

Zur Kenntnis der Kjeldahl-Reaktion III*, 1, 2.

Von
Georg-Maria Schwab und **Stavros Caramanos**³.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München.

(Eingelangt am 28. März 1955.)

Chromatographische Versuche zeigen, daß die Zwischenprodukte der Kjeldahlisierung des Anilins mit denen der Anilin-schwarz-Bildung verwandt sind. Die Elementaranalyse von Polymerisationsprodukten dieser Zwischenstoffe weist darauf hin, daß es sich um sulfonierte Oxyemeraldine handelt. Kinetische Versuche und Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß alle diese Zwischenstufen erst durchlaufen werden, nachdem Anilin zu Sulfanilsäure sulfoniert worden ist, wobei ein der weiteren Oxydation vorgelagertes Gleichgewicht erreicht wird.

Einleitung.

In einer früheren Untersuchung¹ war festgestellt worden, daß die Kjeldahlisierung des Anilins zwar eine Reaktion erster Ordnung ist, daß aber die Geschwindigkeitskonstante ihrerseits von der Anfangskonzentration abhängig ist. Dies beruht nicht auf einem Einfluß der Reaktionsprodukte (Ammoniumsulfat), sondern sichtlich der Zwischenprodukte. Es wurde vermutet, daß eine Reihe von oxydativ wirkenden Zwischenstoffen, etwa Sulfonsäuren, von während längerer Zeiten konstanter Gesamtkonzentration Träger der Reaktion sind. Eine Stütze fand diese Auffassung in einer späteren Untersuchung² der Kjeldahlisierung des Harnstoffes, wo tatsächlich Amino- und Iminosulfonsäure als Beschleuniger und als Zwischenstufen nachgewiesen wurden. Die Stütze ist allerdings nur indirekt, weil ja beim Harnstoff keine Oxydation

* *Emil Abel zum 80. Geburtstag zugeeignet.*

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

² *G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallidis*, Angew. Chem. **65**, 418 (1951).

³ Dissertation Universität München (1954).

stattfindet. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit weitere Aufschlüsse über die Zwischenstufen der Kjeldahlisierung des Anilins angestrebt.

Wir haben drei Wege eingeschlagen, die in verschiedene Richtungen führten. Einmal wurde auf chromatographischem Weg eine Identifizierung der Zwischenstufen der Reaktion mit denen anderer, verwandter Reaktionen erreicht. Zweitens wurden durch Elementaranalyse intermediärer Produkte Hinweise auf die Konstitution der reaktionsbeschleunigenden Zwischenstoffe gewonnen, und drittens wurde durch kinetische Messungen ein vorgelagerter Reaktionsschritt festgelegt.

Chromatographische Befunde.

Um dem Verlauf der Oxydation des Anilins durch Schwefelsäure näherzukommen, versucht man zweckmäßig, diese mit einer chemisch besser erforschten Oxydationsreaktion zu vergleichen. Eine solche liegt in der Chromsäureoxydation des Anilins vor, die letzten Endes zu Anilinschwarz führt und für die Willstätter⁴ und Green⁵ eine Reihe von wahrscheinlichen Zwischenprodukten angegeben haben, die dadurch gekennzeichnet sind, daß eine Reihe chinoider und benzoider Sechsringe durch Stickstoffatome in Parastellung verknüpft ist. Die Annahme lag nahe, daß ähnliche Zwischenstoffe, jedoch in sulfonierte Form, bei der Kjeldahl-Reaktion durchschritten werden. Chromatographiert man nun an Aluminiumoxyd die wäßrige Lösung, die durch Oxydation von Anilin in verdünnter Schwefelsäure mit einer unzureichenden Menge von Kaliumdichromat entsteht, und wäscht mit Wasser nach, so entsteht ein schmales blauviolettes und darunter ein rosa gefärbtes Band. Die Chromatographie der Kjeldahlisierungslösungen, die nach Reaktionszeiten von 5 bis 20 Min. abgeschrückt worden sind, gelingt natürlich nicht direkt, weil konzentrierte Schwefelsäure das Aluminiumoxyd zerstört. Sie gelingt auch nicht durch Verdünnen mit Wasser, weil dabei ein brauner Niederschlag entsteht. Sie gelingt aber durch Verdünnen mit Eisessig; beim Chromatographieren und Entwickeln mit Eisessig entstehen nun auch hier das blaue und das rosa gefärbte Band. Auch das Filtrat der mit Wasser verdünnten Lösungen gibt dasselbe Chromatogramm. Das gleiche Chromatogramm erhält man auch aus einer Mischung von einer verdünnten Kjeldahl-Lösung mit einer Anilin-Chromsäure-Lösung, mit dem Unterschied, daß (wohl wegen der nachträglichen Einwirkung der Chromsäure auf das noch nicht kjeldahlisierte Anilin) innerhalb des rosa Streifens ein dunklerer Ring entsteht. Diese Versuche zeigen, daß

⁴ R. Willstätter, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2665 (1907); **42**, 2147, 4118 (1909); **43**, 2972 (1910).

⁵ A. G. Green, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2570 (1901); J. Chem. Soc. London **97**, 2388 (1899).

auch bei der Kjeldahlsierung des Anilins ähnliche kettenförmige Zwischenstoffe entstehen, wie bei der Bildung des Anilinschwarzes. Es erscheint wahrscheinlich, daß diese in der *Kjeldahl*-Lösung erst durch Hydrolyse bzw. Acetolyse beim Verdünnen aus den ursprünglich sulfonierten Kettenmolekülen entstehen.

Ein weiterer chromatographischer Befund, der im späteren Zusammenhang von Bedeutung sein wird, ist der folgende: An dem schwefelsäurefesten Polyamidpapier Schleicher & Schüll Selecta 1001 ist eine direkte Chromatographie konzentriert schwefelsaurer Lösungen unter Entwicklung mit Schwefelsäure möglich. Die hierbei nach unvollständiger Kjeldahlsierung von Anilin erhaltenen Chromatogramme sind nun vollkommen identisch mit denjenigen, die man nach unvollständiger Kjeldahlsierung von Sulfanilsäure erhält.

Elementaranalyse.

Einen weiteren Hinweis auf die Konstitution der Zwischenstoffe gibt der folgende Befund: Es wurde oben erwähnt, daß beim Verdünnen einer *Kjeldahl*-Lösung mit Wasser ein Niederschlag entsteht (ebenso auch mit Methanol und Aceton). Wir haben diesen Niederschlag nach verschiedenen Reaktionszeiten zwischen 5 Min. und 90 Min. (bei einer Reaktionstemperatur von 280° C) abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Es zeigt sich, daß seine Menge während der ersten halben Stunde zunimmt, um nach 35 Min. einen konstanten Endwert von 9 mg je cm³ einer 0,4 M Anilinlösung in Schwefelsäure zu erreichen (diese Lösung enthält 37 mg Anilin je cm³). Offensichtlich handelt es sich um ein Nebenprodukt, das erst in den spätesten Stadien der Reaktion, wenn die Lösung wieder klar wird, verzehrt wird. Wir stellten zwei größere Proben dieses Niederschlages her, die eine nach 15 bis 20 Min., die andere nach 60 Min. Reaktion. Von beiden wurde eine Elementaranalyse ausgeführt. Das Ergebnis gibt die Tabelle 1 wieder.

Es zeigt sich zunächst, daß die Zusammensetzung des Niederschlages sich im Laufe der *Kjeldahl*-Reaktion nicht ändert, und ferner (Spalte „berechnet“), daß das Ergebnis einigermaßen auf die Formel C₂₄H₁₇N₃O₁₀S₂ oder, wenn man Sulfonsäuregruppen annimmt, C₂₄H₁₅N₃O₄(SO₃H)₂ stimmt. Es ist also zum mindesten möglich, daß in diesem amorphen Produkt 4 Sechsringe mit drei Stickstoffatomen in emeraldinartiger Anordnung abwechseln, wobei zwei dieser Ringe Sulfogruppen und jeder eine Oxygruppe tragen. Nimmt

Tabelle 1.

%	Nach 15 Min.	Nach 60 Min.	Berechnet
C	49,0	50,6	50,4
H	3,4	2,9	3,0
N	7,1	6,7	7,4
S	11,04	10,9	11,2
O	29,5	28,9	28,0

man an, daß dieser Stoff ein Polymerisationsprodukt des gesuchten aktiven Zwischenstoffes ist, so ist es plausibel, auch diesem eine emeraldin-artige Struktur zuzuschreiben, was mit dem Chromatogramm übereinstimmt, und in ihm Sulfogruppen anzunehmen, was die eingangs erwähnte kinetische Anomalie erklären würde.

Kinetische Befunde.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivierungsenergie der *Kjeldahl*-Reaktion wurde mit der von *Schwab* und *Schwab-Agallidis*¹ beschriebenen Anordnung quantitativ gemessen. Zunächst ließ sich feststellen, daß ein Zusatz von 13 mg Anilinschwarz zu 112 mg Anilin in 3 cm³ Schwefelsäure die Geschwindigkeitskonstante bei 283° von $1,2 \cdot 10^{-2}$ min⁻¹ auf $2,3 \cdot 10^{-2}$ min⁻¹ steigt und die Aktivierungsenergie von 40 auf 31 kcal/Mol senkt. Einen ähnlichen Einfluß hat auch das letzte Hydrolysenprodukt des Anilinschwarzes, das Chinon. In beiden Fällen erfolgt zunächst eine sehr rasche Gasentwicklung auf Kosten der Zusätze und dann erst die durch die entstandenen Zwischenstoffe beschleunigte Oxydation des Anilins, auf die sich obige Zahlen beziehen. Wiederum scheint auf, daß die Zwischenstoffe der Anilinoxydation in ihrer kinetischen Wirkung durch solche des Anilinschwarzes ersetzt werden können.

Die nunmehr folgenden Diskussionen und Versuche beziehen sich auf die Frage, welches das Produkt des primären Angriffes auf das Anilin ist, das dann die im bisherigen gekennzeichneten emeraldin-sulfonsäureartigen beschleunigenden Zwischenprodukte erzeugt. Sowohl die allgemeine chemische Erfahrung (*Bamberger* und *Kunz*⁶) wie insbesondere die oben berichtete Identität der Chromatogramme der Anilin- und Sulfanilsäure-Kjeldahlisierung legen es nahe, daß die Sulfanilsäure das erste Zwischenprodukt ist. *Alexander*⁷ hat die Sulfonierung des Anilins durch Schwefelsäure quantitativ untersucht und eine Reaktion erster Ordnung nach dem Anilin gefunden. Wir haben die Reaktion erneut unter den bei unseren Kjeldahlisierungen vorliegenden Konzentrationsverhältnissen (0,4 M Anilin in Schwefelsäure) gemessen, indem wir die gebildete Sulfanilsäure aus der Differenz zwischen der gesamten Säure und der als Benzidinsulfat abgetrennten Schwefelsäure grobquantitativ bestimmten. Wir fanden schon bei 190 bis 210° nach 200 Min. etwa hälftigen Umsatz und bei 260° nach 25 Min. 25% Umsatz, so daß bei der Temperatur der Kjeldahlisierung (280 bis 300°) schon nach wenigen Minuten erhebliche Mengen Sulfanilsäure zu erwarten sind. Wenden wir auf diese unsere

⁶ *E. Bamberger* und *J. Kunz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2274 (1897).

⁷ *E. R. Alexander*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 969 (1946); **69**, 1599 (1947).

Messungen die *Alexandersche* erste Ordnung an, erhalten wir für 260° eine Sulfonierungskonstante

$$k_1 = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1},$$

ein Wert, den wir später brauchen werden.

Die Konstante der Kjeldahlisierungsreaktion des Anilins ist von *Schwab* und *Schwab-Agallidis*¹ in 99%iger Schwefelsäure zu

$$k = 10^{11,9} \exp(-38200/R T)$$

bestimmt worden. Wir finden jetzt in 96%iger Schwefelsäure bei derselben Konzentration von 0,4 M den wenig abweichenden Wert

$$k = 10^{12,6} \exp(-40200/R T).$$

Aus ihm berechnen wir für 260°

$$k = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

(es sei bemerkt, daß in 90%iger Schwefelsäure

$$k = 10^{16} \exp(-50000/R T)$$

gefunden wird; Wasser erhöht also Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor, und zwar letzteren so stark, daß es beschleunigend wirkt).

Wir haben ferner nach derselben Methode die Kjeldahlisierungskonstanten der Metanilsäure und der Sulfanilsäure in derselben Konzentration gemessen. Für Metanilsäure finden wir

$$k_m = 10^{11,7} \exp(-38200/R T),$$

also genau das, was für Anilin in 99%iger Schwefelsäure gilt. Da jedoch Metanilsäure unter unseren Bedingungen nicht entstehen kann und da überdies ihre Kjeldahlisierung nicht braune, sondern grüne Lösungen gibt, ist dieser Wert ohne Belang für unsere Überlegungen. Für Sulfanilsäure hingegen messen wir

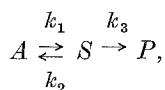
$$k_3 = 10^9 \exp(-31100/R T),$$

was bei 260°

$$k_3 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

bedeutet.

Es ist nun zu überlegen, ob die so gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit der Annahme verträglich sind, daß Anilin zunächst zu Sulfanilsäure sulfonierte und daß diese dann über die oben gekennzeichneten kettenförmigen Zwischenprodukte zu den gasförmigen Endprodukten aufoxidiert wird. Bezeichnen wir Anilin mit *A*, Sulfanilsäure mit *S* und die Endprodukte mit *P*, so können wir das allgemeine Schema aufstellen:



wo k_3 die Konstante erster Ordnung für die über die gefärbten Zwischenstoffe führende Reaktionsfolge der Kjeldahlisierung der Sulfanilsäure ist. Im stationären Zustand $\left(\pm \frac{d[S]}{dt} = 0\right)$ führt dieses zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d[P]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3 + k_2}$$

oder, wenn k die empirische Konstante erster Ordnung der Anilin-Kjeldahlisierung ist,

$$k = \frac{k_3 k_1}{k_3 + k_2}.$$

Diese Gleichung entartet in zwei Grenzfälle: a) S ist *van 't Hoff'scher Zwischenkörper* und wird sofort verbraucht, wenn es gebildet ist, das heißt $k_3 \gg k_2$ oder im Grenzfall $k_2 = 0$. Dann wäre $k = k_1$, die Sulfonierung wäre geschwindigkeitsbestimmend. Dieser Fall scheidet offenbar aus, denn wir messen bei 260° $k = 0,5 \cdot 10^{-4}$, aber $k_1 = 2 \cdot 10^{-4}$. Die Kjeldahlisierung ist also langsamer als die Sulfonierung.

b) S ist *Arrhenius'scher Zwischenkörper*, es liegt im Gleichgewicht neben Anilin vor, und das Gleichgewicht wird durch die Oxydation der Sulfanilsäure nur wenig gestört, das heißt $k_3 \ll k_2$ oder im Grenzfall $k_3 = 0$. Dann wird

$$k = k_3 \frac{k_1}{k_2}.$$

Wir kennen aus unseren Messungen k , k_3 und k_1 und können somit k_2 , die Konstante der Desulfonierung (Hydrolyse der Sulfonsäure durch das gebildete Wasser) berechnen. Wir erhalten:

$$k_2 = \frac{k_3 k_1}{k} = \frac{1,1 \cdot 2,04}{0,5} \cdot 10^{-4} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}.$$

Damit ist unsere Forderung $k_3 \ll k_2$ mit $k_2/k_3 = 4$ annähernd erfüllt. Damit erklärt sich aber auch der Unterschied in den Aktivierungsenergien zwischen den Kjeldahlisierungen von Anilin und Sulfanilsäure: Es ist

$$R \frac{d \ln k}{d(1/T)} = -q = R \left(\frac{d \ln k_3}{d(1/T)} + \frac{d \ln k_1}{d(1/T)} - \frac{d \ln k_2}{d(1/T)} \right) = -(q_3 + q_1 - q_2)$$

oder $q_1 - q_2 = q - q_3 = 40000 - 31000 = 9000 \text{ kcal/Mol}$. Nun haben *Stubbs*, *Williams* und *Hinshelwood*⁸ gefunden, daß die Aktivierungsenergie der Sulfonierung von Aromaten eine lineare Funktion ihres Dipolmoments ist und aus ihren Daten und dem Dipolmoment des Anilins von 1,53 Debye

⁸ *F. J. Stubbs, C. D. Williams und C. N. Hinshelwood*, J. Chem. Soc. London 1948, 1065.

interpolieren wir $q_1 = 6600 \text{ kcal/Mol}$. Das stimmt nun innerhalb der Meßfehler hinreichend mit dem Wert 9000 für $q_1 - q_2$ überein, wenn man die plausible Annahme macht, daß die Hydrolysenreaktion k_2 keine Aktivierungsenergie benötigt.

Schluß.

Wir können somit die Ergebnisse dahin zusammenfassen, daß Anilin zunächst zu Sulfanilsäure sulfoniert wird und daß diese dann größtenteils wieder der Hydrolyse anheimfällt, so daß sie neben Anilin in einem vorgelagerten Gleichgewicht vorhanden ist, während ein kleinerer Teil über eine Reihe von sulfonierte Kettenmolekülen schließlich zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert wird.