

Die Untersuchung des Oxycamphers gedenke ich fortzusetzen. Speciell möchte ich versuchen, Halogenderivate des Körpers darzustellen, theils durch directe Halogenisirung des Oxycamphers, theils durch Reduction von Halogenverbindungen des Campherchinons. Es ist mir bereits gelungen, durch Einwirkung von Brom auf Campherchinon ein sehr schön krystallisirendes Bromcampherchinon zu erhalten, dessen Untersuchung ich begonnen habe.

**123. Heinrich Goldschmidt und August Merz:
Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.**

(Eingegangen am 20. März.)

So eifrig auch das Capitel der Azofarbstoffe bearbeitet worden ist, so lag doch bis jetzt das Wesen der Reaction, durch die sie entstehen, ziemlich im Dunkeln. Ein Beispiel wird zeigen, dass dies keine übertriebene Behauptung ist. Nehmen wir einen so einfachen Farbstoff, wie das β -Naphtholorange. Er entsteht, wenn man auf β -Naphthol, gelöst in Alkali, eine Lösung von Diazobenzolsulfosäure in Alkali einwirken lässt. Reagirt nun das Naphthol als Naphtholnatrium? Ist es der elektrolytisch dissociirte Antheil dieses Salzes oder das nicht dissociirte Salz, das den Farbstoff erzeugt? Ist es vielleicht das Naphthol selbst, das infolge hydrolytischer Spaltung neben dem Salz in Lösung vorhanden ist? Dieselben Fragen drängen sich bezüglich der Diazobenzolsulfosäure auf. Sie ist in der alkalischen Lösung als Salz der Syndiazobenzolsulfosäure, zum Theil elektrolytisch dissociirt, vorhanden, daneben ist auch etwas von der Verbindung, $C_6H_4 < \begin{matrix} N_2OH \\ SO_3Na \end{matrix}$ vorhanden. Darüber, welcher dieser Bestandtheile der Lösung das für die Reaction Wesentliche ist, herrscht Unklarheit. Zwar sind schon Ansichten über den Gegenstand geäußert worden, experimentelle Untersuchungen liegen darüber so gut wie gar nicht vor ¹⁾.

Wir theilen im Folgenden einen ersten Versuch mit, in diese Verhältnisse durch Anwendung der chemischen Dynamik etwas Licht zu bringen. Inwieweit er geglückt ist, wird aus dem Folgenden ersichtlich. Wir beginnen mit der Besprechung der Amidoazokörper,

¹⁾ Bamberger hat (diese Berichte 28, 448 und 832) Ansichten über den Verlauf der Farbstoffbildung ausgesprochen und auch einige Versuche darüber mitgetheilt. Er konnte indessen keinen völligen Einblick in die obwaltenden Verhältnisse gewinnen, da er sich allein um den Zustand der Diazoverbindung bekümmerte, die ebenso wichtige Rolle des Amins, resp. Phenols aber ignorirte.

bei denen einfachere Verhältnisse, als bei den Oxyazokörpern vorliegen.

1. Die Bildungsgeschwindigkeit der Amidoazokörper.

Wir haben dieselbe an dem Beispiel des Methylorange studirt, indem wir die wässrige Lösung von salzsaurem Dimethylanilin mit in Wasser gelöster *p*-Diazobenzolsulfosäure zusammenbrachten und die nach bestimmten Zeiten noch vorhandene Menge Diazobenzolsulfosäure durch Messung des beim Kochen entwickelten Diazostickstoffs feststellten. Die Versuche wurden sämmtlich bei 20° C. ausgeführt. Die gewogene Diazobenzolsulfosäure wurde in 400 ccm Wasser gelöst, das Gefäss mit der Lösung wurde in einen mit Ostwald'schem Regulator und einer durch eine Turbine bewegten Rührvorrichtung versehenen Wasserbadthermostaten gestellt. Die der Diazosäure äquivalente Menge Dimethylanilin wurde in verdünnter Salzsäure, der äquivalenten Menge oder einem Vielfachen derselben entsprechend, gelöst, und die Lösung auf 100° ccm verdünnt.

Hatten beide Lösungen die Temperatur 20° angenommen, so wurde die Dimethylanilin-Lösung rasch in die durch einen Gattermann'schen Rührer in Bewegung gesetzte Diazobenzolsulfosäure-Lösung eingegossen, und dieser Augenblick wurde als der Anfangspunkt der Reaction notirt. In bestimmten Intervallen wurden mittels Pipetten 50 - 100 ccm der Mischung, in welcher durch den Rührer der ausgeschiedene Farbstoff suspendirt war, herausgenommen und in mit 50 ccm 33-procentiger Schwefelsäure beschickte Kölbchen, die sich in einer kräftigen Kältemischung befanden, eingetragen. Durch den grossen Ueberschuss an Schwefelsäure wird nämlich die Reaction zum Stillstand gebracht. Die Kölbchen wurden dann mittels eines breiten kurzen Kühlers mit einem Städel'schen Apparat zur Stickstoffbestimmung verbunden, zunächst durch Durchleiten von Kohlensäure von Luft befreit und sodann erwärmt. War die Stickstoffentwicklung vorüber, so wurde abermals Kohlensäure durchgeleitet. Das Verfahren war dasselbe, dessen sich Goldschmidt und Reinders¹⁾ bei der Untersuchung der Umsetzungsgeschwindigkeit der Diazoamidokörper bedient hatten. Aus dem Volumen des in ein Eudiometer übergefüllten Stickstoffs konnte die Menge der noch vorhandenen Diazo-benzolsulfosäure berechnet werden.

Nun fragt es sich, nach welcher Formel die Versuche zu berechnen sind. Damit ist sogleich die Frage nach den wirksamen Bestandtheilen der Reaktionsmischung gestellt. Nehmen wir zunächst an, es wäre das elektrolytisch dissociirte Dimethylanilinchlorhydrat, das die Hauptmenge der Lösung ausmacht, und dieses solle mit dem-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1369.

Diazokörper reagiren. Dann müsste, da der Grad der elektrolytischen Dissociation sich mit der Concentration nicht sehr ändert, die Reaction eine gewöhnliche bimolekulare sein, und die Geschwindigkeitsconstante wäre nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

zu berechnen, worin t die Zeit, a die Concentration des salzsauren Dimethylanilins und der Diazobenzolsulfosäure und x den umgesetzten Antheil dieser Körper nach der Zeit t bedeutet. Ferner müsste Zusatz von überschüssiger Salzsäure die Geschwindigkeit nur wenig beeinflussen, denn es ist ja bekannt, dass die elektrolytische Dissociation stark dissociirter Körper durch den Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten nur wenig zurückgedrängt wird. Endlich müsste die Reaction um so schneller verlaufen, je grösser die angewandte Concentration ist. Nun lässt sich aber nach der oben gegebenen Formel, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, eine Constante nicht berechnen, ferner wirkt Salzsäurezusatz in höchstem Grade verlangsamend auf die Reaction, endlich ist auch die dritte Bedingung nicht erfüllt, folglich ist die zuerst aufgestellte Hypothese zu verlassen. Ebenso wenig kann der kleine Antheil an nicht dissociirtem Salz $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2HCl$ mit der Diazobenzolsulfosäure in Reaction treten, denn in diesem Fall müsste Salzsäurezusatz die Reaction etwas beschleunigen, statt sie, wie es in Wirklichkeit der Fall ist, zu behindern.

Es bleibt somit nur noch übrig, zu untersuchen, ob nicht das hydrolytisch abgespaltene Dimethylanilin, das sich in der Lösung befindet, die Reaction bewirkt. Bekanntlich reagirt eine Lösung von Dimethylanilin in der äquivalenten Menge Salzsäure sauer, was schon darauf hindeutet, dass das Salz durch das Wasser zum Theil in Base und Säure gespalten ist. Die Leitfähigkeitsbestimmungen von Walker¹⁾ und von Bredig²⁾ haben dies bewiesen. Wenn wir die Concentration des hydrolytisch gespaltenen Theils des Salzes, der in einem bestimmten Augenblick in der Lösung vorhanden ist, ξ , die anfängliche Concentration von Salz und Diazosäure a und die in Farbstoff umgesetzte Menge x nennen, so wird die Geschwindigkeit der Umsetzung durch die Gleichung gegeben sein:

$$\frac{dx}{dt} = \xi(a-x)k \quad \dots \quad (1).$$

$a-x$ ist die jeweilig vorhandene Menge Diazosäure, die als solche wirkend angenommen ist. k ist die Geschwindigkeitsconstante, die bei einer bestimmten Temperatur nur von der Natur der reagirenden Stoffe abhängig ist. Nun muss ξ in uns zugänglichen Grössen ausgedrückt werden. Das Massenwirkungsgesetz, das in dem gegeb-

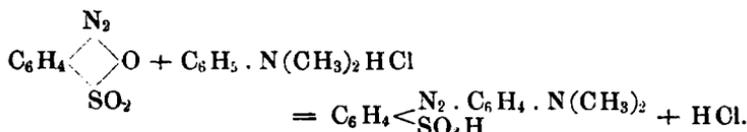
1) Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 336.

2) *ibid.* 13, 216.

nen Fall, wo zwei starke Elektrolyte (salzsaures Dimethylanilin und Salzsäure) und zwei schwache (freies Dimethylanilin und Wasser) in Reaction treten, ohne Weiteres gültig ist¹⁾, lehrt

$$\frac{\text{Freie Basis} \times \text{freie Säure}}{\text{Salz} \times \text{Wasser}} = \text{Const.}$$

Die freie Basis ist ξ . Bezüglich der Menge der freien Säure haben wir zu berücksichtigen, dass der Process der Farbstoffbildung nach der Gleichung verläuft:



Die Farbstoffsäure fällt zum grössten Theil als unlöslich aus, und für jedes gebildete Molekül geht ein Molekül Salzsäure in Lösung, wobei man von dem Bruchtheil, der mit dem gelösten Farbstoff zu einem Salz zusammengetreten ist, absehen kann. Sind also x Moleküle Farbstoff entstanden, so ist die Lösung um x Moleküle Salzsäure reicher geworden. Nennen wir den Zusatz an überschüssiger Salzsäure b (b ist für den Fall, dass nur die dem Dimethylanilin äquivalente Menge Salzsäure verwendet wurde, gleich Null), so setzt sich die Menge der freien Säure aus ξ , der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten, der freien Base äquivalenten Säuremenge, aus b , dem anfänglichen Zusatz und aus x , dem durch die Farbstoffbildung entstandenen Salzsäurequantum zusammen, die freie Säure ist demnach gegeben durch $\xi + b + x$. Das noch vorhandene Salz ist gleich der anfänglichen Menge a , vermindert um den durch Hydrolyse zersetzten ξ und dem zur Farbstoffbildung verbrauchten x . Seine Concentration ist also $a - \xi - x$. Die Menge des Wassers ist, da wir a , ξ und x in Normalitäten ausdrücken, 1 Liter oder 55.5 Grammmoleküle. Da seine Menge constant ist, können wir diesen Werth in die Constante (κ) einbeziehen. Wir haben demnach die Gleichung:

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - x} = \kappa^2 \quad (2).$$

ξ ist, abgesehen von den allerersten und den allerletzten Zeitpunkten der Reaction gegen x , resp. $a - x$ sehr klein, so dass wir

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 16.

²⁾ Nach Vollendung dieser Arbeit hatte Hr. Dr. Bredig die Freundlichkeit, mir noch nicht veröffentlichte Versuche über die hydrolytische Spaltung des salzsauren Dimethylanilins mitzuthemen. Darnach ist $\kappa = 0.000067$. In einer 0.0282 normalen Lösung des Salzes sind 1.5 pCt. hydrolytisch gespalten. Durch Salzsäurezusatz geht die Hydrolyse stark zurück, durch Verdünnung wird sie stärker.

es gegen diese Grössen vernachlässigen können. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (2) sehr wesentlich. Wir erhalten so

$$\frac{\xi(b+x)}{a-x} = x \quad \xi = \frac{x(a-x)}{b+x} \quad \dots \quad (2a).$$

Führt man diesen Werth in Gleichung (1) ein, und bezeichnet man das Product der Geschwindigkeitsconstante mit der Gleichgewichtsconstante xk mit K , so erhält man für die Geschwindigkeit der Reaction den Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(a-x)^2}{b+x} \cdot K \quad \dots \quad (3).$$

Durch Integration, Einführung der Anfangsbedingung, dass für $t = 0$ auch $x = 0$ ist, und bei Anwendung gemeiner Logarithmen erhält man dann:

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad \dots \quad (4).$$

Hat man keinen Salzsäureüberschuss genommen, so ist b gleich Null und die Gleichung bekommt die Form

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad \dots \quad (4a).$$

Dies ist die Formel, nach der die Umsetzung verlaufen muss, wenn die Reaction zwischen dem durch Hydrolyse entstandenen freien Dimethylanilin und der Diazobenzolsulfosäure als solcher, also als Diazoniumverbindung, verläuft. Entspricht diese Annahme den tatsächlichen Verhältnissen, so müssen für K in den mit verschiedenen Concentrationen der reagirenden Stoffe ausgeführten Versuchsreihen gleiche Werthe herauskommen. Ferner zeigen die Formeln noch einige Eigenthümlichkeiten, die durch den Versuch bestätigt werden müssen. Aus Gleichung (4) geht hervor, dass je grösser b , der Salzsäureüberschuss ist, die Reaction desto langsamer verlaufen muss. Untersuchen wir z. B., in welcher Zeit die Hälfte der reagirenden Stoffe umgesetzt ist. Dann ist

$$x = 1/2 a, \quad \frac{x}{a-x} = 1, \quad 2.3 \log \frac{a}{a-x} = 2.3 \log 2 = 0.692.$$

Ist kein Salzsäureüberschuss vorhanden, so findet man $t_{1/2}$, die zur halben Umsetzung nothwendige Zeit, durch die Formel gegeben

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} (1 - 0.692) = \frac{0.308}{K} \quad \dots \quad (5).$$

Ist hingegen im Salzsäureüberschuss b vorhanden, so ist

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \left(\frac{a+b}{a} - 0.692 \right) \quad \dots \quad (6),$$

also grösser, und je mehr b wächst, desto länger wird auch die zur halben Umsetzung nothwendige Zeit werden. In der That geht, wie schon frühere qualitative Versuche ergaben, und wie durch unsere quantitativen Versuche bestätigt wird, die Reaction desto langsamer vor sich, je mehr Salzsäure vorhanden ist.

Eine andere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit ergibt sich bei Betrachtung von Gleichung (4a). Die Zeit, in der ein bestimmter Procentsatz zu Amidoazokörper umgewandelt wird, ist von der Concentration des salzsauren Dimethylanilins und der Diazosäure unabhängig. Berechnet man die für die halbe Umsetzung nöthige Zeit, so erhält man, wie schon oben gezeigt ist

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.308}{K},$$

welcher Werth auch immer für a gewählt ist. Die zur Bildung eines bestimmten Procentsatzes an Amidoazokörper nöthige Zeit ist also nur von der Natur der in Reaction tretenden Stoffe, nicht aber von ihrer Concentration abhängig. Arbeitet man mit Salzsäureüberschuss, so tritt dieselbe Erscheinung auf, sobald nur das Verhältniss $\frac{b}{a}$ dasselbe ist. Dies folgt aus Formel (6). Auch diese aus der Gleichung abgeleitete Folgerung hat sich bei unseren Versuchen bestätigt gezeigt. Vom theoretischen Standpunkt aus ist es interessant, dass die Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration, die sonst ein Characteristicum der monomolekularen Reactionen ist, auch bei der Reaction mehrerer Stoffe aufeinander auftreten kann.

Wir geben im Folgenden einen Theil der von uns ausgeführten und nach Gleichung (4) resp. (4a) berechneten Versuche, und zwar zunächst die, welche den Einfluss der überschüssigen Salzsäure zeigen. In den Tabellen bedeutet t die Zeit in Minuten, dann kommen die Procente Diazostickstoff auf die Diazobenzolsulfosäure (Procentgehalt 15.22) bezogen. Hierauf folgt die Colonne $a - x$, in welcher der nicht umgesetzte Antheil an Dimethylanilin, resp. Diazosäure in Grammmolekülen pro Liter angegeben ist; endlich ist unter K die aus den obigen Gleichungen berechnete Constante enthalten. Die einzelnen Werthe von K stimmen in den einzelnen Versuchen nicht immer sehr gut überein. Dies muss aber mehr an der Methode der Bestimmung, als an der Berechnung liegen, denn bei der Wiederholung mancher Reihen traten die Abweichungen in anderem Sinne auf, als bei den ersten Versuchen. Sämmtliche Versuche sind, wie schon erwähnt, bei 20° ausgeführt.

Tabelle 1.

Normalität von Dimethylanilin und Diazosäure (a) = 0.0282.
 » des Salzsäureüberschusses (b) . . . = 0.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
50	8.90	0.0165	0.0035
90	7.25	0.0134	0.0034
165	5.42	0.0100	0.0047
240	4.73	0.0088	0.0044
300	4.37	0.0081	0.0040
Mittel:			0.0040

Tabelle 2.

a = 0.0282 b = 0.0282 = a.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
45	12.34	0.0228	0.0057
150	8.99	0.0166	0.0057
210	7.89	0.0146	0.0057
300	6.40	0.0118	0.0063
390	5.84	0.0108	0.0058
1320	2.74	0.0051	0.0056
Mittel:			0.0058

Eine zweite, unter denselben Bedingungen ausgeführte Reihe gab den Mittelwerth 0.0054.

Tabelle 3.

a = 0.0282 b = 0.0564 = 2 a.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
90	12.12	0.0224	0.0060
240	9.49	0.0176	0.0056
375	7.66	0.0142	0.0061
480	6.66	0.0123	0.0063
1440	3.68	0.0068	0.0055
1800	3.11	0.0058	0.0056
Mittel:			0.0058

Tabelle 4.

a = 0.0282 b = 0.0846 = 3 a.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
130	12.98	0.0240	0.0048
270	10.58	0.0196	0.0052
1260	5.10	0.0094	0.0054
1650	4.08	0.0078	0.0058
2715	2.74	0.0051	0.0061
Mittel:			0.0055

Die mit Salzsäureüberschuss ausgeführten Versuchsreihen stimmen demnach gut überein, hingegen ist die Constante in der ersten Reihe etwas zu klein. Dies dürfte seinen Grund darin haben, dass die bei der Ableitung vorgenommene Vernachlässigung des hydrolysirten Antheils in dem Fall, dass kein Salzsäureüberschuss vorhanden ist, am meisten ins Gewicht fällt. Die von der Theorie geforderte Verlangsamung der Reaction mit wachsendem Salzsäureüberschuss tritt in unseren Versuchen, wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, scharf hervor.

Wir haben ferner noch einige Reihen ausgeführt, in denen die Werthe von a variirt sind, um die oben abgeleitete Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration zu beweisen.

Tabelle 5.

$$a = 0.02 \quad b = 0.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
90	10.78	0.0142	0.0034
35	9.48	0.0126	0.0038
60	7.37	0.0097	0.0057
120	6.20	0.0081	0.0047
210	5.24	0.0069	0.0040
330	4.35	0.0057	0.0038
Mittel:			0.0042

Tabelle 6.

$$a = 0.02 \quad b = 0.02 = a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
45	12.62	0.0167	0.0049
90	9.61	0.0126	0.0047
240	7.92	0.0104	0.0050
300	7.10	0.0093	0.0051
480	5.40	0.0071	0.0054
1440	3.00	0.0039	0.0046
Mittel:			0.0050

Tabelle 7.

$$a = 0.035 \quad b = 0.035 = a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
45	12.00	0.0286	0.0067
150	9.12	0.0210	0.0054
270	7.29	0.0168	0.0053
450	5.59	0.0128	0.0054
1815	1.98	0.0046	0.0062
Mittel:			0.0058

Tabelle 5 zeigt mit Tabelle 1 verglichen, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit bei den Concentrationen 0.02 und 0.0282 nahezu gleich gross ist. Die Zeit, bei der die Umsetzung zur Hälfte vor sich gegangen ist, wurde auf graphischem Wege ermittelt und hierbei gefunden, dass sie bei der Normalität 0.02 58 Minuten, bei der Normalität 0.0282 64 Minuten beträgt. Ebenso wurden die Tabellen 6, 2 und 7 verglichen, in denen auf die Concentrationen 0.02, 0.0282 und 0.035 jeweilen die äquivalente Menge Salzsäure als Ueberschuss enthalten ist. Die Zeiten für die halbe Umsetzung ergeben sich zu 248, 238 und 234 Minuten, so dass also die für die Umsetzung gleicher Bruchtheile der angewandten Mengen nöthige Zeit wirklich von der Concentration nahezu unabhängig erscheint.

Zum Schluss geben wir noch eine Versuchsreihe, bei der ausser salzsaurem Dimethylanilin und einem äquivalenten Ueberschuss von Salzsäure noch Chlornatrium anwesend war. Letzteres erwies sich als einflusslos auf die Reactionsgeschwindigkeit.

Tabelle 8.

a = 0.0282 b = 0.0282 NaCl = 0.0847 normal.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
45	12.57	0.0228	0.0051
120	10.02	0.0185	0.0052
240	7.63	0.0141	0.0054
420	5.71	0.0106	0.0056
1450	2.44	0.0045	0.0060
1800	1.98	0.0037	0.0063
Mittel:			0.0056

Dieser Versuch zeigt ganz deutlich, dass die verzögernde Wirkung der Salzsäure nicht durch eine Rückdrängung der elektrolytischen Dissociation des salzsauren Dimethylanilins erklärt werden darf, denn in diesem Fall müsste Chlornatrium wie Chlorwasserstoff wirken, was aber nach dem zuletzt mitgetheilten Versuch nicht der Fall ist.

Wir haben auch einige Versuche angestellt, um die Geschwindigkeit der Bildung von Methylorange aus Diazobenzolsulfosäure und Dimethylanilin in essigsaurer Lösung zu messen. Hier liegen die Verhältnisse anders, als beim Arbeiten mit Salzsäure, da ja die hydrolytische Spaltung des essigsäuren Dimethylanilins anderen Gesetzen folgt, als die des salzsauren Salzes¹⁾. Ueber diese Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, theilen wir vorläufig nur mit, dass die Farbstoffbildung, wie zu erwarten, viel schneller vor sich geht, als mit

¹⁾ Arrhenius, l. c.

Salzsäure und dass die Menge der angewandten Essigsäure nicht viel Einfluss auf die Geschwindigkeit hat.

2. Die Bildungsgeschwindigkeit der Oxyazokörper.

Die Untersuchung der Oxyazokörper wurde in der Weise vorgenommen, dass wir in zwei Molekülen Natron gelöste *p*-Diazobenzolsulfosäure auf in der berechneten Menge Natron oder einem Vielfachen derselben gelöste Phenole wirken liessen. Sämmtliche Versuche wurden bei 0° ausgeführt. Das in kohlensäurefreiem Natron gelöste Phenol wurde auf 400 ccm verdünnt, die Lösung durch Eintauchen in eine Kältemischung auf 0° abgekühlt und dann in ein grosses, mit reinem Eis gefülltes Gefäss gestellt. Die Diazobenzolsulfosäure wurde unter Abkühlung in Natronlauge (2 Mol. entsprechend) gelöst, die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt und auf 0° gebracht und dann in die durch einen Rührer in heftige Bewegung versetzte Phenollösung gegossen¹⁾. Die Proben wurden in ähnlicher Weise wie bei den Amidoazokörpern aus den bei diesen Versuchen völlig klaren Reaktionsmischungen mit Pipetten herausgeholt. Durch Eintragen in stark unter 0° gekühlte 33-procentige Schwefelsäure wurde die Reaction zum Stillstand gebracht. Der Diazostickstoff wurde durch Kochen ausgetrieben und gemessen.

Wenn man die Gleichung für diese Reaction aufstellen soll, hat man zu berücksichtigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Alkaliüberschuss ganz bedeutend verlangsamt wird. Nun wird daher auch darauf hingewiesen, dass die an der Reaction beteiligten Stoffe aus der alkalischen Lösung durch Hydrolyse freigemacht sind. Man kann nun verschiedene Annahmen machen. Entweder ist es das freie Phenol, das mit dem Salz der Diazobenzolsulfosäure (Syndiazosäure) reagirt, oder es reagirt das Phenolsalz mit durch Hydrolyse entstandenem primärem syndiazobenzolsulfosaurem Natrium $C_6H_4 \begin{matrix} SO_3Na \\ N_2OH \end{matrix}$, oder endlich freies Phenol und das primäre Natriumsalz wirken auf einander ein, also beide reagirende Stoffe sind durch Hydrolyse entstanden. Wir geben hier nicht die Ableitung der Formeln, die sich unter Annahme der beiden ersten Möglichkeiten ergeben. Sie stimmen mit den experimentellen Ergebnissen nicht überein, hingegen lässt sich unter der letzten Annahme eine Formel entwickeln, die wenigstens im Grossen und Ganzen sich dem Experiment anschliesst.

Wenn wir die Concentrationen der hydrolysirten Antheile des Phenolnatriums und des secundären diazobenzolsulfosauren Natriums, die

¹⁾ Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass verdünnte alkalische Lösungen von Diazobenzolsulfosäure bei 0° während einiger Stunden keinen merklichen Stickstoffverlust erleiden. Die Isomerisirung der Säure kann bei der grossen Verdünnung, niederen Temperatur und verhältnissmässig kurzen Versuchsdauer wohl nicht in Betracht kommen.

beide anfänglich in der Concentration a (auf das Gesamtvolum der Reaktionsmischung berechnet) vorhanden sind, mit ξ und η bezeichnen, so ist die Geschwindigkeit durch den Ausdruck gegeben

$$\frac{dx}{dt} = \xi \cdot \eta \cdot k \quad \dots \quad (1)$$

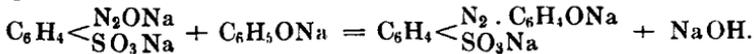
worin k wieder die Geschwindigkeitsconstante bedeutet. ξ ist durch das Massenwirkungsgesetz gegeben. Wenn x die jeweiligen in Farbstoff verwandelte Phenolmenge, b der Zusatz an überschüssigem Natron bedeutet, so wird die Gleichung

$$\frac{\text{Freies Phenol} \times \text{freies Alkali}}{\text{Phenolsalz} \times \text{Wasser}} = \text{Const.}$$

zu

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{(a - \xi - 1)} = x_1 \quad \dots \quad (2).$$

Die Menge des freien Alkalis ist $\xi + b + x$, weil ausser dem von vornherein zugesetzten Alkali b und dem durch Hydrolyse abgespaltenen ξ noch x Mol. durch die Farbstoffbildung hinzutreten:



Für jedes entstandene Farbstoffmolekül wird nach obiger Gleichung ein Mol. Alkali in Freiheit gesetzt. In Wirklichkeit wird es etwas mehr als ein Molekül sein, da das secundäre Salz durch Hydrolyse theilweise in Natron und primäres Salz gespalten ist. Doch kann dieses Plus an Natron in der Rechnung vernachlässigt werden¹⁾.

Durch Vernachlässigung von ξ gegen x erhält man

$$\frac{\xi(b+x)}{a-x} = x_1 \quad \xi = \frac{x_1(a-x)}{b+x} \quad \dots \quad (2a).$$

In ähnlicher Weise wird η , die Concentration des durch Hydrolyse entstandenen primären syndiazobenzolsulfosauren Natriums gefunden:

$$\eta = \frac{x_2(a-x)}{b+x} \quad \dots \quad (3).$$

Die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{a-x}{b+x}\right)^2 K \quad \dots \quad (4)$$

worin K das Product der zwei Gleichgewichtsconstanten x_1 und x_2 und der Geschwindigkeitsconstante k bedeutet. Durch Integration erhält man daraus

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{(a+b)^2}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 4 \cdot 6(a+b) \log \frac{a}{a-x} + x \right\} \quad (5)$$

und für den Fall, dass kein Alkaliüberschuss angewandt worden ist

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a \cdot x}{a-x} - 4 \cdot 6 a \log \frac{a}{a-x} + x \right\} \quad \dots \quad (5a).$$

¹⁾ Dies geht aus den kryoskopischen Versuchen über Salze der *p*-Oxyazokörper von H. Goldschmidt und O. Girard (diese Berichte 29, 1224) hervor.

In dieser Ableitung ist noch eine Ungenauigkeit enthalten. Bei der Berechnung von ξ und η ist so verfahren, wie wenn jeder der reagirenden Körper für sich allein in der Lösung vorhanden wäre, nicht aber beide zugleich. Dies wird aber einen, wenn auch nicht bedeutenden Einfluss haben. Dass indessen die Gleichungen (5) und (5a) trotzdem angenähert den Thatsachen Rechnung tragen, geht aus der guten Uebereinstimmung hervor, die die Werthe von K bei der Aenderung von a und b zeigen. Die Gleichungen drücken ferner den verlangsamenden Einfluss des Alkaliüberschusses richtig aus. Endlich bringen sie in Uebereinstimmung mit dem Experiment den Einfluss der Concentration zum Ausdruck. Wir haben bei den Amidoazokörpern gezeigt, dass die Umsetzungszeit von a , der Concentration, unabhängig ist. Bei den Oxyazokörpern liegen nun andere Verhältnisse vor, wenn man die für die halbe Umsetzung nöthige Zeit $t_{1/2}$ berechnet. Dann ist

$$\frac{x}{a-x} = 1, \quad \log \frac{a}{a-x} = 0.30103 \quad \text{und} \quad x = \frac{1}{2} a.$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} (a - 1.385 a + 0.5 a) = \frac{0.115}{K} a.$$

Das heisst, die Umsetzungszeit ist proportional der Concentration des Phenols, resp. des Diazokörpers. Die Bildung eines Oxyazokörpers wird sich also um so schneller vollziehen, je verdünnter die Lösung des Phenols und des Diazokörpers ist. Das Experiment hat diese von der Gleichung geforderte Eigenthümlichkeit, die den Verhältnissen bei den gewöhnlichen bimolekularen Reactionen gerade entgegengesetzt ist, vollständig bestätigt.

a) Versuche mit m -Kresol.

Während bei Versuchen, die wir mit Phenol selbst anstellten, gewisse Störungen auftraten, die sich nicht beseitigen liessen, konnten mit m -Kresol, von dem uns ein sehr reines Präparat zur Verfügung stand, gute Resultate erzielt werden. Die Reaction geht sehr rasch vor sich, es ist daher darauf zu achten, dass beim Zusammengiessen der Lösungen die Mischung möglichst schnell erfolgt. Alle Versuche über Oxyazokörper sind bei der Temperatur 0° ausgeführt.

Tabelle 9.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	$a - x$	K
3	4.73	0.0088	0.0089
6	3.18	0.0059	0.0072
10	2.18	0.0040	0.0084
15	1.77	0.0033	0.0064
30	1.20	0.0022	0.0071
Mittel:			0.0076

Tabelle 10.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.0564 = 2a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	10.89	0.0201	0.0108
10	9.08	0.0168	0.0096
20	6.72	0.0124	0.0100
40	4.45	0.0082	0.0108
65	3.22	0.0060	0.0108
95	2.36	0.0044	0.0113
			Mittel: 0.0105

Tabelle 11.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.1128 = 4a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	13.49	0.0250	0.0119
15	11.44	0.0212	0.0108
30	9.14	0.0169	0.0113
60	6.97	0.0129	0.0110
100	4.70	0.0087	0.0127
160	3.21	0.0059	0.0140
			Mittel: 0.0119

Tabelle 12.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.2538 = 9a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
20	13.50	0.0250	0.0148
40	12.37	0.0229	0.0135
70	11.01	0.0204	0.0129
120	9.60	0.0178	0.0117
180	7.17	0.0133	0.0153
300	5.68	0.0105	0.0141
			Mittel: 0.0137

Bei dem Versuch ohne Natronüberschuss kommt die Constante etwas kleiner heraus, als bei den übrigen, ähnlich, wie es bei der Bildung des Methylorange beobachtet wurde. In den übrigen Reihen sind die Werthe von K nicht viel differirend, immerhin bemerkt man, dass K mit der Zunahme des Alkalis etwas wächst. Die Verzögerung der Farbstoffbildung mit wachsender Alkalimenge kommt scharf zum Ausdruck.

Der Einfluss der Concentration auf die Umsetzungszeit wurde zunächst so geprüft, dass noch zwei Versuchsreihen ohne Alkaliüberschuss mit den Concentrationen 0.04 und 0.0564 ausgeführt wurden.

Tabelle 13.

$$a = 0.04 \quad b = 0.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	5.18	0.0136	(0.0051)
6	3.37	0.0089	0.0084
10	2.57	0.0068	0.0089
15	1.86	0.0049	0.0102
30	1.08	0.0028	0.0119
Mittel:			0.0099

Tabelle 14.

$$a = 0.0564 \quad b = 0.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	6.42	0.0238	(0.0043)
6	4.41	0.0163	(0.0066)
10	3.30	0.0122	0.0103
15	2.44	0.0090	0.0092
30	1.46	0.0054	0.0107
Mittel:			0.0100

Die Anfangswerthe stimmen in beiden Reihen nicht gut überein, später aber treten Werthe auf, die mit den bei den früheren Reihen beobachteten fast zusammenfallen. Die Verlangsamung der Reaction ist an den Procentzahlen deutlich wahrnehmbar. Construiert man sich aus den Werthen der beiden Tabellen eine Curve, indem man die Zeiten als Abscissen, die Procente als Ordinaten aufträgt, und sucht man sich mittels der Curve die Zeiten auf, die dem Procentgehalt 2 entsprechen, wenn also der Diazostickstoffgehalt der Diazobenzolsulfosäure von 15.22 auf 2 pCt. gefallen ist, so findet man für die Concentration 0.04 die Zeit 14.1 Minuten, für die Concentration 0.0564 21.3 Minuten. Berechnet man aus ersterem Werthe die Zeit, die für die entsprechende Umsetzung bei der stärkeren Concentration nöthig ist, indem man entsprechend dem Satz, dass die Umsetzungszeit der Concentration proportional ist, 14.1 mit $\frac{0.0564}{0.04}$ multiplicirt, so findet man 20 Minuten. Die Uebereinstimmung ist also ganz befriedigend.

Da die Versuche mit Natronüberschuss stets bessere Uebereinstimmung der Constanten geben, als die ohne einen solchen, so haben

wir noch eine Reihe ausgeführt, bei der die Concentration von Phenol und Diazosäure gleich 0.04 gewählt war, während 2 Mol. Natron als Ueberschuss genommen wurden. Diese Reihe ist mit der in Tabelle 10 mitgetheilten direct vergleichbar. Der Satz von der Proportionalität der Umsetzungszeit und der Concentration ist auch bei Alkaliüberschuss gültig, wenn nur das Verhältniss $b : a$ in den verglichenen Fällen dasselbe ist. In diesem speciellen Fall ist $\frac{b}{a}$ gleich 2.

Tabelle 15.

$$a = 0.04 \quad b = 0.08 = 2a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.93	0.0314	0.0098
10	10.19	0.0268	0.0094
20	7.83	0.0206	0.0100
40	5.31	0.0140	0.0110
65	3.76	0.0099	0.0121
Mittel:			0.0104

Die K-Werthe stimmen mit den in Tabelle 10 gegebenen fast vollständig überein. Construiert man sich wieder in der oben angegebenen Weise die Curven, so findet man für die Hälfte der Umsetzung (7.6 pCt. Diazostickstoff) für die Concentration 0.0282 16 Minuten, für die Concentration 0.04 23 Minuten. Aus ersterem Werth berechnet sich durch Multiplication mit $\frac{0.04}{0.0282}$ 22.7 Minuten für die stärkere Concentration.

Um zu sehen, inwieweit die Voraussetzungen, von denen wir bei der Aufstellung unserer Gleichung für die Oxyazokörper ausgingen, richtig sind, haben wir einen Versuch noch so variirt, dass wir die Concentrationen von Kresol und Diazosäure im Gegensatz zu allen übrigen Versuchen ungleich wählten. Nennt man die Concentration der Diazosäure a , die des Kresols c , die des Natronüberschusses b , so erhält man für die Geschwindigkeit den Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(a-x)(c-x)}{(b+x)^2} \cdot K \quad \dots \quad (6).$$

Daraus erhält man durch Integration

$$K = \frac{1}{t} \left[x + \frac{2.3}{a-c} \left\{ (c+b)^2 \log \frac{c}{c-x} - (a+b)^2 \log \frac{a}{a-x} \right\} \right] \quad (7).$$

Für die Concentration der Diazosäure (a) wählten wir 0.0282, für die des m -Kresols (c) 0.02, b war 0.1128, also $4a$. Die Reaction

musste bis zu dem Punkt gehen, dass von den 15.22 pCt. Diazostickstoff noch 4.43 pCt. übrig blieben.

Tabelle 16.

$$a = 0.0282 \quad c = 0.02 \quad b = 0.1128 = 4a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	13.68	0.0252	0.0155
15	11.85	0.0219	0.0140
30	10.45	0.0193	0.0120
50	8.70	0.0161	0.0131
90	6.81	0.0126	0.0147
240	4.37	0.0081	—
Mittel:			0.0138

Der Mittelwerth von K, 0.0138, stimmt mit dem bei gleichen Molekülen und demselben Natronüberschuss (Tabelle 11) erhaltenen, 0.0119, leidlich überein.

b) Versuche mit anderen Phenolen.

Die beim Studium der Umsetzung des *m*-Kresols mit Diazobenzol-sulfosäure erhaltenen allgemeinen Resultate wurden an Versuchen mit *o*-Kresol auf ihre Gültigkeit geprüft. *o*-Kresol ist eine stärkere Säure, als die Metaverbindung, wie aus der Untersuchung von Bader¹⁾ hervorgeht. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit fand dieser die Affinitätsconstante (100 k) für die Metaverbindung zu 0.0000017, für die Orthoverbindung zu 0.0000042. Dies ist für unsere Gleichungen insofern von Einfluss, als die Constante κ , in Gleichung (2) der Affinitätsconstante des Phenols umgekehrt proportional ist. Trotz der Verschiedenheit der Affinitätsgrösse hat sich aber die Gleichung für die Bildungsgeschwindigkeit auch beim *o*-Kresol bewährt, wie die folgenden Versuchsreihen ergeben.

Tabelle 17.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.0564 = 2a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.17	0.0207	0.0098
10	9.55	0.0177	0.0098
25	6.28	0.0116	0.0092
40	4.93	0.0091	0.0090
90	3.31	0.0061	0.0114
Mittel:			0.0098

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie 6, 292.

Tabelle 18.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.1128 = 4a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	13.51	0.0250	0.0119
15	11.78	0.0218	0.0094
30	9.83	0.0182	0.0091
60	7.26	0.0134	0.0098
100	4.98	0.0092	0.0116
Mittel:			0.0102

Tabelle 19.

$$a = 0.0282 \quad b = 0.1692 = 6a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	13.71	0.0242	(0.0167)
25	11.75	0.0217	0.0127
50	10.07	0.0186	0.0112
95	8.16	0.0151	0.0102
180	5.35	0.0099	0.0120
240	4.02	0.0074	0.0141
Mittel:			0.0120

Die Constanten kommen nahezu gleich gross heraus, wie bei *m*-Kresol. Damit ist aber nicht gesagt, dass die Geschwindigkeitsconstanten der beiden Isomeren gleich gross sind. K ist ja das Product von k, der Geschwindigkeitsconstante, mit K_1 und κ_2 , den Constanten der Hydrolyse des Phenolsalzes und des sec. syndiazobenzol-sulfosaurem Natriums. Nun verhalten sich die Constanten K_1 für die beiden Kresole, wie oben erwähnt, umgekehrt, wie die Affinitätsgrössen; κ_2 hat für beide Combinationen denselben Werth, folglich verhält sich die Geschwindigkeitsconstante des *o*-Kresols zu der des *m*-Kresol angenähert, wie 42 zu 17.

Wir haben noch Versuche mit Phenol angestellt, die aber wenig befriedigend ausfielen. Während nämlich bis ungefähr zur Hälfte der Umsetzung die Constanten ganz gut stimmten, trat nachher ein sehr beschleunigtes Verschwinden der Diazosäure auf, das durch eine Nebenreaction hervorgerufen zu sein scheint. Ferner wurden einige Versuche mit Thymol, Resorcin und β -Naphthol ausgeführt. Bei letzterem Körper tritt eine Complication auf, da der resultirende Farbstoff $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{N}_2 \end{matrix} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ als Orthooxyazokörper ein secundäres Salz liefert, das nur bei Gegenwart von viel überschüssigem Alkali in Lösung bestehen kann. Infolgedessen wird bei der Farbstoffbildung

erheblich mehr als 1 Mol. Natron abgespalten, was natürlich auf die Geschwindigkeit von Einfluss ist. Nur bei grossem Alkaliüberschuss konnten stimmende Werthe erhalten werden. Dass ein secundäres Salz $C_{10}H_5 < \begin{matrix} ONa \\ N_2 C_6 H_4 SO_3 Na \end{matrix}$ in Lösung existirt, geht daraus hervor, dass das primäre Salz in reinem Wasser viel schwerer löslich ist, als in Natronlauge. Wir wollen die verschiedenen Versuchsreihen nicht erst anführen, sondern geben nur eine Zusammenstellung der abgerundeten Werthe von K, die sich beim Studium der Kuppelung der verschiedenen Phenole mit *p*-Diazobenzolsulfosäure ergeben haben.

	K
Phenol	0.0008
<i>o</i> -Kresol	0.01
<i>m</i> -Kresol	0.01
β -Naphtol	0.03
Thymol	0.11
Resorcin	0.2

Fassen wir die Resultate unserer Arbeit zusammen, so scheinen, trotz mancher Unvollkommenheiten, sich doch die folgenden Sätze mit grosser Wahrscheinlichkeit zu ergeben:

1. Bei der Kuppelung des salzsauren Salzes eines tertiären Amins mit Diazobenzolsulfosäure reagirt die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Base mit der Diazobenzolsulfosäure als solcher.

2. Ueberschuss an Salzsäure verringert die Kuppelungsgeschwindigkeit.

3. Die Concentration des salzsauren Salzes und der Diazobenzolsulfosäure ist ohne Einfluss auf die Umsetzungszeit.

4. Bei der Bildung von Oyyazokörpern aus Phenolen und Diazokörpern in alkalischer Lösung sind die wirksamen Bestandtheile die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Antheile des Phenols und der Syndiazoverbindung.

5. Ueberschuss an Alkali wirkt verlangsamen.

6. Die zur Umsetzung erforderliche Zeit ist um so grösser, je concentrirter die Lösung des Phenols und des Diazokörpers ist.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.