

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-
Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

X. Mitteilung:

Reaktionskinetische Untersuchung der Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure

Von Karl Lauer und Ryohei Oda

Mit 7 Figuren

(Eingegangen am 15. April 1935)

In früheren Arbeiten ist die Sulfurierung des Anthrachinons mittels Oleum eingehend studiert worden¹⁾. Hierbei wurde festgestellt, daß die Sulfurierung in diesem Falle durch Einlagerung des Schwefeltrioxyds in das aromatische Molekül erfolgt, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Sulfurierung des Anthrachinons mittels gasförmigem Schwefeltrioxyd steht²⁾.

Damit war ein weiterer Beitrag zur Frage nach dem Verlauf der Sulfurierung gegeben, nachdem schon früher Tatsachen dafür sprachen, daß das allgemeine Schema I für den Verlauf



der Sulfurierung nur schematische Bedeutung hat. So wurde bereits sehr bald die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf aromatische Verbindungen untersucht, bei der Sulfosäuren entstehen³⁾. Dann hat P. Baumgarten bei der Sulfurierung mittels Pyrosulfat das Schwefeltrioxyd als wirksam erkannt⁴⁾.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 135, 164 (1932).

²⁾ E. Schwenk, Ztschr. angew. Chem. 44, 912 (1931).

³⁾ Chem. Zentralbl. 1868, 226.

⁴⁾ Ber. 64, 1502 (1931).

Eine Anzahl bekannter Tatsachen spricht dafür, daß Unterschiede in der Substitution aromatischer Verbindungen auftreten, die ihre Ursache nicht im aromatischen Molekül haben können, sondern im anorganischen Reagens. Ich verweise hier auf die von J. Obermiller systematisch untersuchte und unter der Bezeichnung „Selbstdirektion“ zusammengefaßte Erscheinung, daß die Nitrogruppe sich beim Eintritt in ein aromatisches Molekül ihren Platz selbst bestimmt und nicht den Substitutionsregeln gehorcht¹⁾.

Diese und andere Umstände legten die Vermutung nahe, daß die Sulfurierung überhaupt anders zustande kommt als die Nitrierung. Demnach wäre für die Nitrierung die Salpetersäure als wirksam anzunehmen, für die Sulfurierung aber das Schwefeltrioxyd. Auf weitere Folgerungen aus diesen Gedankengängen wird in der nächsten Arbeit eingegangen werden. Jedenfalls aber schien es notwendig, sich dem Studium der Sulfurierung womöglich unter Bestimmung reaktionskinetischer Daten zuzuwenden.

Eine Bestimmung der Reaktionskinetik der Sulfurierung des Anthrachinons mittels gasförmigem Schwefeltrioxyd ist grundsätzlich nicht statthaft, weil es sich hierbei um eine Reaktion in inhomogener Phase handelt. Wir haben aber versucht, diese Sulfurierung mittels gasförmigem Schwefeltrioxyd in organischen Lösungsmitteln zu untersuchen. Leider war der Erfolg negativ. Die Schwierigkeiten, die sich dem Versuch entgegenstellen, sind sehr erheblich. Die zur Verwendung kommenden Lösungsmittel müssen nicht nur gegen Schwefeltrioxyd vollkommen indifferent sein, sie müssen auch genügendes Lösevermögen für Schwefeltrioxyd und Anthrachinon haben, und der Siedepunkt muß so hoch liegen, daß die notwendige Reaktionstemperatur von 140° erreicht werden kann. Auch mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf den Ablauf von chemischen Reaktionen großen Einfluß zu haben pflegt.

Schließlich mußten wir uns auf das Tetrachloräthan als Lösungsmittel beschränken. Auch mit diesem aber war eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht

¹⁾ Dies. Journ. [2] 89, 70 (1914); Ztschr. angew. Chem. 27, 37 (1914).

möglich. Infolge der in der Nähe des Siedepunktes des Lösungsmittels liegenden, für die Sulfurierung aber nötigen, hohen Reaktionstemperatur von 140° , ist die Flüchtigkeit des Schwefeltrioxyds bereits so groß, daß selbst beim Arbeiten in geschlossenen Gefäßen mit kleinem Gasraum, sich in diesem eine zu große Menge Schwefeltrioxyd befindet, um eindeutige Ergebnisse erwarten zu lassen. Tatsächlich gelingt die Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstanten nicht und außerdem sind die erhaltenen Werte nicht einwandfrei reproduzierbar.

Bereits seinerzeit war im Anthrachinon ein aromatisches Molekül erkannt worden, das sich besonders zur Messung reaktionskinetischer Daten der Sulfurierung eignet¹⁾. Dies ließ hoffen, daß man die Anthrachinonsulfurierung auch für das Studium der Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure würde heranziehen können. Es war hierbei unter Umständen zu erwarten, daß die Frage nach dem grundsätzlichen Verlauf der Sulfurierung einer Lösung zugeführt werden könnte.

Da es vor allem darauf ankam, ob man beim Arbeiten mit wasserhaltiger Schwefelsäure zu rechnerisch auswertbaren Ergebnissen gelangen kann, bzw. ob man Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit genügender Genauigkeit erhält, wurden entsprechende Vorversuche unternommen, die die grundsätzliche Möglichkeit dieser Untersuchung ergaben. Derartige reaktionskinetische Messungen der Sulfurierung aromatischer Verbindungen sind unseres Wissens noch nicht mit Erfolg ausgeführt worden und schienen für die Klärung des Reaktionsverlaufes von Substitutionsreaktionen ein wertvoller Beitrag.

Bei Verwendung wasserhaltiger Schwefelsäure zur Sulfurierung des Anthrachinons muß eine verhältnismäßig hohe Reaktionstemperatur eingehalten werden, wobei 180° als untere Grenze gelten kann. Bei diesen hohen Temperaturen soll nach Angaben des Schrifttums²⁾ bereits starke Oxydationswirkung der Schwefelsäure zu beobachten sein. Wir konnten jedoch feststellen, daß die Oxydation erst, je nach Konzentration der Schwefelsäure, bei noch höheren Temperaturen in nennenswertem Umfang auftritt, so daß die Messungen durchgeführt

¹⁾ Vgl. Ann. 1, S. 258.

²⁾ Graebe und Liebermann, Ann. Chem. 160, 130 (1871).

werden konnten. Selbst bei 230° erhielten wir brauchbare Versuchsergebnisse, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Umsatz nicht zu groß wird. Das Filtrat vom unsulfurierten Anthrachinon, in dem die Oxydationsprodukte zu finden sein müssen, war in allen Fällen beim Versetzen mit Alkali kaum gefärbt, während bei Anwesenheit von Oxydationsprodukten Rot- und sogar Violettfärbung aufzutreten pflegt.

Wir mußten darauf verzichten, mit äquimolekularen Mengen zu arbeiten, da zur Erreichung eines genügenden Umsatzes eine mindestens 90-prozent. Schwefelsäure verwendet werden muß, dann aber das Anthrachinon zum großen Teil als Bodenkörper ungelöst bleibt und die Reaktion in inhomogener Phase verläuft. Es wurde daher ein großer Überschuß an Schwefelsäure (etwa 1:38) genommen. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten stellen daher relative Werte für die genannten Konzentrationen dar, sind jedoch für unseren Zweck durchaus brauchbar. Außerdem konnte bei dieser Arbeitsweise vermieden werden, daß durch den Verbrauch von Schwefelsäure und das sich bildende Reaktionswasser die Konzentration der Säure während des Versuches zu stark verändert wurde.

Das auf üblichem Wege gereinigte Anthrachinon wurde 2 Stunden mit 96-prozent. Schwefelsäure bei 200° behandelt, dann abgeschieden und mit kochendem Wasser gut gewaschen. Es ist praktisch aschefrei und gibt an kochendes Wasser und kochende 1-prozent. Sodalösung keine wägbaren Mengen ab.

Die Versuche wurden in Reagenzgläsern von etwa 15 ccm Inhalt ausgeführt, die mittels eingeschliffener Stopfen verschließbar waren. Diese Anordnung erwies sich zur Erzielung reproduzierbarer Werte als notwendig. In diese Gläser wurde je 1 g Anthrachinon eingewogen und mittels 10 ccm Schwefelsäure vollständig in Lösung gebracht. Dann wurden die Gläser einer Versuchsreihe gleichzeitig in ein großes Ölbad eingehängt, das auf die Reaktionstemperatur eingestellt war und als Thermostat diente. Nach beendeter Sulfurierung wurde sofort mit Wasser verdünnt, filtriert, das Rückanthrachinon säurefrei gewaschen und getrocknet. Diese Operationen wurden alle mittels gewogener Glasfrittentiegel ausgeführt, in denen auch getrocknet und das Rückanthrachinon direkt gewogen wurde. Die in den Tabellen gegebenen Versuchsergebnisse sind jeweils

aus 3 Versuchsreihen als Mittelwerte berechnet. Die Werte sind bei gleichbleibender Arbeitsweise alle reproduzierbar.

In den Tab. 1 und 2 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen wiedergegeben. Bei 180° erhält man mit 89,5- und mit 93,3-prozent. Schwefelsäure noch keine genügende Sulfu-

Tabelle 1

t ist Zeit in Minuten; C_a bzw. C_s die Konzentration des Anthrachinons bzw. der Schwefelsäure in Mol/Liter. K ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Die Werte sind Mittelwerte aus 3 Versuchsreihen.

Konz. d. Schwefelsäure: 98,3%. Temp. 220°

t	C_a	C_s	$k \cdot 10^6$
0	0,4808	18,4781	—
30	0,3840	18,3813	407,0
60	0,3090	18,3063	401,6
90	0,2500	18,2473	396,0
120	0,1918	18,1891	418,0
150	0,1638	18,1611	392,0
180	0,1310	18,1283	396,8

$$K_{220^\circ} = 401,3 \cdot 10^{-6}$$

Tabelle 2

In dieser Tabelle sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Sulfurierung mit wasserhaltiger Schwefelsäure zusammengefaßt. Aus Gründen der Sparsamkeit wird von einer besonderen Wiedergabe der experimentell in der in Tab. 1 wiedergegebenen Weise ermittelten Einzelwerte abgesehen. Die Konstanten sind mit 10^6 multipliziert

Konz. d. H_2SO_4	160°	180°	190°	200°	220°	230°
89,5	—	—	—	8,53	41,3	93,3
93,3	—	—	7,65	22,36	95,8	166,5
95,8	—	7,23	—	33,87	138,6	—
98,3	4,25	22,03	—	98,80	401,3	—
99,2	3,93	39,26	—	174,8	702,5	1945
100,0	173,6	590	—	2640	—	—

rierung, die erhaltenen Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Mit allen übrigen Säuren wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhalten. Bei den hochkonzentrierten Schwefelsäuren und bei 230° werden die Konstanten ungenau, da dann Oxydation und Disulfurierung schon eine meßbare Rolle spielen. Doch dürften die so berechneten Konstanten dennoch

brauchbar sein, wie sich bei Vergleich des Kurvenverlaufes der Geschwindigkeitskonstanten mit der Konzentration zeigt (Fig. 1).

Auffallend an den Kurven der Geschwindigkeitskonstanten ist vor allem der allmähliche, fast lineare Anstieg der Kurven von 89- bis zu etwa 95-prozent. Schwefelsäure. Dann steigen die Kurven bis etwa zur 98-prozent. Schwefelsäure stetig an, um schließlich dann sehr steil anzusteigen. Dies dürfte mit dem Gehalt der hochkonzentrierten Schwefelsäuren an freiem Schwefeltrioxyd oder wenigstens leicht in dieses übergehenden Formen der Schwefelsäure zusammenhängen. Jedenfalls zeigen

die Kurven der Dampfdrucke wasserhaltiger Schwefelsäuren bei hohen Temperaturen ähnlichen Verlauf, wie Fig. 2 zeigt. Die Werte für die Dampfdrucke sind einer Arbeit von J. S. Thomas u. W. F. Barker entnommen¹⁾. Diese führen in ihrer Arbeit an, daß aus verschiedenen Gründen angenommen werden muß, daß bei hohen Temperaturen die

Schwefelsäure in der Dampfphase auch über wasserhaltiger Schwefelsäure weitgehend, wenn

nicht vollkommen in Wasser und Schwefeltrioxyd zerfällt. Da infolge der Löslichkeit des Schwefeltrioxyds in Schwefelsäure sich in diesem Falle ein Gleichgewicht des Schwefeltrioxyds zwischen Gasphase und Lösung einstellen muß, ist wohl auch in der Lösung freies Schwefeltrioxyd anzunehmen.

Zur Einleitung der Sulfurierung ist theoretisch ein einziges Molekül Schwefeltrioxyd genügend, da dieses infolge

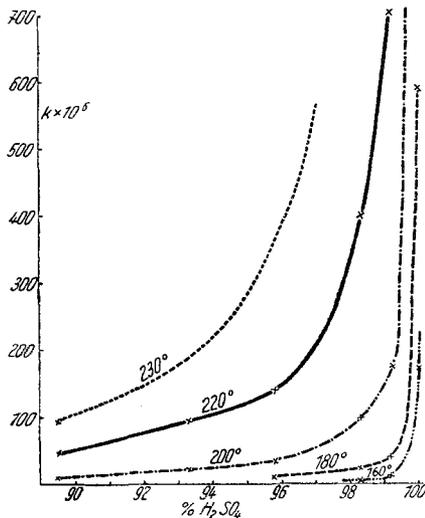


Fig. 1

¹⁾ Journ. chem. Soc., London 127, 2820 (1925); vgl. auch Dittmar, Chem. News 1870, 20, 258.

bar ist, weil ja das Verhältnis Schwefelsäure: Schwefeltrioxyd bei gleichen Bedingungen konstant ist.

Wenn man von den bekannten Anormalitäten des Dampfdruckes wasserhaltiger Schwefelsäure bei den Konzentrationen von etwa 95—98% absieht und den Verlauf einer theoretischen Kurve extrapoliert, wie es in Fig. 2 die punktierten Linien zeigen, dann sieht man den praktisch fast identischen Verlauf der Dampfdruckkurven mit den Kurven der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Beide Werte wurden in Fig. 2 nicht im absoluten Wert wiedergegeben, sondern als Verhältniszahlen, indem die niedrigste Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der niedrigste Dampfdruck als Einheit angenommen und in die übrigen Werte hineindividiert wurden. Man erhält so eine brauchbare Vergleichsbasis.

Die Extrapolation in den Kurven der Dampfdrucke ist in unserem Falle insofern gestattet, als sich die anormalen Dampfdrucke bei etwa 95—98% iger Schwefelsäure als die Dampfdrucke verschiedener Schwefelsäure-Wasserverbindungen darstellen. Im allgemeinen Verlauf der Kurven, wie er sich durch Extrapolieren ergibt, wird man hingegen ein Maß für die allgemeine Verdampfungstendenz der Schwefelsäure aus wasserhaltiger Säure zu sehen haben. Damit parallel zu setzen wird sein die steigende Neigung der Schwefelsäure zur Dissoziation in der Gasphase, da sie ja in dieser nahezu vollständig dissoziiert ist, und damit auch das Anwachsen freien oder leicht sich bildenden freien Schwefeltrioxyds in der Lösung. So ergibt sich auch die Vergleichsmöglichkeit mit der Sulfurierungsgeschwindigkeit.

Aus den Geschwindigkeitskurven erkennt man demnach das Auftreten dreier Abschnitte zwischen 89- und 100-prozent. Schwefelsäure. Diese werden bestimmt durch etwa 95- und etwa 98-prozent. Schwefelsäure.

Kann direkt eine Entscheidung, ob tatsächlich ein Zerfall der Schwefelsäure in Schwefeltrioxyd und Wasser erfolgt, nicht gefällt werden, so wird im weiteren Verlauf der Beweis auf indirektem Wege erbracht werden.¹⁾

Nach bekannten Überlegungen¹⁾ kann aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bzw. ihren Temperaturkoeffizienten

¹⁾ Zusammenfassung vgl.: W. Hückel, Theor. Grundlagen d. organ. Chemie, Leipzig 1931, 227 ff.

die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante berechnet werden, die ein besseres Maß und ein klareres Bild vom Reaktionsablauf vermitteln.

In Tab. 3 sind die experimentell ermittelten Aktivierungswärmen zusammengestellt. Man erkennt sofort ziemliche Unstimmigkeiten mit der Voraussage. Die erste ist die scheinbare Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergien, wie sich aus Fig. 3 erkennen läßt.

Weiter aber ist auch eine deutliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Konzentration der Schwefelsäure zu beobachten (Fig. 4). Beide Abhängigkeiten aber stehen mit den theoretischen Vorstellungen in Widerspruch.

Fig. 5 zeigt die Aktionskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hier treten scheinbar unlösbare Widersprüche auf.

Es war daher notwendig, die Zusammenhänge klar zu legen, die Ursache für die Unstimmigkeiten hätten sein können. Die Aktivierungsenergie und Aktionskonstante errechnet sich aus der Arrheniusschen Formel:

$$k_1 = \alpha \cdot e^{-\frac{q_1}{R T}}; \quad k_2 = \alpha \cdot e^{-\frac{q_2}{R T}}$$

In dieser Formel ist q die Aktivierungsenergie und α die Aktionskonstante. q ist die für das Zustandekommen der Reaktion notwendige Energie, ausgedrückt in cal. α ist die Anzahl notwendiger Zusammenstöße aktivierter Moleküle für einen Reaktionserfolg.

In dieser Gleichung kommen nun ausschließlich Werte vor, die wohl von der besonderen Natur der Reaktionspartner abhängig sind, nicht jedoch von deren Konzentration. Dies bedeutet aber, daß in unserem Falle, wo Anthrachinon und Schwefelsäure als Reagentien auftreten, die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante unabhängig hätten sein müssen von der Konzentration der Schwefelsäure. Dies ist nun nicht der Fall.

Desgleichen ist für die Anwendbarkeit der Arrheniusschen Gleichung die Bedingung zu stellen, daß q und α als temperaturunabhängig anzusehen sind. Auch diese Bedingung ist in unserem Falle scheinbar nicht erfüllt.

Tabelle 3

Zusammenstellung der aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechneten Aktivierungsenergien q in cal und der Aktionskonstanten $\alpha \cdot 10^{-10}$

Konz. d. H ₂ SO ₄	160/180°	180/200°	190/200°	200/220°	220/230°
89,5	—	—	—	36 800 66	40 000 2 900
93,3	—	—	47 200 89 000	34 000 7,6	27 400 0,001
95,8	—	33 100 5,1	—	33 000 4,8	—
98,3	32 400 7,0	32 300 6,2	—	32 700 25,0	26 400 0,02
99,2	29 200 0,38	32 100 9,4	—	32 500 2,8	—
100,0	24 000 0,02	32 200 155,0	—	—	—

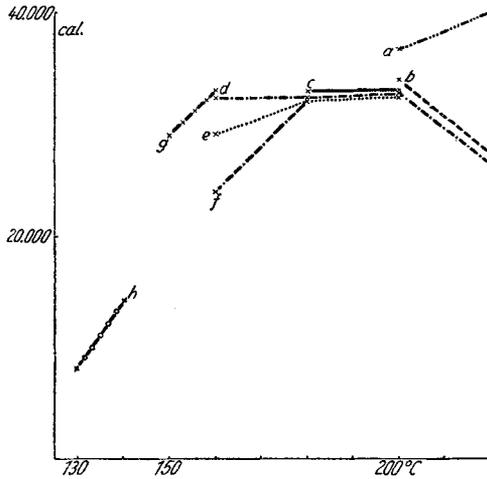


Fig. 3. Aktivierungswärmen in cal

Schwefelsäure

$a = 89,5\%$	x	x	$99,2\%$	x	x
$b = 93,3\%$	x	-----	x	$100,0\%$	x	x
$c = 95,8\%$	x	—————	x	$3,2\%$ SO ₃	x	+ + + + +	x
$d = 98,3\%$	x	- - - - -	x	$5,0\%$ SO ₃	x	o - o - o - o	x

Es schien daher, als ob die gewählten Konzentrationsverhältnisse die Anwendung der geschilderten Berechnungen

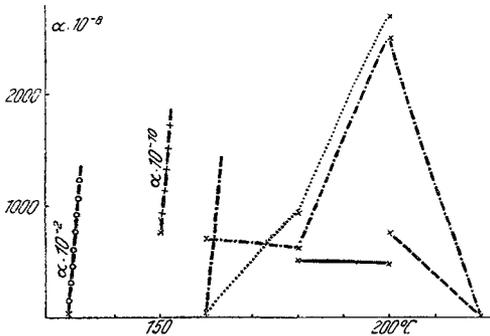


Fig. 4. Aktionskonstanten α

auf unseren Fall nicht zulassen würden, wie ja die Arrheniusche Gleichung für Reaktionen in der Gasphase gelten soll.

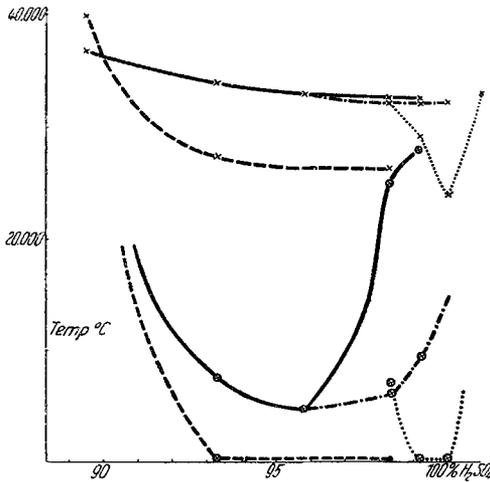


Fig. 5

Temp. $\left\{ \begin{array}{ll} 160/180^{\circ}: & \times \cdots \cdots \times \\ 180/200^{\circ}: & \times - \cdot - \cdot - \times \\ 200/220^{\circ}: & \times \cdots \cdots \times \\ 220/230^{\circ}: & \times \cdots \cdots \times \end{array} \right.$
 $\times \cdots \cdots \times$ = Aktivierungswärme
 $\otimes \cdots \cdots \otimes$ = Aktionskonstante

Weitere Überlegungen zeigten jedoch, daß auf Grund unserer Versuche dennoch eine rechnerische Auswertung statt-haft wird. Durch Umformung bzw. Ausrechnung erhält man:

$$k = \alpha \cdot e^{-\frac{q}{RT}},$$

$$\log . n . k = \log . n . \alpha - \frac{q}{RT},$$

$$\log k = \log \alpha - \frac{q \cdot 0,4343}{RT}.$$

Gilt nun die Temperaturunabhängigkeit von q und α , dann wird

$$\log k : \frac{1}{T} = \text{eine Gerade.}$$

Fig. 6 zeigt die $\log k$ -Werte unserer Versuche mit der Temperatur bzw. $1/T$ aufgetragen und gibt sehr genau Gerade für die verschiedenen Konzentrationen der Schwefelsäure.

Damit war vorerst die große Genauigkeit unserer Versuchsergebnisse bestätigt. Darüber hinaus aber ist auf Grund dieser Kurven auch eine theoretische Berechnung der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten möglich. Die durch die Geraden mit der Abszissenachse eingeschlossenen Winkel Q stehen mit der Aktivierungsenergie q in folgendem Zusammenhang:

$$\frac{q \cdot 0,4343}{R} = \text{tang } Q \cdot 5000,$$

$$q = \text{tang } Q \cdot 5000 \cdot 0,4343 \cdot R.$$

Der Wert 5000 ergibt sich aus dem Maßstab der Zeichnung, 0,4343 ist der Faktor der nat. Logarithmen.

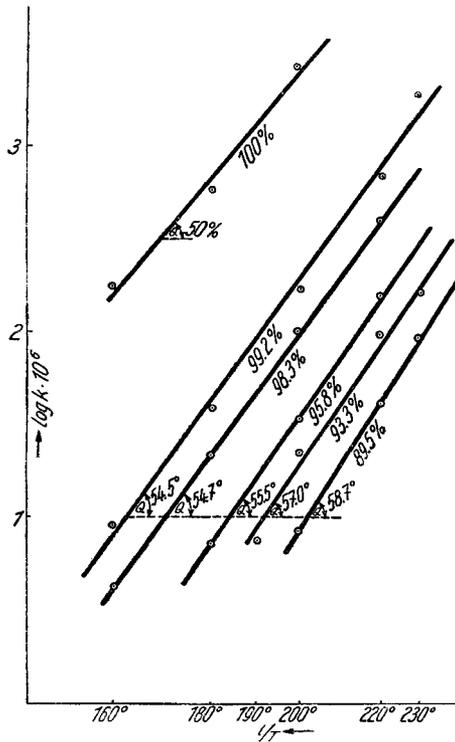


Fig. 6

Berechnet man aus den so ermittelten $\text{tang. } Q$ -Werten die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten (Tab. 4), so erkennt man, daß die Aktivierungsenergie mit steigender Konzentration der Schwefelsäure abnimmt. Denselben Gang zeigen die Aktionskonstanten. Fig. 7 zeigt diese Zusammenhänge klarer.

Tabelle 4

Zusammenstellung der aus $\text{tang } Q$ berechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten

Konz. d. H_2SO_4	$\text{tang. } Q$	Q in $^\circ$	q	$\alpha \cdot 10^{-10}$
89,5	1,643	58,7	37 900	224,0
93,3	1,540	57,0	35 500	41,7
95,8	1,455	55,5	33 500	2,75
98,3	1,411	54,7	32 500	5,89
99,2	1,402	54,5	32 200	1,82
100,0	1,192	50,0	27 500	1,0

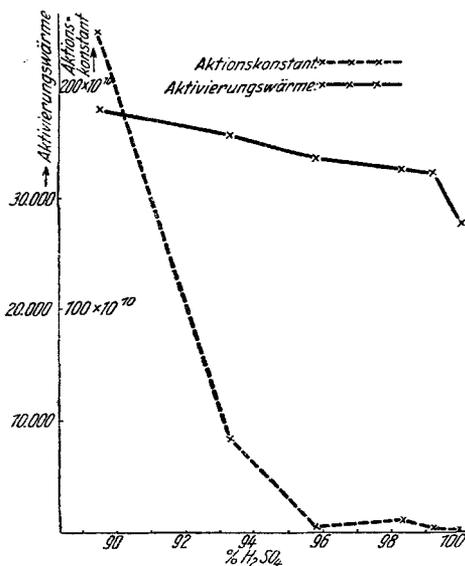


Fig. 7

Die Unstimmigkeiten in den berechneten und beobachteten Werten der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten sind leicht verständlich, da kleine Schwankungen in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sich sehr stark in den beiden daraus berechneten Werten aussprechen. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte ist eben experimentell außerordentlich schwierig und daher große Genauigkeit nicht zu erwarten.

Wir glauben dennoch auf dem Umweg über die dargestellten Überlegungen gezeigt zu haben, daß man auch bei schwierigeren experimentellen Verhältnissen durch Bestimmung

der Neigungswinkel einen Weg zur genügend genauen Berechnung der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten hat.

Die so berechneten Werte aber zeigen immer noch die bereits als unerwartet bezeichneten Unstimmigkeiten, daß sie nämlich beide konzentrationsabhängig sind.

Die Aktivierungsenergie gibt an, wieviel Energie zum Zustandekommen der Reaktion aufgewendet werden muß. Sie kann nur abhängig sein von den Reaktionspartnern. Diese sind in unserem Falle Schwefelsäure und Anthrachinon. Das Anthrachinon scheidet als nicht variabel bei konstanter Temperatur von vornherein aus. Es bleibt noch zu erwägen, warum bei Anwesenheit von mehr oder weniger Wasser die Schwefelsäure verschiedene Energiemengen zur Reaktion benötigt.

Man könnte vermuten, daß das Wasser dadurch einen Einfluß auf die Reaktion ausübt, daß es die Abspaltung von Wasser aus den Reaktionspartnern erschwert. Dieser Einfluß kann sich aber nicht so auswirken, da die Konzentration der Reaktionspartner in die Gleichungen nicht eingeht.

Klarer wird die Erscheinung durch Betrachtung der Aktionskonstanten. Diese stellen die Stoßzahl im Verhältnis zur erfolgreichen Stoßzahl dar. Diese aber ist bedingt durch die Größe der empfindlichen Bezirke der reagierenden Moleküle. Sie müßte in unserem Falle konstant sein. Dies ist sie aber nicht, d. h. die Größe der empfindlichen Bezirke verändert sich. Dies ist aber nur dadurch möglich, daß zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander verlaufen. Die anfängliche Vermutung, daß die Sulfurierung mit wasserhaltiger Schwefelsäure nicht durch diese, sondern durch Schwefeltrioxyd erfolgt, ist in diesem Umfange nicht zutreffend. Hingegen lassen die Ergebnisse unserer reaktionskinetischen Untersuchungen nur den Schluß zu, daß die Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure nicht einheitlich verläuft. Ein Teil der Schwefelsäure sulfuriert direkt, in derselben Art wie die Salpetersäure nitrierend wirkt, ein Teil der Schwefelsäure aber ist zerfallen in Wasser und Schwefeltrioxyd, das in ganz unabhängiger Reaktion ebenfalls sulfurierend wirkt.

Nun ist der Verlauf der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten ohne weiteres verständlich. Die Schwefelsäure wird

infolge ihrer Molekülgröße eine größere Aktionskonstante aufweisen als das Schwefeltrioxyd. Ebenso wird die Schwefelsäure zur Sulfurierung eine größere Aktivierungsenergie mitbringen müssen, als das Schwefeltrioxyd, das sich nur einlagert, während die Schwefelsäure noch Wasser abzuspalten hat. Es müssen also mit steigender Konzentration, also mit steigender Neigung der Schwefelsäure zum Zerfall in Wasser und Schwefeltrioxyd, damit mit steigender Sulfurierung mittels Schwefeltrioxyd, die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten fallen.

Diese Beobachtungen aber lassen ganz neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der Substitutionserscheinungen auftreten. Es scheint eine Möglichkeit zu bestehen, experimentell einwandfrei nachzuweisen, warum sich in vielen Fällen die Schwefelsäure beim Eintritt in aromatische Moleküle anders zu verhalten scheint als die Salpetersäure, und weshalb diese Unterschiede bei einigen Körpern nicht hervortreten. Entsprechende Versuche sind im Gange.