

In kochendem Benzol ziemlich schwer; in kaltem sehr schwer.

In kochendem Chloroform mässig; in kaltem ziemlich schwer.

I. 0.2042 g Sbst.: 0.3522 g CO₂, 0.0795 g H₂O.

II. 0.2053 g Sbst.: 0.3555 g CO₂, 0.0805 g H₂O.

C₁₅H₁₆N₄O₈. Ber. C 47.36, H 4.21.

Gef. » 47.04, 47.23, » 4.33, 4.36.

Die Untersuchung über die Oxydation alkylirter Anilinbasen wird fortgesetzt; Monomethylanilin ist bereits in Angriff genommen.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

54. Heinrich Goldschmidt und Emil Bürkle: Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

[III. Mittheilung¹⁾]

(Eingegangen am 7. Februar.)

Die Entstehung der Amidoazofarbstoffe aus den Salzen der tertiären Amine und Diazobenzolsulfosäure ist bereits von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit A. Merz und F. Buss eingehend studirt worden. Hierbei hatte sich ergeben, dass die Diazobenzolsulfosäure als solche mit dem Theil des tertiärenamins in Reaction tritt, der durch Hydrolyse aus dem Salz in Freiheit gesetzt ist. Für den Fall, dass eine starke Säure zur Lösung der Base angewandt wurde, ergaben sich für die Geschwindigkeitsconstanten die folgenden Gleichungen:

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad (1).$$

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{2.3}{a-c} \left\{ (b+c) \log \frac{c}{c-x} - (b+a) \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad (2).$$

Gleichung (1) gilt für den Fall, dass äquivalente Mengen Diazobenzolsulfosäure und Base zur Anwendung kommen, Gleichung (2) hingegen für nicht äquivalente Mengen. *a* bedeutet die Concentration des angewandten Salzes der Base, resp. der äquivalenten Menge Diazosäure, *b* die Concentration der überschüssigen starken Säure, *c* die Concentration der Diazobenzolsulfosäure für den Fall, dass diese dem Amin nicht äquivalent war.

Ist das tertiäre Amin in einer schwachen Säure gelöst, so ergibt sich für äquivalente Mengen Amin und Diazobenzolsulfosäure die Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{2a^2} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} - \frac{a(a-x)}{x} \right\} \quad (3).$$

¹⁾ Die früheren Mittheilungen befinden sich diese Berichte 30, 670 u. 2075.

Wie in der zweiten Mittheilung dargelegt ist, ist K , die Constante bei Anwendung starker Säure, die von nun ab kurzweg K_{HCl} genannt werden soll, gleich dem Product der wirklichen Geschwindigkeitsconstante k , die für die Reaction der freien Base mit gelöster Diazosäure gültig ist, mit α , der Constante der Hydrolyse des salzsauren Salzes. Also

$$K_{HCl} = k \cdot \alpha.$$

Wendet man schwache Säuren an, so ist die Constante K , durch den Ausdruck gegeben:

$$K_s = \frac{k \cdot \alpha}{K'} = \frac{K_{HCl}}{K'}.$$

K' bedeutet die Affinitätsgrösse der schwachen Säure.

Wir haben zunächst diese Beziehungen an einer grösseren Reihe von Beispielen noch eingehender, als es bisher geschehen war, geprüft. Ferner haben wir untersucht, wie der Reactionsverlauf ist, wenn man an Stelle von Diazobenzolsulfosäure ein Diazoniumsalz anwendet. Endlich haben wir die Farbstoffbildung in einem heterogenen System geprüft, indem wir mit ungelöster Diazobenzolsulfosäure als Bodenkörper arbeiteten.

1. Beziehungen zwischen der Bildungsgeschwindigkeit der Farbstoffe und der Stärke der angewandten Säuren.

Die oben angeführte Beziehung

$$K_{HCl} = k\alpha$$

lässt voraussehen, dass die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung dieselbe sein muss, wenn man an Stelle von Salzsäure irgend eine andere Säure von gleicher Stärke zur Lösung der tertiären Base verwendet, denn die hydrolytische Constante α ist nur von dem Dissoziationsgrad der Säure, nicht aber sonst von deren Zusammensetzung abhängig. Wir haben zunächst Versuche mit Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und Benzolsulfosäure angestellt.

Dimethylanilin und Bromwasserstoffsäure.

Tabelle 1.

$$a = 0.04 \quad b = 0 \quad c = a \quad \theta = 20^{\circ}.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	$a - x$	K
15	10.41	0.0274	0.0055
40	8.48	0.0223	0.0053
75	6.84	0.0179	0.0057
110	6.05	0.0159	0.0054
250	4.37	0.0115	0.0051
400	3.32	0.0087	0.0051
Mittel:			0.0054

Dimethylanilin und Salpetersäure.

Tabelle 2.

$$a = 0.04 \quad b = 0.022 \quad c = a \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
15	13.66	0.0358	0.0046
40	11.46	0.0031	0.0056
85	9.58	0.0251	0.0053
230	6.40	0.0168	0.0055
370	5.01	0.0131	0.0055
460	4.30	0.0113	0.0058

Mittel: 0.0054

Dimethylanilin und Benzolsulfosäure.

Tabelle 3.

$$a = 0.04 \quad b = 0 \quad c = a \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	9.97	0.0262	(0.0104)
30	8.73	0.0223	0.0063
60	7.54	0.0198	0.0063
90	5.92	0.0155	0.0064
120	5.58	0.0147	0.0060
160	4.77	0.0125	0.0064

Mittel: 0.0063

Die Geschwindigkeitsconstanten für die Lösungen mit Bromwasserstoff und Salpetersäure sind also mit der unter den gleichen Umständen mit Salzsäure beobachteten (0.0053) identisch, die für Benzolsulfosäure beobachtete liegt nicht weit entfernt davon. Wir haben auch eine Versuchsreihe mit Schwefelsäure ausgeführt. Wenn auch dem Werth $K_{(H_2SO_4)_2}$ nicht ganz dieselbe Bedeutung zukommt, wie den entsprechenden bei Anwendung einbasischer Säuren, weil die Dissociationsverhältnisse hier anders liegen, so ergibt der Versuch doch, dass die Schwefelsäure als schwächere Säure einen schnelleren Verlauf der Farbstoffbildung gestattet.

Dimethylanilin und Schwefelsäure.

Tabelle 4.

$$a = 0.04 \quad b = 0 \quad c = a \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	9.35	0.0241	(0.0141)
30	7.50	0.0197	0.0107
60	6.00	0.0158	0.0101
90	5.09	0.0134	0.0097
120	4.53	0.0120	0.0096
180	3.97	0.0104	0.0111

Mittel: 0.0102

Ueber die Beziehung zwischen der Geschwindigkeitsconstante der Farbstoffbildung und der Affinitätsconstante schwacher Säuren (K') sind schon von H. Goldschmidt und F. Buss l. c. Versuche angestellt worden. Beim Arbeiten mit Monochloressigsäure und Essigsäure ergab sich eine befriedigende Uebereinstimmung mit der oben erwähnten Formel

$$K = \frac{K_{HCl}}{K'}$$

Wir haben weitere Versuche angestellt, bei denen Ameisensäure, Propionsäure, Lävulinsäure und Milchsäure zur Anwendung kamen. Die Berechnung der Versuche erfolgte nach Gleichung (3). Bei allen diesen Versuchen kam ein grosser Ueberschuss der Säuren zur Anwendung, denn nur unter dieser Bedingung ist die Gleichung richtig.

Dimethylanilin und Ameisensäure.

Tabelle 5.

$$a = 0.04 \quad b = 0.2 = 5a \quad c = a \quad \theta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.15	0.0240	23.4
15	5.69	0.0149	28.0
45	3.59	0.0094	26.6
90	2.71	0.0071	24.3
110	2.27	0.0059	29.3
130	2.20	0.0058	25.9
Mittel:			26.1

Tabelle 6.

$$a = 0.04 \quad b = 0.28 = 7a \quad c = a \quad \theta = 20^\circ.$$

t nten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.43	0.0248	28.9
15	7.13	0.0187	21.9
40	4.77	0.0126	21.3
70	3.53	0.0094	23.5
100	2.77	0.0072	28.5
125	2.48	0.0065	28.2
Mittel:			25.4

Die folgenden Versuche wurden mit dem langsamer reagirenden Diäthylanilin angestellt.

Diäthylanilin und Ameisensäure.

Tabelle 7.

 $a = 0.04$ $b = 0.12 = 3a$ $c = a$ $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	12.86	0.0338	3.1
15	9.19	0.0241	4.1
35	6.91	0.0181	4.6
70	5.82	0.0153	3.6
120	4.60	0.0121	3.6
190	3.48	0.0091	4.4
			Mittel: 3.9

Tabelle 8.

 $a = 0.04$ $b = 0.2 = 5a$ $c = a$ $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
10	12.33	0.0324	3.3
30	8.97	0.0235	4.2
55	7.33	0.0193	4.0
85	6.19	0.0163	4.0
125	5.46	0.0144	3.7
180	4.52	0.0119	3.9
			Mittel: 3.9

Tabelle 9.

 $a = 0.04$ $b = 0.12 = 3a$ $c = a$ $\vartheta = 25^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	10.76	0.0283	7.9
15	7.71	0.0203	7.9
30	6.37	0.0167	6.7
55	5.18	0.0135	6.2
90	3.84	0.0100	7.5
140	3.05	0.0080	7.9
			Mittel: 7.3

Tabelle 10.

 $a = 0.04$ $b = 0.2 = 5a$ $c = a$ $\vartheta = 25^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
10	10.44	0.0274	7.3
25	8.06	0.0212	6.9
50	6.44	0.0169	6.1
85	5.03	0.0132	6.8
120	4.25	0.0112	6.8
160	3.70	0.0097	6.5
			Mittel: 6.7

Die Constante der Farbstoffbildung aus Dimethylanilin ist bei 20° 25.8 im Mittel. Die Affinitätsconstante für Ameisensäure ist 0.000214. Dieser bei 25° bestimmte Werth kann auch ohne merklichen Fehler für 20° angenommen werden. K_{HCl} ist zu 0.0053 gefunden. $K_s = \frac{K_{HCl}}{K} = 25$. Für Diäthylanilin wurde bei 20° 3.9, bei 27° 7.0 gefunden. K_{HCl} ist für diese Temperaturen 0.00095, resp. 0.00145. Daraus berechnet sich K_s zu 4.4, resp. 6.8.

Diäthylanilin und Propionsäure.

Tabelle 11.

$a = 0.04$ $b = 0.56 = 14a$ $c = a$ $\vartheta = 20^{\circ}$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.79	0.0257	50.3
15	6.48	0.0170	47.5
30	4.77	0.0125	55.8
50	3.75	0.0099	56.2
75	3.03	0.0080	58.5
100	2.70	0.0071	56.3
Mittel: 54.1			

Tabelle 12.

$a = 0.04$ $b = 0.76 = 19a$ $c = a$ $\vartheta = 20^{\circ}$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	9.75	0.0256	67.2
15	7.18	0.0189	56.2
30	5.51	0.0145	53.7
50	4.11	0.0108	62.2
90	3.33	0.0087	54.9
120	2.92	0.0077	53.3
Mittel: 57.9			

Tabelle 13.

$a = 0.04$ $b = .96 = 24a$ $c = a$ $\vartheta = 20^{\circ}$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	10.0	0.0263	79.3
15	7.07	0.0186	74.9
35	4.90	0.0129	75.3
60	4.14	0.0109	73.5
100	3.25	0.0085	64.0
125	2.9	0.0076	65.6
Mittel: 70.3			

Tabelle 14.

$$a = 0.04 \quad b = 0.8 = 20a \quad c = a \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	8.51	0.0223	112.6
15	5.90	0.0155	96.5
30	4.28	0.0122	100.7
60	2.96	0.0078	109.8
100	2.45	0.0066	98.8
130	2.11	0.0055	102.0
			Mittel: 103.4

Tabelle 15.

$$a = 0.04 \quad b = 0.96 = 24a \quad c = a \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	9.23	0.0242	105.0
10	6.48	0.0170	(138.3)
20	5.07	0.0133	123.1
40	3.88	0.0102	110.4
70	2.88	0.0076	118.6
140	2.10	0.0055	113.1
			Mittel: 114.0

Bei 20° ist das Mittel der K-Werthe 61, mit Hülfe der Affinitäts-constante 0.0000134 berechnet sich der Werth 70.9. Bei 25° ist das Mittel 108.7, der berechnete Werth ist 108.2.

Diäthylanilin und Lävulinsäure.

Tabelle 16.

$$a = 0.04 \quad b = 0.2 = 5a \quad c = a \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	7.59	0.0200	40.8
10	6.03	0.0158	36.7
20	4.77	0.0124	34.6
30	3.89	0.0102	32.6
40	3.14	0.0083	34.7
			Mittel: 35.7

Tabelle 17.

$$a = 0.04 \quad b = 0.36 = 9a \quad c = a \quad \vartheta = 20^{\circ}.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	9.25	0.0243	40.3
15	6.0	0.0156	43.8
30	4.4	0.0116	43.3
50	3.75	0.0098	37.6
75	3.07	0.0080	38.6
Mittel:			40.9

Tabelle 18.

$$a = 0.04 \quad b = 0.44 = 11a \quad c = a \quad \vartheta = 25^{\circ}.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	7.96	0.0209	75.4
15	5.20	0.0137	72.0
25	4.08	0.0107	74.7
45	3.70	0.0097	73.5
60	2.76	0.0073	71.8
85	2.57	0.0064	67.0
Mittel:			72.4

Tabelle 19.

$$a = 0.04 \quad b = 0.6 = 15a \quad c = a \quad \vartheta = 25^{\circ}.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	7.92	0.0208	(103.0)
15	5.71	0.0150	78.7
30	4.08	0.0107	81.6
45	3.78	0.0099	75.9
65	2.98	0.0078	76.2
90	2.52	0.0066	78.0
Mittel:			78.1

Die Affinitätsconstante der Lävulinsäure ist nach Ostwald¹⁾ 0.0000255. K_s bei 20° berechnet sich zu 37.3, während bei dieser Temperatur im Durchschnitt 38.3 gefunden wurde. Bei 25° wurde 75.3 im Mittel gefunden, während der berechnete Werth 57 ist.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 3, 193.

Diäthylanilin und Milchsäure.

Zur Anwendung kam käufliche Milchsäure, die aus verschiedenen Fabriken bezogen wurde. Das Präparat enthielt stets über 70 pCt. Säure. Durch fractionirte Krystallisation des Zinksalzes wurde nachgewiesen, dass fremde Säuren in irgendwie nennenswerther Menge nicht vorhanden waren.

Tabelle 20.

$$a = 0.04 \quad b = 0.12 = 3a \quad c = a \quad \theta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	11.65	0.0306	2.8
25	8.90	0.0234	3.1
45	6.90	0.0179	3.3
80	6.02	0.0158	2.9
125	5.12	0.0135	2.7
180	4.45	0.0117	2.6
			Mittel: 2.9

Tabelle 21.

$$a = 0.04 \quad b = 0.2 = 5a \quad c = a \quad \theta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	12.63	0.0332	3.2
30	9.49	0.0250	3.4
50	8.34	0.0220	3.1
70	7.44	0.0196	3.0
105	6.22	0.0163	3.2
150	5.58	0.0147	3.1
			Mittel: 3.2

Tabelle 22.

$$a = 0.04 \quad b = 0.2 = 5a \quad c = a \quad \theta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	12.76	0.0335	5.2
15	10.45	0.0275	4.8
30	8.18	0.0215	5.3
50	7.31	0.0192	4.5
75	6.28	0.0165	4.4
105	5.16	0.0135	5.2
			Mittel: 4.9

Tabelle 23.

$$a = 0.04 \quad b = 0.28 = 7a \quad c = a \quad \theta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a — x	K
5	13.39	0.0352	5.1
15	11.55	0.0304	4.4
30	9.70	0.0243	5.2
60	7.17	0.0188	5.4
95	6.28	0.0165	4.8
140	5.11	0.0134	5.3
			Mittel: 5.0

Ostwald (l. c.) giebt die Affinitätsconstante der Milchsäure zu 0.000138 an. Berechnet man mit diesem Werth die Geschwindigkeitsconstanten, so findet man für 20° 6.9, für 25° 10.5. Dies stimmt mit den gefundenen Werthen 3.1 resp. 5.0 durchaus nicht überein. Auf Veranlassung des Einen von uns hat darum Hr. W. Bernays im hiesigen Laboratorium Leitfähigkeitsbestimmungen der käuflichen Milchsäure vorgenommen. Die von ihm erhaltenen Zahlen seien hier mitgetheilt.

$$\alpha = 358.$$

v	μ	100 m	100 K'
7.65	18.2	5.01	0.0356
15.30	24.1	6.74	0.0318
30.61	33.4	9.33	0.0314
61.22	45.9	12.83	0.0308
122.43	62.3	17.42	0.0301
244.86	85.4	23.85	0.0305
489.73	120.6	33.68	0.0349
979.46	164.4	45.92	0.0398

Diese Zahlen zeigen, dass das zur Verwendung gelangte Handelsproduct noch nicht völlig rein ist. Als Hauptbestandtheil wird aber eine Säure von der Affinitätsconstante 0.00031 anzunehmen sein. Berechnet man mit dieser Zahl die Geschwindigkeitsconstanten, so findet man 3.1 resp. 4.7 gegen 3.1 und 5.0 nach den Tabellen.

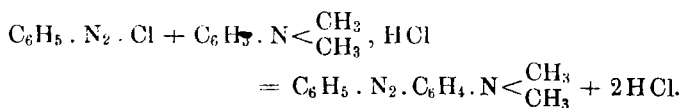
In der folgenden Zusammenstellung finden sich die von uns, sowie die von Goldschmidt und Buss bestimmten Geschwindigkeitsconstanten neben den aus den Affinitätsconstanten berechneten.

Säure	Base	ϑ	K_{HCl}	100 K'	$\frac{K_{HCl}}{K'}$	K_s gef.
Monochloressigsäure	Diäthylanilin	25 ^o	0.00145	0.155	0.94	1.15
Essigsäure . . .	»	25 ^o	0.00145	0.0018	80.6	77.7
» . . .	»	20 ^o	0.00095	0.0018	52.8	49.2
Ameisensäure . .	Dimethylanilin	20 ^o	0.00053	0.0214	25.0	25.8
» . . .	Diäthylanilin	20 ^o	0.00095	0.0214	4.4	3.9
» . . .	»	25 ^o	0.00145	0.0214	6.8	7.0
Propionsäure . .	»	20 ^o	0.00095	0.00134	70.9	61.0
» . . .	»	25 ^o	0.00145	0.00134	108.2	108.7
Lävulinsäure . .	»	20 ^o	0.00085	0.00255	37.3	38.3
» . . .	»	25 ^o	0.00145	0.00255	57.0	75.3
Milchsäure . . .	»	20 ^o	0.00095	0.0310	3.1	3.1
» . . .	»	25 ^o	0.00145	0.0310	4.7	5.0

Damit dürfte die Richtigkeit der über die Farbstoffbildung aufgestellten Ansichten zur Genüge bewiesen sein.

2. Die Farbstoffbildung aus Salzen tertiärer Amine und Diazoniumsalzen.

In allen bisher untersuchten Fällen der Farbstoffbildung war der angewandte Diazokörper die Diazobenzolsulfosäure. Wir wollen nun den Fall nehmen, dass ein Diazoniumsalz, z. B. Diazobenzolchlorid, zur Reaction kommt. Wir machen die nächstliegende Annahme, dass auch hier die Diazoverbindung ihrer ganzen Menge nach mit dem hydrolytisch gespaltenen Antheil des Salzes der tertiären Base reagire. Um die Concentration der in Freiheit gesetzten Base, ξ , zu finden, haben wir vorerst die Reaktionsgleichung aufzustellen. Diese lautet:



Der entstandene basische Farbstoff wird sich, da in verdünnter Lösung gearbeitet wird, zum allergrössten Theil als solcher abscheiden, man kann also ohne grossen Fehler annehmen, dass für jedes entstandene Molekül des Farbstoffs zwei Moleküle Säure in Freiheit gesetzt werden. Ist x die hydrolytische Constante, a die Anfangsconcentration des salzsauren Dimethylanilins, b der Säureüberschuss und x die Menge des entstandenen Farbstoffs, so besteht die Beziehung

$$x = \frac{\xi(\xi + 2x + b)}{a - x - \xi}.$$

Vernachlässigt man wieder, wie bei den früheren Ableitungen, ξ gegen $2x + b$ und $a - x$, so erhält man

$$x = \frac{\xi(2x + b)}{a - x} \quad \text{und} \quad \xi = x \frac{a - x}{2x + b}.$$

Ist die Anfangsconcentration des Diazobenzolchlorids auch a , so ist die Geschwindigkeit der Reaction gegeben durch

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x \frac{(a-x)^2}{2x+b} = K \frac{(a-x)^2}{2x+b}.$$

Daraus erhält man durch Integration

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{2a+b}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 4.6 \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad . \quad . \quad (3).$$

Hat man keinen Säureüberschuss genommen, so ist $b=0$ und die Gleichung bekommt die Form:

$$K = \frac{2}{t} \left\{ \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (3a).$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich von den für die Farbstoffbildung mit Diazobenzolsulfosäuren entwickelten nur unwesentlich. Alle Folgerungen, die sich aus letzteren ziehen liessen, müssen auch für die neuen Gleichungen gelten. Mit wachsendem Ueberschuss der Säure wird auch hier die Reaction verlangsamt werden. Ferner wird bei Abwesenheit überschüssiger Säure auch in diesem Fall die zur Umsetzung eines bestimmten Procentsatzes nöthige Zeit von der Concentration des Diazoniumsalzes und der Base unabhängig sein müssen. Treffen diese Bedingungen ein, so ist bewiesen, dass die bei der Ableitung der Gleichung gemachten Annahmen zutreffen.

Wendet man nichtäquivalente Mengen von Diazoniumsalz und Salz der Base an, so wird die Reaktionsgleichung etwas verändert. Ist die Concentration des Diazoniumsalzes c , so erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a-x)}{2x+b} (c-x).$$

Daraus erhält man durch Integration

$$K = \frac{2.3}{t(a-c)} \left\{ (b+2c) \log \frac{c}{c-x} - (b+2a) \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad (4).$$

Für den Fall, dass $b=0$ ist, lautet die Gleichung

$$K = \frac{4.6}{t(a-c)} \left\{ c \log \frac{c}{c-x} - a \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad . \quad . \quad (4a).$$

Hier muss die bei der analogen Gleichung für Diazobenzolsulfosäure gezogene Schlussfolgerung zutreffen, dass die zur Umsetzung eines bestimmten Procentsatzes nothwendige Zeit nur von dem Verhältniss $\frac{c}{a}$, nicht aber von den absoluten Werthen von a und c abhängig ist.

Zur Prüfung dieser Verhältnisse haben wir nicht Diazobenzolchlorid, sondern *m*- und *p*-Nitrodiazobenzolnitrat angewandt. Diese

Körper sind leichter rein zu erhalten und zersetzen sich in trockenem Zustande nicht so schnell. Ferner sind die nitrierten Farbstoffe noch schwächere Basen, als das Benzolazodimethylanilin und Benzolazodiäthylanilin. Daher wird von der bei der Reaction entstehenden Säure nur äusserst wenig gebunden werden, und die bei der Ableitung der Gleichungen gemachten Voraussetzungen treffen fast vollständig zu. Endlich reagiren die Nitrodiazoniumsalze viel schneller als Diazoniumchlorid, man hat also weniger zu befürchten, dass in der Reaktionsmischung Zersetzung eintritt. Die Bestimmungsmethode war dieselbe, wie bei den Versuchen mit Diazobenzolsulfosäure. Die Reaction wurde durch Eintragen der zu untersuchenden Probe in abgekühlte Schwefelsäure zum Stillstand gebracht, der Gehalt an noch unverändertem Diazokörper wurde durch Kochen und Auffangen des Diazostickstoffs gemessen. Auf dieselbe Weise (Messen des in der Wärme entwickelten Diazostickstoffs) wurden die bei den Versuchen angewandten Präparate der Diazonitrats auf ihre Reinheit geprüft.

a) *m*-Nitrodiazobenzolnitrats und salzsaures Diäthylanilin.

Tabelle 24.

$$a = 0.04 \quad b = 0 \quad c = a \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	9.78	0.0300	0.021
15	7.89	0.0239	0.021
30	6.56	0.0200	0.021
50	5.58	0.0169	0.020
80	4.54	0.0137	0.021
120	3.51	0.0106	0.024
			Mittel: 0.021

Tabelle 25.

$$a = 0.08 \quad b = 0 \quad c = a \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	9.61	0.0580	0.023
15	7.81	0.0473	0.022
30	6.39	0.0387	0.023
60	4.73	0.0286	0.026
100	3.80	0.0230	0.025
			Mittel: 0.024

Tabelle 26.

a = 0.04 b = 0.04 c = a $\theta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	10.94	0.0331	0.025
30	8.92	0.0270	0.022
60	7.17	0.0217	0.022
90	6.13	0.186	0.021
160	4.73	0.0143	0.021
270	3.45	0.0104	0.022
Mittel: 0.022			

Tabelle 27.

a = 0.05 b = 0 c = 0.04 $\theta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	8.92	0.0270	0.027
15	7.08	0.0214	0.023
30	5.55	0.0168	0.023
60	4.14	0.0125	0.022
90	3.07	0.0093	0.024
120	2.43	0.0074	0.025
Mittel: 0.024			

b) *m*-Nitrodiazobenzolnitrat und salzsaures
Dimethylanilin.

Tabelle 28.

a = 0.04 b = 0 c = a $\theta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	6.32	0.0191	0.141
10	4.92	0.0149	0.140
20	3.59	0.0109	0.138
30	2.70	0.0082	0.144
50	1.84	0.0055	(0.173)
Mittel: 0.141			

Tabelle 29.

a = 0.05 b = 0.1 = 2a c = 0.04 $\theta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	10.01	0.0303	0.137
15	7.16	0.0217	0.126
40	4.18	0.0126	0.123
70	2.60	0.0079	0.124
100	1.68	0.0051	0.131
Mittel: 0.128			

c) *p*-Nitrodiazobenzolnitrat und salzsaures
Diäthylanilin.

Tabelle 30.

$$a = 0.04 \quad b = 0 \quad c = a \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	9.26	0.0280	0.029
15	7.80	0.0236	0.022
30	6.48	0.0196	0.022
60	5.09	0.0154	0.022
100	3.88	0.0117	0.024
150	3.03	0.0092	0.026
Mittel: 0.023			

Tabelle 31.

$$a = 0.04 \quad b = 0.04 - a \quad c = a \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	11.26	0.0341	0.020
30	9.45	0.0286	0.018
60	7.42	0.0225	0.021
100	6.04	0.0183	0.020
160	4.56	0.0138	0.022
270	3.52	0.0106	0.021
Mittel: 0.020			

Die Richtigkeit der Voraussetzungen, unter welchen die Gleichungen abgeleitet sind, wird durch die obigen Versuchsergebnisse erwiesen. Wo dieselben Componenten auf einander wirken, tritt trotz der verschiedenartigen Abänderungen in den Concentrationen und im Verhältniss der reagirenden Stoffe und des Säurezusatzes dieselbe Constante auf. Die Unabhängigkeit der Reaktionsdauer von der angewandten Concentration a zeigt sich in den Tabellen 24 und 25 sehr deutlich. Während bei $a = 0.04$ in 30 Minuten 50 pCt. umgesetzt werden, findet bei $a = 0.08$ in 30 Minuten ein Umsatz von 52 pCt. statt, also nahezu derselbe Procentsatz trotz Verdoppelung der Concentration. Die verlangsamende Wirkung des Säureüberschusses zeigt Tabelle 26 im Vergleich mit Tabelle 24. Ein Säureüberschuss von 0.04 Grammolekülen Salzsäure im Liter erhöht die Zeit der halben Umsetzung von 30 Minuten auf 73 Minuten, was mit der Rechnung übereinstimmt.

Der Ersatz des Diäthylanilins durch Dimethylanilin erhöht die mittlere Constante von 0.022 auf 0.134, also auf das 6.1-fache. Dies stimmt ungefähr mit dem Verhältniss der Constante bei den Versuchen mit Diazobenzolsulfosäure $\frac{0.0053}{0.0095} = 5.6$.

Auffällig ist es, dass *m*-Nitrodiazobenzolnitrat und *p*-Nitrodiazobenzolnitrat bei der Reaction mit Diäthylanilin nahezu dieselbe Constante ergeben.

3. Die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung in einem heterogenen System.

Die Bildung von Amidoazofarbstoffen aus tertiären Aminen und Diazobenzolsulfosäure bietet eine günstige Gelegenheit, um zu den wenigen, bisher bekannten Beispielen von Geschwindigkeitsmessungen der in heterogenen Systemen verlaufenden Reactionen ein neues, unter besonders geeigneten Verhältnissen verlaufendes hinzuzufügen. Bei der technischen Darstellung derartiger Farbstoffe wird die Diazobenzolsulfosäure ihrer geringen Löslichkeit wegen nicht gelöst, sondern in festem Zustand zu der Lösung der Base zugefügt. Die Reaction findet demnach im Anfang wenigstens im heterogenen System statt. Zum Studium der Reaction kann man folgendermassen verfahren. Die Diazobenzolsulfosäure wird in grossem Ueberschuss mit der Lösung einer Säure zusammengebracht, und die Mischung wird so lange gerührt, bis die Flüssigkeit mit der Diazosäure gesättigt ist. Giebt man sodann eine abgewogene Menge der freien tertiären Base hinzu, so wird sich dieselbe sofort in der zugesetzten Säure lösen, und die Reaction wird sich zwischen dem Salz der Base, resp. zwischen dem hydrolytisch gespaltenen Antheil desselben, und der Diazosäure abzuspielen beginnen. Sorgt man durch anhaltendes Rühren dafür, dass die verbrauchte Diazobenzolsulfosäure vom Bodenkörper aus wieder ersetzt wird, so bleibt die Concentration der wirk-samen Menge Diazobenzolsulfosäure constant, so lange noch etwas von diesem Körper ungelöst vorhanden ist, während die Concentration des Salzes des Amins immerwährend abnimmt.

Arbeitet man mit einer verdünnten starken Säure, etwa Salzsäure, so gestalten sich die Verhältnisse, wie folgt: Die Concentration der Diazobenzolsulfosäure bleibt constant. Sie ist durch die Löslichkeit der Säure unter den Versuchsverhältnissen gegeben und sei mit c bezeichnet. Ist die Concentration des salzsauren Salzes a , der Ueberschuss an Salzsäure b und die umgesetzte Menge x , so ist wieder der hydrolytisch gespaltene Antheil des Salzes, ξ , durch die Formel gegeben:

$$\xi = \frac{a - x}{b + x} \cdot x.$$

Die Geschwindigkeit der Reaction ist dann

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{c(a - x)}{b + x}.$$

Durch Integration erhält man daraus

$$K = \frac{1}{t \cdot c} \left\{ (a + b) \cdot 2.3 \log \frac{a}{a - x} - x \right\} \quad . \quad . \quad (5).$$

Für $b = 0$ wird die Gleichung zu

$$K = \frac{t \cdot c}{1} \left\{ 2.3 a \log_{a-x} \frac{a}{a-x} - x \right\} \quad . \quad . \quad (5a).$$

Aus Gleichung (5a) sieht man, dass die Umsetzungszeit für einen bestimmten Procentsatz nicht mehr von der Concentration unabhängig ist, wie bei dem analogen Fall in homogenen Systemen. Vielmehr wird die Umsetzung um so langsamer vor sich gehen, je grösser a ist. Dies tritt sofort hervor, wenn man die zur halben Umsetzung nöthige Zeit berechnet:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K \cdot c} \left(2.3 a \log 2 - \frac{a}{2} \right) = \frac{1}{K \cdot c} \cdot 0.192 a.$$

Die Umsetzungszeit ist also der Concentration der Base proportional, ein Fall, der an die früher für die Bildung der Oxyazofarbstoffe entwickelten Gesetze erinnert. Zusatz eines Säureüberschusses muss auch beim Arbeiten im heterogenen System die Reactionsgeschwindigkeit verlangsamen, wie aus Gleichung (5) unmittelbar folgt.

Wenn man Diazobenzolsulfosäure als Bodenkörper bei der Farbstoffbildung anwesend hat, so wird bei Anwendung schwacher Säuren als Lösungsmittel für die Base die Reactionsgleichung eine andere Form erhalten. Wie schon in der zweiten Mittheilung aus einander gesetzt ist, wird in einem solchen Falle, vorausgesetzt, dass der Säureüberschuss sehr gross ist, der hydrolytisch gespaltene Theil des Salzes ξ durch die Formel gegeben

$$\xi = \frac{(a-x)^2 \kappa}{b+x K'},$$

worin κ die hydrolytische Constante, K' die Affinitätsconstante der schwachen Säure bedeutet. Die Gleichung der Reactionsgeschwindigkeit wird dann

$$\frac{dx}{dt} = c \cdot \frac{(a-x)^2}{b+x} \cdot K,$$

durch Integration erhält man daraus

$$K = \frac{1}{t \cdot c} \left\{ \frac{a+b}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad . \quad . \quad (6).$$

Diese Gleichung ist bis auf den Divisor c , die Löslichkeit der Diazobenzolsulfosäure, identisch mit Gleichung (1), und daher muss die unter diesen Bedingungen verlaufende Farbstoffbildung hinsichtlich der Beziehungen zwischen den Concentrationen der bei der Reaction beteiligten Stoffe und der Umsetzungszeit ähnlichen Verhältnissen unterworfen sein, wie die Farbstoffbildung aus salzsauren Aminen und gelöster Diazobenzolsulfosäure, vorausgesetzt, dass c sich nicht wesentlich ändert. Letzteres trifft aber, wie weiter unten ge-

zeigt wird, nicht zu. Die Constante K in Gleichung (6) steht wieder zu der Constante der Gleichung (5) in der Beziehung

$$K = \frac{K_{\text{neu}}}{K'}$$

Um die Richtigkeit der eben entwickelten Gleichungen zu prüfen, war es zunächst nöthig, die Löslichkeit der Diazobenzolsulfosäure in reinem Wasser, verdünnten Säuren verschiedener Concentration und in Salzlösungen festzustellen. Zur Anwendung kamen Lösungen von Salzsäure, Monochloressigsäure (als Repräsentant der schwachen Säuren) und Chlorkalium. Die Bestimmungen wurden so ausgeführt, dass bei constant gehaltener Temperatur überschüssige Diazosäure mit Wasser oder der betreffenden Lösung eine Zeit lang gerührt wurde. Dann wurde mittels einer mit einer Filtrirvorrichtung versehenen Pipette ein abgemessenes Volum herausgenommen und darin der Gehalt an Diazosäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Messen des entwickelten Stickstoffs bestimmt. Dann wurde das Rühren fortgesetzt, nach einiger Zeit wieder eine Probe analysirt, bis man sicher war, eine gesättigte Lösung hergestellt zu haben. In den folgenden Tabellen sind die Löslichkeiten bei 20 und bei 25° in Normalitäten angegeben. Jede Löslichkeitsangabe ist das Mittel aus 4—5 gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen.

Tabelle 32.

Löslichkeit der Diazobenzolsulfosäure bei 20°.

Lösungsmittel	Normalität der gesättigten Lösung
Wasser	0.0603
0.05 norm. Salzsäure	0.0605
0.1 » »	0.0634
0.15 » »	0.0645
0.2 » »	0.0659
0.4 » Monochloressigsäure	0.0663
0.5 » »	0.070
0.8 » »	0.0725
1.0 » »	0.0792

Tabelle 33.

Löslichkeit der Diazobenzolsulfosäure bei 25°.

Lösungsmittel	Normalität der gesättigten Lösung
Wasser	0.0715
0.05 norm. Salzsäure	0.0721
0.1 » »	0.0737
0.2 » »	0.0774
0.5 » »	0.0857
0.2 » Chlorkalium	0.0787

Die Löslichkeitsbestimmungen zeigen, dass die Löslichkeit der Diazobenzolsulfosäure durch den Zusatz anderer Säuren etwas erhöht wird, und zwar steigen die Löslichkeiten mit der Vermehrung des Säurezusatzes Anfangs langsam, später rascher an. Der Zusatz von Chlorkalium, also einem Salze, wirkt, wie aus Tabelle 33 ersichtlich, ebenso wie ein gleich starker Zusatz von Salzsäure. Mit Hilfe dieser Ergebnisse kann man den jeweiligen Werth von c in den einzelnen Versuchsreihen bestimmen¹⁾).

Wie schon oben aus einander gesetzt ist, wurde so gearbeitet, dass zunächst eine Säurelösung mit Diazobenzolsulfosäure gesättigt wurde, worauf eine abgewogene Menge der Base (in einem Röhrchen) eingetragen wurde. War die Concentration der Base a , so war diejenige der vor dem Eintragen vorhandenen Säure $a + b$, im Moment des Eintragens b . Im Verlauf der Reaction wuchs die Menge der freien Säure, diejenige des Salzes nahm entsprechend ab. Da nun Säuren und Salze den Löslichkeitstabellen zu Folge die Löslichkeit der Diazosäure ungefähr gleich beeinflussen, so blieb die der anfänglichen Normalität der Säure (vor Eintragen der Base) entsprechende Löslichkeit c während des ganzen Versuchs constant. Für c war demnach bei der Berechnung der der Säureconcentration $a + b$ entsprechende Werth der Tabellen einzusetzen.

Bei den Versuchen mit Diazobenzolsulfosäure als Bodenkörper ging es nicht an, den Fortschritt der Reaction durch Austreiben des noch vorhandenen Diazostickstoffs zu bestimmen, denn die Concentration des Diazokörpers bleibt ja unter diesen Umständen ungeändert. Vielmehr wurde so verfahren, dass der gebildete Farbstoff gewogen wurde. Für jede einzelne Bestimmung wurde ein besonderer Versuch angesetzt. 1.5 — 2 g Diazobenzolsulfosäure wurden mit 50 ccm der Säurelösung zusammengebracht, die Mischung wurde im Thermostaten eine Stunde lang gerührt, worauf die Base zugefügt wurde. Von diesem Punkt an wurde die Zeit gezählt. Sollte der Versuch unterbrochen werden, so wurde die Mischung in 50 ccm 33-procentige, stark gekühlte Schwefelsäure gegossen. Sodann wurde aufgekocht und die Lösung dann eine Stunde lang in Eis gestellt. Dann wurde der Farbstoff auf einem gewogenen Filter abgesaugt, mit 50 ccm kaltem Wasser gewaschen, bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet und auf einer besseren Tarirwage gewogen. Da in der Flüssigkeit stets etwas Farbstoff gelöst bleibt, wurde durch besondere Versuche festgestellt, wie viel Farbstoff in Lösung geht, wenn man Dimethylanilin- und Diäthylanilin-Azobenzolsulfosäure in der angegebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt. Es ergab sich für

¹⁾ Aus den Löslichkeitsbestimmungen in reinem Wasser bei 20 und 25° berechnet sich die Lösungswärme der Diazobenzolsulfosäure zu — 5950 ca.

beide Farbstoffe, dass hierbei 0.2 g im Mittel in Lösung gehen. Daher wurden zu dem jedesmal gefundenen Gewicht des Farbstoffs noch 0.02 g als Correctur zugezählt. Die in den Tabellen unter g Farbstoff angegebenen Zahlen stellen bereits die corrigirten Gewichte dar.

Versuche mit Dimethylanilin und Salzsäure.

Tabelle 34.

$a = 0.1$ $b = 0$ $c = 0.0634$ $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
30	0.57	0.0373	0.050
60	0.73	0.0477	0.045
70	0.78	0.0490	0.050
90	0.85	0.0559	0.045
Mittel: 0.048			

Tabelle 35.

$a = 0.2$ $b = 0$ $c = 0.0659$ $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
30	0.84	0.0554	0.0046
35	0.89	0.0583	0.0047
45	0.985	0.0640	0.0045
60	1.08	0.0703	0.0041
90	1.38	0.0904	0.0050
Mittel: 0.0046			

Tabelle 36.

$a = 0.05$ $b = 0.05 - a$ $c = 0.0634$ $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
45	0.185	0.0120	0.0055
70	0.252	0.0165	0.0053
120	0.363	0.0237	0.0054
150	0.393	0.0257	0.0049
Mittel: 0.0053			

Tabelle 37.

$a = 0.05$ $b = 0.1 = 2a$ $c = 0.0645$ $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
50	0.12	0.00784	0.0055
65	0.15	0.0098	0.0055
80	0.175	0.0114	0.0053
110	0.24	0.0159	0.0057
130	0.27	0.0177	0.0057
Mittel: 0.0055			

Tabelle 38.

$$a = 0.1 \quad b = 0.1 = a \quad c = 0.0659 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	$\frac{g}{\text{Farbstoff}}$	x	K
50	0.25	0.0165	0.0059
80	0.365	0.0240	0.0058
120	0.465	0.0304	0.0053
140	0.50	0.0328	0.0050
Mittel: 0.0055			

Versuche mit Diäthylanilin und Salzsäure.

Tabelle 39.

$$a = 0.05 \quad b = 0 \quad c = 0.0605 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	$\frac{g}{\text{Farbstoff}}$	x	K
60	0.26	0.0156	0.00085
120	0.35	0.0203	0.00086
180	0.42	0.0253	0.00091
240	0.47	0.0282	0.00092
360	0.53	0.0319	0.00087
Mittel: 0.00088			

Tabelle 40.

$$a = 0.1 \quad b = 0 \quad c = 0.634 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	$\frac{g}{\text{Farbstoff}}$	x	K
60	0.38	0.0228	0.00081
120	0.53	0.0318	0.00085
180	0.62	0.0372	0.00081
240	0.70	0.0420	0.00082
360	0.84	0.0505	0.00086
Mittel: 0.00083			

Tabelle 41.

$$a = 0.1 \quad b = 0.05 = \frac{1}{2} a \quad c = 0.0645 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	$\frac{g}{\text{Farbstoff}}$	x	K
120	0.19	0.0114	0.00087
240	0.32	0.0192	0.00082
420	0.43	0.0288	0.00082
840	0.75	0.0451	0.00083
Mittel: 0.00083			

Tabelle 42.

$$a = 0.1 \quad b = 0.1 = a \quad c = 0.0659 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	g Farbstoff	x	K
180	0.17	0.0102	0.00095
360	0.29	0.0174	0.00089
480	0.36	0.0216	0.00086
840	0.56	0.0335	0.00087
Mittel: 0.00089			

Die sämmtlichen Constanten sind nach Gleichung (5a), resp. Gleichung (5) gerechnet. Für die Farbstoffbildung aus Dimethylanilin ergibt sich als Mittel aus 5 Versuchen die Constante 0.0051. Bei den Versuchen mit gelöster Diazobenzolsulfosäure ohne Bodenkörper wurde früher der Werth 0.0053 gefunden. Die Versuche mit Diäthylanilin ergaben im Mittel 0.00086, während früher beim Arbeiten im homogenen System 0.00095 gefunden wurde. Die Uebereinstimmung ist also eine recht befriedigende.

Die aus den Gleichungen (5) und (5a) abgeleiteten Beziehungen treffen sämmtlich zu. Salzsäureüberschuss verlangsamt, wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, die Reaction bedeutend. Die Proportionalität von Concentration und Umsetzungszeit ist gleichfalls daraus ersichtlich. Vergleicht man z. B. die Tabellen 39 und 40 ($a = 0.05$, resp. 0.1 , $b = 0$), so findet man, dass bei ersterer Concentration in 180 Minuten 50.6 pCt. des Farbstoffs entstanden sind. Bei der doppelten Concentration sind in 360 Minuten, also der doppelten Zeit 50.5 pCt. gebildet. Also ist die Umsetzung wirklich, wie es die Theorie verlangt, der Concentration proportional.

Um die Gleichung (6) zu prüfen, welche für die Farbstoffbildung mit Diazobenzolsulfosäure als Bodenkörper bei Anwendung schwacher Säuren gültig ist, wurden

Versuche mit Diäthylamin und Monochloressigsäure ausgeführt. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei den Versuchen mit Salzsäure. Die Bestimmung der umgesetzten Menge geschah wieder durch Wägung des Farbstoffs. Bei allen Versuchen war der Ueberschuss an Monochloressigsäure (b) ein grosser, da nur in diesem Fall Gleichung (6) richtig ist. Die Werthe für c waren der Tabelle 32 entnommen.

Tabelle 43.

 $a = 0.1 \quad b = 0.4 = 4a \quad c = 0.067 \quad \vartheta = 20^\circ.$

t in Minuten	$\frac{g}{\text{Farbstoff}}$	x	K
30	0.37	0.0223	0.59
70	0.67	0.0403	0.59
120	0.83	0.0500	0.53
180	0.99	0.0594	0.54
240	1.09	0.0655	0.53
		Mittel: 0.56	

Tabelle 44.

 $a = 0.1 \quad b = 0.6 = 6a \quad c = 0.07 \quad \vartheta = 20^\circ.$

t in Minuten	$\frac{g}{\text{Farbstoff}}$	x	K
30	0.28	0.0168	0.58
70	0.57	0.0342	0.67
120	0.73	0.0439	0.58
180	0.88	0.0529	0.56
240	1.00	0.0600	0.57
		Mittel: 0.59	

Tabelle 45.

 $a = 0.1 \quad b = 0.9 = 9a \quad c = 0.0792 \quad \vartheta = 20^\circ.$

t in Minuten	$\frac{g}{\text{Farbstoff}}$	x	K
30	0.26	0.0156	0.68
80	0.51	0.0306	0.62
140	0.74	0.0444	0.67
220	0.96	0.0562	0.65
		Mittel: 0.65	

Tabelle 46.

 $a = 9.05 \quad b = 0.35 = 7a \quad c = 0.0463 \quad \vartheta = 20^\circ.$

t in Minuten	$\frac{g}{\text{Farbstoff}}$	x	K
30	0.12	0.0072	0.61
80	0.27	0.0161	0.62
120	0.35	0.0211	0.67
170	0.41	0.0246	0.63
		Mittel: 0.63	

Wie oben dargelegt ist, muss diese Geschwindigkeitsconstante sich berechnen lassen, wenn man die bei Anwendung von Salzsäure erzielte Constante durch die Affinitätsconstante der Monochloressigsäure (0.00155) dividirt. Letzterer Werth gilt zwar für 25°, nach der Neutralisationswärme der Säure (14280 ca.) kann sich derselbe mit der Temperatur nur wenig ändern. Wendet man die aus den Versuchen im homogenen System beobachtete Geschwindigkeitsconstante 0.00095 an, so erhält man für Kalium den Werth 0.61, der mit den durch das Experiment erhaltenen, 0.61 im Mittel, übereinstimmt.

So haben sich also auch bei der Farbstoffbildung im heterogenen System die Annahmen, die über die Bildung der Amidoazokörper gemacht wurden, als richtig bewährt. Es ist der hydrolytisch in Freiheit gesetzte Antheil der in Säuren gelösten Basen, der mit dem Diazkörper als solchem reagirt. Gleichzeitig hat sich aber auch ergeben, dass die Geschwindigkeitsconstanten solcher Reactionen, die in heterogenen Systemen verlaufen, unter Umständen unschwer zu bestimmen sind. Es scheint, dass dies dann immer der Fall sein wird, wenn die Lösungsgeschwindigkeit des als Bodenkörper anwesenden Stoffes grösser ist als die Geschwindigkeit, mit der die Reaction verläuft oder mindestens so gross wie diese¹⁾.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

55. O. F. Wiede: Chromtetroxydecyankalium.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Durch die in diesen Heften bisher veröffentlichten Untersuchungen über die Ueberchromsäure²⁾ ist in der Hauptsache die Zusammensetzung der Salze derselben festgestellt worden. Ausserdem ist eingangs³⁾ dieser Arbeiten über eine Verbindung berichtet worden, die aus Ueberchromsäurelösung und starkem Ammoniak gewonnen wurde, welcher, der Analyse nach, die einfachste Formel $\text{CrO}_4, 3\text{NH}_3$ zukam und die als Derivat eines bisher unbekannten Chromtetroxydes angesprochen wurde.

Es sollen im Folgenden kurz die Resultate mitgetheilt werden, welche sich bei der weiteren Untersuchung dieses Körpers ergeben haben.

¹⁾ Mit dem Studium der Geschwindigkeit, mit welcher Umsetzungen in heterogenen Systemen verlaufen, ist zur Zeit Hr. A. Messerschmitt im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

²⁾ Diese Berichte 30, 2178; 31, 516 und 31, 3139.

³⁾ Diese Berichte 30, 2178.