	30,3	0,047	34,5	38,7	0,050	43,8	48,0
0,049	28,6	29,9	0,053	34,8	39,5	0,059	42,8	50,0
0,052	28,0	29,2	0,062	34,3	39,8	0,068	41,6	50,8
0,058	26,8	28,3	0,078	33,3	42,4	0,080	41,1	53,2
0,069	25,4	28,2	0,099	32,5	45,2	0,099	38,8	56,2
0,083	23,8	29,0	0,126	32,2	47,4	0,127	34,8	60,0
0,100	23,9	30,1	0,152	31,1	50,0	0,152	28,4	61,5
0,125	24,5	34,8	0,201	25,8	54,2	0,203	11,8	64,0
0,151	24,0	38,2	0,251	15,5	57,8	0,251	< 0	64,7
0,200	22,7	42,0	0,300	< 0	58,5	0,300	< 0	62,8
0,259	19,3	46,2	0,350	< 0	58,4	0,351	< 0	60,2
0,301	14,8	49,9	0,401	< 0	57,0	0,400	< 0	59,0
0,353	6,9	52,6	0,450	< 0	52,5	0,451	< 0	58,5
0,402	< 0	54,0						
0,451	< 0	55,0						

Tabelle A1.12 Trübungstitrations von **O** / **S** Mischungen mit **W** bei der Temperatur  $T$  im pseudoternären System aus **S** = Igepal CO-520, **O** = BzBr in *n*-Heptan und **W** = NaOH in Wasser. Gezeigt sind die Zusammensetzungen beim Auftreten einer Entmischung bzw. stark zunehmenden Opaleszenz als Massenbrüche  $\alpha = m(\mathbf{O}) / m(\mathbf{O}+\mathbf{W})$  und  $\gamma = m(\mathbf{S}) / m(\mathbf{S} + \mathbf{O} + \mathbf{W})$ . (zu [Abb. 3.22](#) bis [3.24](#))

S = Igepal CO-520, W = Wasser, O = 10 % BzBr in <i>n</i> -Heptan									
T = 15 °C		T = 20 °C		T = 25 °C		T = 30 °C		T = 35 °C	
$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$
0,935	0,072	0,914	0,067	0,892	0,067	0,860	0,065	0,829	0,063
0,914	0,092	0,898	0,091	0,871	0,088	0,826	0,083	0,789	0,081
0,888	0,112	0,871	0,111	0,851	0,107	0,792	0,101	0,733	0,097
0,873	0,133	0,851	0,128	0,817	0,125	0,767	0,119	0,708	0,111
0,831	0,151	0,801	0,144	0,773	0,139	0,717	0,133	0,653	0,121
0,809	0,169	0,770	0,161	0,739	0,156	0,685	0,146	0,619	0,133
0,793	0,188	0,742	0,178	0,711	0,169	0,661	0,160	0,583	0,144
0,761	0,202	0,694	0,189	0,661	0,181	0,614	0,170	0,544	0,153
0,714	0,234	0,636	0,215	0,607	0,205	0,549	0,190	0,476	0,169
0,647	0,258	0,590	0,241	0,546	0,225	0,493	0,209	0,406	0,178
0,586	0,282	0,538	0,263	0,473	0,240	0,403	0,211	0,334	0,179
0,533	0,304	0,478	0,281	0,414	0,251	0,347	0,220	0,283	0,187
0,490	0,327	0,439	0,304	0,358	0,262	0,297	0,227	0,250	0,197

S = Igepal CO-520, W = 0,1 M NaOH in Wasser, O = 10 % BzBr in <i>n</i> -Heptan									
T = 15 °C		T = 20 °C		T = 25 °C		T = 30 °C		T = 35 °C	
$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$
0,829	0,063	0,860	0,065	0,892	0,067	0,914	0,067	0,935	0,072
0,789	0,081	0,826	0,083	0,871	0,088	0,898	0,091	0,914	0,092
0,733	0,097	0,792	0,101	0,851	0,107	0,871	0,111	0,888	0,112
0,708	0,111	0,767	0,119	0,817	0,125	0,851	0,128	0,873	0,133
0,653	0,121	0,717	0,133	0,773	0,139	0,801	0,144	0,831	0,151
0,619	0,133	0,685	0,146	0,739	0,156	0,770	0,161	0,809	0,169
0,583	0,144	0,661	0,160	0,711	0,169	0,742	0,178	0,793	0,188
0,544	0,153	0,614	0,170	0,661	0,181	0,694	0,189	0,761	0,202
0,476	0,169	0,549	0,190	0,607	0,205	0,636	0,215	0,714	0,234
0,406	0,178	0,493	0,209	0,546	0,225	0,590	0,241	0,647	0,258
0,334	0,179	0,403	0,211	0,473	0,240	0,538	0,263	0,586	0,282
0,283	0,187	0,347	0,220	0,414	0,251	0,478	0,281	0,533	0,304
0,250	0,197	0,297	0,227	0,358	0,262	0,439	0,304	0,490	0,327

S = Igepal CO-520, W = 0,2 M NaOH in Wasser, O = 10 % BzBr in <i>n</i> -Heptan							
T = 16 °C		T = 20 °C		T = 27 °C		T = 35 °C	
$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$
0,891	0,068	0,998	0,028	0,970	0,074	0,999	0,028
0,823	0,084	0,983	0,056	0,905	0,092	0,996	0,048
0,727	0,118	0,902	0,070	0,826	0,132	0,991	0,075
0,671	0,145	0,882	0,091	0,791	0,166	0,929	0,094
0,599	0,167	0,849	0,134	0,756	0,202	0,878	0,139
0,550	0,189	0,807	0,174	0,663	0,220	0,842	0,175
0,480	0,208	0,727	0,196	0,606	0,249	0,805	0,213
		0,659	0,222			0,747	0,241
		0,595	0,242			0,697	0,276

S = Igepal CO-520, W = 0,4 M NaOH in Wasser, O = 10 % BzBr in <i>n</i> -Heptan					
T = 15 °C		T = 27 °C		T = 35 °C	
$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$
0,874	0,047	0,918	0,049	0,999	0,025
0,857	0,066	0,907	0,070	0,950	0,051
0,838	0,086	0,888	0,090	0,942	0,072
0,765	0,119	0,850	0,131	0,935	0,095
0,698	0,151	0,782	0,166	0,905	0,138
0,640	0,175	0,727	0,194	0,868	0,181
0,600	0,203	0,697	0,228	0,842	0,218
0,544	0,228	0,655	0,262	0,793	0,252
				0,746	0,288

S = Igepal CO-520, W = Wasser, O = 20 % BzBr in <i>n</i> -Heptan													
T = 5 °C		T = 10 °C		T = 15 °C		T = 20 °C		T = 25 °C		T = 30 °C		T = 35 °C	
$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$	$\alpha$	$\gamma$
0,882	0,046	0,902	0,047	0,921	0,048	0,984	0,027	0,994	0,027	0,956	0,049	0,998	0,027
0,865	0,069	0,885	0,071	0,904	0,072	0,930	0,048	0,949	0,049	0,944	0,075	0,964	0,050
0,810	0,094	0,835	0,097	0,858	0,099	0,912	0,073	0,930	0,074	0,919	0,105	0,959	0,076
0,780	0,123	0,810	0,127	0,842	0,131	0,874	0,101	0,900	0,104	0,904	0,140	0,938	0,107
0,696	0,152	0,734	0,159	0,792	0,170	0,850	0,133	0,885	0,137	0,861	0,181	0,924	0,143
0,600	0,172	0,652	0,184	0,714	0,198	0,800	0,171	0,834	0,177	0,807	0,218	0,889	0,186
0,547	0,190	0,603	0,205	0,654	0,219	0,728	0,201	0,773	0,211	0,769	0,248	0,843	0,226
0,468	0,200	0,529	0,220	0,581	0,237	0,680	0,226	0,737	0,240	0,707	0,274	0,805	0,256
0,389	0,207	0,466	0,239	0,513	0,256	0,613	0,247	0,663	0,262	0,657	0,306	0,765	0,290
0,297	0,201	0,350	0,229	0,426	0,265	0,560	0,273	0,605	0,289	0,567	0,324	0,702	0,320
		0,315	0,233	0,383	0,269	0,486	0,292	0,523	0,307	0,529	0,337	0,618	0,343
						0,427	0,291	0,481	0,316			0,569	0,354

Tabelle A1.13 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Trübungstemperaturen 2 %iger wäßriger Lösungen von n-Alkylpolyoxyethylenen ( $C_iE_j$ ) in Abhängigkeit von der BzBr-Konzentration als Massenverhältnis  $m(\text{BzBr}) / m(C_iE_j)$ . (zu [Abb. 3.25](#))

2 % $C_{12}E_{23}$				2 % $C_{18}E_{20}$				2 % $C_{16}E_{10}$			
BzBr/Tensid		Trübungstemp.		BzBr/Tensid		Trübungstemp.		BzBr/Tensid		Trübungstemp.	
m/m	n/n	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	m/m	n/n	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	m/m	n/n	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,120	0,84	16,0		0,132	0,89	-2,5		0,058	0,23		55,0
0,188	1,32	38,0		0,198	1,34	17,0		0,110	0,44		47,5
0,214	1,50	42,5		0,281	1,89	25,0	63,0	0,160	0,64	3,0	38,0
0,289	2,03	47,0		0,358	2,41	36,5	56,5	0,197	0,79	7,5	31,0
0,355	2,49	54,0		0,436	2,93	43,0	55,0	0,216	0,86	9,0	23,0
0,440	3,09	60,5	81,5	0,435	2,93	42,5	55,0	0,271	1,08	14,5	15,0
0,508	3,56	66,5	78,0	0,513	3,45	48,0	51,0	0,316	1,26		
0,600	4,21	63,0	71,0	0,591	3,98	51,0	51,5				
0,682	4,79	63,5	70,0	0,634	4,27						
0,750	5,26	68,5	70,0								

Tabelle A1.14 Untere ( $T_L$ ) und obere ( $T_U$ ) Trübungstemperaturen 2 %iger wäßriger Lösungen von  $C_{18}E_{20}$  in Abhängigkeit von der BzBr-Konzentration als Massenverhältnis  $m(\text{BzBr}) / m(C_{18}E_{20})$  in Gegenwart von 1 M NaOH bzw. 1 M  $\text{HClO}_4$ . (zu [Abb. 3.26](#))

2 % $C_{18}E_{20}$ , 1 M $\text{HClO}_4$				2 % $C_{18}E_{20}$ , 1 M NaOH			
BzBr / Tensid		Trübungspunkte		BzBr / Tensid		Trübungspunkte	
m/m	n/n	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]	m/m	n/n	$T_L$ [°C]	$T_U$ [°C]
0,165	1,09	-1,0		0,000	0,00	-3,5	63,5
0,308	2,05	23,0		0,119	0,79	3,5	51,0
0,386	2,56	34,0		0,197	1,31	9,5	46,0
0,464	3,08	44,0	> 75	0,242	1,60	21,0	41,0
0,453	3,01	45,0	70,5	0,275	1,83	23,0	35,0
0,618	4,10	53,0	66,0	0,313	2,08	25,0	32,0
0,680	4,51	56,0	63,0	0,316	2,10	25,0	33,0
0,804	5,34	59,0	60,0	0,355	2,36	28,0	30,5
				0,406	2,70	31,0	32,0

## A2 Meßdaten zur Kinetik der BzBr-Solvolyse (Kapitel 5)

Tabelle A2.1 BzBr-Hydrolysegeschwindigkeit als  $k_{obs}$  [ $s^{-1}$ ] in wäßriger Tensidlösung bei 20 °C in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi(S)$  des gesamten Tensidanteils.  $\phi(S)$  wurde aus den Einwaagen  $m(i)$  und Dichten  $\zeta(i)$  aller Komponenten  $i$  berechnet:  $\phi(S) = \{m(\text{Tensid})/\zeta(\text{Tensid}) + m(\text{BzBr})/\zeta(\text{BzBr})\} / \sum m(i)/\zeta(i)$  wobei  $m(\text{Tensid}) / m(\text{BzBr}) < 8$ . (zu [Abb. 5.6](#))

SDS		DTAB		C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>		C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>		C <sub>16</sub> E <sub>20</sub>		C <sub>18</sub> E <sub>20</sub>	
$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$
0,03	82,3	0,04	82,1	0,27	41,4	0,07	73,1	1,40	15,3	0,31	38,1
0,06	79,8	0,07	79,9	0,54	27,1	0,16	65,6	2,88	8,69	0,58	26,7
0,13	81,5	0,31	86,9	1,11	17,1	0,32	53,2	5,16	5,53	0,98	19,7
0,30	72,9	0,31	81,6	1,90	10,2	0,50	43,3	6,76	5,24	2,08	10,5
0,55	38,2	0,58	55,7	2,15		0,83	31,0	8,64	3,65	3,96	5,92
1,02	26,0	1,01	21,1	4,21	4,73	1,33	21,9	13,4	2,32	6,78	3,75
1,92	15,9	1,38	19,3	4,57	4,14	3,34				9,92	2,57
3,67	6,44	2,45	8,50	9,02	3,71	3,51	10,4			17,2	1,53
7,80	3,51	4,12	7,69	9,04	3,36	6,61	6,40				
13,0	2,14	8,20	3,84	18,0	1,92	13,1	3,99				
--	--	16,8	2,17								

Tabelle A2.2 BzBr-Hydrolysegeschwindigkeit als  $k_{obs}$  [ $s^{-1}$ ] in wäßriger Tensidlösung bei 40,5 °C in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi(S)$  des gesamten Tensidanteils.  $\phi(S)$  wurde aus den Einwaagen  $m(i)$  und Dichten  $\zeta(i)$  aller Komponenten  $i$  berechnet:  $\phi(S) = \{m(\text{Tensid})/\zeta(\text{Tensid}) + m(\text{BzBr})/\zeta(\text{BzBr})\} / \sum m(i)/\zeta(i)$  wobei  $m(\text{Tensid}) / m(\text{BzBr}) < 8$ . (zu [Abb. 5.6](#))

SDS		DTAB		C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>		C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>		C <sub>16</sub> E <sub>10</sub>		C <sub>16</sub> E <sub>20</sub>		C <sub>18</sub> E <sub>20</sub>	
$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$	$\phi(S)$ [%]	$10^6$ $k_{obs}$
0,03	882	0,05	872	0,01	847	0,05	947	0,06	715	0,03	824	0,06	742
0,07	872	0,11	903	0,02	829	0,06	896	0,13	607	0,04	799	0,14	635
0,16	871	0,21	897	0,04	792	0,10	800	0,23	476	0,07	773	0,27	507
0,41	612	0,42	856	0,07	723	0,17	834	0,35	411	0,08	718	0,31	442
0,89	314	0,86	401	0,17	588	0,38	542	0,86	217	0,17	622	0,56	354
1,51	199	1,55	170	0,27	484	0,82	371	1,71	121	0,37	474	0,58	327
2,95	99,8	1,51	158	0,71	309	1,71	198	3,04	65,3	0,84	292	1,00	235
4,84	68,9	2,55	119	1,11	226	1,80	222	4,97	46,7	1,40	193	0,98	221
8,39	44,7	4,08	79,1	2,05	127	1,79	199	8,38	30,4	2,70	110	2,09	130
16,0	31,3	8,32	46,9	4,10	66,7	2,85	142	7,99	28,4	2,88	112	2,08	120
29,4	12,5					3,51	117	15,4	14,5	4,46	64,9	3,12	92,8
36,9	17,6					6,05	73,7			5,16	54,0	3,96	58,0
						8,38	66,3			6,29	53,8	5,15	61,6
						15,5	32,4			6,76	43,0	6,78	43,2
						29,4	19,7			8,40	44,4	8,50	36,2
										8,64	39,5	9,92	32,4
										13,4	28,5	17,2	14,9

Tabelle A2.3 BzBr-Hydrolysegeschwindigkeit als  $k_{obs}$  in wässriger, 0,4 M NaOH enthaltender Tensidlösung bei 20 °C in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi(S)$  des gesamten Tensidanteils.  $\phi(S)$  wurde aus den Einwaagen  $m(i)$  und Dichten  $\zeta(i)$  aller Komponenten  $i$  berechnet:  $\phi(S) = \{m(\text{Tensid})/\zeta(\text{Tensid}) + m(\text{BzBr})/\zeta(\text{BzBr})\} / \sum m(i)/\zeta(i)$  wobei  $m(\text{Tensid}) / m(\text{BzBr}) < 8$ . (zu [Abb. 5.7](#))

SDS		DTAB		C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>		C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>		C <sub>16</sub> E <sub>20</sub>		C <sub>18</sub> E <sub>20</sub>	
$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>
0,15	469	0,08	678	0,25	307	0,32	382	0,10	479	0,25	321
0,31	330	0,16	700	0,98	122	0,83	214	0,13	477	0,49	214
0,55	218	0,26	679	2,00	62,1	1,18	178	0,25	325	0,87	142
1,02	157	0,32	694	4,38	42,8	1,34	154	0,50	223	1,81	77,0
2,24	65,8	0,50	443	8,51	33,6	2,07	111	0,99	147	3,01	52,0
7,79	16,8	0,97	327	16,4	22,5	2,55	93,3	2,01	93,6	5,83	32,6
13,3	8,01	2,08	212			4,44	77,5	4,08	53,9	9,13	25,5
		2,38	211			4,89	65,9	8,20	28,2	16,6	20,8
		4,74	154			7,85	43,5	16,7	22,9		
		9,53	88,7			8,64	38,9				
						15,07	31,1				
						17,2	28,9				

Tabelle A2.4 BzBr-Hydrolysegeschwindigkeit als  $k_{obs}$  in wässriger, 0,4 M NaOH enthaltender Tensidlösung bei 40,5 °C in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi(S)$  des gesamten Tensidanteils.  $\phi(S)$  wurde aus den Einwaagen  $m(i)$  und Dichten  $\zeta(i)$  aller Komponenten  $i$  berechnet:  $\phi(S) = \{m(\text{Tensid})/\zeta(\text{Tensid}) + m(\text{BzBr})/\zeta(\text{BzBr})\} / \sum m(i)/\zeta(i)$  wobei  $m(\text{Tensid}) / m(\text{BzBr}) < 8$ . (zu [Abb. 5.7](#))

SDS		DTAB		C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>		C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>		C <sub>16</sub> E <sub>10</sub>		C <sub>16</sub> E <sub>20</sub>		C <sub>18</sub> E <sub>20</sub>	
$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>	$\phi(S)$ [%]	10 <sup>6</sup> k <sub>obs</sub>
0,04	5680	0,02	6293	0,02	6404	0,05	5818	0,03	5045	0,04	5605	0,04	5789
0,1	4715	0,04	6054	0,02	5881	0,11	5085	0,07	4840	0,06	5097	0,10	4960
0,24	3510	0,04	6282	0,03	5804	0,17	4420	0,13	3644	0,1	4629	0,17	4179
0,51	2364	0,06	6367	0,05	5260	0,32	3462	0,22	2897	0,15	4101	0,50	2351
0,9	1569	0,12	6379	0,1	4546	0,82	2124	0,41	2016	0,26	3280	0,49	2064
1,72	851	0,21	6364	0,15	3915	1,52	1368	0,64	1507	0,33	2827	0,75	1575
2,73	615	0,41	5094	0,16	4188	2,81	830	1,36	684	0,49	2373	0,87	1383
4,05	375	0,79	3408	0,27	2688	5,12	506	2,82	462	0,92	1176	1,47	990
5,1	293	0,89	2952	0,4	2209			4,07	303	1,87	729	1,81	751
7,89	183	1,53	2632	0,71	1674			5,02	283	3,96	443	2,63	642
		2,78	1978	1,41	1048					5,04	327	3,01	510
		4,99	1256	2,48	679					11,3	211	5,10	333
		14,1	663	3,06	435					20,1	186	5,83	301
		22,1	590	4,91	361							9,13	228
		40,3	412	4,95	335							16,6	173

Tabelle A2.5 Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  der BzBr-Hydrolyse in Mikroemulsion bei 19,2 °C in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration bzw. -Aktivität (zu [Abb. 5.8](#)).

$m(\text{NaOH})$ [mol/kg]	$m(\text{NaOH})\gamma^\pm$ [mol/kg]	$10^6 k_{obs}$ [s <sup>-1</sup> ]
0,044	0,039	0,210
0,044	0,039	0,220
0,086	0,075	0,226
0,130	0,110	0,287
0,173	0,144	0,315
0,173	0,144	0,355

Tabelle A2.6 BzBr-Solvolysereaktion in 2 %igen wäßrigen mizellaren Lösungen der nichtionischen Tenside C<sub>12</sub>E<sub>23</sub> und C<sub>18</sub>E<sub>20</sub> bei 40,5 °C in Abhängigkeit von der BzBr-Anfangskonzentration: Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = k_{H_2O}$ ,  $k_2' = c_0(\text{BzBr}) \cdot k_{BzOH}$  aus der Anpassung der Absorptions / Zeit-Kurven an die Funktion (5.18); die Absorption wurde in 2 - 10 mm Schichtdicke bei 230 nm  $< \lambda < 280$  nm gemessen. (zu [Abb. 5.11](#))

1,992 % C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>				1,985 % C <sub>18</sub> E <sub>20</sub>			
$c_0(\text{BzBr})$ [mmol/kg]	$10^6 k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	$10^6 k_2'$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{BzOH}$ [s <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{BzBr})$ [mmol/kg]	$10^6 k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	$10^6 k_2'$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{BzOH}$ [s <sup>-1</sup> ]
5,6	156	64	0,0114	4,8	111	39	0,0082
21,8	107	92	0,0042	7,4	114	33	0,0045
24,9	84	110	0,0044	32,1	51	87	0,0028
				36,8	39	100	0,0027
				43,6	57	75	0,0017
				47,0	49	85	0,0018

Tabelle A2.7 BzBr-Solvolysereaktion bei 50,9 °C in wäßrigen 3 %igen SDS-Lösungen, in Abhängigkeit von der NaCl- und NaOH-Konzentration: angepaßte reziproke Zeitkonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  der Anpassung von (5.20) an experimentelle Daten  $A(t)$ . Die Absorption  $A$  wurde bei  $230 \text{ nm} < \lambda < 280 \text{ nm}$  in 1 cm Schichtdicke gemessen, die BzBr-Anfangskonzentration war etwa 1,26 mmol/kg. (zu [Abb. 5.13](#), [5.14](#), [5.15](#))

$c(\text{NaOH})$ [M]	$c(\text{NaCl})$ [M]	$10^3 k_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$10^6 k_2$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$A_2(230 \text{ nm})$
---	---	2,27	---	---
0,3	---	6,90	---	---
0,8	---	14,3	---	---
---	0,1	2,49	175	0,337
---	0,2		175	0,478
---	0,3	2,87	174	0,593
---	0,5	3,03	172	0,754
---	0,8	3,48	169	0,713
0,05	0,25	2,90	233	0,108
0,1	0,2	4,56	272	0,083
0,15	0,15	5,29	329	0,048
0,2	0,1	5,26	385	0,038
0,2	0,1	4,22	405	0,025
0,3	---	7,11	---	---
0,05	0,75	5,35	226	0,542
0,05	0,75	4,00	223	
0,1	0,7	4,63	275	0,500
0,1	0,7	5,90	275	0,475
0,2	0,6	5,08	397	0,350
0,2	0,6	6,99	395	0,369
0,3	0,5	5,47	486	0,206
0,3	0,5	6,23	500	0,188
0,5	0,3	8,64	691	0,085
0,5	0,3	8,76	676	0,086
0,8	---	13,51	---	---
0,8	---	15,15	---	---
0,8	---	13,99	---	---

### A3 Meßdaten zur Kinetik der Enolat-Alkylierung (Kapitel 6)

Tabelle A3.1 Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante in Wasser: Änderung der Absorption bei  $\lambda = 450 \text{ nm}$  in 2 mm Küvetten während der Reaktion von überschüssigem BzInd<sup>-</sup> (4,3 - 4,5 mmol/kg) + BzBr in wäßriger C<sub>12</sub>E<sub>23</sub>-Lösung bei 40,5 °C mit  $c(\text{C}_{12}\text{E}_{23}) / c(\text{BzBr}) = 28$ .  $A_0$  ist die Absorption vor Zugabe der konzentrierten BzBr-haltigen Tensidlösung (1,75),  $A_\infty$  diejenige nach Ende der Reaktion und Abzentrifugieren des kristallinen Produktes;  $A_{\text{Fit}}$  ist die bei freier Anpassung der  $A(t)$  an Gleichung (6.4) erhaltene Amplitude einer Exponentialfunktion  $A(t) = A_{\text{Fit}} \exp(-t/\tau) + A_\infty$  bzw.  $A = (A_0 - A_\infty) \exp(-t/\tau) + A_\infty$ .  $k_{\text{BzInd}} = (\tau c_\infty(\text{BzInd}))^{-1}$ . (zu [Abb. 6.3](#), [6.4](#))

% C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>	$c_0(\text{BzBr})$ [mmol/kg]	$c_0(\text{BzInd})$ [mmol/kg]	$A_0$ [OD]	$A_\infty$ [OD]	$A_{\text{Fit}}$ [OD]	$\tau$ [s]	$\tau'$ [s]
0,075	0,158	4,48	1,754	1,677	0,054	105	130
0,093	0,195	4,46	1,772	1,667	0,064	118	142
0,108	0,225	4,44	1,753	1,691	0,065	113	131
0,134	0,281	4,41	1,753	1,629	0,093	106	104
0,150	0,313	4,40	1,744	1,594	0,106	104	127
0,163	0,341	4,38	1,759	1,593	0,114	103	134
0,193	0,403	4,35	1,746	1,561	0,115	119	116
0,201	0,421	4,34	1,753	1,567	0,133	124	120
0,226	0,473	4,32	1,752	1,536	0,142	116	124
0,243	0,507	4,30	1,755	1,552	0,155	117	131

Tabelle A3.2 wie letzte Tabelle ([A3.1](#)), jedoch bei 20 °C . (zu [Abb. 6.5](#), [6.6](#))

% C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>	$c_0(\text{BzBr})$ [mmol/kg]	$c_0(\text{BzInd})$ [mmol/kg]	$A_0$ [OD]	$A_\infty$ [OD]	$A_{\text{Fit}}$ [OD]	$\tau$ [s]
0,041	0,085	4,52	1,752	1,680	0,052	419
0,051	0,106	4,50	1,736	1,677	0,056	400
0,066	0,137	4,49	1,758	1,646	0,069	432
0,079	0,164	4,48	1,761	1,639	0,084	466
0,090	0,186	4,46	1,750	1,627	0,088	412
0,103	0,214	4,45	1,745	1,626	0,108	445
0,115	0,238	4,44	1,746	1,633	0,104	418

Tabelle A3.3 Zeitkonstanten ( $\tau$ ) für die BzBr-Solvolyse in einigen verdünnten Tensidlösungen bei einer NaOH-Konzentration von 1 mmol/kg, berechnet aus Ergebnissen von [Tabelle 5.6](#), [5.7](#) und den Gleichungen [\(5.9\)](#), [\(4.47\)](#).

% Tensid	$\tau(T = 20\text{ °C})$ [s]			$\tau(T = 40,5\text{ °C})$ [s]		
	DTAB	SDS	C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>	DTAB	SDS	C <sub>12</sub> E <sub>23</sub>
0,0	12421	12287	12446	1114	1134	1114
0,1	12421	12287	14560	1114	1134	1201
0,2	12421	12287	16673	1114	1134	1400
0,3	12421	14365	18787	1114	1312	1599
0,4	12495	17939	20901	1120	1651	1798
0,5	15669	21514	23015	1478	1990	1997
0,6	18843	25089	25128	1835	2328	2196
0,7	22018	28663	27242	2192	2667	2395
0,8	25192	32238	29356	2549	3006	2594
0,9	28367	35812	31469	2906	3344	2793
1,0	31541	39387	33583	3263	3683	2992
1,2	37890	46536	37810	3977	4360	3390
1,4	44239	53685	42038	4691	5038	3788
1,6	50587	60835	46265	5406	5715	4186
1,8	56936	67984	50493	6120	6393	4584
2,0	63285	75133	54720	6834	7070	4982
2,4	75983	89431	63175	8262	8425	5778
2,8	88680	103730	71630	9691	9780	6574
3,2	101378	118028	80084	11119	11134	7370
3,6	114075	132327	88539	12548	12489	8166
4,0	126773	146625	96994	13976	13844	8962
4,5	142645	164498	107563	15762	15538	9957
5,0	158517	182371	118131	17547	17231	10952
5,5	174389	200244	128700	19333	18925	11947
6,0	190261	218117	139268	21118	20618	12942
7,0	222005	253863	160405	24689	24005	14932
8,0	253749	289609	181542	28260	27392	16922
9,0	285493	325355	202679	31831	30779	18912
10,0	317237	361101	223816	35402	34166	20902
11,0	348981	396847	244953	38973	37553	22892
13,0	412469	468339	287227	46115	44327	26872
15,0	475957	539831	329501	53257	51101	30852



Tabelle A3.6 Alkylierung von BzInd<sup>-</sup> (0,2 mM) mit BzBr in wässriger 3,66 %iger DTAB-Lösung bei 20 °C: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung ( $k_{obs}$ ) von der Konzentration an überschüssigem BzBr. (zu [Abb. 6.8](#))

$c(\text{BzBr})$ [mM]	$10^3 k_{obs}$ [s <sup>-1</sup> ]	$c(\text{BzBr})/c(\text{DTAB})$	$k_{\text{BzInd}}$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$x_s(\text{BzBr})$
2,9	0,61	0,024	0,211	0,024
3,8	0,81	0,032	0,214	0,031
5,7	1,25	0,048	0,221	0,045
5,7	1,21	0,048	0,212	0,046
5,8	1,25	0,049	0,216	0,046
7,1	1,55	0,059	0,219	0,056
7,2	1,52	0,061	0,211	0,057
8,7	1,85	0,073	0,213	0,068
10,2	2,14	0,086	0,210	0,079
11,6	2,67	0,098	0,229	0,089
14,4	2,78	0,121	0,193	0,108
14,4	3,17	0,121	0,220	0,108
15,9	3,03	0,134	0,191	0,118
17,2	3,65	0,145	0,212	0,127
17,4	3,90	0,147	0,224	0,128
20,2	4,81	0,170	0,239	0,145
20,3	4,22	0,171	0,208	0,146
23,3	4,92	0,196	0,211	0,164
23,7	4,84	0,200	0,205	0,166
26,3	5,23	0,222	0,199	0,181
26,4	5,12	0,222	0,194	0,182
29,3	5,59	0,247	0,191	0,198
31,8	6,20	0,269	0,195	0,212
35,0	6,71	0,295	0,192	0,228
37,3	7,28	0,317	0,195	0,241
37,8	6,85	0,320	0,181	0,242
40,5	7,45	0,342	0,184	0,255
40,5	7,74	0,342	0,191	0,255
40,7	7,63	0,344	0,188	0,256
43,7	7,69	0,370	0,176	0,270
46,8	8,20	0,396	0,175	0,284
49,4	8,51	0,419	0,172	0,295
52,8	9,03	0,447	0,171	0,309
54,5	9,17	0,467	0,168	0,318
56,8	9,34	0,496	0,164	0,332
58,4	9,30	0,497	0,159	0,332
59,6	9,29	0,504	0,156	0,335
59,7	9,44	0,506	0,158	0,336
60,5	9,21	0,516	0,152	0,340
63,5	10,00	0,543	0,158	0,352

Tabelle A3.7 Geschwindigkeitskonstante pseudo erster Ordnung bei der Alkylierung von BzInd<sup>-</sup> mit BzBr in einer Mikroemulsion aus 42,5 % 0,2 M NaOH in Wasser, 42,5 % BzBr in Dodekan und 15 % Igepal CO-520 bei 20 °C: Abhängigkeit von der BzBr-Konzentration. (zu [Abb. 6.10](#))

% BzBr	c(BzBr) [mmol/kg]	$k_{obs}^{-1}$ [s <sup>-1</sup> ]	$10^3 k_{BzInd}$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	% BzBr	c(BzBr) [mmol/kg]	$k_{obs}^{-1}$ [s <sup>-1</sup> ]	$10^3 k_{BzInd}$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
2,72	159	2333	7,33	3,52	206	2465	6,94
2,83	165	2325	7,36	3,58	209	2459	6,96
2,93	171	2438	7,02	3,59	210	2407	7,11
3,00	175	2398	7,13	3,68	215	2458	6,96
3,00	175	2412	7,09	3,77	220	2436	7,02
3,06	179	2489	6,87	3,83	224	2436	7,02
3,07	179	2404	7,11	4,17	244	2547	6,72
3,16	185	2420	7,07	4,18	244	2408	7,10

Tabelle A3.8 Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd} = k_{obs}/(c_0(\text{BzBr}) - c_0(\text{BzInd}^-))$  der Alkylierung von BzInd<sup>-</sup> mit BzBr in einer Mikroemulsion aus 42,5 % 0,2 M NaOH in Wasser, 4,25 % BzBr, 38,25 % in Dodekan und 15 % Igepal CO-520 bei 20 °C: Abhängigkeit von der BzInd<sup>-</sup>-Anfangskonzentration. (zu [Abb. 6.11](#))

$c_0(\text{BzInd})$ [mmol/kg]	$10^3 k_{BzInd}$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]		
0,74	7,05	7,03	7,28
3,85	6,78	6,83	
7,54	6,56	6,67	
11,54	6,00	6,83	8,10
15,32	6,50	6,72	6,83
19,25	6,24	7,05	

Tabelle A3.9 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  bei 20 °C für die Alkylierung von BzInd<sup>-</sup> mit BzBr von der Tensid-Konzentration in einer Mikroemulsion aus Igepal CO-520, und gleichen Massenteilen **W** und **O** wobei **W** = wässrige Lösung von 0,2 M NaOH und 1 mM BzInd, und **O** = BzBr (total 3 %) und *n*-Dodekan. (zu [Abb. 6.12](#))

$\gamma$ [%]	$k_{obs}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\zeta$ [kg l <sup>-1</sup> ]	$k_{BzInd}$ [mol <sup>-1</sup> kgs <sup>-1</sup> ]	$k_{BzInd}$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
12,5	1,27	0,894	7,27	8,14
15	1,20	0,898	6,85	7,63
17,5	1,18	0,902	6,76	7,49
20	1,16	0,907	6,63	7,31
22,5	1,16	0,911	6,60	7,24
25	1,15	0,916	6,58	7,19

Tabelle A3.10 Geschwindigkeitskonstante  $k_{BzInd}$  in w/o-Mikroemulsionen aus  $\{W = 0,02 \text{ M BzInd} + 0,2 \text{ M NaOH in Wasser}\}$ , BzBr, *n*-Heptan und AOT bei 20 °C, in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis Wasser / AOT. (zu [Abb. 6.13](#))

konstant: 2 % Wasser /NaOH, 3 % BzBr						
% AOT	$x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{AOT})$	$10^6 k_{obs} [\text{s}^{-1}]$	$10^3 k_{BzInd1} [\text{mol}^{-1} \text{kgs}^{-1}]$	$\zeta [\text{kg l}^{-1}]$	$c_0(\text{BzBr}) [\text{mol/l}]$	$10^3 k_{BzInd1} [\text{mol}^{-1} \text{ls}^{-1}]$
4,0	13,53	506	2,81	0,7110	0,128	3,96
5,4	9,47	573	3,27	0,7134	0,125	4,58
7,4	6,71	681	3,83	0,7186	0,128	5,33
10,0	4,92	742	4,18	0,7273	0,129	5,74
14,0	3,47	804	4,55	0,7413	0,131	6,14
20,0	2,39	874	4,85	0,7610	0,137	6,38
30,0	1,65	826	4,72	0,7963	0,139	5,93
40,2	1,19	707	4,03	0,8346	0,146	4,83

konstant: 2 % Wasser /NaOH, 5 % BzBr						
% AOT	$x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{AOT})$	$10^6 k_{obs} [\text{s}^{-1}]$	$10^3 k_{BzInd1} [\text{mol}^{-1} \text{kgs}^{-1}]$	$\zeta [\text{kg l}^{-1}]$	$c_0(\text{BzBr}) [\text{mol/l}]$	$10^3 k_{BzInd1} [\text{mol}^{-1} \text{ls}^{-1}]$
4,0	12,3	0,81	2,77	0,7164	209	3,86
5,5	9,0	0,90	3,10	0,7196	210	4,30
7,5	6,6	1,00	3,43	0,7265	212	4,72
10,0	4,9	1,08	3,68	0,7341	215	5,02
14,0	3,5	1,21	4,14	0,7467	218	5,54
20,0	2,5	1,37	4,69	0,7672	224	6,12
30,0	1,6	1,45	4,96	0,8031	235	6,18

konstant: 10 % AOT, 10 % BzBr						
% W	$x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{AOT})$	$10^6 k_{obs} [\text{s}^{-1}]$	$10^3 k_{BzInd1} [\text{mol}^{-1} \text{kgs}^{-1}]$	$\zeta [\text{kg l}^{-1}]$	$c_0(\text{BzBr}) [\text{mol/l}]$	$10^3 k_{BzInd1} [\text{mol}^{-1} \text{ls}^{-1}]$
1	2,5	2,79	4,78	0,7530	440	6,34
2	4,9	2,26	3,86	0,6564	384	5,88
3	7,4	2,04	3,50	0,7588	444	4,61
4	9,9	1,85	3,17	0,7620	445	4,16
5	12,3	1,70	2,91	0,7644	447	3,81

konstant: 2 % Wasser /NaOH, 20 % BzBr						
% AOT	$x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{AOT})$	$10^6 k_{obs} [\text{s}^{-1}]$	$10^3 k_{BzInd1} [\text{mol}^{-1} \text{kgs}^{-1}]$	$\zeta [\text{kg l}^{-1}]$	$c_0(\text{BzBr}) [\text{mol/l}]$	$10^3 k_{BzInd1} [\text{mol}^{-1} \text{ls}^{-1}]$
5,5	8,94	4,61	3,92	0,7855	923	4,99
7,5	6,60	5,71	4,82	0,7929	941	6,08
10,0	4,94	6,76	5,78	0,8019	938	7,21
14,1	3,50	9,80	8,41	0,8156	951	10,3
17,0	2,91	8,20	7,01	0,8284	968	8,46
20,0	2,56	8,13	6,96	0,8431	985	8,25
25,0	2,09	6,67	5,71	0,8639	1008	6,62
30,0	1,64	7,58	6,48	0,8868	1037	7,31
34,9	1,42	6,94	5,96	0,9089	1059	6,56
45,1	1,01	7,94	6,78	0,9598	1124	7,06

## Lebenslauf

Name: Dietrich Leisner  
Geburtsdatum und -ort: 2. April 1963 in Gadderbaum jetzt Bielefeld  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung

1969 bis 1973 Grundschohle  
1973 bis 1982 Gymnasium Heepen, Bielefeld  
Juni 1982 Abitur  
  
Jan. 1983 bis April 1984 Zivildienst

## Studium

Oktober 1984 Chemie-Studium an der Universität Bielefeld  
April 1987 Diplom-Chemiker-Vorprüfung  
Juli 1990 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung  
Aug. 1990 bis Mai 1991 Anfertigung der Diplomarbeit "Zur Deprotonierung und Isomerisierung des Eosins" unter Anleitung von Prof. Dr. W. Knoche  
  
Okt. 1992 bis Dez. 1992 Forschungsaufenthalt bei Prof. M.A. López-Quintela, Universidad de Santiago de Compostela (Spanien): DLS Studie zur Kinetik der Eisenpartikelbildung in w/o Mikroemulsionen  
  
Juni 1991 bis März 1996 Anfertigung der Dissertation "Kinetik nukleophiler Reaktionen mit Benzylbromid in Mikroemulsionen" im Arbeitskreis Physikalische Chemie II von Prof. Dr. W. Knoche