

Über die Messung der Nitrierungs- geschwindigkeit von Phenolen in Äther

Messung von Substitutionsgeschwindigkeiten

II. Abhandlung

Von

Alfons Klemenc und Elisabeth Ekl

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1918)

Aufgabe der hier vorgelegten Arbeit war, in der Messung von Substitutionsgeschwindigkeiten einen Schritt weiter zu tun, speziell den Ablauf der Nitrierung eines Benzolderivates zu studieren. Ist doch die Einführung der Nitrogruppe in den Benzolkern diejenige Reaktion, welche am leichtesten bei den verschiedensten Benzolderivaten durchgeführt werden kann. Aus diesem Grunde also kommt der Nitrierung eine besondere Wichtigkeit zu. Sie selbst aber ist sicher die weit komplizierteste der Substitutionsreaktionen. Der Grund liegt darin, daß die Salpetersäure eine stark oxydierende Verbindung ist und die Oxydationsreaktion von den anderen Reaktionen der Salpetersäure nicht zu trennen ist. Es werden bei den Nitrierungen stets mehr oder weniger Nebenprodukte erhalten, deren Charakterisierung nur zum Teil gelingt, da diese meist harzähnliche Massen darstellen und zu genauerem Studium sehr wenig geeignet sind. Das Auftreten von Nebenprodukten

ist natürlich in quantitativer Hinsicht abhängig von der Natur des Benzolderivates und ist bei Phenolen stärker als bei Stoffen, die schwerer oxydierbar sind. Es ist zu erwarten, daß bei der Verfolgung des kinetischen Ablaufes einer Nitrierung Abweichungen vom normalen Gang eintreten werden, welche einerseits vom Benzolderivat von Fall zu Fall abhängen, dann aber auch durch das allgemeine Verhalten der Salpetersäure selbst bedingt sind.

Diesen beiden Punkten haben die bisherigen in der Literatur beschriebenen Messungen von Nitrierungsgeschwindigkeiten — es sind deren nur sehr wenige — nicht Rechenschaft getragen. Ein Ergebnis der hier vorgelegten Arbeit ist, daß vollkommen reine Salpetersäure, in Äther gelöst, mit einer ätherischen Lösung eines Phenols zusammengebracht, nicht nitriert, gleichgültig, ob das Phenol oder die Säure im Molenüberschuß vorhanden sind. Man muß, um die Nitrierung überhaupt einzuleiten, Stickstoffdioxid in geringen Mengen zum Nitrierungsgemisch dazugeben. Der Nitrierungsvorgang ist allgemein ein autokatalytischer und die Geschwindigkeit der Reaktion ist nicht nur abhängig von der Molenanzahl der Salpetersäure und des Benzolderivates, sondern in ganz bedeutendem Maße auch von der Konzentration der Stickoxyde in der Salpetersäure.

Daß die Nitrierung eine chemische Reaktion ist, die möglicherweise durch katalytische Einflüsse in ihrem Ablauf gestört sein kann, findet man gleich in der ersten Arbeit, die sich mit der Kinetik der Nitrierung befaßt. Griesbach und Kessler¹ fanden nämlich, als sie Benzol in Nitrobenzol gelöst mit Salpetersäure behandelten, daß die Reaktion anfangs schnell verläuft, später aber rasch abnimmt. Über die Ursache dieser Erscheinung wird nichts mitgeteilt und Martinsen,² welcher Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Arbeit ausgerechnet zu haben scheint, kommt zum Resultat, daß der Ablauf der Nitrierung des Benzols in Nitrobenzol ein durch

¹ Zeitschr. f. physik. Ch., 2, 677 (1888).

² Zeitschr. f. physik. Ch., 50, 385 (1905).

das gebildete Wasser negativ autokatalytisch beeinflusster Vorgang sein könnte.

Eine weitere Arbeit über die Nitrierung von Benzol in Nitrobenzol stammt von Bräuer¹ und ist uns im Original nicht zugänglich; wir zitieren sie nach der Mitteilung von Martinsen (siehe oben), »Konstante« wurden auch von Bräuer nicht erhalten.

Martinsen hat nun als erster durch die glückliche Wahl eines Lösungsmittels »Konstante« für die Nitrierungsgeschwindigkeit erhalten.² Im Falle Schwefelsäure als Lösungsmittel verwendet wird, findet man, daß die Nitrierung unabhängig davon ist, wie viel Stickoxyde die Schwefelsäure gelöst enthält, während bei den Versuchen, welche die Nitrierung des Phenols und Parakresols in wässriger Lösung kinetisch verfolgen, sich ergeben hat, daß Stickstoffoxyde, beziehungsweise salpetrige Säure die Geschwindigkeit sehr stark beeinflussen und der Verlauf der Nitrierung autokatalytisch ist. Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit wurden in diesen beiden Fällen nicht gerechnet. Ist der Einfluß der salpetrigen Säure und der Stickoxyde einmal festgestellt, so ist es klar, daß man diesem Einfluß soweit als möglich Rechnung wird tragen müssen. Bei Anwendung von Schwefelsäure³ als Lösungsmittel aber scheint dieser vollkommen zu verschwinden.

Die Messung der Nitrierungsgeschwindigkeit wurde von Klemenc⁴ wieder aufgenommen, und zwar wird als Lösungsmittel absoluter Äther verwendet. Die mitgeteilten, mehr orientierenden Versuche an Phenol und Guajakol zeigen, daß sich die Nitrierung in diesem Lösungsmittel verfolgen läßt und ein Abfall der Konstanten auch hier auftritt. Dem Einfluß der Stickoxyde wurde keine Bedeutung beigemessen.

Wibaut⁵ hat bei einigen Benzolderivaten, gelöst in Essigsäureanhydrid, die Nitrierungsgeschwindigkeit gemessen. In

¹ Dissertation Heidelberg 1899.

² L. c. und Zeitschr. f. physik. Ch., 59, 605 (1907).

³ Wohl nur deshalb, weil die Schwefelsäure mit den Stickoxyden in Reaktion tritt.

⁴ Monatshefte f. Ch., 35, 85 (1914).

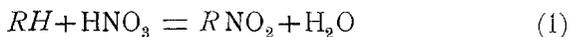
⁵ Rec. trav. chim., 34, 241 (1915).

einigen Fällen ist ein deutliches Ansteigen der Konstanten zu ersehen und Wibaut vermutet, daß Autokatalyse vorliegt.

Im folgenden wird die Methode der Nitrierung in ätherischer Lösung weiter auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht und vor allem dem Einfluß der Stickoxyde auf die Nitrierungsgeschwindigkeit größere Aufmerksamkeit gewidmet.

Theoretischer Teil.

In dem von Martinsen aufgestellten, von Klemenc und Wibaut verwendeten Zeitgesetz für die Nitrierung geht man von der Reaktionsgleichung



aus, wenn RH ein Benzolderivat bedeutet. Die Gleichung für die Nitrierungsgeschwindigkeit lautet dann

$$\frac{dx}{dt} = K_2'(A-x)(B-x), \quad (2)$$

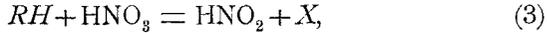
wenn A die Konzentration in Molen des Benzolderivates und B die der Salpetersäure bedeutet. Daß die Reaktion der Nitrierung bimolekular verläuft, hat Martinsen in einigen Fällen nachgewiesen.¹ Die einfache Reaktionsgleichung (1) ist indes sicher nicht allgemein gültig, einmal schon deshalb, weil die Nitrierung nie zu reinem Nitroprodukt oder reinem Isomerenmisch führt, sondern immer in größeren oder kleineren Mengen Nebenprodukte entstehen.

Bei der Nitrierung entsteht immer salpetrige Säure. Diese kann nur dadurch entstehen, daß die Salpetersäure die organischen Verbindungen oxydiert. Daß salpetrige Säure bei der Nitrierung entsteht, hat Martinsen² bei seinen Versuchen nachgewiesen und daß die Salpetersäure bei der Nitrierung reduziert wird, ist eine allgemein bekannte Erscheinung. Man ist also genötigt, eine zweite Reaktionsgleichung aufzustellen,

¹ L. c.

² Zeitschr. f. physik. Ch., 50, 428 (1905).

welche der Bildung der salpetrigen Säure, beziehungsweise der Stickoxyde Rechnung trägt. Diese Reaktionsgleichung wird lauten:



d. h. es bildet sich aus Salpetersäure salpetrige Säure und ein Oxydationsprodukt X , welches meistens, weil in untergeordneter Menge entstehend, nicht bekannt sein wird. Die Reaktionsgleichung (3) gibt Veranlassung zur Annahme, daß die Nitrierung autokatalytisch verlaufen wird, da die gebildete salpetrige Säure die Nitrierungsgeschwindigkeit beschleunigt. Nachdem aber die Reaktion nach Gleichung (1) nur eintreten kann, wenn im vorhinein die Salpetersäure Stickoxyde, beziehungsweise salpetrige Säure enthält, ist es notwendig, den kinetischen Ablauf der Nitrierung bei Stoffen, die mit der salpetrigen Säure bei gewöhnlicher Temperatur weiter nicht genügend rasch reagieren, durch die folgenden zwei simultanen Differentialgleichungen darzustellen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(C+y)(A-x-y)(B-x-y), \\ \frac{dy}{dt} &= k_2(C+y)(A-x-y)(B-x-y), \end{aligned} \right\} \quad (4)^1$$

C bedeutet Mole Stickstoffdioxyd, beziehungsweise salpetrige Säure.

Die zweite Differentialgleichung von (4) bedarf noch einer Bemerkung. In dieser ist ausgedrückt, daß die Oxydation der Salpetersäure gegenüber der organischen Substanz ebenfalls autokatalytisch verläuft, d. h. Oxydation kann nicht eintreten, wenn nicht die Salpetersäure ursprünglich Stickoxyde (salpetrige Säure) enthält. Diese Annahme ist durchaus notwendig, denn sie ist eben der Ausdruck dafür, daß Oxydation ohne

¹ In dieser und den folgenden Gleichungen wird angenommen, daß die katalytische Wirkung des Stickstoffdioxyds, beziehungsweise der salpetrigen Säure proportional ist der ersten Potenz ihrer Konzentration. Nicht alle hier gemachten Beobachtungen sprechen dafür.

gleichzeitige Nitrierung nicht eintritt, was wir auch experimentell bestätigt gefunden haben.¹

Ein schönes Beispiel, daß die Oxydation der Salpetersäure erst durch Zusatz von Stickstoffdioxid eintritt, findet sich weiter unten bei der Besprechung der Nitrierung des Hydrochinons.

Aus den beiden letzterwähnten Differentialgleichungen folgt

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(C+k'x)[A-x(1+k')][B-x(1+k')], \\ k' &= \frac{k_2}{k_1}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Man sieht, daß bei kleinem k' , d. h. bei Nitrierungen, bei welchen eine sehr wenig oxydable Substanz mit Salpetersäure nitriert wird, der Ablauf der Reaktion fast ganz genau nach den Gesetzen einer bimolekularen Reaktion verlaufen wird, ohne Kenntnis von dem C -Werte zu haben, was natürlich nur zur Folge hätte, daß die numerischen Werte der Konstanten mit verschiedenem Gehalt der Salpetersäure an Stickoxyden voneinander in gleicher Weise verschieden sein müßten.

Nach Gleichung (2) haben Martinsen und Wibaut gerechnet. Ersterer erhält sehr gute Konstanten, woraus folgt, daß bei den untersuchten Stoffen in Schwefelsäure k' einen sehr kleinen Wert haben muß. Hingegen ist bei einigen Stoffen, deren Nitrierungsgeschwindigkeit Wibaut gemessen hat, ersichtlich, daß der Faktor k' nicht zu vernachlässigen ist. Die Zunahme des Wertes der Konstanten der Nitrierungsgeschwindigkeit, wie sie Wibaut namentlich beim Brombenzol gefunden hat, ist nach den Gleichungen (2) und (5) zu erwarten. In der Gleichung (5) haben wir den typischen Fall einer autokatalytischen Reaktion ausgedrückt, im besonderen einer Reaktion,² die, wenn $C = 0$ gesetzt wird, überhaupt nicht

¹ Behrend und Schmitz, A. 277, 314 (1893), fanden, daß die Oxydation von Aldehyden und Ketonen durch Salpetersäure nur bei Anwesenheit von salpetriger Säure möglich ist.

² Siehe Ostwald, Lehrbuch der allg. Ch., 2. Aufl., p. 267.

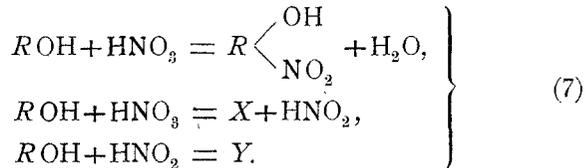
beginnen kann. Diese Forderung der Gleichung ist nun auch tatsächlich bestätigt gefunden worden.

Bei Phenolen werden die Zeitgleichungen für die Nitrierungsgeschwindigkeit komplizierter. Die Phenole vermögen für sich mit salpetriger Säure und Stickstoffdioxyd zu reagieren, wirken also einerseits als Stoffe, die die Autokatalyse vermindern, andererseits aber, da Phenole leicht oxydierbare Stoffe sind, reduzieren sie leicht Salpetersäure und liefern salpetrige Säure und Stickstoffdioxyd.¹ Man hat also eine dritte Gleichung aufzustellen, welche diesen Reaktionen Rechnung zu tragen hat:



Unter ROH wird irgendein beliebiges Phenol verstanden und mit Y Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure und Stickstoffdioxyd auf Phenol bezeichnet.

Bei der Nitrierung eines Phenols werden also folgende drei Reaktionsgleichungen in Betracht kommen:



Die diesen drei Gleichungen entsprechenden Zeitgleichungen werden folgendermaßen lauten, wenn wir an dem autokatalytischen Ablauf der Nitrierung, den wir oben besprochen haben, festhalten und jetzt die Anfangskonzentration der salpetrigen Säure, beziehungsweise des Stickoxyds mit a , die Anfangskonzentration des Phenols mit A und die der Salpetersäure mit B bezeichnen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 (a+y-z)(A-x-y-z)(B-x-y), \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 (a+y-z)(A-x-y-z)(B-x-y), \\ \frac{dz}{dt} &= k_3 (a+y-z)(A-x-y-z). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

¹ Siehe über die Bildung von Nitrosophenol, Bayer und Caro, B. Z. 966 (1874). — Über die Reaktion von Phenolen mit Stickstoffdioxyd, Wesselsky und Benedikt, Monatsh. f. Ch. 1, 889 (1880).

Von den drei Differentialgleichungen verlangt die letzte die Bemerkung, daß wir in ihrem kinetischen Verhalten die salpetrige Säure und das Stickstoffdioxid als gleichartig gegenüber Phenol ansehen.

Die drei simultanen Differentialgleichungen können in Anbetracht der praktischen Prüfung derselben vereinfacht werden. Es ist einmal möglich, die geringen Molmengen $y+z$, die ja nur in untergeordneten Mengen entstehen, gegenüber A und B zu vernachlässigen. Die drei Gleichungen erhalten dann die Form

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a+y-z)(A-x)(B-x), \\ \frac{dy}{dt} &= k_2(a+y-z)(A-x)(B-x), \\ \frac{dz}{dt} &= k_3(a+y-z)(A-x). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Es ist dann $\frac{dx}{dy} = \frac{k_1}{k_2}$

$$x = \frac{k_1}{k_2} \cdot y + C'_1. \quad (10)$$

Da für $x=0$ auch $y=0$ ist,

$$C'_1 = 0,$$

ferner

$$\frac{dx}{dz} = \frac{k_1}{k_3}(B-x), \quad \ln \frac{B}{B-x} = \frac{k_1}{k_3} z$$

$$z = \frac{k_3}{k_1} \ln \frac{B}{(B-x)}. \quad (11)$$

Setzt man in Gleichung (10) und (11)

$$\frac{k_2}{k_1} = \alpha_1 \quad \text{und} \quad \frac{k_3}{k_1} = \alpha_2 \quad (11a)$$

und die Werte für y und z in die Gleichungen (9) ein, so erhält man

$$\int \frac{dx}{\left(a + \alpha_1 x - \alpha_2 \ln \frac{B}{B-x}\right)(A-x)(B-x)} = kt + C'. \quad (12)$$

Indem man $\alpha_2 \ln(B-x)$ in eine Reihe entwickelt und nach dem dritten Gliede abbricht, geht das Integral (12) über in

$$\int \frac{dx}{\left[a + \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{B}\right)x + \frac{\alpha_2}{2B}x^2\right](A-x)(B-x)} = kt + C''. \quad (13)$$

Dieses Integral läßt sich in geschlossener Form ausrechnen und würde uns die richtige Zeitgleichung für den kinetischen Ablauf der Nitrierung eines Phenols bei nicht zu großem Umsatz liefern. Da aber α_1 vollkommen unbekannt ist, desgleichen auch α_2 , so muß man durch Einsetzen von verschiedenen α_1 - und α_2 -Werten so lange fortfahren, bis man konstante Werte erhält. Dieses Probieren aber wäre an Hand des ziemlich komplizierten Integrals ungemein zeitraubend und trostlos, da die experimentellen Daten an sich mit ziemlichen Fehlerquellen behaftet sind. Wenn man die Nitrierung bei kleinen Werten von x beobachtet, so wird das Glied $\frac{\alpha_2}{2B}x^2$ klein gegen die anderen und man kann das Integral folgendermaßen schreiben:

$$\int \frac{dx}{\left[a + \left(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{B}\right)x\right](A-x)(B-x)} = K_3 t + C'_1. \quad (14)$$

Hier kann man

$$\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{B} = \alpha \quad (14a)$$

setzen. Das hat den großen Vorteil, erstens nicht nur eine bedeutend einfachere Form des Integrals zu haben, nach dem gerechnet werden muß, sondern auch, daß man eine einzige

Unbekannte, nämlich $x = x_1 - \frac{x_2}{B}$ hat. Sie gestattet, wenn man sie durch Probieren gefunden hat, in zwei Versuchen mit verschiedenen Werten von B , x_1 und x_2 zu berechnen, also Größen zu bestimmen, die einer direkten Messung kaum oder nur mit größten Schwierigkeiten zugänglich wären. Die Vernachlässigung des quadratischen Gliedes hat sich nachträglich als statthaft auch deshalb erwiesen, weil dieses Glied mit x_2 multipliziert ist und z. B. bei Phenol x_2 ungefähr die Größenordnung 10^{-4} hat.

Das Integral (14) gibt aufgelöst, wenn für $x_1 - \frac{x_2}{B} = x$ eingesetzt wird und der Faktor für die Brigg'schen Logarithmen zum konstanten Gliede gezogen wird:

$$(B-A)x \log \frac{ax+x}{N} - \frac{Bx+a}{N} \log(A-x) + \frac{Ax+a}{N} \log(B-x) = K_3 t + C'_1. \quad (15)$$

$$C'_1 = \frac{x(B \log a + A \log B - A \log a - B \log A) - a \log A + a \log B}{N}$$

$$N = x^2(AB^2 - A^2B) + x(B^2a - A^2a) + Ba^2 - Aa^2.$$

Für $x = 0$ geht Gleichung (14) in die Gleichung für eine bimolekulare Reaktion über. Ist die so bestimmte Konstante K_2 , so ist

$$K_2 = K'_2 a.$$

Der Wert der Konstanten für die Nitrierungsgeschwindigkeit ist also in so einem Falle

$$K'_2 = \frac{K_2}{a}. \quad (16)$$

K'_2 stimmt in der Dimension [$c^{-3} \cdot t^{-1}$] mit K_3 überein.

Hat man bei kleinem Umsatz x_1 und x_2 gefunden, so läßt sich das allgemeine Integral nach Gleichung (13) verwenden. Bequemer wäre eine der zwei noch möglichen Methoden zur näherungsweise Berechnung von komplizierten Integralen in Anwendung zu bringen. Wir haben uns hier mit

der Lösung der Gleichung (14) begnügt, da die Titrationsmethode größere Fehler enthält, so daß eine umständliche, mühsame Rechnung nicht im richtigen Verhältnis zum Ergebnis stehen würde. Wir haben den Rechnungen die fehlerausgleichende »Sprungformel«¹ zugrunde gelegt, wie sie oben angegeben ist.

Experimenteller Teil.

Um bei der Messung der Nitrierungsgeschwindigkeit von Phenolen in Äther möglichst genaue Resultate zu erhalten, wurde auf die Reindarstellung der zur Reaktion verwendeten Bestandteile besonderes Gewicht gelegt.

Zu diesem Zwecke wurde mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure d 1.4 im Prinzip nach dem Vorgang von Lunge und Ray² verfahren, um dieselbe wasserfrei und mit möglichst wenig salpetriger Säure zu erhalten. In einem Apparat, welcher ganz aus Glas bestand, wurde die konzentrierte Salpetersäure mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure bei Eis-Kochsalz-Kühlung versetzt, wobei die eventuell vorhandene Gelbfärbung der Salpetersäure vollkommen verschwand, dann wurde die Mischung im Wasserbad vorsichtig erwärmt. Bei einer Temperatur von 37 bis 40° und einem Druck von 22 *mm* ging die Salpetersäure farblos in die mit Eis gekühlte Vorlage über. Die so erhaltene Salpetersäure wurde nun nochmals mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure im Vakuum destilliert (die Mischung der beiden Säuren erfolgte vorsichtig bei -20°), und zwar in einem Apparat, der ebenfalls ganz aus Glas bestand und das Auffangen eines Vorlaufes gestattete. Der Vorlauf sowie die Hauptflüssigkeit selbst wurden mit einer Äther-Kohlensäure-Mischung in Dewargefäßen abgekühlt.

Die Destillation erfolgte aus einem Wasserbade. Die Hauptmenge ging bei 14 *mm* Druck und einer Temperatur von 34 bis 37° über, ein Vorlauf wurde schon bei 26° beobachtet.³ Die Temperatur des Wasserbades betrug

¹ Skrabal, Monatsh. f. Ch., 35, 1194 (1914).

² Zeitschr. f. angew. Ch., 165 (1891).

³ Die Angaben des Thermometers sind bei diesen Temperaturen im Vakuum sehr unsicher, sie sind vom Tempo der Destillation und dem Thermometermaterial abhängig.

60 bis 70°. Die Salpetersäure erstarrte in der Vorlage zu einer vollkommen festen, rein weißen, krystallinischen Masse, welche in absolutem Äther gelöst wurde. Der Äther sowohl als auch die Salpetersäure waren auf -80° in einer Äther-Kohlensäure-Mischung vor dem Zusammengießen abgekühlt, so daß auch die Lösung selbst bei dieser Temperatur vorgenommen wurde. Die Lösung der Salpetersäure in Äther ist bei richtiger Arbeitsweise vollständig wasserhell und kann bei einer Temperatur von 0° beliebig lang so gehalten werden. Beispielsweise wurde der Fall beobachtet, daß sich eine derartige Lösung durch 8 Wochen vollkommen farblos erhalten hat und auch nicht Spuren von salpetriger Säure nachzuweisen waren. Bei den Versuchen wurde indes mit Lösungen gearbeitet, die nur einige Tage lang gestanden hatten, in wenigen Fällen wurden ältere Lösungen verwendet.

Bei der Herstellung der Äther-Salpetersäure-Lösung muß man namentlich bei der Reinigung des Äthers, die unten noch beschrieben wird, vorsichtig vorgehen. Es trat einige Male der Fall ein, daß trotz anscheinend gleicher Reinigung des Äthers eine Lösung der Salpetersäure in diesem Äther ohne starke Färbung derselben auch bei -80° nicht zu erreichen war. Eine gelbgefärbte derartige Lösung hält sich nicht lange; die Zersetzung wird mit der Menge der sich bildenden Stickoxyde noch heftiger. Salpetersäure-Äther-Lösungen, die auch nur die geringste Spur einer Gelbfärbung aufwiesen, wurden als nicht brauchbar verworfen.

Reinigung des Äthers. Der gewöhnliche Äther des Laboratoriums wurde einige Male mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser so lange behandelt, bis im Äther Schwefeldioxydgeruch deutlich wahrnehmbar wurde. Daraufhin ist der Äther wiederholt mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung, die öfters erneuert wurde, versetzt worden, bis die Lösung beim Schütteln nicht mehr entfärbt wurde. Schließlich wurde die Permanganatlösung durch reines Wasser ersetzt und mit diesem der Äther noch einmal ausgeschüttelt. Der so erhaltene Äther blieb einige Tage über Chlorcalcium stehen, wurde dann abgegossen und

über Natrium getrocknet; endlich bei Ausschluß jeder Feuchtigkeit über Natrium abdestilliert.

Für die Zwecke der Nitrierung war die erhaltene Salpetersäure-Äther-Lösung meistens zu stark. Sie wurde in einem gut schließenden Rundkolben aufbewahrt, der bei der Destillation selbst als Vorlage gedient hatte, damit jede längere Berührung mit der Luftfeuchtigkeit vermieden wurde.

Herstellung der ätherischen Lösung von Stickstoffdioxid.

Da reine Säure nicht nitrierend wirkt, mußte zur Einleitung der Nitrierung eine ätherische Lösung von Stickstoffdioxid hinzugefügt werden. Das Stickstoffdioxid wurde entweder durch Einwirkung von Salpetersäure auf arsenige Säure oder durch Erhitzen von Bleinitrat dargestellt. Wurde Stickstoffdioxid aus arseniger Säure hergestellt, so wurde ein ganz aus Glas mit einem Kühler versehener Apparat benützt, an diesen reihten sich dann zwei kleine U-förmige Röhren, von denen die eine mit Glasperlen und etwas konzentrierter Schwefelsäure gefüllt wurde, die andere blieb leer. Das Gas selbst wurde durch trockenen Wasserstoff oder Sauerstoff in das Absorptionsgefäß hineingetrieben. Wurde Stickstoffdioxid aus trockenem Bleinitrat erzeugt, so wurde es durch trockene Luft in den Absorptionsapparat geleitet. Dieser Apparat war laut Zeichnung folgendermaßen konstruiert:

Er bestand aus einem Einleitungsrohre E mit Hahn E' , dem Teil A' , in welchem der zur Absorption bestimmte Äther hineingebracht wurde, und den graduierten Röhren A und B . Letztere hatte einen mit einem Hahn B' versehenen, fast kapillaren, 15 cm langen Ansatz K . Die Graduierung ist bis zu $\frac{1}{10} \text{ cm}^3$ durchgeführt und ist in B genauer als in A . Der Durchmesser der Röhre B ist etwa 1 cm^3 , der der Röhre A ist größer. Bei B ist die Graduierung für etwa 3 bis 4 cm^3 durchgeführt, bei A für etwa 20 cm^3 . Durch Ansaugen bei E werden in den Teil A' etwa 15 cm^3 Äther hineingebracht und nun bei geöffneten Hähnen E' und B' Stickstoffdioxid hineingeleitet. Um die Stärke der Lösung zu prüfen, wird nach

Schließen der Hähne E' und B' der Apparat um 180° gedreht und ein Teil der Lösung in das Rohr B gebracht. Nach Öffnen des Hahnes E' und Ablesung des Standes in B wird

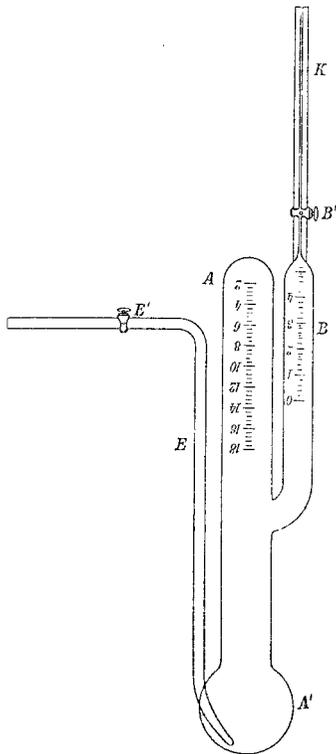


Fig. 1.

durch Öffnen des Hahnes B' ein genau abgemessener Teil der Ätherlösung in die alkalische Wasserstoffsperoxydlösung eingetragen, wo dann die Stärke der Lösung bestimmt wurde. War die Lösung zu stark oder wollte man einen Äther von ganz bestimmter Konzentration an Stickstoffdioxid, so wurde die ganze Lösung in die Röhre A gebracht, hier das Volum der Lösung abgelesen. Um die verlangte Konzentration zu erhalten, wurde die notwendige Äthermenge durch Erzeugung eines kleinen Vakuums im Apparat durch Ansaugen bei E und durch nachheriges Öffnen des Hahnes B' , dessen Kapillaransatz in ein Gefäß mit absolutem Äther eintauchte, bis zum richtigen

Stand in B aufsteigen gelassen, Hahn B' geschlossen und der Äther mit der Äther-Stickstoffdioxid-Lösung vermischt.

Die für die Nitrierungsversuche notwendigen Ätherstickstoffdioxidlösungen wurden in dem beschriebenen Apparat aufbewahrt, der in einem großen, mit Wasser gefüllten Dewargefäß stand. Das Wasser im Dewar wurde durch Kühlung auf einer Temperatur von durchschnittlich 12° gehalten.

Bestimmung des Gehaltes von Stickstoffdioxyd im Äther.

Schon vor vielen Jahren hat Schönbein¹ gelegentlich seiner ausgedehnten Untersuchungen »Beiträge zur näheren Kenntnis des Sauerstoffes« festgestellt, daß ein großer Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd Stickstoffdioxyd ganz zu Salpetersäure zu oxydieren vermag. Diese Reaktion geht, wie Schönbein auch schon beobachtete, nicht sehr rasch vor sich. Es wurde nun der Gehalt der ätherischen Lösung von Stickstoffdioxyd² so bestimmt, daß eine abgemessene Menge der Ätherlösung in eine starke Perhydraulösung (etwa zehnprozentig), die mit genauer Menge zehntelnormaler Natronlauge versetzt war und die sich in einem Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel befand, einfließen gelassen wurde. Um Verlust von Stickstoffdioxyd zu vermeiden, tauchte die Kapillarröhre des Apparats in die Wasserstoffsuperoxydlösung während des Einfließens der Stickstoffdioxydlösung ein. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit zehntelnormaler Säure die Lauge zurücktitriert. Aus der Differenz läßt sich der Stickstoffdioxydgehalt berechnen.

Beständigkeit der Lösungen von Stickstoffdioxyd in Äther. Über die Beständigkeit der Lösung von Stickstoffdioxyd in Äther wurden viele Untersuchungen gemacht. Anfangs glaubten wir dadurch die Beständigkeit der Lösung kontrollieren zu können, daß wir von Zeit zu Zeit der Lösung Proben entnahmen und den Gesamttiter bestimmten, der erhalten wurde, indem die Lösung unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln in säurefreie Wasserstoffsuperoxydlösung eingetragen und nach vollendeter Oxydation titriert wurde.

Es wurde gefunden:

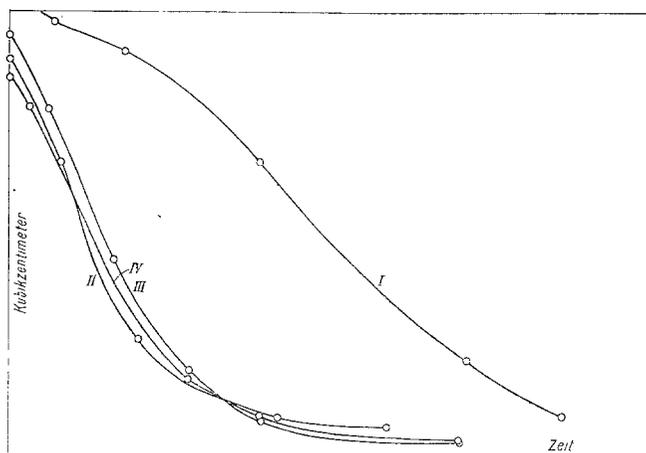
¹ Journ. f. prakt. Ch. 81, 267 (1860).

² In der gleichen Abhandlung hat sich auch Schönbein mit der Ätherlösung von Stickstoffdioxyd befaßt; das Resultat seiner Untersuchungen war (p. 272), daß er anzunehmen genötigt war. Stickstoffdioxyd sei in Äther unverändert löslich und verbinde sich mit diesem nicht.

	Stunden	Gramm NO ₂ in 1 cm ³ Ätherlösung	Temperatur
<i>a</i> ¹ {	0	0·02332	15°
	6·5	0·02317	15
<i>b</i> ¹ {	0	0·07626	15
	18·5	0·07104	
<i>c</i> ¹ {	0	0·01664	10
	49	0·01513	
Das Stickstoffdioxyd wurde in den Äther bei 10° eingeleitet und während der ganzen Zeit bei dieser Temperatur gehalten.			
<i>d</i> {	0	0·01320	9--11°
	16	0·01273	
	22	0·01280	
Für konstante Kühlung war gesorgt; Dewargefäß mit Bleirohr-Wasserkühlung.			
<i>e</i> {	0	0·00676	10--11°
	36	0·00655	
<i>f</i> {	0	0·01595	9--11
	23	0·01590	
M			
1 Das Stickstoffdioxyd der Tabellen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> war aus arseniger Säure und Salpetersäure bereitet.			

Die Werte in dieser Tabelle zeigen, daß die verdünnten Lösungen von Stickstoffdioxyd in Äther den acidimetrischen Titer ändern, und zwar ist die Änderung bei einer Temperatur von etwa 15° ungefähr $4 \cdot 10^{-5}$ Mole pro Stunde, bei höherer Temperatur beträgt diese mehr, auch ändern konzentrierte Lösungen den Titer stärker.

Viel wichtiger ist es jedoch, die Veränderung einer Stickstoffdioxydlösung in Äther an der Änderung ihrer katalytischen Wirksamkeit gegenüber einer Lösung von Phenolsalpetersäure in Äther zu beobachten. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Fig. 2 bis 4 niedergelegt. Die Kurven in jeder Tafel beziehen sich auf ein und dieselbe Stickstoffdioxydlösung, deren Titer zur Zeit $t = 0$ bestimmt wurde, und auf



I. $C_{NO_2} = 0.001127$, Messung 6.5 Stunden nach der Herstellung der Lösung.

II. $C_{NO_2} = 0.001313$, $t = 16$ Stunden.

III. $C_{NO_2} = 0.0008992$, $t = 17$ »

IV. $C_{NO_2} = 0.0009146$, $t = 67$ »

Die Abnahme des Titers der NO_2 -Ätherlösung während des I. und III. Versuches betrug $3\frac{1}{10}\%$.

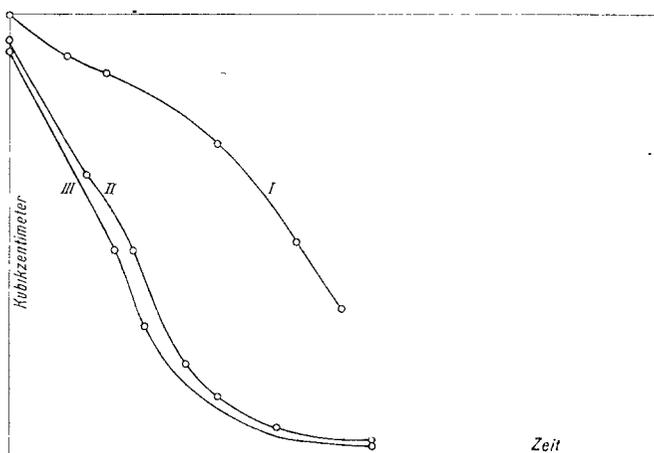
Fig. 2.

eine gleich konzentrierte Phenollösung. Die Konzentration des Stickstoffdioxyds für die Kurven II, III und IV wurden nach dem zur Zeit $t = 0$ bestimmten Titer nach den angewendeten Kubikzentimetern Stickstoffdioxyd-Äther-Lösung berechnet; die meist sehr geringe Abnahme des Titers ist an den betreffenden Stellen vermerkt, die angegebenen C_{NO_2} -Werte¹ sind demnach nicht korrigiert. Die Änderung der katalytischen Wirksamkeit

¹ 1 Mole Stickstoffdioxyd in 50 cm^3 der Lösung.

während der Zeit, die zwischen den Messungen zu den einzelnen Kurven liegt, soll eben durch die Zeichnung ersichtlich gemacht werden.

Aus den Fig. 2 bis 4 ist zu ersehen, daß die ätherische Lösung von Stickstoffdioxid ihre katalytische Wirksamkeit gegenüber einer Lösung von Phenol und Salpetersäure auf viele Stunden hinaus ziemlich unverändert beibehält. Mit der Zeit ist eher eine Zunahme der katalytischen Wirksamkeit



I. $C_{NO_2} = 0.0008880$, Messung 16 Stunden nach der Herstellung der Lösung.

II. $C_{NO_2} = 0.0008945$, $t = 48$ Stunden.

III. $C_{NO_2} = 0.0008744$, $t = 78$

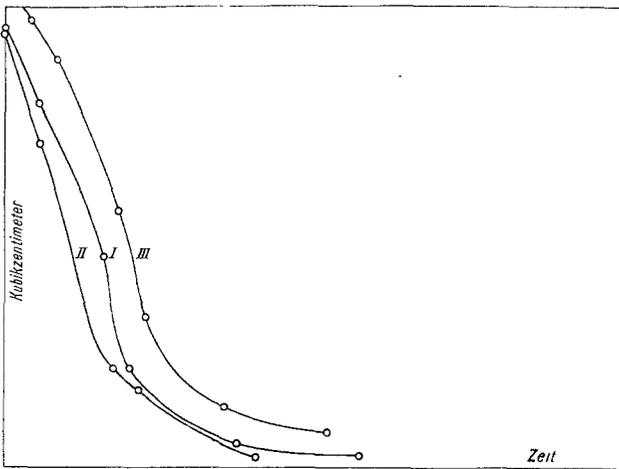
Die NO_2 -Lösung, die zu diesen Versuchen verwendet worden ist, ändert innerhalb 4 Tagen ihren Titer nicht, da für besonders konstante Kühlung (zirka 9°) gesorgt wurde.

Fig. 3.

zu bemerken, wie eine unmittelbare Betrachtung der Kurven und der den Kurven entsprechenden Stickstoffdioxidkonzentration ergibt. Der Fall ist besonders auffallend in Fig. 2 und 3 bei den ersten Kurven zu beobachten. Es ist anzunehmen, daß wahrscheinlich die angewendeten Vorsichtsmaßregeln, — die Luftfeuchtigkeit abzuhalten — nicht genügten und sich mit der Zeit salpetrige Säure gebildet hat, die dann möglicherweise einen anderen katalytischen Wert hat. Jedenfalls aber

wird es zweckmäßig sein, mit älteren Lösungen von Stickstoffdioxid in Äther zu arbeiten, ein Umstand, der in dieser Arbeit noch nicht genügend berücksichtigt worden ist.

Messung der Nitrierungsgeschwindigkeit. In dünnwandigen tarierten Meßkolben von 100 cm^3 Inhalt wurde das Phenol direkt hineindestilliert und nach dem Erkalten abgewogen. Hierauf wurde Phenol in reinstem absoluten Äther gelöst und zur Marke angefüllt. Eine so bereitete konzentrierte



- I. $\text{CNO}_2 = 0\cdot0008782$, Messung 2 Stunden nach der Bereitung.
 II. $\text{CNO}_2 = 0\cdot0008782$, $t = 7$ Stunden.
 III. $\text{CNO}_2 = 0\cdot0008782$, $t = 4$ Tage.

Fig. 4.

Phenollösung wurde nun als Stammlösung benützt. Die Konzentration betrug 20 bis 25 g Phenol in 100 cm^3 Äther. Von dieser Stammlösung wurden nun meistens 10 cm^3 mit Hilfe einer genau kalibrierten Pipette entnommen und in einen 50 oder 100 cm^3 Meßkolben einfließen gelassen. Dann wurde bis auf etwa 30, beziehungsweise 80 cm^3 mit dem absoluten Äther aufgefüllt und die ätherische Lösung von absoluter Salpetersäure hinzugefügt und, wenn nötig, bis auf wenige Kubikzentimeter zur Marke reiner Äther nachgefüllt. Die Lösung wurde nun einige Zeit im Thermostaten gelassen, bis sie dessen Temperatur angenommen hatte, und dann mit Hilfe

des oben beschriebenen Apparats eine genaue Menge einer ätherischen Stickstoffdioxydlösung hinzugegeben, mit reinem Äther bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und sofort mit der Messung begonnen. Es wurde nun von Zeit zu Zeit mit Hilfe einer genau auf 5 oder 10 cm^3 geeichten Pipette dem Kolben Lösung entnommen und in etwa 200 cm^3 Wasser einfließen gelassen, wodurch die Nitrierung praktisch zum Stillstand kam. Die noch vorhandene Salpetersäure wurde titriert. Der Zeitpunkt, von welchem an die Reaktionsdauer zu zählen begonnen wurde, war erreicht, wenn der halbe Pipetteninhalt der ersten möglichst nach Einleitung der Nitrierung entnommenen Probe ausgeflossen war. Der Säuretiter dieser ersten Probe wurde als Anfangskonzentration der Salpetersäure betrachtet.

Es bedeutet im folgenden:

A = Anfangskonzentration des Phenols. Mole/Liter bei der Versuchstemperatur.

B = Anfangskonzentration der Salpetersäure. Mole/Liter bei der Versuchstemperatur.

a = Anfangskonzentration des Stickstoffdioxyds. Mole/Liter bei der Versuchstemperatur.

t = Zeit in Minuten, wenn nichts anderes angegeben.

x = Umgesetzte Menge in $\frac{1}{10}$ des Reaktionsvolumens.

Θ = Die Versuchstemperatur im Thermostaten, in dem die Reaktion vor sich geht.

Die Konstanten sind für den Umsatz in $\frac{1}{10}$ des Reaktionsvolumens gerechnet. Die Reaktionsdauer wurde immer bis zum Ausfluß des halben Pipetteninhaltes gerechnet. Die Zeit selbst ist mit Hilfe einer Uhr und Stoppuhr bestimmt worden.

Die Titration der Salpetersäure. Der Ablauf der Nitrierung wurde nach der Abnahme des Salpetersäuretitors bestimmt.

Bei den früheren¹ Untersuchungen über die Nitrierungsgeschwindigkeit wurde die Titerabnahme der Salpetersäure

¹ Monatsh. f. Ch., 35, 1343 (1914).

jodometrisch gemessen und dabei auf die verschiedenen Fehlerquellen hingewiesen, die immerhin eine Rolle spielen. Es war bei der Untersuchung der Nitrierungsgeschwindigkeit von Phenol, mit welcher begonnen wurde, möglich, die Abnahme des Salpetersäuretitors direkt durch Titration mit Barytlauge zu bestimmen, da sich bei der Nitrierung ein empfindlicher Indikator, nämlich das *o*-Nitrophenol, bildet, so daß man ohne Zusatz eines Indikators direkt titrieren kann. Da die Titration der Salpetersäure immer bei Anwesenheit einer großen Menge sowohl von Phenol als auch der Nitrierungsprodukte auszuführen war, wurden einige Versuche gemacht, die die Brauchbarkeit der so ausgeführten Titration prüfen sollten. Diese waren absichtlich so gewählt, daß die Konzentrationen von Phenol, *o*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenol größer waren als später bei den durchschnittlichen Nitrierungsversuchen.

Durch die Versuche ist es deutlich geworden, daß die Salpetersäure ohne weiteres bei Gegenwart größerer Mengen von Phenol und seiner Mononitroprodukte titriert werden kann. Bei den Untersuchungen über das Verhalten der Salpetersäure gegen Phenol in Ätherlösungen hat sich bald gezeigt, daß sich bei eintretender Reaktion Nebenprodukte bilden, welche die Titration der Salpetersäure gegen Schluß des Versuches sehr erschweren, ja in manchen Fällen direkt unmöglich machen. Dies war fast immer der Fall, wenn größere Konzentrationen von Stickstoffdioxyd zur Einleitung der Reaktion zwischen Phenol und Salpetersäure angewendet wurden. Es war daher die Aufgabe zu lösen, sich von diesen Nebenprodukten unabhängig zu machen und die Titration der Salpetersäure dennoch durchführen zu können. Es lag vor allem sehr viel daran, eine Methode ausfindig zu machen, die die Titration genau und genügend rasch auszuführen gestattete.

Um diesen Zweck zu erreichen, wurde der Versuch gemacht, die von Böttger¹ eingeführte Methode der Messung von Säuren und Basen mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode und einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument in An-

¹ Zeitschr. f. physik. Ch., 24, 253 (1897).

wendung zu bringen. Es war jedoch im voraus klar, daß die Säuremessung bei Gegenwart von Nitrokörpern nach dieser Methode zumindest nicht so empfindlich sein würde wie bei Abwesenheit von Nitrokörpern. Es zeigt z. B. Nitrobenzol in alkalischer Lösung an platinierter Platinelektrode ein Potential von ungefähr -0.77 Volt, in saurer Lösung am blanken Platin etwa -0.40 Volt,¹ so daß man beim Übergang von saurer zur alkalischen Reaktion oder umgekehrt bei Anwesenheit von Nitrokörpern bestenfalls nur eine Potentialänderung von etwa 50 % zu erwarten hat.

Wenn keine Nitrokörper vorhanden sind, ist bei dem Übergang von der sauren zur alkalischen Reaktion die Potentialänderung bedeutend größer. Sie beträgt z. B. beim Übergang von einer 0.0001-molaren Salzsäure zu einer gleich molaren Barytlaug mehr als 300 %, wie man sieht, wenn man die für diese Lösung bekannte Wasserstoffionenkonzentration $H' = 9.8 \times 10^{-5}$ und 0.74×10^{-10} in die bekannte Gleichung $E = +0.058 \log p_H$ einsetzt. Dieser Unterschied in der Potentialänderung wird bei der praktischen Messung durch Ein-, beziehungsweise Ausschaltung von Widerständen bemerkbar.

Nichtsdestoweniger wurde versucht, die Titration der Salpetersäure bei Anwesenheit von Nitrophenolen mit Hilfe der Wasserstoffelektrode und einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument durchzuführen.

Die diesbezüglichen Versuche haben ergeben, daß nicht nur die vorausgesehene geringe Empfindlichkeit der Methode in diesem Falle eine große Schwierigkeit erhält, sondern es machte sich noch der weitere Übelstand bemerkbar, daß sich die Wasserstoffelektrode nicht genügend rasch einstellen wollte, d. h. sie zeigte oft noch das Potential der sauren Nitrophenollösung, wenn die Lösung schon alkalisch war, trotz raschen Durchleitens von Wasserstoff, der die Rührung sehr intensiv bewirken sollte.

¹ Haber, Zeitschr. f. physik. Ch., 32, 352 (1900).

Die Wasserstofftauchelektrode wurde nach den Angaben von Hildebrand und Walpole¹ hergestellt, die nach der von Michaelis richtig erkannten Tatsache für eine rasche Einstellung in ihrem wesentlichen Teil aus einer platinieren dünnen Platinspitze bestand.

Die Titration der Säure mit Hilfe der Wasserstofftauchelektrode wird bei Anwesenheit von Phenol und Äther in keiner Weise merklich beeinflusst.

Die Titration der Salpetersäure bei Gegenwart stark gefärbter Produkte, Nitrophenol und Phenol, ließ sich hinreichend genau mittels Anwendung eines Kunstgriffes durchführen.

Eine stark gefärbte Ätherlösung wurde mit einer gesättigten Kaliumchloridlösung in einer weiten, mit eingeschlif- fenem Glasstöpsel versehenen Eprouvette geschüttelt. Dann wurde in die Eprouvette tropfenweise die zehntelnormale Kali- lauge, beziehungsweise Barytlauge zufließen gelassen. Wenn die ganze Salpetersäure neutralisiert ist, löst der nächste Tropfen Lauge etwas von dem in Äther gelösten Nitrophenol auf und färbt die konzentrierte Kaliumchloridlösung tiefrot. Durch neuerliches Ansäuern entfärbt sich die Lösung und nach mehrmaliger Wiederholung läßt sich der Neutralisations- punkt mit hinreichender Genauigkeit feststellen.

Der Vorgang bei der Titration von Salpetersäure, wenn die Messung bei Phenol gemacht wurde, war also der, daß die ersten Proben ohne weiteres mit zehntelnormaler Baryt- lauge titriert werden konnten, gegen Schluß des Versuches, wenn sich schon zu viele die Titration erschwerende Stoffe gebildet hatten, wurde nach der Methode mit der konzentrierten Kaliumchloridlösung die Salpetersäure titriert. Bei geringer an- gewendeter Stickstoffdioxidkonzentration konnte aber bis zum Schluß ohne Schwierigkeiten mit Barytlauge titriert werden.

Während bei Phenol die Salpetersäure auf diese Weise mit Barytlauge titriert werden konnte, war bei Guajakol und den anderen Phenolen diese Methode nicht anwendbar und

¹ Biochem. Journ., 7, 410 (1913); zitiert nach Michaelis, Die Wasser- stoffionenkonzentration. Berlin 1914.

es mußte hier die jodometrische Säuremessung angewendet werden. Der Vorgang, der hier angeschlossen ist, war genau derselbe wie bei den früheren Messungen.

Die Titration der Salpetersäure enthält in allen Fällen, bei denen Stickstoffdioxid dem Nitrierungsgemisch beigelegt wurde, eine Fehlerquelle, der, wie es scheint, nicht einfach auszuweichen ist. Sie ist dadurch bedingt, daß beim Eintragen der gezogenen Proben im Wasser das vorhandene Stickstoffdioxid sich in salpetrige Säure und Salpetersäure verwandelt und so den Säuretiter erhöht. Zur Zeit $t = 0$ ist also, wenn D_r den richtigen Wert der vorhandenen Salpetersäure darstellt und D den praktisch gefundenen, $D = D_r + a$, wenn a den Titer des in Säure umgewandelten Stickstoffdioxids darstellt. Ist der richtige Wert für die noch vorhandene Salpetersäure S_r nach der Zeit t , sowie S der wirklich gefundene, so ist $S = S_r + \zeta a$, wo ζ eine Zahl ist, die im ungünstigsten Falle (wenn sofort das ganze Stickstoffdioxid in titrierbare Säure verwandelt würde) die Werte von 1 gegen 0 von Beginn der Nitrierung an durchlaufen muß. Es ist also der wahre Wert der Abnahme des Salpetersäuretitors

$$B - x = D_r - S_r = D - S + a(\zeta - 1),$$

d. h. zu Beginn der Titration, wenn ζ nahe dem Wert von 1 ist, ist der Fehler für $B - x$ klein. Gegen Ende der Titration wird er größer und nähert sich a . Damit ist ausgedrückt, daß je weiter die Reaktion fortschreitet, der Einfluß des Fehlers sich desto mehr bemerkbar macht. Es werden daher gegen das Ende des Nitrierungsablaufes die $B - x$ -Werte zu hoch gefunden, die Folge wäre also ein Fallen der Konstanten.

Das allgemeine Verhalten absoluter Salpetersäure in ätherischer Lösung gegenüber Phenolen. Experimentelle Untersuchungen über die Einwirkung von absoluter reiner Salpetersäure auf organische Stoffe liegen nicht vor. Es ist bekannt,² daß absolute Salpetersäure nicht beständig ist und sich unter Anhydroisierung und Verlust von Stickstoff-

¹ L. c.

² Küster und Münch, Zeitschr. f. anorg. Ch., 43, 550 (1905).

dioxyd und Sauerstoff schon beim Schmelzen zersetzt. Es war daher notwendig, auch die Auflösung der Salpetersäure bei einer Temperatur zu bewerkstelligen, bei welcher sie noch fest ist.¹ Man erhält auf diese Weise also eine vollkommen salpetrigsäurefreie Auflösung von absoluter Salpetersäure in Äther. Dafür, daß die Lösung in hohem Grade frei von Reduktionsprodukten der Salpetersäure war, spricht die Tatsache, daß eine so bereitete Lösung, die in 1 cm^3 zirka 0·02 g Salpetersäure enthielt, monatelang bei 0° sich halten konnte. Auch wurde beobachtet, daß sich solche reine Lösungen mehrere Wochen bei Zimmertemperatur gar nicht veränderten. Die Auflösung der absoluten Salpetersäure in Äther zeigt nun gegenüber Phenolen die bemerkenswerte Eigentümlichkeit, auf diese überhaupt nicht einzuwirken, und zwar gleichgültig, ob Phenol oder Salpetersäure im Überschuß vorhanden ist. So findet man, daß der Gehalt der Salpetersäure an Stickoxyden auch bei der Nitrierung von Phenolen entscheidend für ihr Verhalten ist. Über den Einfluß der salpetrigen Säure auf die Reaktionsfähigkeit der Salpetersäure gegenüber Metallen hat zuerst Millon hingewiesen. Seitdem ist darüber sehr viel gearbeitet worden.² Da die Phenole von den Benzolderivaten die leicht nitrierbarsten sind, glauben wir aussprechen zu dürfen, daß eine Salpetersäure, die frei von Stickoxyden ist, nicht nitriert.

Beispiele für das Verhalten von Phenol und reiner Salpetersäure:

I.		II.	
$A = 0\cdot2939, B = 0\cdot02061,$		$A = 0\cdot03873, B = 0\cdot01893,$	
$\theta = 10^\circ$		$\theta = 10^\circ$	
t (Stunden)	cm^3 Barytlauge	t (Stunden)	cm^3 Barytlauge
0	20·9	0	19·2
0·89	20·75	3	19·2
18·0	19·1	17	19·4
23·0	19·47	44	19·76
68·0	19·58	68	19·38
		91	19·43

¹ Klemenc löste die Salpetersäure bei etwa -20° in Äther auf, bei einer Temperatur also, bei welcher die Salpetersäure schon flüssig ist. Seine Lösung enthielt schon Spuren von salpetriger Säure, worauf das abweichende Verhalten der Lösung gegenüber Phenol folgt.

² Abegg, Handbuch der anorg. Ch., III. Bd., 169 (1907).

III.

$$A = 0.33127, B = 0.01913, \\ \Theta = 10^\circ$$

t (Stunden)	cm^3 Barytlauge
0	19.40
6	19.3
23	19.28
47	19.27

IV.

$$A = 1.560, B = 0.1936, \\ \Theta = 10^\circ$$

t (Stunden)	cm^3 Barytlauge
0	20.14
4	19.8
24	19.07

V.

$$A = 1.7695, B = 0.1933, \\ \Theta = 10^\circ$$

t (Stunden)	cm^3 Barytlauge
0	19.60
24	19.15

VI.

$$A = 2.116, B = 0.1918, \\ \Theta = 10^\circ$$

t (Stunden)	cm^3 Barytlauge
0	19.45
0.5	19.38
1.5	19.55
19	19.50
43	19.55

Eine Erhöhung der Temperatur im Thermostaten um 7.1° änderte nichts:

VII.

$$A = 2.885, B = 0.1905, \Theta = 17.1^\circ$$

t (Stunden)	cm^3 Barytlauge
0	7.65
6	7.65
8	7.85

Wird statt Phenol Guajakol genommen, so findet man ebenfalls, daß die Salpetersäure nicht nitriert.

Guajakol und reine Salpetersäure.

VIII.

$$A = 0.2510, B = 0.07545, \Theta = 10^\circ$$

t (Stunden)	cm^3 Barytlauge
0	7.65
5	7.45
6	7.40
9	7.30
23	7.45

Da sämtliche angewendeten Stoffe frei von Wasser waren, war zu untersuchen, ob Zusatz von Wasser etwa den Eintritt der Nitrierung zu beeinflussen vermag. Es zeigte sich, daß Zusatz von Wasser bis zur Sättigung des Äthers (Bodenkörper war Wasser) bei 17° während einiger Stunden die Nitrierung nicht einleitete.

Die weiteren Versuche führten dann zum Resultate, daß Zusatz von geringen Mengen Stickstoffdioxyd, gelöst in absolutem Äther, die Nitrierung sofort hervorzurufen imstande ist. Es scheint aber eine untere Grenze für die Konzentration der Stickstoffdioxydlösung zu bestehen, unter der eine Nitrierung bei den angewendeten Phenol- und Salpetersäurekonzentrationen in absehbarer Zeit nicht mehr eintritt. Die folgenden Tabellen zeigen einige diesbezügliche Versuche.

I. Phenol.

I.		II.	
$A = 0.234,$	$B = 0.05220,$	$A = 0.234,$	$B = 0.05924,$
$a = 0.00144,$	$\theta = 15^\circ$	$a = 0.00280,$	$\theta = 15^\circ$
t (Stunden)	cm^3 Barytlauge	t (Stunden)	cm^3 Barytlauge
0	7.72	0	9.51
11	7.77	318	9.46
107	7.76		
III.		IV.	
$A = 0.234$	$B = 0.05924,$	$A = 0.3092,$	$B = 0.06200,$
$a = 0.00309,$	$\theta = 15^\circ$	$a = 0.00490,$	$\theta = 15^\circ$
t (Stunden)	cm^3 Barytlauge	t (Stunden)	cm^3 Barytlauge
0	7.84	0	6.04
11	7.77	5	5.81
33	7.88	300	5.84
75	7.80		
V.		VI.	
$A = 0.2464,$	$B = 0.1186,$	$A = 0.3092,$	$B = 0.06036,$
$a = 0.00898,$	$\theta = 15^\circ$	$a = 0.00520,$	$\theta = 15^\circ$
t (Stunden)	cm^3 Barytlauge	t (Stunden)	cm^3 Barytlauge
0	5.88	0	9.67
4	5.72	7	9.26
11	5.74	20	8.98
330	5.94	55	9.14
		360	9.06

Titer nahm nach 11 Tagen nicht ab.

$a = 0.00898$ ist schon nahe der höchsten Konzentration an Stickstoffdioxid, bei welcher Nitrierung innerhalb der nicht stark voneinander verschiedenen Phenol- und Salpetersäurekonzentrationen bei 15° nicht eintritt; denn bei einer Konzentration von $a = 0.0101$ tritt bei gleichen Bedingungen Nitrierung ein.

Viel größere Konzentrationen als $a = 0.0101$ bis 0.013 dürfen aus mehreren Gründen nicht angewendet werden; denn erstens verläuft die Nitrierung dann so rasch, daß sie messend nicht verfolgt werden kann, zweitens aus dem weiteren Grunde, weil Nebenprodukte entstehen, die die Titration der Salpetersäure sehr erschweren.

Durch die hier dargelegten Werte für die Konzentration des Stickstoffdioxids, bei welchen Nitrierung nicht mehr eintritt, ist natürlich nur ausgedrückt, daß die Nitrierungsgeschwindigkeit sehr rasch mit der Konzentration des Stickstoffdioxids wächst. Es ist selbstverständlich anzunehmen, daß auch die kleinsten Stickstoffdioxidkonzentrationen eine Einleitung der Nitrierung zur Folge haben werden, nur ist deren Ablauf zu Beginn so langsam, daß er in mehreren Stunden nicht beobachtet werden kann.

II. Guajakol.

Auch bei diesem findet man dieselben Verhältnisse in bezug auf die Einleitung der Nitrierungsreaktion durch Stickstoffdioxid wie bei Phenol. Entsprechend der leichteren Nitrierbarkeit des Guajakols aber sind die Stickstoffdioxidkonzentrationen, die gerade noch hinreichen, um Nitrierung einzuleiten, bedeutend kleiner.

I.			II.		
$A = 0.3396, \quad B = 0.05784,$			$A = 0.3396, \quad B = 0.06975,$		
$a = 0.00396, \quad \theta = 15^\circ$			$a = 0.00128, \quad \theta = 15^\circ$		
t (Stunden)	cm^3	Barytlauge	t (Stunden)	cm^3	Barytlauge
0		6.56	0		7.91 (korr.)
1.7		5.75	2.0		7.91
3.4		3.08	7.8		7.99
6.3		2.97	25.2		7.79
29.6		1.36	34.6		7.89
54		0.89			

III.

$$A = 0.3396, \quad B = 0.07804, \quad a = 0.00323, \quad \theta = 15^\circ$$

<i>t</i> (Stunden)	<i>cm</i> ³ Barytlaug
0	8.85
3.6	6.42
7.9	2.48
18.1	1.66
30.9	1.39

Es ist also beim Guajakol in den dem Phenol ungefähr gleichen Konzentrationen an Phenol und Salpetersäure eine etwa dreimal kleinere Molenkonzentration an Stickstoffdioxid zur Einleitung der Nitrierung notwendig als bei reinem Phenol.

Auch bei den anderen noch untersuchten Phenolen hat man dasselbe beobachten können. Sehr empfindlich auf den Zusatz von Stickstoffdioxid ist der Hydrochinonmonomethyläther.

Die Lösungen von Phenol und Salpetersäure in Äther. Um das Zeitgesetz einer chemischen Reaktion, die in einem Lösungsmittel vor sich geht, richtig darzustellen, ist es notwendig, den Zustand jeder einzelnen Molekülgattung, die an der Reaktion beteiligt ist, im Lösungsmittel zu kennen. Aus den Untersuchungen von Bogdan¹ über die Verteilung der Salpetersäure zwischen Wasser und Äther folgt, daß Salpetersäure in Äther gelöst das einfache Molekulargewicht besitzt. Bogdan hat auch eine direkte Molekulargewichtsbestimmung der Salpetersäure in Äther ausgeführt, die ebenfalls das einfache Molekulargewicht ergeben hat. Bei größeren Verdünnungen² wurde jedoch in mit Wasser gesättigtem Äther gefunden, daß die Säure teilweise elektrolytisch dissoziiert ist. Da aber diese Beobachtung auf unseren Fall, wo nur geringe variable Wasserkonzentrationen auftreten, nicht anwendbar ist, haben wir sie nicht berücksichtigt. Ihre Berücksichtigung dürfte sehr wenig die Ergebnisse ändern. Das einfache Molekulargewicht für in Äther gelöstes Phenol ergibt

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie, 11, 824 (1905).

² Zeitschr. f. Elektrochemie, 12, 489 (1906).

sich durch die Messung der molekularen Siedepunktserhöhung, die Beckmann¹ ausgeführt hat. In Gleichung (14) wäre also die Gesamtkonzentration jeder einzelnen Molekelart einzusetzen.

I.

Nitrierungsgeschwindigkeit des Phenols.

In den Tabellen sind die K'_2 -Werte nach Gleichung (2), beziehungsweise (16), die K_3 -Werte nach Gleichung (15) für den angegebenen α -Wert gerechnet.

$P = \text{cm}^3$ Barytlaug. Über $\alpha_{\text{ber.}}$ siehe weiter unten.

1. Versuch.

3·5908 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot7640$; die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 mit $0\cdot12274$ -norm. Barytlaug titriert. $B = 0\cdot19586$, $a = 0\cdot01912$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	100α	$10^{-2} K'_2$	$10^{-2} K_3$ $\alpha = -2\cdot10^{-2}$	$\alpha_{\text{ber.}}$
0	7·98	0·1958	0	—	—	
7·2	7·66	0·1880	0·003927	—	—	
11·2	5·32	0·1305	0·003264	450	208	
16	4·61	0·1131	0·04135	433	307	$-0\cdot017$
22	3·91	0·0959	0·04994	416	265	
44·5	2·86	0·0702	0·06283	302	268	
68·7	2·00	0·0491	0·07339	271	264	
87·2	1·72	0·0209	0·07683	240	240	

Mittel 258

Für andere Werte von α erhält man die folgenden Konstanten:

α	$10^{-2} K_3$					
1	144	153	129	85·2	60·4	55·6
0·01	516	420	406	293	259	228
0·001	428	431	380	306	273	240
$-0\cdot1$	hoher Wert	413	510	499	586	579
$-0\cdot05$	—	506	495	387	369	331
$-0\cdot003$	42·8	436	422	317	280	—

¹ Zeitschr. f. physik. Ch., 3, 604 (1889).

2. Versuch.

2·75818 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot5868$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 mit 0·12274-norm. Barytlaug titriert. $B = 0\cdot27024$, $a = 0\cdot0206$, $\theta = 15^\circ$

t	P	B	$100 x$	$10^{-2} K_2^I$	$10^{-2} K_3$ $x = 7 \cdot 10^{-3}$	$x_{\text{ber.}}$
0	11·01	0·2702	—	—	—	
5·6	9·88	0·2425	0·01386	284	(79·8)	
13	8·67	0·2128	0·02871	278	(280)	
19·5	6·46	0·1585	0·05584	444	434	0·007
28	6·16	0·1512	0·05952	336	325	
44·8	4·26	0·1045	0·08284	366	357	
53·7	3·72	0·0913	0·08946	358	345	
Mittel					365	

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

x	$10^{-2} K_3$					
1	156	128	134	98·7	81·3	73·5
0·1	189	243	293	—	—	—
-0·1	1460	339	668	544	878	784
-0·03	786	(277)	461	357	431	425

3. Versuch.

2·62256 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot5580$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 mit 0·08817-norm. Barytlaug titriert. $B = 0\cdot2796$, $a = 0\cdot02648$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	$100 x$	$10^{-2} K_2^I$	$10^{-2} K_3$ $x = 1 \cdot 10^{-2}$	$x_{\text{ber.}}$
0	15·85	0·2796	—	—	—	
3·4	14·75	0·2602	0·00970	244	254	
5·7	13·17	0·2322	0·02363	401	394	
17·8	10·28	0·1813	0·04913	316	308	1·10 ⁻²
30·8	7·38	0·1302	0·0749	345	324	
44·9	5·64	0·0995	0·09005	337	324	
Mittel					321	

Für andere Werte von α erhält man folgende Konstanten:

α	$10^{-2} K_3$				
	191	242	122	99·8	83·8
1	191	242	122	99·8	83·8
$-6 \cdot 10^{-2}$	364	333	367	451	463
$-5 \cdot 10^{-2}$	326	439	268	409	441
$-4 \cdot 10^{-2}$	249	382	352	400	403
$-2 \cdot 10^{-2}$	283	397	333	367	369
$-1 \cdot 10^{-3}$	229	458	310	342	334

4. Versuch.

2·3169 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot4928$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 mit 0·12274-norm. Barytlauge titriert. $B = 0\cdot2361$, $a = 0\cdot0224$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	$100 x$	$10^{-2} K_2'$	$10^{-2} K_3$	$x_{\text{ber.}}$
					$\alpha = -3 \cdot 10^{-3}$	
0	9·62	0·2361	—	—	—	
8	7·60	0·1865	0·02479	490	530	
16·6	5·79	0·1420	0·04703	537	574	
24·2	4·66	0·1143	0·06087	550	588	$-2 \cdot 10^{-3}$
38·4	2·95	0·0724	0·08185	612	654	
51·5	2·36	0·0579	0·08909	560	600	
69·5	1·81	0·0444	0·09584	509	548	
Mittel					582	

Für andere Werte von α erhält man folgende Konstanten:

α	$10^{-2} K_3$					
	275	192	163	138	115	95·8
1	275	192	163	138	115	95·8
$3 \cdot 10^{-3}$	517	560	571	631	576	530
$1 \cdot 10^{-3}$	508	542	570	636	589	531
$1 \cdot 10^{-4}$	501	558	571	640	—	—
$-1 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$	521	600	619	713	659	607
$-1 \cdot 10^{-3}$	540	573	584	652	591	520

5. Versuch.

2·90711 g Phenol waren in 50 cm³ des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot61584$. Die Salpetersäure wurde mit 0·08819-norm. Barytlaug titriert. $B = 0\cdot1330$, $a = 0\cdot0238$, $\theta = 15^\circ$.

<i>t</i>	<i>P</i>	<i>B</i>	100 <i>x</i>	10 ⁻² <i>K</i> ₂ '	10 ⁻² <i>K</i> ₃	
					$\alpha = -0\cdot06$	$\alpha_{\text{ber.}}$
0	7·54	0·1030	—	—	—	—
3·6	5·71	0·1007	0·01614	932	(2100)	—
9·9	4·53	0·0799	0·02654	638	691	—0·058
15·6	3·62	0·0638	0·03457	544	647	—
19·2	3·22	0·0568	0·03810	564	640	—
23·7	2·83	0·0499	0·04154	529	612	—

Mittel 631

Für andere Werte von α erhält man folgende Konstanten:

α	10 ⁻² <i>K</i> ₃				
	578	313	253	227	201
1	578	313	253	227	201
-4·10 ⁻¹	1380	1760	negativ	—	—
-3·10 ⁻¹	1920	1110	1600	2390	negativ
-2·10 ⁻¹	1050	1000	955	901	1010
-1·10 ⁻¹	584	738	478	175	—
-2·3·10 ⁻¹	1200	933	1060	1330	1250
-2·5·10 ⁻¹	1130	1020	1280	1430	1700

6. Versuch.

2·7581 g Phenol waren in 50 cm³ des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot5868$. Die Salpetersäure wurde mit 0·12274-norm. Barytlaug titriert. $B = 0\cdot2363$, $a = 0\cdot0246$, $\theta = 15^\circ$.

<i>t</i>	<i>P</i>	<i>B</i>	100 <i>x</i>	10 ⁻² <i>K</i> ₂ '	10 ⁻² <i>K</i> ₃	
					$\alpha = -2\cdot10^{-3}$	$\alpha_{\text{ber.}}$
0	9·63	0·2363	—	—	—	—
2·7	8·82	0·2164	0·0099	398	384	—
4·3	8·17	0·2005	0·0179	480	470	—0·003
9·1	6·46	0·1585	0·0389	569	572	—
20·9	4·39	0·1077	0·0643	520	516	—
35	2·85	0·0699	0·0832	496	500	—
45·9	2·20	0·0540	0·0911	469	488	—

Mittel 488

Für andere Werte von α erhält man folgende Konstanten:

α	$10^{-2} K_3$					
	292	287	240	161	119	105
1	292	287	240	161	119	105
$-1 \cdot 10^{-1}$	370	568	494	775	674	1070
$-1 \cdot 5 \cdot 10^{-1}$	430	556	790	1158	negativ	—
$-2 \cdot 10^{-1}$	441	570	940	negativ	—	—
$-2 \cdot 10^{-2}$	422	502	592	558	546	533
$-6 \cdot 10^{-2}$	390	477	655	650	863	—
$-8 \cdot 10^{-2}$	255	465	691	—	—	—

7. Versuch.

2·3169 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot4929$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 mit 0·12274-norm. Barytlaug titriert. $B = 0\cdot23882$, $a = 0\cdot0232$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	100 x	$10^{-2} K'_2$	$10^{-2} K_3$		
					$\alpha = -2 \cdot 10^{-3}$	$\alpha_{\text{ber.}}$	
0	9·73	0·2388	—	—	—	—	
10·4	7·41	0·1818	0·02847	423	430	$-0\cdot002$	
19·4	5·40	0·1325	0·05314	527	531		
31·9	3·52	0·0864	0·07621	597	604		
44·4	2·32	0·0569	0·09094	637	645		
96·7	0·80	0·0196	0·10956	582	584		
Mittel					558		

Für andere Werte von α erhält man folgende Konstanten:

α	$10^{-2} K_3$				
	179·5	30·15	negativ	—	—
$-1 \cdot 10^{-2}$	434	539	623	641	625
$-2 \cdot 10^{-2}$	439	549	650	721	676
$-5 \cdot 10^{-3}$	427	580	609	662	602

8. Versuch.

3.5908 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0.7640$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 mit 0.12274-norm. Barytlauge titriert. $B = 0.2010$, $a = 0.01912$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	100 x	$10^{-2} K_2'$	$10^{-2} K_3$		
					$\alpha = -0.015$	$z_{ber.}$	
0	8.19	0.2010	—	—	—	—	
4.3	7.59	0.1862	0.00736	211	183	—	
7	6.59	0.1617	0.01962	378	384	$-1.5 \cdot 10^{-2}$	
21.3	4.87	0.1195	0.04074	306	319	—	
26.7	4.08	0.1001	0.05044	335	391	—	
44.9	2.47	0.0606	0.07019	356	321	—	
67.9	1.55	0.0381	0.08149	337	364	—	
Mittel					326		

Für andere Werte von α erhält man folgende Konstanten:

α	$10^{-2} K_3$					
	1	701	326	negativ	—	—
+1.10 ⁻³	213	377	307	333	355	334
+3.10 ⁻³	844	negativ	—	—	—	—
-5.10 ⁻³	325	314	311	340	364	345

Um den Temperaturkoeffizienten der Nitrierungsgeschwindigkeit zu erhalten, wurden einige Messungen bei 25° und eine bei 0° ausgeführt.

9. Versuch.

2.6225 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0.5580$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 mit 0.08819-norm. Barytlauge titriert. $B = 0.2420$, $a = 0.01088$, $\theta = 25^\circ$.

t	P	B	100 x	$10^{-3} K_2'$	$10^{-3} K_3$		
					$\alpha = 0.003$	$z_{ber.}$	
0	13.72	0.2420	—	—	—	—	
6	12.55	0.2213	0.01032	(43.6)	100	0.008	
13.8	8.18	0.1443	0.04886	118	142	—	
16.8	6.23	0.1098	0.06606	156	171	—	
20.4	4.53	0.0802	0.08088	187	198	—	
23.7	2.64	0.0467	0.09761	257	257	—	
44.3	0.82	0.0124	0.1138	277	261	—	
103.1	0.31	0.0054	0.1183	159	147	—	
Mittel					182		

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

x	$10^{-3} K_3$						
0·02	(8·72)	108	137	159	207	212	108
0·01	(38·8)	110	130	155	207	215	121

10. Versuch.

2·6225 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0·5580$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 mit 0·08819-norm. Barytlaug titriert. $B = 0·2146$, $a = 0·023$, $\theta = 25^\circ$.

t	P	B	$100 x$	$10^{-3} K_2'$	$10^{-3} K_3$ $x = 0·03$
0	12·17	0·2146	—	—	—
3·7	8·68	0·1531	0·03078	131	124
11·2	3·24	0·0571	0·07876	194	172
19·1	3·00	0·0360	0·08087	121	146
Mittel					157

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

x	$10^{-3} K_3$		
0	131	195	121
0·014	129	184	114

11. Versuch.

2·62256 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0·5580$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 mit 0·08819-norm. Barytlaug titriert. $B = 0·19896$, $a = 0·0092$, $\theta = 25^\circ$.

t	P	B	$100 x$	$10^{-3} K_2'$	$10^{-2} K_3$ $x = 0·01$
0	11·28	0·1989	—	—	—
2	10·17	0·1794	0·00979	178	178
3·5	9·01	0·1589	0·02002	226	220
6·3	7·29	0·1286	0·03519	252	242
12·3	4·92	0·0868	0·05609	257	241
17·8	3·27	0·0578	0·07064	280	254
35	0·87	0·0153	0·09181	269	242
Mittel					229

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

x	$10^{-3} K_3$					
	2	680	560	408	272	222
1	580	519	401	279	234	179
0·3	149	148	127	98	87	77
0·1	270	247	216	172	163	147

Eine Messung wurde bei 0° ausgeführt. Man erhält die folgenden Werte für die Konstante.

12. Versuch.

3·03564 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot6458$. Die Salpetersäure wurde mit $0\cdot06482$ -norm. Thiosulfatlösung titriert. $B = 0\cdot17024$, $a = 0\cdot0219$, $\theta = 0^\circ$.

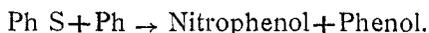
t	P	B	$100x$	$10^{-2} K'_2$	$10^{-2} K_3$
					$x = 0\cdot03$
0	13·14	0·1702	—	—	—
5	12·13	0·1571	0·006543	198	197
14·5	11·33	0·1467	0·01373	127	125
25	10·00	0·1295	0·02034	138	135
39·7	7·96	0·1031	0·03345	163	155
41·3	5·90	0·0764	0·04690	208	194
63	4·89	0·0623	0·05344	213	196
Mittel					167

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

x	$10^{-2} K_3$					
	1	143	86	76	70	71
0·01	197	128	137	163	203	207

In den Versuchen 1 bis 12 sind die Versuchsbedingungen so gewählt, daß Phenol im Überschuß vorhanden ist. Es ist immer nach Zusatz der notwendigen Menge Stickstoffdioxys Nitrierung eingetreten. Sobald aber Salpetersäure im Überschuß im Nitrierungsgemisch vorhanden war, bewirkte ein gleicher Zusatz von Stickstoffdioxid keine oder nur eine sehr geringe Nitrierung, was die folgenden Versuchstabellen zeigen

sollen. Diese auffallende Tatsache, welche auch Klemenc¹ mitteilt, kann einmal zur Ursache nur einen rein chemischen Vorgang haben, der den Mechanismus der Nitrierung selbst trifft, dann aber können vielleicht als weitere Ursachen Besonderheiten des Benzolsystems eine Rolle spielen. Die Möglichkeit, daß ein Überschuß an Salpetersäure die Nitrierung so stark beeinflußt, beziehungsweise sie bei den gegebenen Verhältnissen ganz verhindert, läßt sich mathematisch wenigstens voraussehen, wenn man annimmt, daß die Nitrierung eines Phenols durch eine andere Gleichung auszudrücken ist, als wir es bisher getan haben. Man kann nämlich annehmen, daß die Nitrierung so erfolgt, daß sich die Salpetersäure zuerst an einen Teil des Phenols anlagert und so eine Verbindung Phenol+Salpetersäure (Ph S) bildet. Diese Verbindung reagiert dann mit einem weiteren Molekül Phenol Ph und der Bildung von Nitrophenol



Die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit wäre dann also zu schreiben:

$$-\frac{d\text{Ph}}{dt} = K \cdot \text{Ph} \cdot \text{Ph S.}$$

Zwischen der Verbindung (Anlagerung) Ph S und ihren Komponenten ist ein Gleichgewicht

$$K' = \frac{[\text{Ph S}]}{[\text{Ph}] [\text{S}]} \quad (a)$$

anzunehmen. Bezeichnen wir in dieser Gleichung die veränderlichen Konzentrationen von

$$\text{Ph} = c_1, \text{ S} = c_2 \text{ und } \text{Ph S} = c_3,$$

so hat man noch die stöchiometrischen Bedingungen

$$\begin{aligned} A &= c_1 + c_3, \\ B &= c_2 + c_3, \end{aligned} \quad (b)$$

¹ Monatsh. f. Ch., 35, 110 (1914).

wenn A die Gesamtkonzentration des Phenols und B die der Salpetersäure bedeutet.

Die Geschwindigkeitsgleichung erhält dann die Form

$$-\frac{dA}{dt} = k c_1 \cdot c_3 = k c_1 (A - c_1).$$

Diese Gleichung hat bei gegebener Phenolkonzentration A ein Maximum der Geschwindigkeit für $c_1 = \frac{A}{2}$.¹ Diese Maximumbedingung erfordert einen bestimmten Wert der Salpetersäurekonzentration, der sich ergibt, wenn man diesen Wert für c_1 in die Gleichungen (a) und (b) einsetzt; man erhält so schließlich

$$\frac{1}{K'} = B - \frac{A}{2}.$$

Es ist also einerseits möglich, aus der Kenntnis der Werte von B bei dem für ein gegebenes A , für welche die Nitrierungsgeschwindigkeit den größten Wert hat, die Gleichgewichtskonstante K' zu berechnen. Man sieht dann aber auch, daß sich die Geschwindigkeit der Nitrierung ganz nach dem Werte von K' richten muß. Während also bei Phenol ein Molenüberschuß an Salpetersäure die Nitrierung sehr stark verlangsamt, kann bei einem anderen Stoff, z. B. bei dem von Wibaut² untersuchten Chlorbenzol, diese Besonderheit, sich umkehren, da hier K' einen ganz anderen Wert haben kann, oder aber es ist $K' = 0$, dann treten Verhältnisse auf, welche den Gehalt der Salpetersäure an Stickstoffdioxid allein betreffen, die natürlich mit dem Besprochenen in keiner Beziehung stehen.

¹ Auf diesen Punkt machte uns Prof. Wegscheider besonders aufmerksam.

² Siehe weiter unten.

13. Versuch.

1·04902 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot116$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 des Gemisches mit 0·08817-norm. Barytlauge titriert. $B = 0\cdot2688$, $a = 0\cdot01400$ $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	$100x$	K'_2
0	15·25	0·2688	—	—
13·9	14·96	0·2637	0·002557	148·10 ⁴
215	13·03	0·2297	0·01957	995·10 ³
364	11·96	0·2108	0·02901	117·10 ³
22 (Stunden)	11·25	—	—	—
30	11·37	—	—	—

14. Versuch.

1·302 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot279$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 des Gemisches mit 0·08817-norm. Barytlauge titriert. $B = 0\cdot2872$, $a = 0\cdot01704$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	$100x$
0	16·29	0·2872	—
9	16·03	—	—
55	15·83	—	—
300	15·93	—	—
24 (Stunden)	15·73	0·2774	0·004938

15. Versuch.

1·401 g Phenol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot298$. Die Salpetersäure wurde in je 5 cm^3 des Gemisches mit 0·08817-norm. Barytlauge titriert. $B = 0\cdot3026$, $a = 0\cdot0204$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	$100x$	K'_2
0	17·16	0·3026	—	—
2·1	16·94	0·2988	0·00194	343·10 ²
11·0	15·17	0·2676	0·00754	333·10 ²
26·5	14·84	0·2618	0·02045	181·10 ²
50·3	13·23	0·2334	0·03465	175·10 ²
77·3	12·67	0·2233	0·03960	127·10 ²
101	12·62	—	—	—
121	12·39	—	—	—

Aus den Messungsergebnissen sieht man, daß bei größerem Zusatz von Stickstoffdioxid eine geringe Nitrierung wohl eintritt, die aber sehr bald nach geringem Umsatz zum Stillstand kommt.

Über ähnliche Beobachtungen berichtet Wibaut,¹ und zwar bei der Nitrierung von Chlorbenzol, wo nur bei Überschuß von Salpetersäure die Nitrierung glatt vonstatten geht. Dieser Fall ist dem von uns beschriebenen gerade entgegengesetzt.

Wir möchten diesen auffallenden Tatsachen, die in einem scheinbaren Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetze stehen, eine nicht geringe Aufmerksamkeit entgegenbringen, denn es ist sehr wohl möglich, daß hier prinzipielle Fragen, die den Substitutionsvorgang selbst betreffen, dadurch eine wenigstens teilweise Beantwortung werden finden können.

Die in den Versuchen 1 bis 12 niedergelegten Werte von K_3 erfordern einen ganz bestimmten Wert von K . Nach Gleichung (14 a) ist

$$x = x_1 - \frac{x_2}{B}$$

und in den genannten Versuchen gehorcht x ungefähr der Gleichung

$$x = 0.07 - \frac{0.0000850}{B}$$

und der Wert von x , der nach dieser Gleichung ausgerechnet worden ist, ist als $x_{\text{ber.}}$ in die Tabellen der Versuche aufgenommen.

Obwohl die Werte von x_1 und x_2 , die hier bestimmt worden sind, nur der Größenordnung nach richtig sein dürften, geben sie uns doch ein ungefähres Bild über die bei einer Nitrierung auftretenden Verhältnisse hinsichtlich der entstehenden Nebenprodukte. Da nach Gleichung (11 a) $x_1 = \frac{K_2}{K_1}$, folgt, daß der Geschwindigkeitskoeffizient k_1 für die Nitrie-

¹ Rec. trav. Chim. 34, 250 (1915).

zung des Phenols in Äther etwa 14-mal größer ist als der für die Bildungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure. Es wird mithin die Menge des Nebenproduktes, welches bei der Bildung der salpetrigen Säure durch Oxydation des Phenols entstanden ist, etwa 7% von der Gesamtmenge des in Reaktion gebrachten Phenols ausmachen.

Es ist ferner nach Gleichung (11 a)

$$\alpha_2 = \frac{k_3}{k_1}$$

Da α_2 die Dimension $[ct^\circ]$ hat, ist k_3 nicht mit k_1 direkt vergleichbar. Mit Rücksicht auf die Gleichung

$$\alpha = \alpha_1 - \frac{\alpha_2}{B}$$

kommt man, wenn die Konzentration der Salpetersäure = Eins gesetzt wird, zu der Beziehung

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{k_2}{k_3} = 8 \cdot 10^2,$$

d. h. bei der Konzentration Eins der Salpetersäure ist der Koeffizient k_2 für die Bildungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure beim Phenol etwa 800-mal größer als der Koeffizient k_3 für die Nitrosierungsgeschwindigkeit. Es muß mithin in einem reagierenden Nitrierungsgemisch bei nicht zu kleiner Salpetersäurekonzentration beständig freie salpetrige Säure nachweisbar sein, was auch der Fall ist.

II.

Nitrierungsgeschwindigkeit des Guajakols.

16. Versuch.

1·8507 g Guajakol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot2984$. Die Salpetersäure wurde jodometrisch in je 5 cm^3 des Gemisches mit 0·06482-norm. Thiosulfatlösung titriert. $B = 0\cdot2494$; $a = 0\cdot01905$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	$100x$	$10^{-3} K_2'$	$10^{-3} K_3$ $\alpha=0.002$
0	19.25	0.2494	—	—	—
1.6	16.88	0.2186	0.01536	267	284
6.5	12.86	0.1666	0.04142	386	224
13	8.75	0.1132	0.06802	257	259
22.1	7.33	0.0948	0.07727	199	197
35.7	6.12	0.0792	0.08511	157	155
47.0	5.73	0.0742	0.08764	129	128

Mittel 207

Für andere Werte von α erhält man folgende Konstanten:

α	$10^{-3} K_3$					
0.04	251	206	219	166	128	104
0.02	287	215	235	181	142	127

17. Versuch.

1.8507 g Guajakol waren in 500 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0.2984$. Die Salpetersäure wurde jodometrisch in je 5 cm^3 des Gemisches mit 0.06482-norm. Thioisulfatlösung titriert. $B = 0.2530$, $a = 0.01878$, $\Theta = 15^\circ$.

t	P	B	$100x$	$10^{-3} K_2'$	$10^{-3} K_3$ $\alpha=0.002$
0	19.58	0.2530	—	—	—
2.5	17.64	0.2278	0.01258	149	330
5	15.37	0.1984	0.05320	174	420
10	11.40	0.1470	0.06839	221	332
17.2	9.03	0.1162	0.07908	204	260
33	7.38	0.0948	0.08329	145	158
43.2	6.73	0.0864	0.08699	126	126
50.7	6.16	0.0780	0.09704	118	160

Mittel 255

Für andere Werte von α erhält man folgende Konstanten:

α	$10^{-3} K_3$						
1	173	123	76	53	29	24	25
0.2	201	267	186	132	78	65	71
0.05	287	365	276	206	124	105	123
0.04	292	377	286	215	130	110	127
0.02	320	392	308	234	141	122	142

18. Versuch.

1.8304 g Guajakol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0.2952$. Die Salpetersäure wurde jodometrisch in je 5 cm^3 des Gemisches mit 0.06482-norm. Thiosulfatlösung titriert. $B = 0.14468$, $a = 0.01405$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	$100x$	$10^{-3} K_2'$	$10^{-3} K_3$ $x = 0.001$
0	11.16	0.1446	—	—	—
2.4	9.48	0.1228	0.01089	296	281
5.6	6.47	0.0878	0.03040	412	459
11.7	4.48	0.05808	0.04330	398	397
20.5	2.50	0.03328	0.05610	408	407
28	1.99	0.02580	0.05944	355	357
58.7	1.46	0.01894	0.06287	206	204
Mittel					350

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

x	$10^{-3} K_3$					
0.04	280	420	348	338	295	166
0.01	290	448	405	387	337	195

19. Versuch.

1.4640 g Guajakol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0.2363$. Die Salpetersäure wurde jodometrisch in je 5 cm^3 des Gemisches mit 0.06482-norm. Thiosulfatlösung titriert. $B = 0.1429$, $a = 0.01348$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	$100x$	$10^{-3} K_2'$	$10^{-3} K_3$ $x = 0.001$
0	11.12	0.1429	—	—	—
2.4	10.44	0.1351	0.00440	212	135
5.6	8.87	0.1149	0.01458	262	230
11.7	7.55	0.0976	0.02314	—	201
19	4.85	0.0626	0.04064	310	297
31.7	4.38	0.0565	0.04369	233	207
52.7	3.78	0.0487	0.04758	169	148
90.9	3.20	0.0412	0.05134	144	104
Mittel					188

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

x	$10^{-3} K_3$						
0.02	148	228	194	280	192	137	78
0.0001	160	221	207	303	208	151	104

Die Konstanten der Nitrierungsgeschwindigkeit zeigen beim Guajakol ein viel größeres Bestreben zu fallen als beim Phenol. Außer den gewöhnlichen Fehlerquellen dürfte hier vielleicht noch eine Ursache mit im Spiele sein, die man noch nicht berücksichtigen kann.

Aus den Beobachtungen berechnet sich

$$\alpha_1 = \frac{k_2}{k_1} = 3 \cdot 10^{-3} \quad \text{und} \quad \alpha_2 = \frac{k_3}{k_1} = 1 \cdot 6 \cdot 10^{-6},$$

d. h. die Nitrierungsgeschwindigkeit des Guajakols ist etwa $0 \cdot 3 \times 10^3$ mal größer als die der Bildung der salpetrigen Säure und bei einer Guajakolkonzentration $= 1$ ist die Bildungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure 3×10^3 mal größer als die der Nitrierungsgeschwindigkeit. Es muß beim Ablauf einer Nitrierung also salpetrige Säure nachweisbar sein, was auch immer gefunden wurde.

III.

Nitrierungsgeschwindigkeit von Ortho- und Para-Kresol.

a) Ortho-Kresol.

20. Versuch.

1·4933 g *o*-Kresol waren in 50 *cm*³ des Gemisches gelöst. $A = 0 \cdot 2765$. Die Salpetersäure wurde jodometrisch in je 5 *cm*³ des Gemisches mit 0·06281-norm. Thiosulfatlösung titriert. $B = 0 \cdot 2331$, $a = 0 \cdot 01874$, $\theta = 0^\circ$.

<i>t</i>	<i>P</i>	<i>B</i>	100 <i>x</i>	$10^{-3} K_2'$	$10^{-3} K_3$ $\alpha = 0 \cdot 3$
0	18·56	0·2331	—	—	—
4·5	16·29	0·2046	0·01426	105	833
8·5	14·08	0·1768	0·02814	121	861
13·5	12·08	0·1517	0·04070	128	784
17·0	9·95	0·1249	0·05408	160	854
21·8	8·65	0·1086	0·06224	161	800
31	5·69	0·0714	0·08083	211	854
63	3·18	0·0399	0·09660	191	651

Mittel 805

Für andere Werte von α erhält man folgende Konstanten:

α							Δ
0	K_2'	[105·10 ³] ¹	121·10 ³	128·10 ³	160·10 ³	161·10 ³	
					211·10 ³	191·10 ³	2·096
1	K_3	[618·10 ²]	455·10 ²	451·10 ²	455·10 ²	408·10 ²	
					398·10 ²	281·10 ²	1·437
0·7	»	[754·10 ²]	636·10 ²	544·10 ²	561·10 ²	511·10 ²	
					509·10 ²	367·10 ²	1·2389
0·5	»	[687·10 ²]	728·10 ²	610·10 ²	672·10 ²	618·10 ²	
					634·10 ²	467·10 ²	1·538
0·3	»	[833·10 ²]	861·10 ²	784·10 ²	854·10 ²	800·10 ²	
					854·10 ²	651·10 ²	0·738
0·1	»	[718·10 ²]	729·10 ²	825·10 ²	104·10 ³	143·10 ³	
					126·10 ³	107·10 ³	1·768

Die berechneten Werte für die Konstante K_3 für ein bestimmtes α haben einmal Differenzen untereinander, die durch die Versuchsfehler bedingt sind, ferner aber auch einen gewissen Gang. Durch ein bloßes Ansehen solcher konstanten Werte ist es nicht möglich zu entscheiden, welche Reihe, ob die z. B. für $\alpha = 0·7$ oder die für $\alpha = 0·5$ (siehe die vorangehende Tabelle) die besseren Konstanten enthält. Als Kriterium dafür nehmen wir in einer Reihe den Wert von Δ im Ausdruck

$$\begin{aligned}
 & + \frac{z_1 - z_2}{z_1 + z_2} + \frac{z_1 - z_3}{z_1 + z_3} + \dots + \frac{z_1 - z_n}{z_1 + z_n} + \frac{z_2 - z_3}{z_2 + z_3} + \frac{z_2 - z_4}{z_2 + z_4} + \dots \\
 & \dots + \frac{z_2 - z_n}{z_2 + z_n} + \frac{z_3 - z_4}{z_3 + z_4} + \dots + \frac{z_{n-1} - z_n}{z_{n-1} + z_n} = \Delta
 \end{aligned}$$

an. Hier bedeuten $z_1, z_2 \dots z_n$ die Zahlenwerte für die n Konstanten einer Reihe für ein bestimmtes α . Die Zahl der Summanden ist, wenn die Reihe n Konstante enthält, $\frac{n(n-1)}{2}$.

Die Differenzen sind absolut zu nehmen. Je kleiner nun der Wert von Δ ist, um so mehr sind die konstanten Werte in der betrachteten Reihe wirklich »konstant«.

¹ Die eingeklammerten Werte werden nicht berücksichtigt.

21. Versuch.

1.4933 g *o*-Kresol waren in 50 cm³ des Gemisches gelöst. $A = 0.2765$. Die Salpetersäure wurde jodometrisch in je 5 cm³ des Gemisches mit 0.06281-norm. Thiosulfatlösung titriert. $B = 0.2271$, $a = 0.01789$, $\theta = 0^\circ$.

t	P	B	$100x$	$10^{-3} K_2^I$	$10^{-2} K_3$ $\alpha = 0.5$
0	18.08	0.2271	—	—	—
3.5	16.83	0.2114	0.00785	—	[686]
7	15.55	0.1953	0.01589	80.9	628
13	13.14	0.1650	0.03103	97.7	599
16	11	0.1381	0.04447	129	690
21	9.69	0.1217	0.05269	134	594
33	5.82	0.0731	0.07700	190	636
64	2.91	0.0365	0.09528	202	525
Mittel					612

Für andere Werte von α erhält man folgende Konstanten:

α		10^{-2}							Δ
0	K_2^I	—	809.9	977	1290	1340	1900	2020	—
1	K_3	[595]	506	444	463	420	407	319	1.35
2	>	[508]	373	288	283	249	228	166	2.03
0.3	>	[807]	689	700	806	770	[844]	724	0.748
0.5	>	[686]	628	599	660	594	636	525	0.697
0.7	>	[648]	574	524	561	514	518	415	0.968

b) Para-Kresol.

22. Versuch.

1.4903 g *p*-Kresol waren in 50 cm³ des Gemisches gelöst. $A = 0.2758$. Die Salpetersäure wurde jodometrisch in je 5 cm³ des Gemisches mit 0.06281-norm. Thiosulfatlösung titriert. $B = 0.2292$, $a = 0.01448$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	$100x$	$10^{-3} K_2^I$	$10^{-2} K_3$ $\alpha = 0.6$
0	18.25	0.2292	—	—	—
4	16.68	0.2095	0.00986	99.0	721
11	13.12	0.1648	0.03222	148	684
17	9.57	0.1202	0.05451	215	701
28	4.82	0.0605	0.08435	354	717
49	4.11	0.0516	0.08881	[241]	[475]
Mittel					703

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

x		10^{-2}					Δ
0	K_2'	990	1480	2150	3540	2410	—
1	K_3	615	523	508	515	[324]	0·3249
0·4	>	780	964	874	986	[629]	0·3994
0·6	>	721	684	701	717	[475]	0·1614
0·8	>	666	591	588	610	[384]	0·2022

23. Versuch.

1·4903 g *p*-Kresol waren in 50 cm^3 des Gemisches gelöst. $A = 0·2758$. Die Salpetersäure wurde jodometrisch in je 5 cm^3 des Gemisches mit 0·06281-norm. Thiosulfatlösung titriert. $B = 0·2292$, $a = 0·01448$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	100 x	$10^{-3} K_2'$	$10^{-3} K_3$
0	17·63	0·2292	—	—	—
3	13·15	0·1997	0·01086	112	793
7	9·82	0·1751	0·02818	148	738
11·5	6·89	0·1232	0·04905	201	722
15·5	4·22	0·0865	0·06745	274	754

Mittel 751

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

x	$10^{-2} K_3$			
1	745	666	636	652
0·6	840	831	842	900

IV.

Brenzkatechin und Resorcin.

Diese bieten bei dem Nitrierungsvorgang, wie wir ihn bis jetzt angewendet und beschrieben haben, so große praktische Schwierigkeiten, daß wir keine brauchbaren Resultate erhalten haben. Es bilden sich sehr stark gefärbte Stoffe und die Titration wird dadurch außerordentlich erschwert.

V.

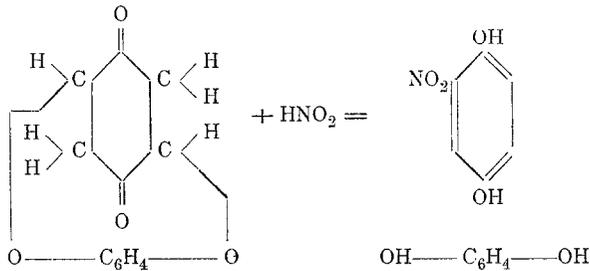
Das Verhalten einer ätherischen Lösung von Hydrochinon gegen Salpetersäure.

Setzt man zu einer Lösung von Hydrochinon in absolutem Äther eine Lösung von absoluter Salpetersäure in Äther zu, so erhält man sofort eine starke Gelbfärbung, welche auch nach mehrstündigem Stehen sich nicht ändert. Die Lösung enthielt in einem besonderen Falle zirka 0·25 Mole/Liter Hydrochinon und zirka 0·15 Mole/Liter Salpetersäure.

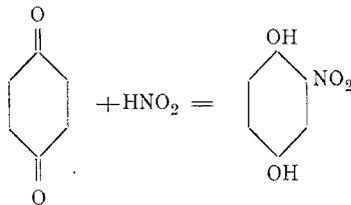
Fügt man nun zu so einer Lösung bei zirka 15° eine geringe Menge einer Lösung von Stickstoffdioxyd in Äther hinzu, so tritt sofort Erwärmung und unter stürmischer Gasentwicklung Ausscheidung der grünschwarzen, metallisch glänzenden Nadeln von Chinhydron ein. Das entweichende Gas ist reines Stickoxyd. Das Chinhydron scheidet sich chemisch rein sofort mit dem richtigen Schmelzpunkt aus. Läßt man das Gefäß mit dem ausgeschiedenen Chinhydron einige Zeit stehen, so beginnt sich dieses langsam wieder zu lösen und gleichzeitig tritt eine Abnahme des Salpetersäuretitors, d. h. es tritt Nitrierung ein, was auch an der dunkelgelben Färbung des Äthers ohneweiters zu sehen ist. Der Mechanismus der hier vor sich gegangenen Reaktion kann nur der sein, daß nach dem Hinzufügen von Stickstoffdioxyd zur Mischung die oxydierende Wirkung der Salpetersäure ausgelöst und Hydrochinon zu Chinon oxydiert wird, welches sich mit noch nicht oxydiertem Hydrochinon zu Chinhydron vereinigt und ausscheidet. Der weitere Vorgang ist wahrscheinlich der, daß die salpetrige Säure sich nun an das Chinhydron anlagert unter Bildung von Nitrokörpern und so mit der Zeit dann die Übersättigung für ersteres aufgehoben wird und in Lösung geht.

Vorliegende Beobachtung ist deshalb bemerkenswert, wie es uns scheint, weil man hier gleichsam stufenweise die Vorgänge bei der Nitrierung eines Phenols beobachten kann. Ferner sieht man, daß mitunter durch den Zusatz des Stickstoffdioxyds zu Salpetersäure die Geschwindigkeit der Oxydation derselben gegenüber dem Phenol einen sehr großen

Wert erreichen kann. Mit inbegriffen ist die Beobachtung, daß Zusatz von Stickstoffdioxid sowohl die oxydierende wie die nitrierende Wirkung bei der Salpetersäure erst auslöst. Ob bei Nitrierung eine Reduktion der Salpetersäure immer vorausgeht, derart, daß erst die salpetrige Säure durch Anlagerung an das Oxydationsprodukt »nitriert«, kann man allgemein nicht beantworten. In dem beobachteten Fall ist diese Annahme ohneweiters möglich, denn die weitere Nitrierung des Chinhydrons kann man so schreiben, wenn man mit Valeur¹ für Chinhydron die mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmende Formel zugrunde legt:



Es ist vielleicht verständlicher, daß ein Chinhydron, welches die betrachtete Konstitutionsformel besitzt, eine Bildung des Nitrohydrochinons durch Einwirkung von salpetriger Säure leichter ermöglichen könnte, als wenn Chinon nach der Gleichung



mit salpetriger Säure zur Reaktion gebracht wird, denn in diesem letzteren Falle muß eine Wanderung des zur Carbonylgruppe metaständigen Wasserstoffes an diese erfolgen, während in ersterem Falle Wanderung des Wasserstoffes zu einer orthoständigen Carbonylgruppe zu erfolgen hat.²

¹ Ann. Chim. et Phys. (7), 21, 560 (1900).

² Über die Nitrierung des Hydrochinons; Eilbs, Journ. f. prakt. Ch., 48, 178 (1893).

Daß salpetrige Säure nitrierend wirkt, weiß man aus den Untersuchungen von Weselsky¹ und von vielen anderen Autoren. Besonders hat diese Eigenschaft der salpetrigen Säure Schmied² untersucht, der die Einwirkung des Chinons auf salpetrige Säure studierte. Obwohl seine Versuche mit den unseren nicht direkt vergleichbar sind, da Schmied die Einwirkung von Stickstoffdioxid (aus arseniger Säure und Salpetersäure erzeugt) studierte, wir aber wenigstens vorübergehend eine Lösung von salpetriger Säure in Äther haben, die die oben beschriebene Nitrierung gibt, so kann hinsichtlich der beiden Beobachtungen nur ein quantitativer Unterschied in den Ausbeuten an reinem Nitroprodukt vorliegen.

Zur quantitativen Untersuchung der Nitrierungsgeschwindigkeit eignete sich jedoch Hydrochinon des beschriebenen besonderen Verhaltens wegen nicht und es werden andere Versuchsbedingungen als die hier gewählten notwendig sein, um eine Messung zu ermöglichen.

VI.

Resorcinmonomethyläther.

24. Versuch.

1·3527 g Resorcinmonomethyläther waren in 50 cm³ des Gemisches gelöst. $A = 0\cdot218$. Die Salpetersäure wurde jodometrisch in je 5 cm³ mit 0·06482-norm. Thiosulfatlösung titriert. $B = 0\cdot2304$, $a = 0\cdot01115$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	100 x	$10^{-3} K_2'$	$10^{-3} K_3$ $x = 0\cdot2$
0	17·78	0·2304	—	—	—
4·7	17·30	0·2252	0·00259	362·10 ³	334
9·5	13·03	0·1688	0·03079	277·10 ⁴	139
12·7	9·87	0·1278	0·05128	514·10 ⁴	204
21·4	6·66	0·0862	0·07208	591·10 ⁴	219
29·0	5·71	0·0738	0·07824	553·10 ⁴	145
39·0	5·52	0·0714	0·07947	430·10 ⁴	151

Mittel 197

¹ B. 4, 619 (1871).

² B. 33, 3244, 3246 (1900).

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

	Δ						
0·1	634.10 ³	147.10 ³	257.10 ³	300.10 ³	274.10 ³	212.10 ³	1·646
0·2	334.10 ³	139.10 ³	204.10 ³	219.10 ³	195.10 ³	151.10 ³	1·197
2	602.10 ²	511.10 ²	546.10 ²	458.10 ²	383.10 ³	293.10 ²	1·511
3	590.10 ²	447.10 ²	460.10 ²	379.10 ²	314.10 ²	250.10 ²	1·551
5	360.10 ²	273.10 ²	320.10 ²	218.10 ²	178.10 ²	136.10 ²	—

25. Versuch.

1·4451 g Resorcinmonomethyläther waren in 50 cm³ des Gemisches gelöst. $A = 0·233$. Die Salpetersäure wurde jodometrisch in je 5 cm³ des Gemisches mit 0·06482-norm. Thio-sulfatlösung titriert. $B = 0·2102$, $a = 0·01003$, $\theta = 15^\circ$.

t	P	B	100 x	$10^{-3} K_2'$	$10^{-3} K_3$ $x = 0·2$
0	16·22	0·2102	—	—	—
2·5	15·16	0·1964	0·006871	207.10 ⁴	165
7·5	14·54	0·1886	0·01089	103.10 ⁴	—
12·2	12·43	0·1621	0·02401	321.10 ⁴	109
20·2	7·92	0·1026	0·05381	366.10 ⁴	176
25·5	6·55	0·0848	0·06268	402.10 ⁴	183
29·9	5·57	0·0722	0·06904	436.10 ⁴	174
41·5	5·02	0·0650	0·07260	360.10 ⁴	146

Mittel 158

Für andere Werte von x erhält man folgende Konstanten:

x	$10^{-3} K_3$						
1	[1370]	603	555	678	622	596	447
0·1	163	—	139	202	235	210	169

Übersicht.

1. Phenol. Nimmt man das Mittel aus den mitgeteilten Versuchen, so findet man für die Konstante der Nitrierungsgeschwindigkeit für Phenol

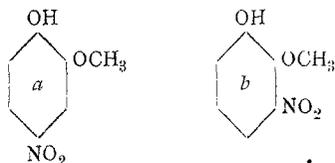
θ	K_3
0°	167.10 ² ,
15	441.10 ² ,
25	187.10 ³ .

Der Temperaturkoeffizient ist für 10° , wie ohneweiters zu ersehen, im Temperaturintervall 15 bis 25° zirka 4.2 , im Intervall 0 bis 15° ändert sich die Geschwindigkeitskonstante nur um das 2.6 -fache. Einen ähnlichen Temperaturkoeffizienten für die Substitution einer Nitrogruppe in dem Benzolkern gibt auch Martinsen¹ an.

2. Guajakol. Hier findet man für die Konstante der Nitrierungsgeschwindigkeit bei 15°

$$K_3 = 250 \cdot 10^3.$$

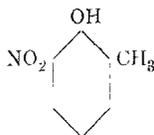
Das Produkt, das sich bei Nitrierung von Guajakol in Äther bildet, besteht aus den Isomeren² a) 4-Nitro-Guajakol und b) 3-Nitro-Guajakol:



3. *o*-Kresol. Die Konstante der Nitrierungsgeschwindigkeit bei 0° beträgt

$$K_3 = 705 \cdot 10^2.$$

Über die Nitrierung des *o*-Kresols und der dabei entstehenden Produkte unterrichten uns die Beobachtungen von Hofmann und v. Miller,³ Rapp⁴ und Hirsch.⁵ Die Beobachtungen des letzteren ergaben, daß sich vorwiegend, wenn die Methylgruppe in 1 steht, 1, 2, 3-Nitro-*o*-Kresol bildet:



¹ Zeitschr. f. physik. Ch., 59, 627 (1907).

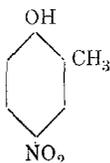
² Klemenc, Monatsh. f. Ch., 37, 701 (1912).

³ B. 14, 568 (1881).

⁴ B. 18, 1512 (1885).

⁵ A. 224, 174 (1885).

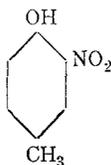
während nur als Nebenprodukt auch etwas 1, 2, 5-Nitro-*o*-Kresol entsteht:¹



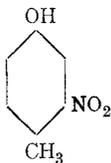
4. *p*-Kresol. Die Konstante der Nitrierungsgeschwindigkeit bei 15° beträgt

$$K_g = 727 \cdot 10^2.$$

Mit der Nitrierung des *p*-Kresols haben sich Armstrong und Thorpe,² Hofmann und v. Miller,³ Baedel⁴ und Frische⁵ befaßt. Alle erhielten immer nur ein und dasselbe Nitrokresol



Das isomere Nitro-*p*-Kresol



erhält man nur auf einem Umwege.⁶

5. Resorcinmonomethyläther. Die Konstante der Nitrierungsgeschwindigkeit bei 15° beträgt

$$K_g = 177 \cdot 10^3.$$

¹ Konstitutionsbeweis folgt aus den Beobachtungen von Nötling und Salis; B. 14, 978 (1881).

² Journ. f. prakt. Ch., 14, 452 (1876).

³ B. 14, 568 (1881).

⁴ A. 217, 51 (1882).

⁵ A. 224, 137 (1884).

⁶ Meister, Lucius und Brüning, C. (1909), I, 965.

Über die Nitrierung des Resorcinmonomethyläthers liegen keine Beobachtungen vor. Es ist mithin nicht bekannt, welche Substitutionsprodukte erhalten werden. Es sind, die besonderen Eigenschaften der Hydroxyl-, beziehungsweise der Methoxylgruppe in Betracht ziehend, drei isomere Mononitroprodukte zu erwarten. Demzufolge hat auch Kietaibl¹ bei der Nitrierung des Resorcinmonoäthyläthers drei isomere Mononitroverbindungen erhalten. Henrich und Eisenach² dagegen erhielten bei der Nitrosierung des Resorcinmonomethyläthers nur zwei isomere Mononitrosoverbindungen in reinem Zustande.

Zusammenfassung.

1. Der Nitrierungsvorgang ist allgemein ein positiv-autokatalytischer und die Geschwindigkeit der Nitrierung selbst ist abhängig von der Konzentration der Salpetersäure an Stickstoffdioxid, beziehungsweise salpetrige Säure.

2. Es wird, diese Tatsache zugrundeliegend, eine Gleichung für die Nitrierungsgeschwindigkeit eines Benzolderivates abgeleitet, die im besonderen Fall auf Phenole angewendet, auch dem Umstand Rechnung tragen muß, daß die bei der Nitrierung sich bildende salpetrige Säure, welche die Ursache des autokatalytischen Charakters des Nitrierungsvorganges ist, vom Phenol selbst aufgenommen wird.

3. Der rein autokatalytische Vorgang einer Nitrierung in Äther äußert sich darin, daß reine, stickstoffdioxid- und salpetrigsäurefreie Salpetersäure nicht nitriert. Stickstoffdioxid leitet sowohl die Nitrierung als auch die Oxydationswirkung der Salpetersäure gegenüber dem Benzolderivat ein.

4. Ist bei den Nitrierungen in Äther die Salpetersäuremolekulanahl größer als die des Phenols, beziehungsweise Guajakols, so tritt im Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz die Nitrierung nicht ein oder sie bleibt nach ganz kleinem Umsatz stehen. Die mögliche Ursache wird angeführt.

¹ Monatsh. f. Ch., 19, 540 (1898).

² Journ. f. prakt. Ch. (2), 70, 332 (1904).

5. Es werden die Geschwindigkeitskonstanten der Nitrierung von Phenol, Guajakol, *o*- und *p*-Kresol und des Resorcinmonomethyläthers mitgeteilt.

Vorliegende Arbeit wurde zum Teil durch eine Verleihung aus der Ponti-Widmung durch die hohe Kaiserl. Akademie unterstützt.
