

freiem Semicarbazid mit einer alkoholischen Lösung des Aldehyds versetzt. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 160°.

0.0633 g Sbst.: 9 ccm N (11°, 758 mm).

$C_{15}H_{15}ON_3$. Ber. N 17.0. Gef. N 16.69.

Das Diphenylacetaldazin entsteht als farblose, schwer lösliche Substanz bei längerem Schütteln des Aldehyds mit einer wässrigen, schwach angesäuerten Hydrazinsulfatlösung. Aus Alkohol erhält man es in kleinen, farblosen Krystallen. Schmp. 165°; schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

0.188 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{28}H_{24}N_2$. Ber. N 7.22. Gef. N 7.21.

Zu erwähnen wäre noch das Benzhydrazon des Diphenylacetalddehyds, $(C_6H_5)_2CH.CH:CH:N.NH.CO.C_6H_5$, das sich sehr leicht bildet und gut krystallisiert. Atlasglänzende, in Alkohol in der Wärme leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 182°.

0.1364 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{21}H_{18}N_2O$. Ber. N 8.91. Gef. N 9.1.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

278. G. Bredig und W. Fraenkel:

Ueber antikatalytische Wirkungen des Wassers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

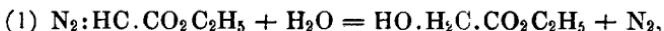
(Eingegangen am 26. April 1906.)

Die unlängst in diesen »Berichten« veröffentlichte, wichtige und interessante Arbeit von Heinr. Goldschmidt und Einar Sunde über den grossen, verzögernden Einfluss sehr kleiner Wassermengen auf die Geschwindigkeit der Esterbildung¹⁾ veranlasst uns, auf einen ähnlichen Fall von verzögernder Wirkung sehr kleiner Wassermengen im absoluten Alkohol bei einer anderen Reaction²⁾ hinzuweisen, welchen wir eben festgestellt hatten, als die schöne Arbeit von Goldschmidt und Sunde erschien.

¹⁾ H. Goldschmidt und Sunde, diese Berichte 39, 711 [1906].

²⁾ Vergl. auch die sich daran anschliessende Notiz von R. Wegscheider, diese Berichte 39, 1055 [1906].

Ausgehend von einer Untersuchung¹⁾ über die ausserordentlich empfindliche und exact messbare H⁺ Ionkatalyse bei der bekannten, von Curtius²⁾ entdeckten Reaction von Diazoessigester mit Wasser,



kamen wir schliesslich durch steigenden Alkoholzusatz auch zur Messung der Säurekatalyse in absolutem Alkohol bei der Reaction von Curtius,



Dieselbe lässt sich quantitativ kinetisch in sehr bequemer Weise durch die Gasentwickelung in dem von J. H. Walton³⁾ im hiesigen Institute construirten und für derartige Untersuchungen sehr bewährten Schüttelthermostaten verfolgen. Während wir sonst in wässrigen und wässrig-alkoholischen Lösungen immer ausserordentlich gute Uebereinstimmung zwischen den Geschwindigkeitsconstanten erhalten hatten, zeigten sich in »absolut« alkoholischen Lösungen alsbald grosse Abweichungen bei anscheinend gleichen Mischungen je nach der Art des angewandten »absoluten« Alkoholpräparates. Es stellte sich heraus, dass in einem Alkohol, welcher nur einen Tag lang über gebranntem Kalk digerirt war, die obige Reaction (2) unter dem katalytischen Einflusse von Pikrinsäure erheblich langsamer verlief, als wenn man einen Alkohol benutzte, der zufällig zwei Monate über gebranntem Kalk gestanden hatte. Dies legte die Annahme nahe, dass Spuren von Wasser einen grossen, verzögernden Einfluss auf die genannte Reaction ausüben. Die weiteren Versuche bestätigten das durchaus. Wir haben dann nach der Methode von L. W. Winkler⁴⁾ mit Calcium unseren absoluten Alkohol hergestellt, in diesem die Geschwindigkeit der Reaction (2) unter dem katalytischen Einflusse von Pikrinsäure gemessen, und dann denselben Versuch nach Zusatz von 0.18 pCt. Wasser (nach Gewichtsprozenten) wiederholt. Die Versuche 1 und 2 in der folgenden Tabelle, in welcher t die Reactionsdauer, $(a-x)$ die jeweilig noch vorhandene Diazoesterconcentration (ausgedrückt in ccm Stickstoff aus 22 ccm Reactionsgemisch) und k die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung bei 25° bedeuten, zeigen, dass letztere durch Zusatz von nur 0.18 pCt. Wasser zum Alkohol um ca. 22 pCt. erniedrigt wird. Als Katalysator wurde in beiden Versuchen 0.00909-molare Pikrinsäure verwendet.

¹⁾ Vergl. G. Bredig und W. Fraenkel, Zeitschr. für Elektrochemie 11, 525 [1905].

²⁾ Th. Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 396 [1888].

³⁾ J. H. Walton jr., Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 185 [1904].

⁴⁾ L. W. Winkler, diese Berichte 38, 3612 [1905].

Versuch 1.
Absoluter Alkohol mit Calcium
getrocknet¹⁾.

t	a — x ccm	k
0	32.35	—
3	27.65	0.0524
6	23.75	0.0515
12	17.45	0.0515
22	10.65	0.0505
42	4.04	0.0495

Versuch 2.
Absoluter Alkohol + 0.18 pCt.
Wasser.

t	a — x ccm	k
0	33.10	—
3	29.35	0.0401
6	26.10	0.0396
12	20.65	0.0393
22	14.10	0.0388
42	6.50	0.0388

Aus diesen Versuchen ist also der stark verzögernde Einfluss kleiner Wassermengen im Alkohol auch auf die Stickstoffentwickelung aus Diazoessigester unter dem katalytischen Einflusse von Pikrinsäure zu sehen. Man könnte nun zunächst meinen, dass die Rolle des Wassers darin besteht, dass dieses nach Reaction (1) an Stelle des Alkohols auf den Diazoessigester wirkt. Das scheint uns aber schon dadurch ausgeschlossen, dass in diesem Falle die Reaction eine solche zweiter Ordnung sein müsste, da die zugesetzte Wassermenge der Diazoessigermenge in obigem Versuche 2 nahezu äquivalent war und sie sich also durch die Reaction (1) gleichzeitig mit der Concentration des Diazoessigesters während des Versuches ganz bedeutend hätte ändern müssen. Wie wir aber sahen, ist die Reaction in Versuch 2 ziemlich gut monomolekular, sodass das Wasser dabei nicht erheblich verbraucht sein kann.

Eine ganz unbedeutende Abnahme der Constante ist allerdings in diesen Versuchen nicht zu erkennen. Dieselbe hat aber eine andere Ursache, nämlich ein nur sehr allmähliches Verschwinden der Pikrinsäure durch eine Nebenreaction mit dem Diazoessigester, welche schon von Curtius (l. c.) nachgewiesen worden ist. Dass die Pikrinsäure nicht etwa durch den Alkohol in merklicher Menge unter den obigen Versuchsbedingungen verestert wird, davon haben wir uns durch besondere quantitative Parallelversuche ohne Diazoester überzeugt.

Die Geschwindigkeitsconstante in absolutem Alkohol ist ferner durchaus nicht wie in wässriger Lösung der Concentration der Pikrinsäure proportional, sondern steigt erheblich langsamer, als diese, wie folgender Versuch 3 mit der doppelten Pikrinsäureconcentration 0.0182-mol. im Liter ergab:

¹⁾ Ein zwei Monate über gebranntem Kalk getrockneter Alkohol gab übrigens dieselbe Constante.

Versuch 3.

t	a - x	k
0	33.14	—
4	23.74	0.0834
8	17.04	0.0832
12	12.24	0.0830
26	3.89	0.0824

Würde die katalytische Wirkung der Pikrinsäure auch in absolutem Alkohol direct einem Verdünnungsgesetz nach Ostwald folgen, so müsste die Constante in Versuch 3 also $\sqrt{2}$ Mal grösser als in Versuch 1 sein. Das stimmt aber nur angenähert bis auf ca. 10 pCt. Hierüber und über andere Fragen soll erst nach Abschluss der ausführlicheren Untersuchung berichtet werden, die insofern Interesse hat, als wir hier im Stande sind, eine Katalyse in absolutem Alkohol und den antikatalytischen Einfluss von Wasser auf diese bei einer Reaction zu studiren, bei welcher selbst Wasser weder gebildet, noch verbraucht wird.

Hier sei übrigens noch auf eine andere Reaction hingewiesen, bei welcher der Eine von uns (Br.) in Gemeinschaft mit D. M. Lichty einen enormen verzögernden Einfluss äusserst kleiner Wasserzusätze auf die Reactionsgeschwindigkeit nachgewiesen hat. Es handelt sich dabei um den bekannten Zerfall der Oxalsäure in Wasser, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, über dessen Kinetik bereits vor Erscheinen der Goldschmidt'schen Arbeit kurz an anderer Stelle¹⁾ referirt wurde und später ausführlicher berichtet werden soll. Bei dieser Reaction verlängerte ein Zusatz von nur 0.05 pCt. Wasser zu ca. 100 pCt. H_2SO_4 enthaltender Schwefelsäure die Zeitdauer für einen bestimmten Umsatz von 50 Min. auf 3 Stdn., sodass man im Stande ist, äusserst kleine Wassermengen in concentrirter Schwefelsäure leicht kinetisch zu erkennen und zu messen, welche der sonstigen analytischen Messung kaum zugänglich sein dürften. Während man bei 1 pCt. Schwefelsäureanhydrid-Ueberschuss die schon allzu grosse Reactionsgeschwindigkeit bei 0° nicht mehr gut messen kann, muss man bei 1 pCt. Wasserüberschuss über die Formel H_2SO_4 das System bereits auf mindestens 50° stundenlang erhitzen, um eine erhebliche Reaction zur Messung zu bekommen. Bei der Schwefelsäure dürfte der verzögernde Einfluss des Wassers darin bestehen, dass es einen wirksamen Bestandtheil der concentrirten Schwefel-

¹⁾ Vortrag von G. Bredig im Oberrhein. Bezirksverein. Zeitschr. für angew. Chem. 19, 367 [1906].

säure chemisch bindet und damit unwirksam macht. Es dürfte hier vielleicht eine umkehrbare Zwischenreaction vorliegen, welche mit einer in Bezug auf den Wasserzusatz nicht umkehrbaren Folgereaction gekoppelt ist. Es liegt natürlich nahe, an etwas Aehnliches auch in den anderen Fällen, wo Wasser antikatalytisch wirkt, zu denken.

Nachtrag von G. Bredig. Es ist bekannt, dass in anderen Fällen Spuren von Wasser gerade umgekehrt, d. h. katalytisch beschleunigend wirken, und ich habe niemals daran gedacht, einen Körper allgemein als Antikatalysator zu bezeichnen, wie mir neuerdings bei der Blausäure irrthümlich zugeschrieben worden ist. Wenigstens hat sich Hr. Loevenhart und der Referent des Chemischen Centralblattes einer in diesem Sinne mit meinem Namen verknüpften, leicht missverständlichen Ausdrucksweise bedient¹⁾.

Wie weit entfernt ich stets war, die Blausäure als allgemeinen Paralysator oder Antikatalysator zu bezeichnen, geht unter anderem doch wohl klar aus der Thatsache hervor, dass gerade auf meine Veranlassung Hr. Dr. E. Stern²⁾ im hiesigen Institut seine, schon vor Loevenhart's Abhandlung publicirte Untersuchung über die katalytische Wirkung der Blausäure bezw. der Cyanionen bei der Benzoïnsynthese ausgeführt hat. Ich habe also niemals die verallgemeinernde Vorstellung von einem »Antikatalysator« gehabt, gegen welche Hr. Loevenhart polemisirt. Hr. Loevenhart schreibt ferner die Erklärung der antikatalytischen Wirkung der Blausäure bei gewissen Platinkatalysen durch Bildung von dünnen, unlöslichen Schichten sich und Hrn. Kastle³⁾ zu. Er vergass aber den Lesern dieser »Berichte« mitzutheilen, dass diese Erklärung bereits früher schon ausdrücklich von mir an verschiedenen Stellen⁴⁾ gegeben worden ist.

Heidelberg, April 1906.

¹⁾ Diese Berichte 39, 130 [1906]; Chem. Centralbl. 1906, I, 749.

²⁾ Bredig und E. Stern: Zeitschr. für Elektrochem. 10, 582 [1904].
E. Stern: Zeitschr. für physikal. Chem. 50, 513 [1905].

³⁾ Kastle und Loevenhart, Amer. chem. Journ. 29, 397 und 563 [1903].

⁴⁾ G. Bredig und K. Ikeda: Zeitschr. für physikal. Chem. 37, 64 [1901].
Bredig, Anorgan. Fermente, Leipzig 1901, S. 72, 82, 86. G. Bredig und
J. Weinmayer, Zeitschr. für physikal. Chem. 42, 605 [1903].