

Wir haben auch versucht, ob nicht vielleicht eine bei 169° und eine bei 103° schmelzende Verbindung, die verschiedenen Carvoximen entstammen, sich mit einander vereinigen können, doch ist dies nicht der Fall. Der Frage, inwiefern die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modificationen in einander übergehen können, sind wir noch nicht nahegetreten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 382. Heinrich Goldschmidt und Fritz Buss: Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> sind die Gesetze entwickelt worden, die den zeitlichen Verlauf der Bildung der Amidoazo- und Oxyazo-Farbstoffe regeln. Wir haben speciell die Untersuchung der Amidoazofarbstoffe weiter fortgesetzt, zum Theil, um die früher gegebenen Formeln zu prüfen, zum Theil, um die Farbstoffbildung unter anderen Verhältnissen, als den bisher angewandten, zu untersuchen.

Bisher war nur die Bildung des Methylorange unter der Bedingung untersucht, dass das Dimethylanilin in Salzsäure gelöst war und Dimethylanilin und Diazobenzolsulfosäure in äquimolekularem Verhältniss zur Verwendung kamen. Für diesen Fall ergab sich die Formel

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

$a$  bedeutet die Concentration des salzsauren Dimethylanilins und der Diazobenzolsulfosäure,  $b$  die Concentration der überschüssigen Salzsäure. Die Formel bietet die Eigenthümlichkeit, dass nach ihr die Zeit, die zur Umsetzung eines bestimmten Procentsatzes der Componenten nöthig ist, von der Concentration der Componenten unabhängig ist, vorausgesetzt, dass das Verhältniss von  $a$  zu  $b$  constant gehalten wird. Wir haben zu den schon vorliegenden Versuchen neue hinzugefügt und die Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration neuerdings bestätigt gefunden. Dies gilt auch, wie zu erwarten war, für den Fall, dass an Stelle des Dimethylanilins Diäthylanilin zur Verwendung kommt.

Weiter haben wir den noch nicht behandelten Fall untersucht, dass das salzsaure Salz der Base und die Diazobenzolsulfosäure nicht in äquivalenten Verhältnissen vorhanden sind. Nennen wir die 'Con-

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt und A. Merz, diese Berichte 30, 670.

centration des Salzes  $a$ , die der Diazosäure  $c$ , so wird, da die hydrolytisch abgespaltene Menge der Base mit der Gesamtmenge der Diazosäure reagirt, die Geschwindigkeit der Reaction durch die Formel gegeben

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(a-x)(c-x)}{b+x} \dots \dots \dots (2)$$

woraus durch Integration die Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{2.3}{a-c} \left\{ (b+c) \log \frac{c}{c-x} - (b+a) \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad (3)$$

folgt. Für den Fall, dass keine überschüssige Salzsäure vorhanden ist, also  $b$  gleich Null ist, nimmt die Formel die Gestalt

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{2.3}{a-c} \left\{ c \log \frac{c}{c-x} - a \log \frac{a}{a-x} \right\} \dots \quad (3a)$$

an. Aus dieser Gleichung sieht man sofort, dass die Zeit, die zur Umsetzung eines bestimmten Procentsatzes der Componenten, z. B. der Hälfte, benöthigt wird, um so kleiner wird, je mehr  $a$  und  $c$  differiren. Nimmt man auf wenig Diazobenzolsulfosäure einen grossen Ueberschuss an salzsaurem Dimethylanilin, so wird die Diazosäure viel schneller verschwinden, als wenn man mit äquivalenten Mengen gearbeitet hätte. Nimmt man umgekehrt einen Ueberschuss an Diazosäure, so wird das salzsaure Salz der Base schneller in Farbstoff verwandelt, als wenn nur die äquivalente Menge Diazosäure gebraucht worden wäre. Die experimentelle Prüfung der Gleichung hat sie sowohl für Dimethylanilin wie Diäthylanilin vollkommen bestätigt.

Während in der ersten Arbeit sämtliche Geschwindigkeitsmessungen bei einer Temperatur ( $20^{\circ}$ ) ausgeführt sind, haben wir, wie aus dem im experimentellen Theil Mitgetheilten ersichtlich ist, den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit untersucht. Es zeigte sich hierbei, dass, wie in so vielen Fällen, auch die bekannte Formel

$$\log K = -\frac{A}{T} + B$$

die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsconstante von der Temperatur in befriedigender Weise ausdrückt.

Die Formel (1) ist nicht allein für die Bildung der Amidoazofarbstoffe aus salzsauren Salzen gültig, sondern muss für die Salze aller starken Säuren gültig sein. Um dies nachzuweisen, wurden Versuche mit Trichloressigsäure angestellt. Sie gaben Constanten, die etwas grösser waren, als die mit Salzsäure erhaltenen. Dies stimmt völlig mit der Theorie überein. Bei der Reaction ist der hydrolytisch gespaltene Antheil  $\xi$  des Salzes des tertiären Amins

wirksam, wie dies in der ersten Abhandlung nachgewiesen ist. Nach dem Massenwirkungsgesetz besteht die Beziehung

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{x - \xi - a} = x,$$

oder, wenn man  $\xi$  gegen  $b + x$  und  $a - x$  vernachlässigt,

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

Nun ist nach Arrhenius<sup>1)</sup> die Constante  $K$  in  $\frac{55.5 d_1 d_4}{d_3 d_2}$  aufzulösen. Darin bedeutet

$d_1$	der jeweilige	Dissociationsgrad	des Salzes,
$d_2$	»	»	der freien Base,
$d_3$	»	»	der freien Säure,
$d_4$	»	»	des Wassers.

55.5 ist die Grammmol. Wasser im Liter.

$\frac{d_4}{d_2}$  wird constant bleiben, da das Wasser und die Base ihren Dissociationsgrad nach dem gleichen Gesetz ändern.  $d_1$ , der Dissociationsgrad des Salzes, ändert sich, da man es mit einem Körper von nahezu vollständiger elektrolytischer Dissociation zu thun hat, im Verlauf der Reaction fast gar nicht, ebenso  $d_3$ , wenn die Säure stark ist, sodass man das Product der Dissociationsgrade constant setzen kann. Nun ist die Trichloressigsäure etwas weniger dissociirt, als die Salzsäure,  $d_3$  ist also in diesem Fall etwas kleiner. Dadurch wird  $x$  grösser. Da nun (s. die erste Abhandlung) die Geschwindigkeit durch die Formel

$$\frac{dx}{dt} = k x \frac{(a - x)^2}{\sigma + x} = \frac{K(a - x)^2}{\sigma + x}$$

bestimmt ist, so ist es klar, dass  $K$  einen grösseren Werth annehmen muss, was durch unsere Versuche bestätigt wird.

Endlich haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, in denen an Stelle von Salzsäure schwächere Säuren, wie Essigsäure, Monochloressigsäure und Dichloressigsäure, also Verbindungen, deren Dissociationsgrad sich mit wachsender Verdünnung nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz ändert, angewandt wurden. In diesem Fall sind die für starke Säuren entwickelten Gleichungen nicht mehr anwendbar. Zunächst muss der hydrolysirte Antheil des Salzes berechnet werden. Nennt man denselben  $\xi$ , die anfängliche Concentration des Salzes  $a$ , den zu Farbstoff umgesetzten Antheil derselben  $x$ , die

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 16.

Concentration der überschüssigen schwachen Säure  $b$ , so erhält man nach Arrhenius die Beziehung

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - x} = \frac{55.5 d_1 \cdot d_4}{d_2 \cdot d_3} \dots \dots (4)$$

Die Bedeutung von  $d_1$  etc. ist wieder dieselbe wie oben.  $d_1$ , die elektrolytische Dissociation des Salzes des tertiären Amins ist wieder als constant zu setzen, ebenso  $\frac{d_2}{d_1}$ , das Verhältniss der jeweiligen Dissociationsgrade des Wassers und der Base (die hydrolytische Constante der betreffenden Base). Hingegen ist  $d_3$  der Dissociationsgrad der schwachen Säure, wie dies Arrhenius in seiner Abhandlung »über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten«<sup>1)</sup> ausgeführt hat, veränderlich. Die Aenderung dieser Dissociation, die mit dem Verschwinden an Salz und der Konzentrationsänderung der Säure während der Farbstoffbildung verknüpft ist, ist in der Gleichung zum Ausdruck zu bringen. Dies geschieht durch Einführung der Affinitätsconstante der Säure, die wir als  $K'$  bezeichnen wollen. Es besteht die folgende Relation:

$$\frac{\text{Conc. der Wasserstoffjonen} \times \text{Conc. der Säurejonen}}{\text{Conc. der nichtdiss. Säure}} = K'$$

Setzen wir die Normalität der Säure gleich  $b + x + \xi$ , so ist die Concentration der Wasserstoffjonen  $(b + x + \xi)d_3$ ; die Concentration der Säurejonen wird dann  $bd_3$  sein, vermehrt um die Säurejonen des Salzes. Das Salz hat die Concentration  $a - x - \xi$ . Nehmen wir den Dissociationsgrad des Salzes  $d_1$  gleich 1, was der Wahrheit ziemlich nahekommt, so wird die Concentration der Säurejonen  $bd_3 + a - x - \xi$ . Die Concentration der nicht dissociirten Säure ist  $b(b + x + \xi)(1 - d_3)$ . Die obige Gleichung nimmt dann die Form an:

$$\frac{d_3(b + x + \xi)[(b + x + \xi)d_3 + a - x - \xi]}{(b + x + \xi)(1 - d_3)} = K' \dots (5)$$

$d_3$  kann gegen 1 vernachlässigt werden, ebenso  $(b + x + \xi)d_3$  gegen  $a - x - \xi$ , letzteres wenigstens so lange, als  $x$  nicht zu gross geworden ist.  $d_3$ , das gesucht ist, wird dann durch die Formel gegeben:

$$d_3 = \frac{K'}{a - x - \xi} \dots \dots (6)$$

Durch Einführung dieses Ausdrucks in Gleichung (4) erhält diese die Form

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{(a - x - \xi)^2} = \frac{55.5 d_1 d_4}{K' \cdot d_2} = x \dots \dots (7)$$

Um für  $\xi$  einen einfachen Ausdruck zu finden, wurde bei Ableitung der Formel für starke Säuren  $\xi$  gegen  $b + x$  und  $a - x$  ver-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 5, 1, 11, 822.

nachlässigt (s. I. Mittheilung S. 674), was in jenem Fall vollständig berechtigt war. Arbeitet man aber mit schwachen Säuren, wie z. B. Essigsäure, so hat  $\xi$ , die durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Basenmenge einen beträchtlichen Werth, wie z. B. in der oben citirten Arbeit von Arrhenius für Anilinacetat nachgewiesen ist. Wir haben uns aber, um zu einer handlichen Formel zu kommen, so geholfen, dass wir  $b$ , den Säureüberschuss, in solchen Fällen sehr gross wählten, bei Essigsäure z. B. nahmen wir die Concentration der Essigsäure mindestens zehnmal so gross, als die der Base. Dadurch wird die Hydrolyse stark zurückgedrängt, und man kann dann schon eher  $\xi$  gegen  $a - x$  und  $b + x$  vernachlässigen. Gleichung (7) kommt dann auf die vereinfachte Form

$$\frac{\xi(b+x)}{(a-x)^2} = x \quad \dots \dots \dots (8)$$

und für  $\xi$  findet man

$$\xi = \frac{x(a-x)^2}{b+x} \quad \dots \dots \dots (9)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist, wenn man die Concentration der Diazobenzolsulfosäure gleich der der Base gewählt hat,

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

Durch Einsetzen des Werthes für  $\xi$  erhält man

$$\frac{dx}{dt} = kx \frac{(a-x)^3}{b+x} = K \frac{(a-x)^3}{(b+x)} \quad \dots \dots (10)$$

Daraus findet man durch Integration

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{2a^2} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} - \frac{x}{a(a-x)} \right\} \quad \dots \dots (11)$$

Aus dieser Gleichung kann man ersehen, dass auch bei Anwendung schwacher Säuren ein Säureüberschuss die Geschwindigkeit der Reaction beeinträchtigt. Im Gegensatz aber zu dem Reaktionsverlauf bei Anwendung starker Säuren ist hier die angewandte Concentration von Base und Diazosäure, wenn man beide gleich gross gewählt hat, nicht mehr ohne Einfluss auf die Umsetzungszeit; vielmehr wird die Reaction um so schneller verlaufen, je concentrirtere Lösungen zur Anwendung kommen. Alle diese Voraussagen sind durch das Experiment bestätigt worden.

Nun ist noch die in den verschiedenen Gleichungen vorkommende Constante  $K$  zu besprechen.  $K$  ist nicht die eigentliche Geschwindigkeitsconstante, sondern das Product derselben ( $k$ ) mit einer Gleichgewichtsconstante  $x$ .  $k$ , das nur von der Temperatur abhängig ist, muss immer denselben Werth vorstellen, wenn die betreffende tertiäre Base in wässriger Lösung mit Diazobenzolsulfosäure reagirt,  $x$  hingegen

ist von der Natur der Säure, in der die Base gelöst ist, abhängig.

Für starke Säuren, wie z. B. Salzsäure, ist  $\alpha = 55.5 \frac{d_1 d_4}{d_2 \cdot d_3} \cdot 55.5$ .

$\frac{d_4}{d_2}$  ist die hydrolytische Constante,  $d_1$  und  $d_3$  — die Dissociationsgrade des Salzes und der Säure — sind beide nahezu gleich eins.  $\alpha$  stellt demnach die hydrolytische Constante vor und  $K$  das Product der Geschwindigkeitsconstante mit dieser. Wie sich die Verhältnisse bei der Trichloressigsäure gestalten, ist schon oben besprochen.

Hat man es mit einer schwachen Säure zu thun, so ist, wie oben gezeigt wurde,  $\alpha = 55.5 \cdot \frac{d_1 \cdot d_4}{d_2 \cdot K'}$ .  $K'$  ist die Affinitätsgrösse der betreffenden Säure,  $55.5 \cdot \frac{d_4}{d_2}$  die hydrolytische Constante;  $d_1$ , der Dissociationsgrad des Salzes, kann wieder gleich eins gesetzt werden.

Demnach ist in diesem Fall  $K = k \frac{55.5 d_4}{d_2 K'}$ , d. h. das Product der Geschwindigkeitsconstante mit der hydrolytischen Constante, dividirt durch die Affinitätsconstante der Säure. Wenn man also den für eine schwache Säure gefundenen  $K$ -Werth mit der Affinitätsconstante dieser Säure multiplicirt, so muss man den  $K$ -Werth für Salzsäure finden. Auch dies hat sich durch das Experiment bestätigen lassen. Aus den für Essigsäure und Monochloressigsäure gefundenen Werthen bei  $25^\circ$  ergibt sich durch Multiplication mit 0.000018, resp. 0.00155, den Affinitätsgrössen dieser zwei Säuren, nahezu der Werth, der bei den Salzsäureversuchen gefunden wurde. Bei der Dichloressigsäure herrscht keine Uebereinstimmung. Dies hat seinen Grund darin, dass die Vereinfachungen, die mit Gleichung (5) vorgenommen wurden, für eine so weitgehend dissociirte Säure nicht mehr zulässig sind.

### Experimentelles.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie in der ersten Mittheilung beschrieben ist. Der Fortgang der Reaction wurde durch Bestimmung des Diazostickstoffs gemessen.

Zunächst seien neuerliche

#### Versuche mit salzsaurem Dimethylanilin

angeführt.  $a$  bedeutet in allen Fällen die Concentration des Salzes,  $c$  die der Diazobenzolsulfosäure,  $b$  die der überschüssigen Säure. Die Berechnung erfolgte, wenn  $c = a$  war, nach Formel (1), andernfalls nach den Formeln (3), resp. (3a).  $\theta$  bedeutet die Temperatur, bei welcher der Versuch ausgeführt ist.

Tabelle 1.

$$a = 0.04 \quad c = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
15	10.44	0.0274	0.0054
40	8.27	0.0213	0.0058
75	7.00	0.0184	0.0053
135	5.72	0.0150	0.0051
215	4.54	0.0119	0.0053
360	3.64	0.0096	0.0049

Mittel: 0.0053

Tabelle 2.

$$a = 0.05 \quad c = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
15	10.51	0.0345	0.0052
35	8.53	0.0275	0.0059
60	7.46	0.0245	0.0055
90	6.52	0.0214	0.0054
120	5.91	0.0194	0.0053
150	5.33	0.0175	0.0054

Mittel: 0.0055

Tabelle 3.

$$a = 0.04 \quad c = a \quad b = 0.04 = a \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
45	12.47	0.0328	0.0054
110	9.99	0.0263	0.0057
200	7.30	0.0192	(0.0072)
300	6.54	0.0172	0.0060
380	5.77	0.0152	0.0061
530	4.85	0.0127	0.0055

Mittel: 0.0057

Wie man sich auf graphischem Wege überzeugen kann, ist in den beiden ersten Versuchsreihen trotz der verschiedenen Concentrationen der reagirenden Bestandtheile die Umsetzung jedesmal nach 58 Minuten bis zur Hälfte vorgeschritten, wie es die Theorie verlangt. Die in der dritten Tabelle enthaltene Reihe mit Salzsäureüberschuss zeigt dieselbe Verlangsamung der Geschwindigkeit, wie die in der

ersten Mittheilung enthaltenen Versuchsreihen, bei denen  $b$  gleich  $a$  gewählt ist, obgleich  $a$  beträchtlich grösser gewählt ist. Die folgenden Tabellen enthalten die Versuche mit nicht äquimolekularen Mengen von salzsaurem Dimethylanilin und Diazobenzolsulfosäure.

Tabelle 4.

$$a = 0.05 \quad c = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	$c - x$	K
10	10.79	0.0285	0.0049
25	8.79	0.0231	0.0054
50	6.96	0.0183	0.0056
85	5.57	0.0146	0.0057
145	4.33	0.0114	0.0054
225	3.25	0.0085	0.0054
			Mittel: 0.0054

Tabelle 5.

$$a = 0.08 \quad c = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	$c - x$	K
10	9.40	0.0247	0.0058
25	7.11	0.0187	0.0056
45	5.72	0.0150	0.0053
70	4.42	0.0116	0.0052
100	3.54	0.0093	0.0049
140	2.62	0.0069	0.0049
			Mittel: 0.0053

Bei den in Tabelle 4 angegebenen Concentrationsverhältnissen ist die Reaction schon nach 41 Minuten bis zur Hälfte abgelaufen, bei den Versuchsbedingungen in Tabelle 5 schon nach 22 Minuten. Dies ergibt sich sowohl auf graphischem Wege, wie durch Einsetzen der Constante 0.0053 und der angewandten Concentrationen in Gleichung (3a) und Auflösen nach  $t$ . Dabei ist zu bemerken, dass nur das Verhältniss  $a : c$  für die Umsetzungszeit maassgebend ist, nicht aber  $a$  und  $c$  selbst. Die Umsetzungszeit für einen bestimmten Procentsatz muss z. B. dieselbe sein, wenn  $a$  und  $c$  0.06 und 0.03, als wie wenn sie 0.08 und 0.04 sind.

Wendet man einen Ueberschuss von Diazobenzolsulfosäure an, ist also  $c > a$ , so gelten die Gleichungen (3) und (3a) ebenfalls, wie aus der folgenden Versuchsreihe hervorgeht:

Tabelle 6.

$$a = 0.035 \quad c = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	c - x	K
10	11.44	0.0301	0.0053
30	9.67	0.0254	0.0049
50	8.23	0.0216	0.0058
75	7.55	0.0198	0.0053
120	6.43	0.0169	0.0055
180	5.66	0.0149	0.0052
360	4.14	0.0109	0.0064
530	3.57	0.0094	0.0055

Mittel: 0.0055

In den folgenden Versuchsreihen ist  $a > c$  gewählt und ausserdem ein Ueberschuss an Salzsäure angewandt. Berechnung nach Gleichung (3).

Tabelle 7.

$$a = 0.05 \quad c = 0.04 \quad b = 0.05 = a \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	c - x	K
40	12.49	0.0328	0.0058
85	10.49	0.0276	0.0058
140	8.93	0.0235	0.0056
200	7.60	0.0200	0.0056
310	5.96	0.0155	0.0057
400	4.79	0.0126	0.0061
500	4.00	0.0105	0.0062

Mittel: 0.0058

Während ohne Anwendung eines Salzsäureüberschusses beim Verhältniss  $\frac{a}{b} = \frac{5}{4}$  die Reaction nach 41 Minuten zur Hälfte abgelaufen ist, verlangsamt die Verdoppelung der Säuremenge die Geschwindigkeit so sehr, dass 200 Minuten zur halben Umsetzung nöthig werden.

Tabelle 8.

$$a = 0.0434 \quad c = 0.04 \quad b = 0.0366 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	c - x	K
45	12.30	0.0323	0.0049
110	9.16	0.0241	0.0062
190	7.52	0.0198	0.0058
300	6.03	0.0158	0.0058
390	5.20	0.0137	0.0057

Mittel: 0.0057

## Der Temperaturcoefficient der Reaction.

Der am häufigsten wiederkehrende Werth von K ist bei den Versuchen bei 20° 0.0053. Um den Temperaturcoefficienten der Reaction zu finden, wurden bei 30° Versuche angestellt.

Tabelle 9.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 30^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	10.80	0.0283	0.0135
10	9.50	0.0250	0.0131
20	7.89	0.0207	0.0136
40	6.30	0.0166	0.0134
120	3.82	0.0100	0.0134
200	2.80	0.0077	0.0137
			Mittel: 0.0135

Aus den Werthen von  $K_{20}$  und  $K_{30}$  wurden die Constanten für die bekannte Formel

$$\log K = -\frac{A}{T} + B$$

berechnet, worin T die Bedeutung  $273 + \vartheta$  hat. So wurde gefunden:

$$\log K = -\frac{3605}{T} + 10.028.$$

Um diese Formel zu prüfen, wurden Versuche bei 25° vorgenommen.

Tabelle 10.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.57	0.0304	0.0083
15	9.55	0.0251	0.0085
35	7.83	0.0206	0.0080
60	6.40	0.0168	0.0086
100	5.05	0.0133	0.0091
130	4.60	0.0121	0.0086
180	3.70	0.0097	0.0094
			Mittel: 0.0086

Tabelle 11.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.49	0.0302	0.0088
35	7.93	0.0208	0.0077
60	6.33	0.0166	0.0088
100	5.10	0.0134	0.0089
140	4.42	0.0116	0.0086
200	3.55	0.0093	0.0092

Mittel: 0.0087

Setzt man in die obige Temperaturgleichung für  $T = 273 + 25$  ein, so erhält man 0.0085 für  $K_{25}$ , in guter Uebereinstimmung mit dem gefundenen Werth.

## Versuche mit salzsaurem Diäthylanilin.

Das Diäthylanilin war aus dem Handelsproduct dargestellt. Durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid waren die etwa noch vorhandenen primären und secundären Basen entfernt worden. Das gereinigte Product zeigte den constanten Siedepunkt  $208^\circ$ . Die Versuche ergaben, dass die Farbstoffbildung aus dieser Base und Diazobenzolsulfosäure ganz beträchtlich langsamer vor sich geht, als mit Dimethylanilin.

Tabelle 12.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
50	11.48	0.0302	0.00088
110	9.90	0.0260	0.00091
180	9.05	0.0238	0.00090
200	8.20	0.0215	0.00092
365	7.41	0.0195	0.00092
500	6.59	0.0173	0.00095

Mittel: 0.00093

Tabelle 13.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
40	11.36	0.0299	0.00119
90	10.43	0.0274	0.00091
150	9.32	0.0245	0.00096
220	8.82	0.0232	0.00082
305	7.98	0.0210	0.00096
420	6.84	0.0180	0.00100

Mittel: 0.00096

Tabelle 14.

$$a = 0.05 \quad c = 0.05 = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
50	11.53	0.0373	0.00096
110	9.89	0.0325	0.00099
180	8.86	0.0291	0.00099
300	7.75	0.0255	0.00097
400	6.97	0.0229	0.00101
500	6.55	0.0215	0.00096
			Mittel: 0.00098

Tabelle 15.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
20	12.05	0.0817	0.00149
50	10.92	0.0288	0.00131
90	9.47	0.0249	0.00145
210	7.62	0.0200	0.00146
300	6.74	0.0177	0.00148
400	6.06	0.0159	0.00148
			Mittel: 0.00145

Tabelle 16.

$$a = 0.05 \quad c = 0.05 = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
30	11.35	0.0372	0.00160
60	10.49	0.0345	0.00132
100	9.52	0.0313	0.00130
150	8.54	0.0281	0.00137
210	7.65	0.0251	0.00142
305	6.63	0.0218	0.00152
400	5.89	0.0193	0.00157
			Mittel: 0.00144

Tabelle 17.

$$a = 0.05 \quad c = 0.05 = a \quad b = 0 \quad \vartheta = 30^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
15	11.68	0.0384	0.00258
35	10.50	0.0345	0.00226
60	9.32	0.0306	0.00239
90	8.36	0.0275	0.00247
135	7.35	0.0241	0.00254
200	6.41	0.0211	0.00253
			Mittel: 0.00246.

Aus den Werthen bei 20° (0.00096) und bei 30° (0.00246) berechnet sich die Temperaturgleichung zu

$$\log K = -\frac{3628}{T} + 9.364$$

für 25° berechnet sich K daraus zu 0.00155 gegen 0.00145 gefunden.

#### Versuche mit Trichloressigsäure.

Nach dem im theoretischen Theil Besprochenen muss die Reaction einer tertiären Base, in Trichloressigsäure gelöst, mit Diazobenzolsulfosäure nach demselben Gesetz verlaufen, wie bei Anwendung von Salzsäure; doch muss die Geschwindigkeit etwas grösser sein. Dies ergibt sich aus den folgenden Versuchen, deren erster mit Dimethylanilin ausgeführt ist, während beim zweiten Diäthylanilin zur Anwendung kam.

Tabelle 18.

a (trichloressigs. Dimethylanilin) = 0.03    c = 0.03 = a    b = 0     $\vartheta = 25^\circ$ .

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.21	0.0220	0.0124
10	9.91	0.0195	0.0107
20	8.85	0.0174	0.0089
35	7.51	0.0148	0.0092
60	6.29	0.0124	0.0106
100	4.97	0.0098	0.0094
Mittel:			0.0102

Tabelle 19.

a (trichloressigs. Diäthylanilin) = 0.04    c = 0.04 = a    b = 0     $\vartheta = 25^\circ$ .

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
25	11.74	0.0309	0.00150
50	10.19	0.0268	0.00186
80	9.90	0.0260	0.00135
120	9.09	0.0239	0.00133
170	7.88	0.0207	0.00160
230	7.51	0.0197	0.00140
Mittel:			0.00151

#### Versuche mit Essigsäure.

Sämmtliche Versuche sind mit Diäthylanilin vorgenommen, da die Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf eine essigsäure Lösung von Dimethylanilin zu schnell verläuft, als dass genaue Messungen möglich wären. Die Berechnung erfolgte nach der oben entwickelten Gleichung (11),

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{2a^2} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} - \frac{x}{a(a-x)} \right\},$$

worin  $b$  den Ueberschuss der Essigsäure (Concentration der gesammten Säure, vermindert um die Concentration des Diäthylanilins) bedeutet. Die Versuche geben keine guten Constanten, vielmehr sinken die Werthe von  $K$  fast continuirlich. Dies hat offenbar seinen Grund darin, dass die in der Ableitung gemachte Voraussetzung, dass  $\xi$  vernachlässigt werden kann, trotz des grossen Säureüberschusses nicht zutrifft. Trotzdem zeigt es sich, dass die über die Farbstoffbildung gemachten Annahmen im Grossen und Ganzen richtig sein müssen, denn trotz vorgenommener Concentrationsänderungen von  $a$  und  $b$  bleiben die gleichen Zeiten entsprechenden  $K$ -Werthe bei gleichen Temperaturen nahezu gleich.

Tabelle 20.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.36 = 9a \quad \vartheta = 20^{\circ}.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	8.78	0.0231	47.8
10	7.16	0.0188	41.3
20	5.97	0.0157	32.4
40	4.23	0.0111	35.9
70	3.30	0.0087	34.5
120	2.58	0.0068	34.0

Tabelle 21.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.56 = 14a \quad \vartheta = 20^{\circ}.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	9.89	0.0260	48.6
20	6.44	0.0169	41.4
40	4.99	0.0130	38.4
70	3.97	0.0104	35.9
120	3.17	0.0083	34.0
200	2.34	0.0061	38.7

Tabelle 22.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.76 = 19a \quad \vartheta = 20^{\circ}.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	10.57	0.0278	51.3
10	8.79	0.0231	48.1
20	7.06	0.0186	43.9
40	5.57	0.0146	39.6
70	4.33	0.0114	39.7
120	3.35	0.0088	40.4
200	2.42	0.0064	47.2

Tabelle 23.

$$a = 0.03 \quad c = 0.03 = a \quad b = 0.27 = 9a \quad \vartheta = 25^\circ$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	8.27	0.0163	74.0
10	6.93	0.0137	59.3
20	5.22	0.0103	59.1
35	4.24	0.0084	53.3
60	3.30	0.0065	54.4

Tabelle 24.

$$a = 0.03 \quad c = 0.03 = a \quad b = 0.37 \quad \vartheta = 25^\circ$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	9.16	0.0181	73.1
10	7.55	0.0151	62.0
20	5.78	0.0114	63.0
35	4.87	0.0096	53.6
60	3.79	0.0075	53.8
100	2.97	0.0059	53.8

Tabelle 25.

$$a = 0.03 \quad c = 0.03 = a \quad b = 0.47 \quad \vartheta = 25^\circ$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	9.59	0.0189	81.4
10	7.96	0.0157	70.7
20	6.03	0.0119	71.9
35	5.17	0.0102	70.0
60	4.14	0.0082	66.9
100	2.79	0.0055	78.3

Tabelle 26.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.36 = 9a \quad \vartheta = 25^\circ$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	7.23	0.0190	87.6
10	5.86	0.0146	77.1
20	4.67	0.0123	57.2
35	3.46	0.0091	63.0
60	2.59	0.0038	68.0
100	2.12	0.0056	61.0

Tabelle 27.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.46 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	8.43	0.0222	72.5
10	6.68	0.0176	61.8
20	5.06	0.0133	60.4
40	3.77	0.0099	58.0
70	2.91	0.0076	58.0
100	2.18	0.0057	61.6

Man kann aus diesen Versuchen zunächst sehen, dass die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung von der Menge der Essigsäure abhängig ist, wie es die Theorie verlangt. Ferner geht namentlich durch Vergleich der Tabellen 23 und 26 deutlich hervor, dass die Concentration von Base und Diazosäure gleichfalls von Einfluss auf die Geschwindigkeit ist. Grösserer Concentration entspricht, im Gegensatz zur Farbstoffbildung bei Anwesenheit einer starken Säure, auch eine grössere Geschwindigkeit.

#### Versuche mit Monochloressigsäure.

Bei diesen Versuchen kam gleichfalls nur Diäthylanilin zur Anwendung. Die Ueberschüsse an Säure mussten hier nicht so gross gewählt werden, wie bei den Essigsäureversuchen; immerhin war die Anwendung eines Ueberschusses nöthig, da sich das Diäthylanilin in der berechneten Menge verdünnter Monochloressigsäure nicht vollständig löste.

Tabelle 28.

$$a = 0.03 \quad c = 0.03 = a \quad b = 0.06 = 2a \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
20	11.31	0.0223	(1.45)
45	9.89	0.0195	1.12
75	8.42	0.0166	1.15
115	7.43	0.0146	1.10
165	6.60	0.0130	1.04
220	5.71	0.0113	1.12
Mittel:			1.11

Tabelle 29.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.08 = 2a \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
15	11.66	0.0306	1.26
35	9.07	0.0238	(1.47)
60	8.39	0.0222	1.10
90	7.15	0.0188	1.15
125	6.41	0.0168	1.13
180	5.27	0.0138	1.28
Mittel:			1.18

Tabelle 30.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.16 = 4a \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
-20	12.80	0.0336	1.07
-50	10.66	0.0280	1.09
90	8.88	0.0233	1.15
140	7.59	0.0199	1.17
200	6.47	0.0170	1.29
Mittel:			1.15

Bei diesen Versuchen ist die Uebereinstimmung eine weit bessere, weil die Bedingungen, unter welchen die Gleichung (11) abgeleitet ist, bei Anwendung einer Säure von der Stärke der Monochloressigsäure vollständiger erfüllt sind, als bei Essigsäure. Der Vergleich der Tabellen 28 und 29 zeigt, dass die Umsetzung bei stärkerer Concentration rascher verläuft, als bei schwächerer. Tabelle 30 zeigt, mit Tabelle 29 verglichen, die Verlangsamung der Reaction durch Anwendung einer grösseren Säuremenge.

#### Versuche mit Dichloressigsäure.

Die Dichloressigsäure wurde in Combination mit Diäthylanilin untersucht. Da die Säure ihren Dissociationsgrad nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz ändert, so muss die Geschwindigkeitsconstante nach der Gleichung (11) berechnet werden. Man erhält so auch thatsächlich gut stimmende Constanten, indessen haben dieselben nicht ganz die Bedeutung, wie bei Essigsäure und Monochloressigsäure, wie dies schon oben auseinandergesetzt ist. Die Zurückdrängung des Dissociationsgrades dieser Säure durch die Anwesenheit des dichloressigsäuren Diäthylanilins ist nämlich in Folge der Grösse des Dissociationsgrades nicht so weitgehend, als in der Ableitung von Gleichung (11).

chung (11) angenommen ist. In Folge dessen fallen die Werthe von K zu gross aus.

Tabelle 31.

$$a = 0.03 \quad c = 0.03 = a \quad b = 0.015 = \frac{1}{2}a \quad \vartheta = 25^{\circ}.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
20	12.56	0.0248	0.28
40	11.33	0.0228	0.22
70	9.98	0.0197	0.22
110	9.01	0.0178	0.21
155	7.73	0.0152	0.26
210	7.44	0.0147	0.21
320	6.59	0.0130	0.21
			Mittel: 0.22

Tabelle 32.

$$a = 0.03 \quad c = 0.03 = a \quad b = 0.03 = a \quad \vartheta = 25^{\circ}$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
40	12.39	0.0244	0.24
80	11.16	0.0215	0.24
130	10.32	0.0203	0.18
190	9.31	0.0184	0.18
290	7.98	0.0157	0.20
400	7.24	0.0143	0.19
			Mittel: 0.21

Tabelle 33.

$$a = 0.04 \quad c = 0.04 = a \quad b = 0.02 = \frac{1}{2}a \quad \vartheta = 25^{\circ}.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
20	12.12	0.0319	0.21
40	11.02	0.0287	0.21
70	9.65	0.0254	0.19
110	8.36	0.0220	0.21
155	7.33	0.0193	0.23
210	6.66	0.0175	0.22
			Mittel: 0.21

Prüfung der Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Farbstoffbildung und der Affinitätsgrösse der Säuren.

Im theoretischen Theil ist auseinandergesetzt worden, dass unter der Annahme, dass der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Theil

der Base mit der Diazobenzolsulfosäure reagirt, eine Beziehung zwischen der hydrolytischen Constante der betreffenden Base und der Constante  $K$  besteht. Bei Anwendung starker Säuren ist  $K = \frac{55 \cdot 5 d_1}{d_2} \cdot k$ , worin  $k$  die wahre Geschwindigkeitsconstante bedeutet; hat man schwächere, dem Verdünnungsgesetz folgende Säuren angewandt, so ist  $K = \frac{55 \cdot 5 d_1}{d_2 K'} \cdot k$ .  $K'$  ist die Affinitätsgrösse der betreffenden Säure. Man muss daher aus den mit Salzsäure gefundenen  $K$ -Werthen die Constanten der schwächeren Säuren berechnen können, indem man sie durch die betreffenden Affinitätsconstanten dividirt. Damit ergibt sich sofort, dass die Reaction um so schneller verlaufen muss, je schwächer die angewandte Säure ist.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten und gefundenen Werthe von  $K$  für Monochloressigsäure und Essigsäure für die Versuche mit Diäthylanilin zusammengestellt. Für die letztere Säure sind als gefundene Werthe die Mittel der Anfangswerthe gesetzt. Die Affinitätsconstanten  $K'$  sind Ostwald's Bestimmungen<sup>1)</sup> entnommen. Bei der Essigsäure ist  $K'$  für 20° und 25° gleich gross genommen, da sich bei dieser Säure die Affinitätsconstante nur sehr unbedeutend mit der Temperatur ändert<sup>2)</sup>. Die Dichloressigsäure ist aus oben angegebenen Gründen nicht mit aufgenommen.

Säure	$\vartheta$	$K_{HCl}$	100 $K'$	$\frac{K_{HCl}}{K'}$	$K$ gef.
Monochloressigsäure. . .	25°	0.00145	0.155	0.94	1.15
Essigsäure . . . . .	25°	0.00145	0.0018	80.6	77.7
Essigsäure . . . . .	20°	0.00095	0.0018	52.8	49.2

Diese Uebereinstimmung beweist wohl unzweideutig, dass die Voraussetzungen, unter welchen die Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet sind, zutreffen. Damit dürfte der Process der Farbstoffbildung aus Aminen und Diazobenzolsulfosäure oder analogen Stoffen aufgeklärt sein. Vielleicht trägt dieses Resultat dazu bei, den Werth der physikalischen Chemie für organisch-chemische Untersuchungen darzuthun.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 3, 418.

<sup>2)</sup> Jahn, Z. physik. Chem. 16, 72.