

est de 18 à 23 γ de cocarboxylase par mg N protéique. Cette fraction enzymatique est la plus pure que nous ayons obtenue. Nous avons un enrichissement de l'activité enzymatique de 50 à 60 fois comparée à celle de l'homogénat complet.

SUMMARY.

1. A purified protein fraction which catalyses the formation of cocarboxylase from thiamine in the presence of A.T.P. has been isolated from rat liver.

2. The enzyme has been obtained from the «soluble» fraction of cell protein (fraction not sedimented at 25000 g).

3. In liver homogenate an active phosphorylating system (mitochondria + oxydable substrat) is necessary in order to maintain a sufficiently high level of A.T.P.

4. The synthesis of cocarboxylase depends on the presence of Mg^{++} . The optimal pH value is 6,8—6,9. The reaction necessitates a large excess of A.T.P. compared with the amount of thiamine.

5. The synthesis of cocarboxylase is inhibited by A.M.P. and A.D.P.

6. In the presence of A.D.P. some cocarboxylase is formed from thiamine. This is due to the presence of myokinase in our protein fraction.

7. Only a small quantity of cocarboxylase is formed when thiamine is replaced by its monophosphate.

8. We suppose that cocarboxylase is formed by the transfer of a pyrophosphate group from A.T.P. to thiamine.

Zürich, Physiologisch-chemisches Institut der Universität.

148. Die Kinetik der Kupplungsreaktion: Diskussion und Anwendungen der kinetischen Reaktionsgleichung¹⁾

von Hch. Zollinger und C. Wittwer.

(10. IV. 52.)

1. Die kinetische Reaktionsgleichung der Kupplung.

Die Kupplung ist eine der relativ wenigen Substitutionsreaktionen der aromatischen Chemie, die bei äquimolarem Verhältnis der Partner — Diazo- und Kupplungskomponente — in den meisten

¹⁾ Nach einem Vortrag von H. Z. am 21. Dezember 1951 im physikalisch-organischen Kolloquium der Harvard-Universität in Cambridge (USA.). Den Herren Prof. Dr. P. D. Bartlett (Harvard-Universität) und J. D. Roberts (Massachusetts Institute of Technology) sei für anregende Diskussionen gedankt.

Fällen praktisch vollständig verläuft. Schon die ersten kinetischen Versuche¹⁾ haben ferner gezeigt, dass es sich um eine Reaktion II. Ordnung handelt. Die Formulierung der kinetischen Gleichung schien deshalb gegeben zu sein:

$$\frac{d(Az)}{dt} = k_s (D) (K). \quad (1)$$

Dabei bedeutet Az die bei der Reaktion entstehende Azoverbindung, D die Diazo- und K die Kupplungskomponente. Die runden Klammern sind hier zur Bezeichnung der stöchiometrischen Konzentrationen verwendet. k_s ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante; der Index s soll andeuten, dass es sich um die mit Hilfe der stöchiometrischen Konzentrationen ermittelte Konstante handelt.

Aus der Technik der Azofarbstoff-Fabrikation ist die Abhängigkeit der Kupplungsgeschwindigkeit von der Acidität schon lange bekannt. Die diesbezüglichen, empirisch ermittelten Regeln sind für die wirtschaftliche Herstellung von ausschlaggebender Bedeutung.

Die ersten Versuche zur Erforschung der Grundlagen der Beziehungen zwischen pH-Wert und Reaktionsgeschwindigkeit stammen von *J. B. Conant & W. D. Peterson*²⁾, die die Kupplung einiger Phenole untersuchten: Es zeigte sich, dass im Aciditätsbereich von pH ca. 4,5—8 die Hydroxylionen-Konzentration und die Geschwindigkeit der Reaktion bei den untersuchten Kombinationen proportional sind. Daraus wurde geschlossen, dass die Kupplung mit dem freien Phenol und dem Diazohydroxyd erfolge, dass ferner dieser Reaktion ein Gleichgewicht zwischen Hydroxyl- und Diazonium-Ion einerseits, Diazohydroxyd andererseits vorgelagert sei. Die Abhängigkeit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_s) von der Acidität haben *Conant & Peterson* durch die Gleichung

$$\log k_s = \log k_0 + \text{pH} \quad (2)$$

ausgedrückt. Demgemäss ist k_0 als die bei pH = 0 gemessene Konstante definiert.

*R. Wistar & P. D. Bartlett*³⁾ wiesen später nach, dass prinzipiell auch die Reaktion Diazonium-Ion + Phenolat-Ion mit vorgelagertem Gleichgewicht freies Phenol \rightleftharpoons Phenolat-Ion + Proton kinetisch möglich ist. Ihre Geschwindigkeitsmessungen an Aminkupplungen zeigten, dass dort die Proportionalität von OH-Konzentration und Azokörperbildung nur in relativ saurem Gebiet vorhanden ist: Bei pH-Werten über 4—5 nähert sich die Geschwindigkeit einem konstanten Wert. Daraus folgerten *Wistar & Bartlett*, dass die Kupplung zwischen Diazonium-Ion und freiem Amin stattfindet. Dieser Schluss ist bei den Aminen sicher zulässig, weil dort das unterschiedliche Verhalten von freier Amino- und Ammoniumgruppe von vielen Beispielen bekannt ist.

Bei den Phenolen war der analoge Schluss — Reaktion von Diazonium-Ion und Phenolat-Ion — von *Wistar & Bartlett*, allerdings unter Vorbehalt, gemacht worden. Die experimentelle Prüfung des Problems erfolgte vor kurzem ungefähr gleichzeitig einerseits durch *R. Pütter*⁴⁾, der zeigen konnte, dass bei verschiedenen Naphtolsulfosäuren die Kupplungsgeschwindigkeit proportional zur Dissoziation des Naphtol-Hydroxyls ist, und andererseits durch die Untersuchung der Kupplung von 1,8-Dioxy-naphtalin-4-sulfosäure⁵⁾. Beide Bearbeiter kommen zum Schluss, dass bei der Kupplung der Phenole die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion mit dem Phenolat-Ion erfolgt.

¹⁾ *H. Goldschmidt* mit *A. Merz, F. Buss, E. Bürkle, G. Keppeler, H. Keller*, B. **30**, 670, 2075; **32**, 355; **33**, 893; **35**, 3534 (1897—1902).

²⁾ *Am. Soc.* **52**, 1220 (1930).

³⁾ *Am. Soc.* **63**, 413 (1941).

⁴⁾ *Angew. Ch.* **63**, 188 (1951).

⁵⁾ *Hch. Zollinger & W. Büchler*, *Helv.* **34**, 546 (1951).

Bereits *R. Pütter* benützte für den Vergleich von Kupplungen verschiedener Komponenten eine von ihm K_0 genannte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die pH-unabhängig ist. K_0 entspricht der Konstanten, die bei vollständiger Dissoziation des Phenols gefunden würde. Es scheint uns nun am Platze, einen Schritt weiterzugehen und *Pütter's* Ansatz zu verallgemeinern: Wir ersetzen (1) durch die kinetische Gleichung (3):

$$\frac{d(Az)}{dt} = k(D)[K]. \quad (3)$$

Dabei bedeutet $[K]$ die Konzentration der in die eigentliche Substitutionsreaktion eintretenden Form der Kupplungskomponente, das heisst des Phenolat-Ions bzw. des undissoziierten Amins. Zum Unterschied von den in (1) verwendeten stöchiometrischen Konzentrationen der Kupplungskomponenten werden die hier eingesetzten Konzentrationen mit eckigen Klammern bezeichnet. Diese Gleichung nimmt also im Falle einer Aminkupplung die Form (3a) an; bei der Reaktion mit einer Hydroxylverbindung geht sie in (3b) über:

$$\frac{d(Az)}{dt} = k(D)[R-NH_2], \quad (3a)$$

$$\frac{d(Az)}{dt} = k(D)[R-O^\ominus]. \quad (3b)$$

Die in (3), (3a) und (3b) auftretenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k sind im Gegensatz zu k_s der Gleichung (1) in praktisch guter Näherung von der Acidität des Mediums unabhängig. In der Tab. 1 sind einige Messungen von Phenol- und Aminkupplungen, die wir der Literatur entnommen haben, in diesem Sinne ausgewertet und durch zwei Versuche, über die wir im folgenden in andern Zusammenhang berichten werden, ergänzt worden. Die Übereinstimmung der k -Werte bei verschiedenen Aciditäten ist befriedigend. Es sei besonders darauf hingewiesen, dass einzig bei unsern eigenen Versuchen die kinetischen Messungen bei der selben ionalen Stärke erfolgten wie die Bestimmung der Hydroxyl- bzw. Ammoniumdissoziationskonstanten. Für die übrigen Auswertungen mussten pK-Werte verwendet werden, die z. T. älteren Literaturangaben entnommen wurden, deren Zuverlässigkeit nicht sicher ist. Auf die Fehlermöglichkeiten und die Genauigkeit der k -Werte, die sich daraus ergibt, wird im experimentellen Teil näher eingegangen.

Die Formulierung (3) hat für die kinetische Erfassung einiger empirisch bekannter Regeln der Azochemie und für die Erkennung bisher nicht beachteter Phänomene unseres Erachtens erhebliche Vorteile gegenüber der Gleichung (1) und der Ableitung, die *Conant & Peterson* daraus zogen. Im folgenden Abschnitt werden wir dies anhand von Untersuchungen über die Kupplung von Resorcin zu zeigen versuchen, während das 3. Kapitel zur Klärung des bekannten

und technisch wichtigen Problems der selektiven Kupplung der Aminonaphtole auf Grund dieses neuen kinetischen Ansatzes beitragen soll.

Tabelle 1.

Reaktionsgeschwindigkeit und Acidität einiger Phenol- und Aminkupplungen.

Komponenten		Autor*)	pH	log k_s	log k
Diazokomp.	Kupplungskomp.				
Anilin	1,8-Naphtylaminsulfosäure pK = 5,03 ¹⁾	<i>W & B</i>	4,32	2,82	3,5
			4,95	3,30	3,6
			6,25	3,48	3,5
Sulfanilsäure	1,4-Naphtolsulfosäure pK = 8,2 ²⁾	<i>C & P</i>	4,50	2,04	5,7
			4,94	2,48	5,7
			5,27	2,82	5,7
p-Toluidin	2-Naphtol pK = 9,91 ³⁾	<i>E, E & M</i>	6,4	1,97	5,5
			6,6	2,11	5,4
			7,0	2,57	5,5
			7,4	2,99	5,5
p-Toluidin	2,6-Naphtolsulfosäure pK = 8,94 $\mu = 0,25$	<i>Z & W</i>	5,09	-0,15	3,71
			5,71	0,42	3,65
			6,24	1,02	3,72
			6,71	1,45	3,68
			7,18	1,91	3,67
p-Toluidin	2,6-Naphtylaminsulfosäure pK = 3,79 $\mu = 0,25$	<i>Z & W</i>	5,09	0,94	0,95
			7,18	1,00	1,00

*) *W & B*: R. Wistar & P. D. Bartlett, Am. Soc. **63**, 413 (1941).

C & P: J. B. Conant & W. D. Peterson, Am. Soc. **52**, 1220 (1930).

E, E & M: R. McLeod Eloffson, R. L. Edsberg & P. A. Meckerly, J. Electrochem. Soc. **97**, 166 (1950).

Z & W: Diese Arbeit.

Auf dieser Grundlage sollte prinzipiell auch die Frage einer allgemeinen oder speziellen Säure- und Basenkatalyse der Kupplungsreaktion sowie das Vorhandensein von Salzeffekten u. ä. erforscht werden können. Darauf wird hier jedoch nicht eingegangen.

Da in der Gleichung (3) die Konzentrationen der effektiv reagierenden Formen der Reaktionspartner und nicht deren stöchiometrische Mengen auftreten, geben die k -Werte für Reaktionen verschiedener Kupplungskomponenten mit der gleichen Diazoverbindung Vergleichsmöglichkeiten für Untersuchungen über die Beeinflussung der Kupplungsfähigkeit durch strukturelle Veränderungen.

¹⁾ F. B. Ebersbach, Z. physik. Ch. **11**, 608 (1893); A. Bryson, Trans. Faraday Soc. **47**, 527 (1951).

²⁾ Hch. Zollinger & W. Büchler, Helv. **33**, 2002 (1950).

³⁾ K. Lauer, B. **70**, 1289 (1937).

Für einige isomere Naphtolsulfosäuren hat dies *Pütter*¹⁾ getan. Seine Werte lassen interessante Zusammenhänge zwischen der nukleophilen Reaktionsfähigkeit von Naphtolen, welche in verschiedenen Stellungen durch Sulforeste substituiert sind, erkennen.

Über die reagierende Form der Diazoverbindung ist hier nichts gesagt. Es sei daran erinnert, dass es auf Grund elektronentheoretischer Überlegungen²⁾ und der erwähnten kinetischen Versuche von *Wistar & Bartlett* wahrscheinlich ist, dass das Diazonium-Ion bei den üblichen Kupplungen der reagierende Teil ist. Da neuerdings *R. Huisgen*³⁾ — allerdings unter anderen Reaktionsbedingungen — die Reaktionsfähigkeit kovalenter Diazokörper (Diazoacetat) kinetisch nachwies, sei diese Frage hier ausdrücklich offen gelassen. Aus diesem Grunde enthalten die Gleichungen (9), (9a) und (9b) die stöchiometrische Konzentration der Diazoverbindung, d. h. (D), und nicht etwa die Konzentration des Diazonium-Ions [$Az-N_2^{\oplus}$].

2. Kupplungskinetik von Dioxykörpern.

Die Zweckmässigkeit des Ansatzes (3) für die geschwindigkeitsbestimmende Stufe der Kupplung wird noch deutlicher bei der Betrachtung solcher Fälle, in denen die Gleichung (2) von *Conant* nicht nur (wie von *Pütter* gezeigt) im relativ alkalischen Gebiet, sondern auch in saurem Medium mit den Messergebnissen nicht übereinstimmt. Die zeigt sich bei den Kupplungen mit Resorcin. Sowohl *Conant* wie *Elofson et al.*⁴⁾ haben mit dieser Kupplungskomponente Messungen durchgeführt und erkannt, dass hier eine andere Beziehung zwischen $\log k_s$ und pH vorhanden ist: Die Kupplungsgeschwindigkeit nimmt bei Erhöhung des pH um eine Einheit nicht um das Zehnfache (wie bei den Monoxykörpern), sondern rascher zu (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2.

Beziehung zwischen $\log k_s$ und pH bei der Kupplung von o-Diazo-anisol mit Resorcin

(nach *Elofson et al.*, loc. cit.)

pH	5,82	6,25	6,66	6,88
$\log k_s$	0,97	1,56	2,12	2,43

Mit den gleichen Überlegungen, die wir vorher für Monoxy-Komponenten erläuterten, ergibt sich hier die Lösung: Resorcin (=RH₂) ist nicht nur zu einer einfachen Dissoziation (=RH[⊖], Gleichung 4) befähigt, sondern kann daneben auch als zweifach negativ geladenes Ion (R^{⊖⊖}, Gleichung 5) auftreten. Nun darf nicht einfach angenommen

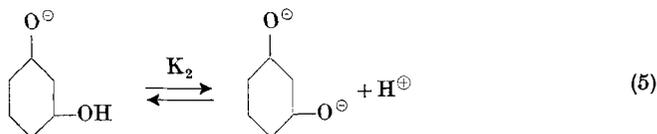
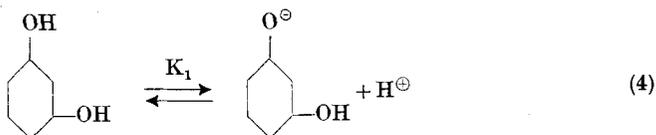
¹⁾ Loc. cit.

²⁾ *C. R. Hauser & D. S. Breslow*, Am. Soc. **63**, 418 (1941).

³⁾ A. **574**, 184 (1951), und unveröffentlichte Versuche, für deren Mitteilung der eine von uns (*H. Z.*) Herrn Prof. *Huisgen* (Universität Tübingen) dankbar ist.

⁴⁾ Loc. cit.

werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Ionen RH^\ominus und $\text{R}^{\ominus\ominus}$ gleich sei. Die aus den stöchiometrischen Konzentrationen der Teilnehmer (D, R) ermittelte Gleichung mit der pH-abhängigen Konstanten k_s , welche *Elofson* in Analogie zu *Conant* anwendete, wird



deshalb durch die Summe der Ansätze für die Reaktionen der Ionen RH^\ominus bzw. $\text{R}^{\ominus\ominus}$ mit der Diazoverbindung ersetzt (Gleichung 6). Aus diesem Ansatz geht hervor, dass die Konstanten k_1 und k_2 ein

$$v = -\frac{d[\text{Az}]}{dt} = (\text{D}) \cdot (k_1 [\text{RH}^\ominus] + k_2 [\text{R}^{\ominus\ominus}]) \quad (6)$$

Mass für die Kupplungsfähigkeit des einfach bzw. doppelt negativ geladenen Resorcin-Ions sind.

Diese Konstanten dürfen keinesfalls als gleich gross angenommen werden. Aus der Gleichung (6) kann man sie durch Einsetzen der Messungen bei 2 verschiedenen pH-Werten leicht berechnen. Aus den Zahlen von *Elofson et al.* für die Kupplung von o-Anisidin mit Resorcin und unter Verwendung der Dissoziationskonstanten des Resorcins¹⁾ erhält man beispielsweise

$$k_1 = 2 \cdot 10^4 \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}; \quad k_2 = 9 \cdot 10^8 \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}.$$

Als wesentliches und auf den ersten Blick vielleicht etwas überraschendes Resultat geht daraus hervor, dass das zweifach negative Resorcin-Ion ($\text{R}^{\ominus\ominus}$) mehr als 10 000 mal rascher kuppelt als das einfach negative Ion RH^\ominus !

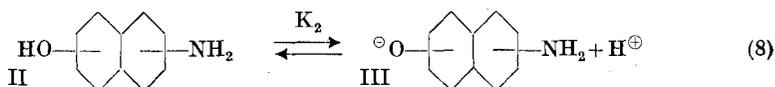
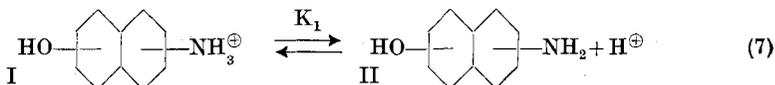
Diese Werte für k_1 und k_2 sind nicht sehr genau. Es handelt sich hier ja nicht um eine Bestimmung der Konstanten als Endziel, sondern um die Ermittlung der Gründe für das abweichende Verhalten bei der Kupplung von Resorcin gegenüber derjenigen einfacher Phenole. Das Resultat, dass das zweifach negativ geladene Ion $\text{R}^{\ominus\ominus}$ grössenordnungsgemäss 10^4 bis 10^5 mal rascher reagiert als RH^\ominus , steht im Einklang mit den heutigen Theorien über den Mechanismus aromatischer Substitutionen.

¹⁾ *C. T. Abichandani & S. K. K. Jathar*, J. Indian Inst. Sci. **21** A, 417 (1938): $K_1 = 7,11 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 4,78 \cdot 10^{-12}$.

3. Die selektive Kupplung der Aminonaphtole.

Unter den Azofarbstoffen haben diejenigen, welche Aminonaphtol-mono- und -disulfosäuren als Kupplungskomponenten enthalten, grosse technische Bedeutung. Es sei besonders an die vielen Kombinationen mit H-, J- und γ -Säure (1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure, 2,5- bzw. 2,8-Aminonaphtol-7 (bzw. -6)-monosulfosäure) und deren Derivaten erinnert. Es ist seit langem bekannt, dass diese Komponenten verschiedene isomere Monoazoverbindungen beim Kuppeln liefern: In saurer Lösung wird in demjenigen Sechsring des Naphtalins, welcher die Aminogruppe enthält, substituiert, während in Gegenwart von Alkalien die Reaktion auf der Seite der Hydroxylgruppe erfolgt.

Bei der Übertragung der im 1. Kapitel entwickelten Anschauungen ergibt sich die Erklärung ohne weiteres: Die Aminonaphtole sind in zweifacher Hinsicht zur Ionisation befähigt (abgesehen von den hier nicht interessierenden Sulfogruppen und der Bildung von Oxoniumsalzen):



Da gemäss den früher entwickelten Anschauungen das freie Amin bzw. das Phenolat-Ion in den die Geschwindigkeit bestimmenden Reaktionsknäuel eintritt, lautet die kinetische Gleichung für die Gesamtreaktion, sofern keine Disazofarbstoffbildung erfolgt:

$$-\frac{d(D)}{dt} = \frac{d(\text{Az}_{\text{NH}_2} + \text{Az}_{\text{OH}})}{dt} = (D) \cdot (k_{\text{NH}_2}[\text{R}-\text{NH}_2] + k_{\text{OH}}[\text{R}-\text{O}^{\ominus}]) \quad (9)$$

(Az_{NH_2}), (Az_{OH}): Amino- bzw. Oxy-monoazofarbstoffkonzentration.

[$\text{R}-\text{NH}_2$]: Konzentration von II und III: vgl. Gleichgewichte (7) und (8).

[$\text{R}-\text{O}^{\ominus}$]: Konzentration von III in Gleichgewicht (8).

k_{NH_2} , k_{OH} : Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Amin- bzw. Phenolatkupplung¹⁾.

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, dass (9) eine Näherungsgleichung darstellt. Einerseits wurde die prinzipiell vorhandene Kupplungsfähigkeit des freien Phenols vernachlässigt, anderseits wird für die Aminkupplung von II und III die gleiche Konstante k_{NH_2} verwendet. Die Berücksichtigung der wahrscheinlich nicht genau gleichen Reaktionsgeschwindigkeit von II und III am Aminring der Molekel würde zu folgender Gleichung führen:

$$\frac{d(\text{Az}_{\text{NH}_2} + \text{Az}_{\text{OH}})}{dt} = (D) (k'_{\text{NH}_2}[\text{II}] + k''_{\text{NH}_2}[\text{III}] + k_{\text{OH}}[\text{III}]) \quad (9a)$$

(Dabei bedeuten k'_{NH_2} und k''_{NH_2} die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Partikel II bzw. III.) Da aber im Aciditätsgebiet, wo die Aminoazokörperbildung neben der Oxykupplung überhaupt praktisch keine Rolle spielt ($\text{pH} < 7$), die Konzentration von III sehr viel geringer ist als die von II, stellt (9) eine praktisch zulässige Näherung von (9a) dar.

Es handelt sich hier um eine Simultanreaktion am Aminonaphtol, für die folgende Beziehung abgeleitet werden kann:

$$\text{a) Aminokupplung: } \frac{d(\text{Az}_{\text{NH}_2})}{dt} = k_{\text{NH}_2} (D) [\text{R}-\text{NH}_2] \quad (10)$$

$$\text{b) Phenolkupplung: } \frac{d(\text{Az}_{\text{OH}})}{dt} = k_{\text{OH}} (D) [\text{R}-\text{O}^\ominus]. \quad (11)$$

Die Division von (4) und (5) ergibt:

$$\frac{d(\text{Az}_{\text{NH}_2})}{d(\text{Az}_{\text{OH}})} = \frac{k_{\text{NH}_2} [\text{R}-\text{NH}_2]}{k_{\text{OH}} [\text{R}-\text{O}^\ominus]}. \quad (12)$$

Sofern die Bedingung, dass zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) die Konzentrationen von Az_{NH_2} und Az_{OH} null sind, erfüllt ist, kann der Differentialquotient von (12) durch das Produktenverhältnis ersetzt werden, da (12) nun nicht mehr vom Zeitdifferential abhängt; man erhält:

$$\frac{(\text{Az}_{\text{NH}_2})}{(\text{Az}_{\text{OH}})} = \frac{k_{\text{NH}_2} [\text{R}-\text{NH}_2]}{k_{\text{OH}} [\text{R}-\text{O}^\ominus]}. \quad (13)$$

Das heisst: Bei der Kupplung der Aminonaphtole zu Monoazokörpern ist das Verhältnis der in jedem Zeitpunkt vorhandenen beiden Azoverbindungen gleich dem Verhältnis der Produkte aus den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten und den Konzentrationen der reagierenden Formen des Aminonaphtols.

Betrachten wir nun als Modellbeispiel die Kupplung einer Aminonaphtolsulfosäure in wässriger Lösung bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen! Aus verschiedenen Messungen ist bekannt, dass die Aciditätskonstante der Säure $\text{R}-\text{NH}_3$ bei Naphtylaminsulfosäuren in der Grössenordnung 10^{-4} ($\text{pK} = 4$) ist¹⁾, und dass die Hydroxylgruppe in Naphtolsulfosäuren einen pK -Wert von rund 9 hat²⁾. Erwartungsgemäss haben auch die entsprechenden Konstanten in Aminonaphtolsulfosäuren Werte der gleichen Grössenordnung.

Die potentiometrische Messung der pK -Werte der 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure ergab folgende Resultate: $\text{pK}_{\text{NH}_2} : 3,5_4$; $\text{pK}_{\text{OH}} : 8,5_5$.

Wir kuppeln nun eine Komponente mit den Konstanten $\text{pK}_{\text{NH}_2} = 4,0$ und $\text{pK}_{\text{OH}} = 9,0$ zuerst bei $\text{pH} = 4$ und in einem zweiten Ansatz bei $\text{pH} = 9$ mit der gleichen Diazoverbindung. Aus der rechten Seite von Gleichung (13) ist folgendes ersichtlich: Beim Versuch, der alkalisch gekuppelt wird, hat der Zähler dieses Bruches einen knapp doppelt so grossen Wert wie der Zähler im ersten Versuch; der Nenner dagegen ist bei $\text{pH} = 9$ rund 5 Zehnerpotenzen grösser als bei $\text{pH} = 4$. Das heisst, dass im alkalischen Medium die Aminokupplung zweimal, die Oxykupplung aber 50000mal rascher ist als

¹⁾ Vgl. *F. B. Ebersbach*, *Z. physik. Ch.* **11**, 608 (1893); *A. Bryson*, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 527 (1951).

²⁾ Vgl. z.B. *Helv.* **33**, 2002 (1950).

in saurer Lösung. Aus der Tatsache, dass bei $\text{pH} = 4$ die Aminkupplung rascher ist, dass hingegen bei $\text{pH} = 9$ die durch die Hydroxylgruppe bestimmte Reaktion eindeutig überwiegt, kann geschlossen werden, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{NH_2} kleiner sein muss als k_{OH} :

$$\text{a) bei pH} = 4: \frac{(\text{Az}_{\text{NH}_2})}{(\text{Az}_{\text{OH}})} = \frac{k_{\text{NH}_2} \cdot 0,5}{k_{\text{OH}} \cdot 10^{-5}} \gg 1 \quad (14)$$

$$\text{b) bei pH} = 9: \frac{(\text{Az}_{\text{NH}_2})}{(\text{Az}_{\text{OH}})} = \frac{k_{\text{NH}_2} \cdot 1,0}{k_{\text{OH}} \cdot 0,5} \ll 1 \quad (15)$$

Daraus:

$$k_{\text{NH}_2} < k_{\text{OH}}$$

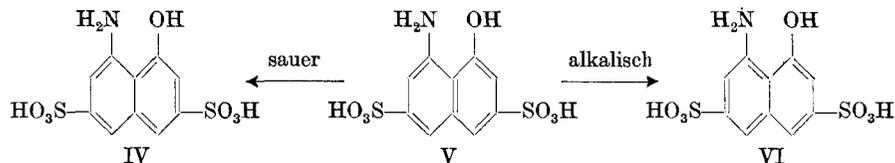
Dieser Schluss kann leicht experimentell nachgeprüft werden: Wir haben dazu die Reaktionsgeschwindigkeit des diazotierten p-Toluidins mit 2,6-Naphtolsulfosäure einerseits und deren isosteren Aminoverbindung, der 2,6-Naphtylaminsulfosäure andererseits unter gleichen Bedingungen gemessen und die folgenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhalten:

$$k_{\text{NH}_2} = 20,4 \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1};$$

$$k_{\text{OH}} = 11000 \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}.$$

Auf Grund der Gleichung (13) kann gesagt werden: Falls von einem Aminonaphtol die Ionisationskonstanten der Amino- und der Hydroxylgruppe bekannt sind, kann für jeden Aciditätsgrad des Mediums das Verhältnis Amino : Oxykupplung vorausberechnet oder umgekehrt gesagt werden, bei welchem pH die Kupplung erfolgen muss, um praktisch einheitlich das eine oder andere Isomere zu ergeben. Dieser Erkenntnis mag in bestimmten Fällen eine praktische Bedeutung für die Technik zukommen.

Diese Ableitung der Kupplungsfähigkeit der Aminonaphtole muss unseres Erachtens als fast selbstverständlich und vielleicht sogar allzu elementar erscheinen. Es erstaunt deshalb um so mehr, dass sie sich bis heute nicht einmal andeutungsweise in der Literatur findet. Die einzige Arbeit, die sich in neuerer Zeit mit diesem Problem befasste, stammt von *H. H. Hodgson & E. Marsden*¹⁾, welche behaupten, dass in saurem bzw. alkalischem Medium nicht dieselben Grenzstrukturen überwiegen sollen. So z. B. in der H-Säure:



¹⁾ J. Soc. Dyers Col. **60**, 122 (1944).

Aus der Reaktionsfähigkeit in saurer und alkalischer Lösung auf das Überwiegen von Grenzstrukturen schliessen zu wollen, ist unstatthaft. Die Erklärung von *Hodgson* ist eine unrichtige Anwendung der Resonanztheorie *Pauling's*.

Experimenteller Teil.

a) Herstellung der Farbstoffe.

4'-Methyl-benzol-1'-azo-1-(-2-oxy-6-sulfo-)-naphthalin („*Schäffer*-Farbstoff“). 10,7 g frisch destilliertes p-Toluidin (F. 42°, 0,10 Mol) werden in üblicher Weise diazotiert.

Die Diazolösung lässt man zu 0,11 Mol 2,6-Naphtolsulfosäure (*Schäffer*-Säure), 75 g Soda (kalz.) und 2 l Wasser bei 0—5° innert 5—8 Min. zutropfen. Man rührt im Eisbad über Nacht, dann noch 2 Std. bei 40—50°, versetzt mit 100 g Kochsalz und filtriert den Farbstoff nach dem Kaltrühren ab. Er wird zweimal aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 32 g.

0,26138 g Subst. verbrauchten 21,22 cm³ 0,1-n. TiCl₃¹⁾ entsprechend 69,5% (M = 342,3)

Der Farbstoff erwies sich bei der papierchromatographischen Reinheitsprüfung (Phenol-Wasser und Cyclohexanol-Essigsäure) als einheitlich. Er enthielt noch ungekuppelte *Schäffer*-Säure, deren Anwesenheit jedoch für den Verwendungszweck dieses Farbstoffes nicht stört.

4'-Methyl-benzol-1'-azo-1-(-2-amino-6-sulfo-)-naphthalin („*Brönner*-Farbstoff“). Herstellung, Reinigung und Reinheitsprüfung dieses Farbstoffes entspricht derjenigen des *Schäffer*-Säure-Farbstoffes. Die Kupplungskomponente — 0,11 Mol 2,6-Naphtylaminsulfosäure (*Brönner*-Säure) — wird jedoch in 12 g Soda, 70 g Natriumhydrogencarbonat und 2 l Wasser suspendiert. Ausbeute: 38 g.

0,25139 g Subst. verbrauchten 22,24 cm³ 0,1-n. TiCl₃ entsprechend 75,5% (M = 341,3)

Die Reinheitsprüfung ergab das analoge Resultat wie diejenige des *Schäffer*-Säure-Farbstoffes (einheitlicher Azokörper, Vorhandensein ungekuppelter *Brönner*-Säure).

b) Farbmessungen.

Die Extinktionskurven des *Brönner*- und *Schäffer*-Farbstoffes sind im pH-Bereich von 5—7 vom pH unabhängig. Im verwendeten Konzentrationsbereich von 10⁻⁶ bis 5 · 10⁻⁵-n. steigt die Extinktion linear mit der Konzentration. Aus diesen Gründen wurden bei jedem Farbstoff nur eine Eichkurve für alle Messungen benötigt.

Für die Messungen wurde ein Lumetron-Kolorimeter, Modell 402 E, verwendet. Die Schichtdicke betrug 5 cm. Für den *Brönner*-Farbstoff wurde ein Filter von 440 mμ, für den *Schäffer*-Farbstoff eines von 490 mμ eingesetzt. Die Extinktionsmaxima liegen bei 440 mμ (*Brönner*-Farbstoff) bzw. 500 mμ (*Schäffer*-Farbstoff).

c) Lösungen der Reaktionskomponenten.

Diazolösung. Obschon es wegen der Pufferkapazität wünschenswert wäre, mit der stöchiometrisch nötigen Menge Mineralsäure (d. h. pro Mol Amin 2 Mol H[⊕]) für die Diazotierung auszukommen, muss ein Säureüberschuss angewandt werden, da eine vollständige Diazotierung nur in genügend saurem Medium möglich ist.

10,71 g reines p-Toluidin (0,10 Mol) werden in 300 cm³ 1-n. Salzsäure und 200 cm³ Wasser gelöst. Durch Verdünnen auf 1000 cm³ erhält man eine 0,1-n. p-Toluidin-Stammlösung.

Die Diazotierungsgeschwindigkeit wurde durch Bestimmung der Zeit, nach welcher eine zur Stammlösung bei ca. 15° zugegebene Menge 0,2-n. Natriumnitritlösung keine Reaktion auf Kaliumjodidstärkepapier mehr bewirkt, ermittelt:

10 cm³ Stammlösung + 4,5 cm³ 0,2-n. Nitrit: 4½ Min.

10 cm³ Stammlösung + 4,7 cm³ 0,2-n. Nitrit: 8 Min.

10 cm³ Stammlösung + 4,9 cm³ 0,2-n. Nitrit: 18 Min.

¹⁾ Sämtliche Mikrotitrationen und -analysen wurden im mikroanalytischen Labor der CIBA (Leitung: Dr. H. Gubser) ausgeführt.

Nach diesen Vorversuchen wurde die für die kinetischen Versuche verwendete 0,001-n. Diazolösung wie folgt hergestellt: 10,0 cm³ 0,1-n. p-Toluidin-Stammlösung und 5,0 cm³ 0,2-n. Nitrit werden 1½ Std. im Eisbad stehengelassen und dann auf 100 cm³ aufgefüllt. 10 cm³ dieser Lösung werden mit Eiswasser auf 100 cm³ verdünnt und bei 0° im Dunkeln aufbewahrt.

2,6-Naphtolsulfosäure-Lösung (Schäffer-Säure). Für Konzentrationen von 10⁻⁵ und 10⁻⁴-n. wurde eine Stammlösung, für grössere Konzentrationen wurden Einzeleinwaagen verwendet.

Die Schäffer-Säure (Na-Salz) wurde durch zweimaliges Umkristallisieren des technischen Mononatriumsalzes aus Wasser gereinigt. Das erhaltene Produkt ist gemäss der papierchromatographischen Reinheitsprüfung isomerenfrei. Kupplungstiter (mit diazotiertem p-Nitranilin in hydrogencarbonat-alkalischer Lösung): 78,9% (M:224). Daraus wurde eine 0,01-n. Stammlösung hergestellt (0,284 g mit Wasser auf 100 cm³).

2,6-Naphtylaminsulfosäure (Brönner-Säure). Die Reinigung des technischen Natriumsalzes erfolgte in gleicher Weise wie bei der Schäffer-Säure. Der Gehalt wurde mit dem Nitrittiter ermittelt: 85,9% (M:223). Stammlösung 0,1-n.: 1,298 g mit Wasser auf 50 cm³.

d) Ionale Stärke und Kapazität der Pufferlösungen.

Wir wählten die Pufferkapazität so, dass bei vollständiger Kupplung die pH-Änderung nicht mehr als 0,003 Einheiten beträgt.

Die Stärke der Ionenkonzentration ist nach unten durch die Pufferkapazität, nach oben durch die Löslichkeit der Reaktionsteilnehmer begrenzt. Vorversuche zeigten, dass der Brönner-Farbstoff und alle Ausgangsprodukte bis zu ionalen Stärken von $\mu = 0,5$ sowie Konzentrationen von 10⁻⁴ und 10⁻⁵n löslich sind. Der Schäffer-Farbstoff löst sich in einer Konzentration von 10⁻⁴-n. bei der ionalen Stärke $\mu = 0,1$, jedoch nicht mehr bei $\mu = 0,25$; in 10⁻³-n. Lösung löst er sich bei $\mu = 0,25$, bei $\mu = 0,5$ ist er unvollständig gelöst.

Aus diesen Gründen wurde für alle Versuche eine Farbstoffkonzentration von 10⁻³n. und eine ionale Stärke $\mu = 0,25$ gewählt.

e) Verwendete Pufferlösungen.

Zusammensetzung der Puffer (pH mit der Glaselektrode bei 20° gemessen):

pH = 5,09:	1,5 · 10 ⁻² -n. CH ₃ COONa,	0,5 · 10 ⁻² -n. CH ₃ COOH,	17,5 g KCl/l
pH = 5,71:	0,5 · 10 ⁻² -n. Na ₂ HPO ₄ ,	5 · 10 ⁻² -n. KH ₂ PO ₄ ,	13,8 g KCl/l
pH = 6,24:	0,5 · 10 ⁻² -n. Na ₂ HPO ₄ ,	1,5 · 10 ⁻² -n. KH ₂ PO ₄ ,	16,4 g KCl/l
pH = 6,71:	10 ⁻² -n. Na ₂ HPO ₄ ,	10 ⁻² -n. KH ₂ PO ₄ ,	15,65g KCl/l
pH = 7,18:	1,5 · 10 ⁻² -n. Na ₂ HPO ₄ ,	0,5 · 10 ⁻² -n. KH ₂ PO ₄ ,	14,9 h KCl/l

f) Messung der Dissoziationskonstanten der Kupplungskomponenten.

Die pK-Werte der Hydroxyl- bzw. Aminogruppe der 2,6-Naphtolsulfosäure und der 2,6-Naphtylaminsulfosäure wurden in 0,25-n. KCl-Lösung (CO₂-frei) mit Hilfe eines Metrohm-pH-Meters, Typ E 148 C bestimmt. Die Messungen erfolgten mit Beckman-Normal- und E-Glaselektroden gegen eine gesättigte Kalomelektrode. Als Bezugspuffer diente ein Beckman-Puffer (pH = 7,00), der mit einem Phosphat- und einem Natronlaugepuffer (pH = 6,86 bzw. 12,07 bei 20°) verglichen wurde. Die drei Puffer zeigten eine Übereinstimmung auf 0,02–0,05 pH-Einheiten.

Als Masslösung wurden eine 0,101-n. Natronlauge in 0,15-n. KCl (CO₂-frei) und eine 0,100-n. Salzsäurelösung verwendet.

Die Einwaage wurde so gewählt, dass zur vollständigen Neutralisation der Substanz 5 cm³ Masslösung gebraucht wurden. Die Einwaage wurde in 98 cm³ 0,25-n. KCl gelöst. Für jeden Versuch wurde einmal die ganze Neutralisationskurve aufgenommen und aus verschiedenen Punkten der Kurve der pK-Wert berechnet. Bei der Brönner-Säure war dies nur im oberen Teil des Puffergebietes möglich, da diese Verbindung bei tiefem pH-Werten nicht mehr vollständig gelöst ist.

Die schlechte Nullpunktskonstanz des verwendeten pH-Meters erlaubte es nicht, die Resultate genauer als auf $\pm 0,03$ pH-Einheiten zu reproduzieren. Um diese Fehlerquelle möglichst zu verkleinern, wurden bei einem bestimmten Neutralisationsgrad (0,5 bei der *Schäffer*-Säure, 0,75 bei der *Brønner*-Säure) mehrere Messungen durchgeführt, indem dazwischen die Einstellung des Gerätes mit dem Bezugspuffer jeweils kontrolliert wurde.

Es handelt sich hier stets um die Bestimmung der stöchiometrischen (oder sogenannten scheinbaren) Dissoziationskonstanten. Da sowohl die pK- wie die kinetischen Messungen bei der gleichen ionalen Stärke ($\mu = 0,25$) durchgeführt wurden, verwenden wir diese, und nicht die thermodynamischen Dissoziationskonstanten bei unendlicher Verdünnung für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Die Konstanten der 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure wurden mit dem gleichen Gerät in Wasser bei einer Konzentration von 10^{-3} -n. bei 20° bestimmt.

Resultate.

$$2,6\text{-Naphtolsulfosäure: } pK_{OH} = 3,9_4 (\pm 0,05)$$

(Einzelwerte: 8,94, 8,95, 8,93, 8,92)

$$2,6\text{-Naphtylaminsulfosäure: } pK_{NH_2} = 3,7_9 (\pm 0,05)$$

(Einzelwerte: 3,77, 3,80, 3,81)

1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure:

$$pK_{NH_2} = 3,5_4 (\pm 0,05) \quad (\text{Einzelwerte: } 3,55, 3,54)$$

$$pK_{OH} = 3,5_5 (\pm 0,05) \quad (\text{Einzelwerte: } 8,55, 8,55)$$

g) Kinetische Messung.

Als Reaktionsgefäß diente ein Glaszylinder (ca. 1000 cm³ Inhalt) mit einem Kühlmantel, der an einem Umwälzthermostaten ($20,0^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$) angeschlossen ist. Die Pufferlösung (495 cm³) mit der Kupplungskomponente wird in den Zylinder eingefüllt und auf $20^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$ gestellt. Nun wird aus einer Pipette die auf 20° gebrachte Diazolösung (5 cm³) unter kräftigem Rühren (magnetisch) zugegeben und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt¹⁾.

Als Beispiel sei die Zusammensetzung von 2 Reaktionslösungen angegeben:

1. 10^{-4} -n. *Schäffer*-Säure + 10^{-5} -n. p-Diazo-toluol: 5 cm³ 10^{-2} -n. *Schäffer*-Stamm-
lösung, 490 cm³ Pufferlösung, 5 cm³ 10^{-3} -n. Diazolösung.

2. 10^{-2} -n. *Schäffer*-Säure + 10^{-5} -n. p-Diazo-toluol: 1,42 g *Schäffer*-Salz à 78,9%,
495 cm³ Pufferlösung, 5 cm³ Diazolösung.

Kurz vor der kolorimetrischen Messung entnimmt man mit einer Pipette das nötige Volumen der Reaktionslösung und füllt es in die Küvette (5 cm³ Schichtdicke) ein. Dann wird sofort die Extinktion im Kolorimeter (Lumetron 402-E) gemessen. Im Zeitintervall zwischen der Entnahme der Reaktionslösung und der Messung tritt praktisch keine Temperaturänderung ein, da die Raumtemperatur auf $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$ gehalten wird.

Die Messungen werden in Abständen von minimal 5 Min. ausgeführt. Der Zeitpunkt der Messung kann auf ± 3 Sek. eingehalten werden. Aus den Extinktionswerten, die man nach 5, 10, 15, 20, 30 und 40 Min. misst, kann die Azokörperkonzentration-Zeit-Kurve ermittelt werden.

h) Auswertung der Ergebnisse.

Reaktionsordnung. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Kupplungskomponente ist einfacher, wenn dieser Reaktionspartner in genügend grossem Überschuss vorhanden ist. Dann kann die Kupplung als eine Reaktion I. Ordnung behandelt werden. Bei einem Verhältnis der Kupplungs- zur Diazokomponente von über

¹⁾ Die geringe, durch die Zugabe der Diazolösung bewirkte Veränderung der ionalen Stärke wird vernachlässigt.

100 lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus jedem Punkte vom Anfang bis zum Ende der Kupplung errechnen. Bei einem Verhältnis von 10–100 wird man nur ungefähr aus der ersten Hälfte der Reaktion richtige Resultate mit dieser Berechnung erhalten können.

Beispiel einer Messung für die Kupplung mit Schäffer-Säure: Schäffer-Säure-Konzentration: 10^{-4} -n.; Diazo-Konzentration (p-Toluidin): 10^{-5} -n.; Puffer: pH = 6,71.

Die Extinktionsmessungen ergeben:

Nach 20 Min.: Azokörper-Konzentration = $0,120 \cdot 10^{-5}$ -n.

Nach 40 Min.: Azokörper-Konzentration = $0,230 \cdot 10^{-5}$ -n.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k'_s errechnen sich nach

$$k'_s = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{[\text{Diaz}]}{[\text{Diaz}] - [\text{Az}]}$$

zu: k'_s (20 Min.) = $0,00280 \text{ Min}^{-1}$;

k'_s (40 Min.) = $0,00285 \text{ Min}^{-1}$.

Die Konstante k berechnet sich aus k'_s ²⁾:

$$k = \frac{k'_s}{[\text{R}-\text{O}^\ominus]} = \frac{2,83 \cdot 10^{-3}}{5,89 \cdot 10^{-7}} = 4810.$$

Beispiel einer Messung für die Kupplung mit Brönner-Säure: Brönner-Säure-Konzentration: 10^{-3} -n.; Diazo-Konzentration (p-Toluidin): 10^{-5} -n.; Puffer: pH = 5,09.

Zeit	Gefundene Azokörperkonzentration (Az)	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
		k'_s	k (Mittel) ³⁾
5	$0,105 \cdot 10^{-5}$	$9,60 \cdot 10^{-3}$	8,6
10	$0,180 \cdot 10^{-5}$	$8,64 \cdot 10^{-3}$	
20	$0,310 \cdot 10^{-5}$	$8,05 \cdot 10^{-3}$	
40	$0,505 \cdot 10^{-5}$	$7,64 \cdot 10^{-3}$	

Der Grund für die nicht ganz befriedigende Konstanz der k'_s -Werte in Abhängigkeit der Zeit konnte nicht ermittelt werden. Der Gang von k'_s war bei allen Messungen vorhanden. Es ist möglich, dass dies auf einer katalytischen Wirkung eines Reaktionsteilnehmers auf die Kupplung beruht, dass sich bei fortgeschrittener Reaktion eine Nebenreaktion bemerkbar macht, dass in der Eichkurve für die Extinktion des Brönner-Farbstoffes ein systematischer Fehler bei höhern Farbstoffkonzentrationen vorhanden ist, oder dass die Rückreaktion nicht unmessbar langsam erfolgt.

¹⁾ t = Zeit in Min.; [Diaz] = Diazo-Anfangskonzentration; [Az] = Azokörper-Konzentration im Zeitpunkt t. Die Umrechnung der dekadischen in natürliche Logarithmen wurde erst am Schluss ausgeführt. Die Konstante k'_s ist durch obige Gleichung definiert. Durch Division von k'_s durch die stöchiometrischen Kupplungskomponentenkonzentration (K) erhält man die von Conant benutzte Konstante k_s , welche pH-abhängig ist (vgl. 1. Kapitel des theoretischen Teils).

²⁾ $[\text{R}-\text{O}^\ominus]$ = Naphtolat-Konzentration.

³⁾ k'_s ist die analog wie oben aus den Messungen berechnete Konstante, k die Geschwindigkeitskonstante bei einer Aminkonzentration = 1. Die Umrechnung der dekadischen Logarithmen ist noch nicht ausgeführt.

Resultate für *Schäffer-Säure*.

Versuch	Konzentration		pH	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
	(D)	(K)		k'_s	k
1	10^{-5}	10^{-2}	5,09	$7,16 \cdot 10^{-3}$	$5,08 \cdot 10^3$
2	10^{-5}	10^{-2}	5,71	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$4,47 \cdot 10^3$
3	10^{-5}	10^{-3}	6,24	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$5,26 \cdot 10^3$
4	10^{-5}	10^{-3}	6,71	$2,67 \cdot 10^{-2}$	$4,53 \cdot 10^3$
5	10^{-5}	10^{-4}	6,71	$2,83 \cdot 10^{-3}$	$4,81 \cdot 10^3$
6	10^{-5}	10^{-4}	7,18	$8,10 \cdot 10^{-3}$	$4,66 \cdot 10^3$

$$\text{Mittelwert} = 4,80 \cdot 10^3 \left\{ \begin{array}{l} +0,46 \cdot 10^3 \\ -0,33 \cdot 10^3 \end{array} \right.$$

bzw. nach Umrechnung der Logarithmen:

$$k = 11 \cdot 10^3 \left\{ \begin{array}{l} +1,1 \cdot 10^3 \\ -0,8 \cdot 10^3 \end{array} \right\} \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$$

Resultate für *Brønner-Säure*.

Versuch	Konzentration		pH	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
	(D)	(K)		k'_s	k
1	10^{-5}	10^{-2}	5,09	$8,2 \cdot 10^{-2}$	8,2
2	10^{-5}	10^{-3}	5,09	$8,6 \cdot 10^{-3}$	8,6
3	10^{-5}	10^{-3}	7,18	$10,0 \cdot 10^{-3}$	10,0

$$\text{Mittelwert} = 8,9 \left\{ \begin{array}{l} +1,1 \\ -0,7 \end{array} \right\}$$

bzw. nach Umrechnung der Logarithmen:

$$k = 20,4 \left\{ \begin{array}{l} +2,5 \\ -1,6 \end{array} \right\} \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$$

i) Einige Fehlerquellen.

Fehler bei der kolorimetrischen Messung. Die Messung sollte in mittlerem Bereich auf $\pm 1\%$ der Durchlässigkeit möglich sein.

Wird zum Beispiel in der beschriebenen Messung einer *Schäffer-Säure*-Kupplung (Seite 1221) für die Durchlässigkeit nach 40 Min. Reaktionszeit 63,3 statt 62,3 eingesetzt, so ergibt sich dafür aus der Eichkurve eine Farbstoffkonzentration von $0,222 \cdot 10^{-5}$ -n. an Stelle von $0,230 \cdot 10^{-5}$ -n. Daraus wird k zu $4,59 \cdot 10^3$ statt $4,81 \cdot 10^3$ berechnet. Der Fehler beträgt also 4,6%.

Fehler in der pH-Bestimmung. Da die *Brønner*-Kupplungen im pH-Bereich oberhalb des Amin-Puffergebietes der *Brønner-Säure* ausgeführt wurden, sind diese Resultate von der pH-Messung praktisch unabhängig ($k_s \cong k$). Wichtig ist dagegen die pH-Bestimmung für die *Schäffer*-Kupplungen. Dies geht aus der folgenden Tab. hervor, in der für die gemessene Acidität (in diesem Beispiel pH = 6,71) kleine pH-Veränderungen vorgenommen werden. Man sieht daraus, dass bereits ein kleiner Fehler in der pH-Messung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wesentlich verändert.

pH	6,71	6,73	6,76	6,81
[R—O [⊖]] . .	5,89 · 10 ⁻⁷	6,17 · 10 ⁻⁷	6,61 · 10 ⁻⁷	7,41 · 10 ⁻⁷
k	4,81 · 10 ³	4,59 · 10 ³	4,28 · 10 ³	3,82 · 10 ³
% Fehler . .	—	4,6	11,0	20,6

Fehler in der pK-Bestimmung. Wie wir erwähnten, ist der pK-Wert der Schaffer-Säure mit einem Fehler behaftet ($pK = 8,94 \pm 0,05$). Dies wirkt sich in analoger Art wie oben auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus.

Zusammenfassend muss deshalb gesagt werden, dass man bei Berücksichtigung dieser Fehlerquellen die Konstante für die Schaffer-Kupplung mit

$$11,0 \cdot 10^3 (\pm 1,8 \cdot 10^3) \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$$

diejenige der Brönner-Kupplung mit

$$20,4 (\pm 4,0) \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$$

angeben kann.

Für unsern Zweck genügt diese Genauigkeit, da wir uns einzig für die Frage interessieren, ob die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eines Phenolates grösser ist als diejenige des strukturell vergleichbaren Amins. Dieser Nachweis ist mit den obigen Zahlen trotz dieser Fehlerquellen eindeutig erbracht, da sich die beiden Konstanten um mehr als 2 Zehnerpotenzen unterscheiden.

Wir geben unsere Resultate für die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Fehlermöglichkeit von rund 20% an. Dies ist bedeutend mehr, als andere Autoren von ihren Messungen annehmen. Wie aus unserer Besprechung der Fehlerquellen hervorgeht, bewirken aber geringe Ungenauigkeiten in der pK- und pH-Bestimmung bei Naphtholkupplungen beträchtliche Unterschiede bei der Berechnung der Konstanten k. Sofern keine bedeutend genauern pK-Bestimmungen vorliegen, scheint es uns deshalb unzulässig, kleinere Fehlerquellen anzunehmen oder die Streuung der kinetischen Versuche als Fehlergrenzen zu bezeichnen.

SUMMARY.

1. A kinetic equation of the azo coupling reaction is discussed. It contains the concentration of that form of the coupling component which enters the rate determining step of the reaction. The reaction rate constant obtained in this way is independent of the acidity of the medium.

2. The results of kinetic measurements with resorcinol and their difference from those with simple phenols can be explained with this equation.

3. The technically important dependence of the coupling position in aminonaphtholsulfonic acids on the acidity of the medium is explained kinetically by the influence of the hydrogen ion concentration on the concentration of the different forms of the aminonaphthol.

4. The coupling reaction rates of diazotized p-toluidine with 2,6-naphtholsulfonic acid and with 2,6-naphthylaminesulfonic acid were measured colorimetrically.

Wissenschaftliche und analytische Laboratorien des Farben-
departements, *CLBA Aktiengesellschaft*, Basel.