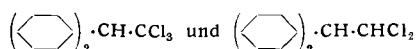


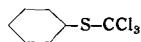
diese nur dann in ihrer Wirksamkeit verglichen werden dürfen, wenn sie gegen gleiches Testmaterial gleichzeitig geprüft werden.

Riemenschneider¹⁰⁾ führt die kontaktinsektizide Wirksamkeit der DDT-ähnlichen Verbindungen in Anlehnung an Begriffsbildungen der Farbstoff-Chemie auf das Vorhandensein von kontaktophoren und auxokontakten Gruppen zurück, wobei letztere positiven oder negativen Sinn haben können. Als kontaktophore Gruppen gelten nach Riemenschneider u. a.



¹⁰⁾ R. Riemenschneider, diese Ztschr. 60, 70 [1948].

Grundsätzlich ähnlich liegen die Verhältnisse bei den hier beschriebenen einkernigen Verbindungen. Die Gruppe



ist daher als neue kontaktophore Gruppe anzusehen.

Wie man häufig von einem Problem ausgehend bei intensiver Bearbeitung zwangsläufig oder überraschend zu unerwarteten Ergebnissen anderer Richtung gelangt, so wurden auch hier bei der Suche nach fungistatisch stark wirksamen neuen Produkten in den Phenyl-trichlormethylsulfiden Verbindungen gefunden, die gleichzeitig hohe fungistatische und kontaktinsektizide Wirksamkeit aufweisen. Dies dürfte für besondere Zwecke der Praxis (z. B. Konservern von Textilien, biologischen Sammlungen usw.) von Interesse sein.

Eingeg. am 17. Juli 1953 [A 511]

Die Kjeldahlisierung des Harnstoffs

Kinetik der Kjeldahl-Reaktion, II. Mitteilung

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB und Dr. ELLY SCHWAB-AGALLIDIS

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Die Einwirkung von überschüssiger konz. Schwefelsäure auf Harnstoff bei höheren Temperaturen wurde durch Messung der Entwicklungsgeschwindigkeit des Kohlendioxys kinetisch verfolgt. Es wird gezeigt, daß eine verzweigte Reaktionskette vorliegt, in der Sulfaminsäure und Imidosulfonsäure als intermediäre Kettenträger auftreten. Für die Sulfonylyse des Oxamids ist ein entsprechender Mechanismus anzunehmen. Die möglichen Folgerungen für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl werden besprochen.

In einer früheren Arbeit¹⁾ ist die Kjeldahl-Oxydation von Anilin kinetisch untersucht worden, indem die Gasentwicklung aus Anilin-Schwefelsäure-Mischungen mit einem Strömungsmesser als Funktion von Zeit, Konzentration und Temperatur verfolgt wurde. Es wurde gefunden, daß Anilin in Abwesenheit von Katalysatoren in einer Reaktion von formal erster Ordnung zu Kohlendioxid oxydiert wird, daß aber die Geschwindigkeitskonstante mit der Anfangskonzentration des Anilins ansteigt. Aus den Versuchen wurde geschlossen, daß Zwischenprodukte, vermutlich Sulfonsäuren, als Beschleuniger wirken. Zur weiteren Aufklärung des Mechanismus dieser wichtigen Reaktion wurde in der vorliegenden Arbeit zunächst eine Substanz untersucht, bei der die Abspaltung des Ammoniaks keine gleichzeitige Oxydation voraussetzt, nämlich Harnstoff.

Dieser wird durch konz. Schwefelsäure bei Temperaturen oberhalb 140 °C rasch nach der Bruttogleichung



sulfonyliert. Es konnte also auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit in der früher beschriebenen Anordnung am Strömungsmesser laufend verfolgt werden. Das Integral der Strömungsgeschwindigkeit über die Zeit entsprach dabei immer genau dem aus der Bruttogleichung zu erwartenden Volumen (5 mMol Harnstoff entwickeln 120 cm³ CO₂ von Normaldruck und Zimmertemperatur, also 45 (cm H₂SO₄).min des a.a.O. beschriebenen Strömungsmessers)*.

¹⁾ G.-M. Schwab u. E. Schwab-Agallidis, J. Amer. Chem. Soc. 73, 803 [1951].

*) Dieser ist eine Staukapillare mit Differentialmanometer, in dem 1 cm Steighöhe der Schwefelsäure $2,69 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ CO₂ bedeutet. Gasvolumina sind daher in (cm H₂SO₄).min meßbar.

Allgemeine Ergebnisse

Bei einer Ausgangskonzentration von $\frac{5}{3}$ Mol/l, also 300 mg Harnstoff in 3 cm³ Schwefelsäure, beobachtet man nach einer kurzen Induktionsperiode einen Abfall der Geschwindigkeit nach erster Ordnung. Bei verschiedenen Temperaturen wurden die in Tabelle 1 angegebenen Konstanten erster Ordnung gefunden.

°C	k
165	0,035
171	0,064 ₅
177	0,112 ₆
187	0,326

Tabelle 1
Geschwindigkeitskonstanten k = $\frac{d \log (d[\text{CO}_2]/dt)}{dt}$
für $\frac{5}{3}$ Mol/l Harnstoff

Aus diesen Daten berechnet sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 41 kcal/Mol. Nun kann nach allen vorliegenden Erfahrungen und Theorien (vgl. ¹⁾) bei so hoher Aktivierungsenergie eine einfache Urreaktion nicht bei Temperaturen unterhalb etwa 300 °C merklich werden. Die wahrscheinlichste Erklärung ist daher ein Kettenmechanismus.

Diese Annahme wird bestätigt durch folgende Beobachtung: Wenn eine höhere Anfangskonzentration angewandt wird (5 Mol/l), bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit bei 150 °C zwar 10 bis 15 min annähernd konstant, steigt dann aber plötzlich auf mindestens fünfmal höhere Werte, um schließlich schlagartig auf Null abzufallen. Diese Erscheinung muß als eine Art „Explosion“ aufgefaßt werden. Daß es sich nicht um eine „Wärmeexplosion“ infolge ungenügend werdender Wärmeabfuhr handeln kann, geht aus dem Temperaturverlauf hervor. Während der Explosion steigt nämlich die Temperatur nicht, sondern fällt

sogar um 5 bis 10 °C, weil die Flüssigkeit als Schaum in den höheren, aus dem Heizbad herausragenden Teil des Reaktionsrohrs emporgetragen wird. Also wird zweifellos während der Induktionsperiode ein Katalysator bzw. Ketenträger gebildet, der dann, wenn er die nötige Konzentration erreicht hat, verzweigte Ketten ausbildet. Bei der explosionslosen niedrigeren Anfangskonzentration von $\frac{5}{8}$ Mol/l wird diese kritische Konzentration des Zwischenstoffes nicht erreicht; bei 3,3 Mol/l ist der Verlauf schwankend.

Weiter zeigte sich, daß der Zwischenkörper nicht sehr instabil sein kann: Setzt man zu der nach Zersetzung von $\frac{5}{8}$ Mol/l Harnstoff verbliebenen Restlösung nochmals $\frac{5}{8}$ Mol/l Harnstoff zu, so zerstetzt sich bei derselben Temperatur diese zweite Dosis explosiv, und zwar ohne deutliche Induktionsperiode, und eine dritte Dosis Harnstoff reagiert noch heftiger.

Der Ketenträger kann nicht ein Endprodukt der Reaktion sein, denn sowohl Ammoniumsulfat- wie Kaliumpyrosulfat-Zusätze sind ohne Einfluß. Das fragliche Zwischenprodukt katalysiert übrigens auch andere Kjeldahl-Reaktionen, wenn auch nicht bis zur „Explosion“.

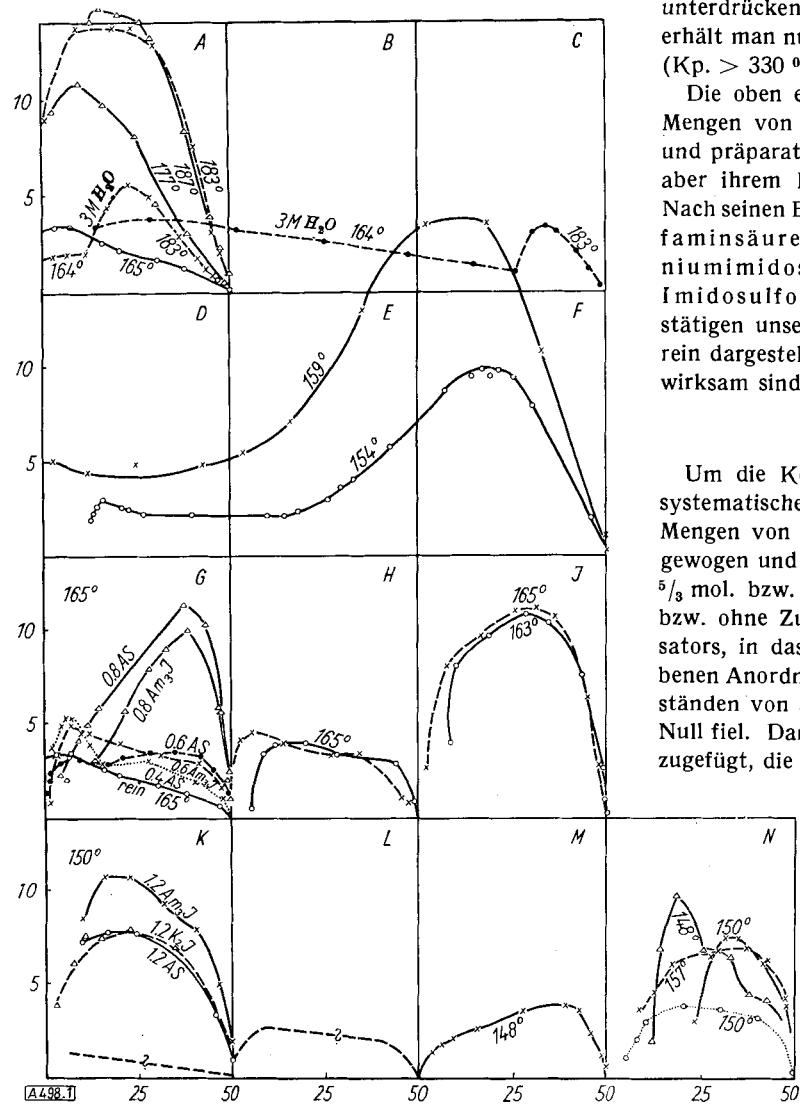


Bild 1

Verlauf der Reaktion $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}$, bei verschiedenen Zusätzen und Temperaturen

Abszisse: Zersetzt Harnstoff-Menge in Zehntel mmol
Ordinate: Ausschlag am Strömungsmesser (1 cm $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2,69 \text{ cm}^3/\text{min} \text{CO}_2 = 0,11 \text{ mMol}/\text{min}$ zersetzer Harnstoff)
 $\text{AS} = \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$; $\text{Am}_3\text{I} = (\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NNH}_4$; $\text{K}_2\text{I} = (\text{KSO}_3)_2\text{NH}$

So entstehen aus Salicylsäure und o-Phthalsäure, die an sich von reiner Schwefelsäure nicht angegriffen werden, in Gegenwart der Produkte einer vorhergehenden Harnstoff-Reaktion Schwefel-dioxyd und braune Oxydationsprodukte. Auch Naphthindon, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$, scheint leichter zu reagieren. Ebenso wird die Anilin-Reaktion bei 280 °C um 20 bis 150 % beschleunigt; dies ist mehr als die 10 proz. Beschleunigung, die einige Milligramm Phenylaminosulfonsäure (dargestellt nach Baumgarten²⁾ hervorbringen.

Man kann nun das Auftreten der „Explosion“ in an sich nicht explosiven Lösungen mit unterkritischer Harnstoff-Konzentration, z. B. $\frac{5}{8}$ Mol/l, als Test für die etwaige Wirksamkeit zugesetzter Substanzen benutzen. Auf diese Weise prüften wir die festen Produkte, die man durch Erhitzen (Verpuffen) der stöchiometrischen Mischungen $1 \text{ CO}(\text{NH}_2)_2 + 1 \text{ H}_2\text{SO}_4$ und $2 \text{ CO}(\text{NH}_2)_2 + 1 \text{ H}_2\text{SO}_4$ erhält, und zwar: A) unmittelbar nach der Verpuffung und B) nach weiterer Erhitzung und Ammoniak-Entwicklung. Zu einer $\frac{5}{8}$ mol. Harnstoff-Lösung zugesetzt, sind alle diese Präparate explosionsauslösend in einer Menge von $1 \text{ g}/3 \text{ cm}^3$ und unwirksam in einer Menge von $0,5 \text{ g}/3 \text{ cm}^3$. Umkristallisation aus Wasser zerstört ihre Wirksamkeit.

Bei diesen Versuchen wurde auch festgestellt, daß Spuren von Wasser in der Schwefelsäure nicht nur die langsame Reaktion hemmen, sondern die Explosionen völlig unterdrücken. Positive und reproduzierbare Ergebnisse erhält man nur mit einer nahezu azeotropen Schwefelsäure ($K_p > 330 \text{ °C}$).

Die oben erwähnte Verpuffungsreaktion vergleichbarer Mengen von Harnstoff und Schwefelsäure ist analytisch und präparativ von Baumgarten³⁾ untersucht worden, der aber ihrem Kettencharakter keine Beachtung schenkte. Nach seinen Ergebnissen sind unsere Katalysatoren A) Sulfaminsäure $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, und B) wahrscheinlich Ammoniumimidosulfonat, das in unserer sauren Lösung Imidosulfinsäure $\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ gibt. Tatsächlich bestätigen unsere kinetischen Messungen, daß beide Stoffe, rein dargestellt und zugesetzt, in Mengen über $0,8 \text{ g}/3 \text{ cm}^3$ wirksam sind und Explosionen auslösen.

Kinetische Messungen

Um die Kettenreaktion genauer zu studieren, wurden systematische Reihen kinetischer Messungen ausgeführt. Mengen von 300 mg bzw. 900 mg Harnstoff wurden eingewogen und jeweils in 3 cm^3 azeotroper Schwefelsäure zu $\frac{5}{8}$ mol. bzw. 5 mol. Lösungen gelöst. Diese wurden, mit bzw. ohne Zugabe einer gewogenen Menge eines Katalysators, in das vorgewärmte Heizbad der früher beschriebenen Anordnung versenkt und die Geschwindigkeit in Abständen von 30 oder 60 s abgelesen, bis sie praktisch auf Null fiel. Dann wurden neuerdings 300 mg Harnstoff hinzugefügt, die neue Reaktion in gleicher Weise verfolgt usf.

Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse sind in Bild 1 zusammengestellt. Als Ordinate ist die Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{cm}^3/\text{Strömungsmesser-Ausschlag}$ angegeben (1 cm $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2,69 \text{ cm}^3/\text{min} \text{CO}_2 = 0,11 \text{ mMol}/\text{min}$ zersetzer Harnstoff). In jedem Teildiagramm bedeutet die Abszisse die in dem betreffenden Ansatz schon zersetzt Harnstoff-Menge in Zehntel mMol bzw. in guter Annäherung auch in (cm Ausschlag) min.

Die gesamte Abszisse einer horizontalen Reihe von Teildiagrammen gibt die insgesamt in aufeinanderfolgenden Dosen in derselben Lösung zersetzen Harnstoff-Mengen

²⁾ P. Baumgarten, Ber. deutsch-chem. Ges. 64, 1502 [1931].

³⁾ P. Baumgarten, Ber. deutsch chem. Ges. 69, 1929 [1936].

an. Diese Geschwindigkeits-Konzentrations-Diagramme wurden aus den direkt beobachteten Geschwindigkeits-Zeit-Diagrammen so erhalten, daß jedem Geschwindigkeitswert die Fläche unter der Zeitkurve bis zu dem fraglichen Augenblick zugeordnet wurde. Dabei ist die Integration vom scharfen Endpunkt her und nicht von dem wegen der Anheizzeit etwas undefinierten Anfangspunkt her ausgeführt worden.

Obgleich diese Messungen aus noch zu erörternden Gründen nicht zu einer vollen kinetischen Analyse des Reaktionsverlaufs führten, sind sie doch in Bild 1 in extenso dargestellt. Sie zeigen die Eigentümlichkeiten der Reaktion; überdies ist die Klage laut geworden⁴⁾, daß kinetische Rechnungen oft durch unvollständige Veröffentlichung früherer Beobachtungen erschwert werden. Durch Differentiation der Kurven von Bild 1 können aber jederzeit leicht die ursprünglichen Beobachtungsresultate zurückerhalten werden.

Aus Bild 1 können folgende zum Teil schon oben erwähnten Tatsachen direkt abgelesen werden:

Einfluß der Temperatur. Wie erwähnt, ergeben die Endneigungen der Kurven des Diagramms A (ohne die mit „3 M H₂O“ bezeichnete) eine scheinbare Aktivierungsenergie von 41 kcal/Mol. Daß dieser Wert keine unmittelbare Bedeutung hat, geht aus einem Vergleich der Diagramme J und M hervor. Die Kombination der maximalen Geschwindigkeiten zweier dritter Dosen bei 148 °C und 164 °C nämlich liefert als Aktivierungsenergie nur 25 kcal/Mol. Da im Maximum wohl bei beiden Temperaturen eine optimale Menge der Kettenträger zugegen ist, dürfte man wohl deren Bildung eine wahre Aktivierungsenergie von 16 kcal/Mol und ihrer Weiterreaktion 25 kcal/Mol zuschreiben, womit der hohe Gesamtwert erklärt wäre.

Einfluß der Reaktionsprodukte. Die Reihe aufeinanderfolgender Dosenversuche G(rein)-H-J zeigt, daß bei 165 °C jede neu hinzugegebene Dosis Harnstoff in Gegenwart der Produkte vorhergehender Zersetzung mit gesteigerter Geschwindigkeit abreagiert. Bei 150 °C zeigt die unvollständige Versuchsreihe K-L-M-N dasselbe Verhalten. Nur tritt bei 165 °C die größte Zunahme der Geschwindigkeit bei der dritten Dosis ein, bei 150 °C aber erst bei der vierten oder noch später. Die Zersetzung einer dreifachen Dosis auf einmal (D-E-F) gibt eine Kurve, die die der Einzelzersetzung etwa umhüllt, nur tritt trotz tieferer Temperatur ein höheres Maximum auf. Dies scheint darauf hinzu deuten, daß die Menge des (der) Kettenträgers mit der Zeit abnimmt.

Einfluß des Wassers. In dem Versuch mit der Bezeichnung „3 M H₂O“ in Feld A waren den 3 cm³ Schwefelsäure 0,15 cm³ Wasser zugesetzt. Man sieht, daß sowohl bei 165 °C wie bei 183 °C die nichtexplosive Reaktion viel langsamer verläuft als in den entspr. „trocknen“ Versuchen. Diagramm A-B-C enthält auch einen Versuch mit dreifacher Anfangsdosis an Harnstoff in Gegenwart derselben Wassermenge. 3 Mol Wasser auf 5 Mol Harnstoff unterdrücken also völlig die Explosion, die im „trocknen“ Versuch D-E-F sogar bei einer um 10 °C tieferen Temperatur noch deutlich ist. Steigerung der Temperatur auf 183 °C (C) ergibt eine Steigerung der Aktivierungsenergie der Wasser gehemmten Reaktion gegenüber der trocknen auf 48 kcal/Mol.

Einfluß von Katalysatoren. In einigen Versuchen wurden Sulfaminsäure (AS), Kalium-imidosulfonat (K₂I) oder Triammonium-imidosulfonat (Am₃I) zugefügt, die nach Baumgarten³⁾ dargestellt waren. Es konnte kein Unterschied in der Wirksamkeit gleicher Gewichtsmengen der drei Substanzen festgestellt werden. In Diagramm G

⁴⁾ J. A. Christiansen, in G.-M. Schwab: Handbuch der Katalyse, Wien 1943, Bd. VI, S. 297 u. bes. 317.

ergeben bei 165 °C 0,4 g Zusatz eine bemerkbare Beschleunigung, 0,6 g etwas mehr, und 0,8 g führen zu einer starken Explosion. 1,2 g geben sogar schon bei 150° (Diagramm K) eine Explosion von $\frac{5}{3}$ mol. Lösung. Ein Vergleich der Maxima der Kurven G und I lehrt, daß die Zersetzung von 10 mMol Harnstoff etwa dieselbe Menge von Kettenträgern erzeugt, wie der Zusatz von 8 mMol Sulfaminsäure oder 7 Milläquivalenten Imidosulfonsäure. Dies weist nochmals auf eine langsame zeitliche Abklingung der Kettenträger hin.

Diskussion der Ergebnisse

Das wünschenswerte Ziel wäre nun, aus einer mathematischen Analyse der erhaltenen Daten den Reaktionsmechanismus wenigstens seiner Form nach abzuleiten. Bei Kettenreaktionen geschieht dies gewöhnlich durch Zuordnung eines Reaktionsschemas zu einer Geschwindigkeitsgleichung (Geschwindigkeits-Konzentrations-Funktion) auf Grund des Bodenstein'schen Prinzips von der stationären Konzentration der Zwischenstoffe oder auf Grund von Christiansens Wahrscheinlichkeitsprinzip⁴⁾. Für einfache Fälle hat der eine von uns eine explizite Methode hierfür angegeben⁵⁾.

Diese Methoden gelten jedoch nur für die zweite Periode eines Versuches, wo sich stationäre Konzentrationen der Zwischenstoffe eingestellt haben und die Geschwindigkeit nun wegen des Aufbrauchs der stabilen Ausgangsstoffe absinkt. In unserem Falle sind aber die Zwischenstoffe so stabil, daß diese Periode, wie aus Bild 1 ersichtlich, nur eine kleine Schlußspanne der Konzentration und natürlich eine noch kleinere Zeitspanne umfaßt. Es ist sogar ein Kennzeichen unserer Reaktion, daß nach der Explosion die Geschwindigkeit zeitlich sehr schroff auf Null fällt. Während der Hauptperiode der Reaktion ist die Konzentration der Zwischenstoffe nicht stationär, sondern steigt von Null (in zusatzfreien Versuchen) bzw. einem Anfangswert (bei Zusatz von Sulfonsäuren) aus erst allmählich zu ihrem stationären Wert an. Demnach muß das Integral über ihre Bildungsgeschwindigkeit als ein Faktor in die Geschwindigkeits-Zeit- bzw. Geschwindigkeits-Konzentrationsfunktion eingehen.

Auf Grund von Überlegungen von Semenoff⁶⁾ gibt Jost⁷⁾ die allgemeine Behandlung solcher Fälle an. Bei seiner Integration werden aber die Wahrscheinlichkeiten der Kettenfortpflanzung sowie des Kettenabbruchs als Konstante behandelt. Im Einzelfalle muß jedoch die Abhängigkeit dieser Wahrscheinlichkeiten von den variablen Konzentrationen der Stabilen berücksichtigt werden. Hierfür kann keine allgemeine Methode angegeben werden, und jeder Fall ist gesondert zu behandeln.

Es soll zunächst ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden, der alle beobachteten katalytischen und autokatalytischen Eigentümlichkeiten unserer Reaktion wiedergibt und zugleich aus Einzelschritten besteht, die nach Baumgartens und unseren vorliegenden Befunden als wahrscheinlich angesehen werden dürfen:

- (1) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{NH}_4\text{HSO}_4$ (Kettenauslösung nach Baumgarten)
- (2) $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ (Kettenabbruch nach Baumgarten)
- (3) $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Kettenfortpflanzung nach Baumgarten)
- (4) $\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Kettenabbruch)
- (5) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (Kettenverzweigung)

⁵⁾ G.-M. Schwab, Z. physik. Chem., Abt. B 8, 141 [1930].

⁶⁾ N. Semenoff: Chain reactions; Oxford Univ. Press, 1935.

⁷⁾ W. Jost: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Springer, Berlin 1939 S. 279.

(Es ist leicht einzusehen, daß die als NH_4HSO_4 , $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ und H_2O bezeichneten Nebenprodukte nicht als solche aufzutreten brauchen, sondern sich stöchiometrisch zu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 ins Gleichgewicht setzen werden.)

Dieser Mechanismus erklärt Autokatalyse und Explosion dadurch, daß der eine Ketenträger $(\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$) drei Moleküle des zweiten Ketenträgers $(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})$ erzeugt, was zu verzweigten Ketten führt, die bei isothermer Reaktion Bedingung für eine Explosion sind; er erklärt ebenso die katalytische und explosionsauslösende Wirkung von Zusätzen beider Stoffe. Die Wasserhemmung ist demnach auf eine Hydrolyse der beiden Sulfonsäuren zurückzuführen.

Überdies ergibt sich auch eine kritische Explosionsgrenze der Harnstoff-Konzentration als Folge dieses Mechanismus wie folgt: Schreiben wir den Reaktionen (1) bis (5) die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_5 zu, die die konstante Konzentration der Schwefelsäure gleich mit enthalten mögen, so führt der angegebene Mechanismus für den stationären Zustand nach den üblichen Methoden auf den Geschwindigkeitsausdruck:

$$-\frac{d[H]}{dt} = k_1[H] + \frac{k_1 k_2 k_5 [H]^2}{k_2 k_4 + k_3 k_4 + k_2 k_5 [H] - 2 k_3 k_5 [H]},$$

wo $[H]$ die Konzentration des Harnstoffs bedeutet. Bekanntlich ist die Explosionsbedingung die, daß die Geschwindigkeit der Kettenfortpflanzung die des Kettenabbruchs übersteigt, oder daß der Nenner obiger Gleichung Null wird. Hieraus ergibt sich die kritische Konzentration, die nur noch von der Temperatur abhängt:

$$[H]_{\text{expl.}} \geq \frac{k_4(k_2 + k_3)}{k_5(2k_3 - k_2)}.$$

Um nun aber den Verlauf eines Versuches, also die allmähliche Einstellung des stationären Zustandes, zu berechnen, hätte man folgendes System von simultanen Differentialgleichungen zu lösen:

$$\begin{aligned} -\frac{dx}{dt} &= k_1 x + k_5 x z \\ \frac{dy}{dt} &= k_1 x + 3 k_5 x z - k_2 y - k_3 y \\ \frac{dz}{dt} &= k_3 y - k_5 x z - k_4 z, \end{aligned}$$

wo x , y und z die Konzentrationen von Harnstoff, Sulfaminsäure und Imidosulfinsäure zur Zeit t sind. Leider ist dieses Problem nicht in geschlossener Form als $x = f(t, x_0, y_0, z_0)$ oder wenigstens $\frac{dx}{dt} = F(x, x_0, y_0, z_0)$ lösbar. Herr Studienassessor Riester (Lindau) hatte auf unsere Bitte die Freundlichkeit, sich mit der Frage zu befassen und konnte nach der Methode von Picard und Lindelöf wenigstens eine Näherungslösung für den zusatzfreien Fall ($y_0 = z_0 = 0$) aufstellen von der allgemeinen Form:

$$\frac{dx}{dt} = x_0 e^{-k_1 t} [A - Bt + Ct^2 + Dt^3 - Et^4 + (F - Gt + Ht^2 + It^3)e^{-k_1 t} + (K - Lt + Mt^2)e^{-2k_1 t} - Ne^{-3k_1 t}],$$

wo die A bis N von der Form sind: $\frac{k_5^{a \cdot k_2 b \cdot k_3 c}}{k_1^d} (k_1 + k_2) + k_3 + k_4$ mit a bis d als ganzen Zahlen. Es ist natürlich zwecklos, einen solchen Ausdruck den Messungen anzupassen, andererseits ist aber leicht ersichtlich, daß dies bei geeigneter Konstantenwahl möglich sein muß, und vor allem,

daß ein Maximum durchschritten werden muß, das mit k_5 und k_3 , den Konstanten der Fortpflanzung und Verzweigung der Ketten, zunehmen muß. Mehr läßt sich wegen der mathematischen Form des Problems kaum aussagen.

Es ist aber bezeichnend, daß die Schwefelsäure-Reaktion des Oxamids $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ einen ganz ähnlichen Verlauf zeigt. Während Oxalsäure mit oder ohne Schwefelsäure bereits bei 105°C bzw. 115°C zerfällt, tritt die Oxamid-Reaktion erst bei 130°C ein und ist bis 165°C meßbar, wonach also die Sulfolyse zu sofort zerfallender Oxalsäure der langsamere Vorgang ist. Der Umsatz entspricht 87 bis 98% des stöchiometrischen an $\text{CO}_2 + \text{CO}$. Die Reaktion zeigt eine Induktionsperiode, ein Gebiet nahezu konstanter Geschwindigkeit und einen schroffen Endabfall, etwa wie Harnstoff in Diagramm H oder M. Es wird daher der Mechanismus vermutet:

- (1') $(\text{CONH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{COOH})_2 + 2\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (Kettenauslösung)
- (2') $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ (Kettenabbruch wie bei Harnstoff)
- (3') $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Kettenfortpflanzung wie bei Harnstoff)
- (4') $\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Kettenabbruch wie bei Harnstoff)
- 5') $(\text{CONH}_2)_2 + \text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2 \rightarrow 3\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{CO} + \text{CO}_2$ (Kettenverzweigung).

Allerdings kommt es nie, auch nicht bei Konzentrationen von 5.3 Mol/l, zur ausgesprochenen Explosion unter rascher Geschwindigkeitszunahme, vielleicht, weil das nach (1') und (3') entstehende Wasser bei den etwas tieferen Temperaturen Ketenträger statt Pyroschwefelsäure hydrolysiert.

Schlußfolgerungen

Es ist auch ohne eine quantitative Auswertung der Konstanten k_1 bis k_5 , wie sie sonst bei Kettenreaktionen angestrebt wird, das Gewicht der Argumente zugunsten des vorgeschlagenen Mechanismus vor allem für die Harnstoff-Reaktion derart, daß es erlaubt sein mag, aus ihm einige allgemeinere Schlußfolgerungen zu ziehen. Zunächst hat sich die früher¹⁾ ausgesprochene Vermutung, daß intermediäre Sulfinsäuren die Kjeldahl-Reaktion beschleunigen, an diesem einfachen Beispiel bestätigt (welches im Falle des Anilins der organische Rest dieser Sulfinsäuren ist, unterliegt gerade näherer Untersuchung). Da sich nun speziell gezeigt hat, daß die intermediären Sulfolyseprodukte des Harnstoffs auch andere Kjeldahlisierungen katalysieren, erscheint es möglich, daß allgemein das erste Produkt des Angriffs von Schwefelsäure auf organischen Stickstoff Sulfaminsäure oder ein Derivat davon ist (auch hierüber sind weitere Untersuchungen im Gange). Dann würde sich auch die alte Rätselfrage beantworten, warum bei der Kjeldahl-Reaktion Kohlenstoff und Wasserstoff oxydiert werden, während der Stickstoff allein diesem Schicksal meist entgeht und als Ammoniumsulfat bestimmbar ist. Er würde in der Form der oxydationsfesten Sulfaminsäure abgeschirmt sein und von da aus schließlich durch unsere Kettenabbruchsreaktionen (2) oder (3) + (4) in Ammoniumsulfat übergehen. Es wird jedoch noch weiterer Versuche bedürfen, um diese Vorstellungen zu erhärten und zu erweitern.