

Zur Kenntnis der Kjeldahl-Reaktion IV

Von

Georg-Maria Schwab und **Otto Neuwirth**

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Februar 1957)

Sulfanilsäure ist Zwischenprodukt der Kjeldahlisierung von Anilin und vermag auch die Schwefelsäureoxydation von Naphthalin zu katalysieren.

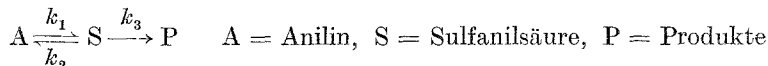
Ergänzend zu vorhergehenden Arbeiten^{1, 2} wurden die folgenden, in den beiden Untersuchungen geforderten Erscheinungen geprüft:

1. Als Zwischenprodukt der Kjeldahlisierung von Anilin tritt Sulfanilsäure als *Arrhenius*scher Körper auf.

2. Die Naphthalinoxydation wird durch Zusatz eines Zersetzungsrückstandes von Anilin beschleunigt, eine umgekehrte Beschleunigung der Anilinoxydation mit Naphthalinrückstand tritt nicht auf.

1. Zwischenprodukt der Kjeldahlisierung von Anilin

Der Mechanismus der Kjeldahlisierung von Anilin wurde in einer früheren Arbeit untersucht², und es konnte auf Grund chromatographischer und kinetischer Befunde festgestellt werden, daß in der Reaktion



S ein *Arrhenius*scher Zwischenkörper ist, das heißt $k_3 \ll k_2$, und S liegt im Gleichgewicht neben Anilin vor, ohne unmittelbar nach der Bildung zersetzt zu werden. S wurde chromatographisch als Sulfanilsäure erkannt.

¹ G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallidis, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 803 (1951), I. Mitt.

² G.-M. Schwab und S. Caramanos, Mh. Chem. **86**, 341 (1955), III. Mitt.

Dieser Mechanismus sowie die Natur von S konnte nun eindeutig nachgewiesen werden, indem eine direkte Isolierung und Analyse der Sulfanilsäure auf folgendem Wege durchgeführt wurde:

Eine Lösung von 10 ml Anilin in 80 ml H_2SO_4 ($d = 1,84$) wurde 15 Min. bei $300^\circ C$ zersetzt, der gebildete schwarze Rückstand abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Sowohl aus dem Filtrat als auch aus der Waschflüssigkeit kristallisierten nach 24stünd. stehen farblose, rhombische Plättchen aus. Daß es sich hierbei nicht um $(NH_4)_2SO_4$ oder Anilinsulfat handelt, wurde qualitativ dadurch nachgewiesen, daß die Substanz sich beim Glühen vollständig verflüchtigt und mit Bariumchlorid keine Bildung eines Sulfatniederschlages erfolgt. Endgültigen Beweis ergibt die IR-Aufnahme in Abb. 1, welche das Spektrum einer Sulfanilsäure p. a. Merck (1) sowie der isolierten Plättchen (2) zeigt. Beide Spektren stimmen vollkommen überein.

2. Beschleunigung der Naphthalinoxydation

Schwab und Schwab-Agallidis¹ fanden, daß bei Zusatz einer Portion der nach Kjeldahlisierung von Anilin erhaltenen Rückstandslösung zu Naphthalin + H_2SO_4 die Zersetzung bei zirka $300^\circ C$ schneller erfolgt, als dies ohne Zusatz der Fall ist. Eine umgekehrte Beschleunigung der Anilinreaktion durch Naphthalinrückstand wurde nicht beobachtet, das heißt die Beschleunigung erfolgt nicht durch Bildung einer Verbindung zwischen Naphthalin einerseits und Anilin andererseits und deren leichtere Zer-

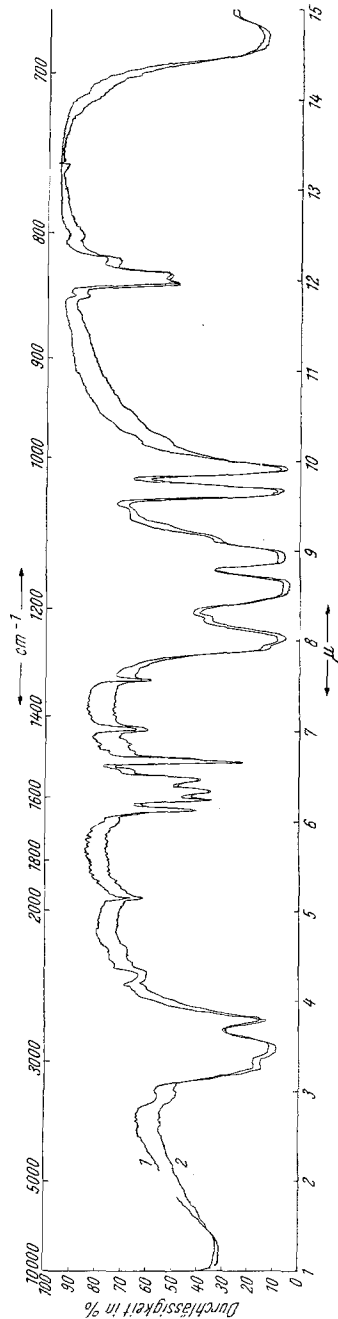


Abb. 1. IR-Spektrum; 1. Sulfanilsäure Merck, 2. Produkt aus Anilin + H_2SO_4

setzung, sondern ist einseitig katalytisch. Nach der Auffindung von Sulfanilsäure als Zwischenprodukt der Kjeldahlisierung von Anilin mußte man annehmen, daß diese das wirksame Agens darstellt. Zum Beweis

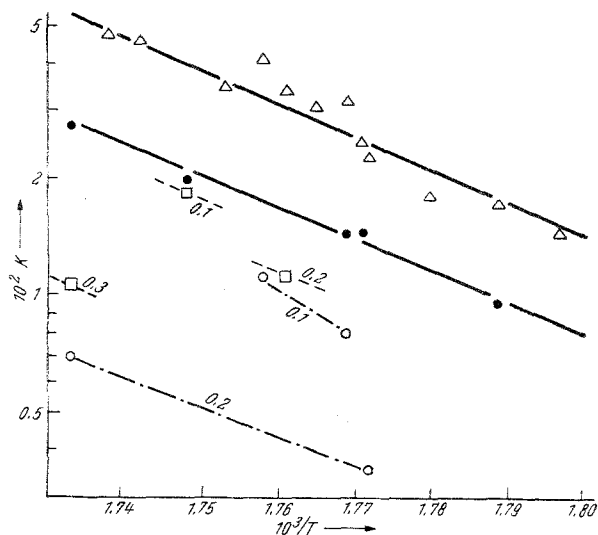


Abb. 2. Oxydation von Naphthalin; 1. Allein ●, 2. mit totgebrannter Anilinlösung ○, 3. mit Anilinlösung □, 4. mit Sulfanilsäure △

wurden die Geschwindigkeitskonstanten der folgenden Reaktionen gemessen und in Abb. 2 eingetragen:

1. Naphthalin (1,15 mol. Lösung) + H_2SO_4 konz. (= Lösung 1).
2. Lösung 1 + Restlösung von Anilin nach 150 Min. Zersetzung („totgebrannt“) ○.
3. Lösung 1 + Restlösung von Anilin nach 30 Min. Zersetzung □.
4. Lösung 1 + Sulfanilsäure △.

Die Tabelle 1 enthält die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_1 bis k_4 für die Lösungen 1 bis 4. Der Zusatz in Klammern hinter den Werten k_2 und k_3 bedeutet die Anzahl mMol Anilin, aus denen der betreffende Zusatz gewonnen wurde.

Man sieht aus Abb. 2 und der Tabelle 1, daß Lösung 2 (○) gegenüber Lösung 1 (●) eine Verzögerung aufweist. Diese ist nur scheinbar und rührt von der Verdünnung durch die steigenden Mengen Schwefelsäure her, in denen die steigenden Mengen des Zusatzes gelöst waren. In (1) war ja gefunden worden, daß die Geschwindigkeitskonstante I. Ordnung ihrerseits mit der absoluten Anfangskonzentration ansteigt.

Weniger groß ist die durch Zusatz des 30-Min.-Rückstandes (□) hervorgerufene Verzögerung, da hier die konzentrationsbedingte Ver-

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Naphthalinoxydation (min^{-1})

T °C	k_1	k_2	k_3	k_4
280	0,0790	—	—	—
283	0,0585	—	—	0,154
286	0,0952	—	—	0,172
288	—	—	—	0,180
290	—	0,0360 (0,2)	—	0,228
291	0,144	—	—	0,250
292	0,145	0,0798 (0,1)	—	0,322
293	—	—	—	0,310
294	—	—	0,112 (0,2)	0,342
296	—	0,1125 (0,1)	—	0,411
297	—	—	—	0,350
299	0,200	—	0,186 (0,1)	—
300	—	—	—	0,460
302	—	—	—	0,477
303	0,276	0,0705 (0,2)	0,108 (0,3)	—

langsamung der Reaktion durch die beschleunigende Wirkung des Zwischenproduktes teilweise aufgehoben wird. Es ergibt sich also, daß der „totgebrannte“ Rückstand (O), in welchem die intermediär auftretende Sulfanilsäure bereits zersetzt ist, keine beschleunigende Wirkung ausübt. Beschleunigung tritt jedoch auf, wenn der Reaktionsrückstand des Anilins noch Sulfanilsäure enthält. Dieser Fall ist in Lösung 3 (\square) verwirklicht und wurde auch in der früheren Untersuchung beobachtet.

Lösung 4 (\triangle), in welcher 10 mg reiner Sulfanilsäure zu Naphthalin + H_2SO_4 zugesetzt wurden, zeigt, daß die Sulfanilsäure tatsächlich das wirksame Produkt ist. Hier ist die Beschleunigung deutlich; daß die Wirkung eine katalytische ist, zeigt die Beobachtung, daß 10 mg Sulfanilsäure, allein gelöst in 1 ml Schwefelsäure, bei 310° keine Gasentwicklung ergaben.