

Stickstoff-Zahlen der Rückstände.

- 1) Bei Zimmertemperatur, nicht behandeltes Holz:
 82 mg Sbst.: 0.449 ccm N (20°, 756 mm). Gef. N 0.62%.
 Mit 35-proz. NaOH vorbehandeltes Holz.
 89.2 mg Sbst.: 0.614 ccm N (20.5°, 756 mm). Gef. N 0.80%.
- 2) Behandlung mit Ammoniak bei 100°:
 42.9 mg Sbst.: 0.338 ccm N (22°, 762 mm). Gef. N 0.91%.
- 3) Behandlung mit Ammoniak bei 170°:
 53.7 mg Sbst.: 0.426 ccm N (22°, 762 mm). Gef. N 0.92%.
- Ligninbestimmung des bei 100° mit Ammoniak behandelten Holzes:
 0.9315 g Sbst. (absol. trocken): 0.1575 g = 16.85% Lignin.
 N-Gehalt des Lignins. 56.5 mg Sbst.: 0.441 ccm N (23°, 761 mm). Gef. N 0.9%.

80. Hermann Schmid: Über den Mechanismus der Diazotierung. (Mitbearbeitet von Gustav Muhr.)¹⁾

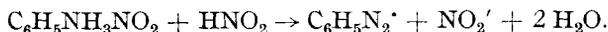
[Aus d. Institut für anorgan. und analyt. Chemie d. Techn. Hochschule in Wien.]
 (Eingegangen am 21. Januar 1937.)

Wie der Verf. bereits in seinem Vortrage „Thermodynamik der Zwischenreaktionen“ bei der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Düsseldorf²⁾ kurz erläuterte, stellte er für die Diazotierung in schwefelsaurer Lösung folgenden Reaktionsmechanismus auf:

Vorgelagertes Gleichgewicht:



Zeitbestimmende Reaktion:



Die diesem Mechanismus entsprechende Geschwindigkeitsgleichung ist:

$$\begin{aligned} d(\text{D})^3/dt &= k[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2][\text{HNO}_2] = \\ &= k\text{K}_{\text{HNO}_2}[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{\cdot}][\text{HNO}_2]^2/[\text{H}^{\cdot}] \\ &= k'[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{\cdot}][\text{HNO}_2]^2/[\text{H}^{\cdot}]. \end{aligned}$$

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte in der Weise, daß der chemische Vorgang in geeigneten Zeitabschnitten nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge unterbrochen und das entstandene Oxyazobenzol mittels des Zeisschen Stufenphotometers quantitativ be-

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung über die Einzelheiten dieser Arbeit, die gesamten Versuchsergebnisse und deren zahlenmäßige Auswertung und über die bisherige Literatur auf diesem Gebiete erfolgt in einem späteren Berichte.

²⁾ Hermann Schmid, Ztschr. Elektrochem. **42**, 579 [1936].

³⁾ D = Diazoniumsalz. Runde Klammerung bedeutet analytische Konzentration, eckige Klammerung wirkliche Konzentration in Mol/l. K ist die Konstante des vorgelagerten Gleichgewichtes. K_{HNO_2} die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure.

stimmt wurde⁴⁾. Bei einem Gehalte des Anilinsalzes und der salpetrigen Säure in der Größenordnung von MMol/l konnte so die Reaktionsgeschwindigkeit gut gemessen werden. Die Konzentration der Schwefelsäure war in der Höhe von MMol bis $1/10$ Mol. Bei niedriger Schwefelsäure-Konzentration wirkt ein Überschuß an Anilin-Ion über den stöchiometrischen Gehalt an salpetriger Säure in viel geringerem Maße beschleunigend, als der ersten Ordnung entsprechen würde (Tab. 1). Dies wird nach obigem Reaktionsmechanismus am einfachsten damit erklärt, daß bei niedriger Wasserstoffionen-Konzentration das umgelagerte Anilin-nitrit in erheblichem Maße undissoziiert vorliegt⁵⁾.

Tabelle 1.

t = 0°.

(H ₂ SO ₄)	(HNO ₂)	(NaHSO ₄)	(C ₆ H ₅ NH ₃ , HSO ₄)	v ₀ ⁶⁾
				·10 ⁶
5.00	1.00	1.00	1.00	22
			5.00	46
10.00	1.00	1.00	1.00	20
			5.00	46

Erst bei einer Schwefelsäure-Konzentration von 0.1 Mol/l ist nach dem aufgestellten Mechanismus infolge des weitgehenden Verbrauches der Nitrit-Ionen zur Bildung von salpetriger Säure das „Anilin-nitrit“ so stark in Anilinium-Ion dissoziiert, daß die Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2][\text{HNO}_2] = k'[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HNO}_2]^2/[\text{H}^+]$$

in die Gleichung:

$$v = k'(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+)(\text{HNO}_2)^2/[\text{H}^+]$$

übergeht und damit eine einfache Beziehung zwischen der Geschwindigkeit und den analytischen Konzentrationen des Anilinium-Ions und der salpetrigen Säure in Erscheinung tritt⁷⁾ (Tab. 2).

⁴⁾ Diese Reaktionsverfolgung wurde seinerzeit von H. Schmid und A. Giebler ausgearbeitet, nur wurde nun statt Sodalösung nach dem Vorschlage von Hrn. Prof. Böck Kalilauge in geringem Überschuße zur Unterbrechung der Reaktion verwendet. Die Reaktion erfolgte unter Ausschluß von Luft (Stickstoff-Atmosphäre).

⁵⁾ Aus Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von Anilin-chlorhydrat und Natrium-nitrit folgt, daß normales Anilin-nitrit praktisch vollkommen dissoziiert ist.

Die Annahme, daß das umgelagerte Anilin-nitrit in größerer Menge undissoziiert auftritt, kann auch durch die Annahme ersetzt werden, daß diese Zwischenverbindung außer mit Anilinium-Ion und Nitrit-Ion noch mit anderen Dissoziationsprodukten im Gleichgewichte steht.

⁶⁾ Anfangsgeschwindigkeit.

⁷⁾ Dieselbe Geschwindigkeitsgleichung gilt nach früheren Untersuchungen von E. Abel, H. Schmid und Mitarbeitern für die Stickstoff-Entwicklung bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Glykokoll und bei der Zersetzung von Ammonium-nitrit. Diese Reaktionen sind nun auf Grund dieser Ergebnisse als Diazotierungsprozesse aufzufassen. Die vom Verf. vertretene Anschauung, daß der Ammonium-nitrit-Zerfall ein anorganischer Diazotierungsprozeß ist, ist damit bewiesen. E. Abel, H. Schmid und W. Sidon, Ztschr. Elektrochem. **30**, 863 [1933]; E. Abel, H. Schmid und J. Schafranik, Ztschr. physik. Chem., Bodenstein-Festband, 510 [1931].

Tabelle 2.

t = 0°.

(C ₆ H ₅ NH ₃ , HSO ₄)	(HNO ₂)	(H ₂ SO ₄)	(NaHSO ₄)	v ₀	(H ₂ SO ₄)	
					v ₀	(C ₆ H ₅ NH ₃ , HSO ₄)(HNO ₂) ²
.10 ³				.10 ⁶	.10 ⁻¹	
1.00	1.00	98	1.00	5	49	
5.00	1.00	94	1.00	30	56	
1.00	3.00	96	3.00	49	52	
1.00	1.00	198	1.00	3	59	
5.00	1.00	194	1.00	15	58	
1.00	3.00	196	3.00	27	59	

Unter ganz ähnlichen Verhältnissen untersuchte nun der Verfasser mit G. Muhr die Diazotierung in salzsaurer Lösung. Während bei einer Salzsäure-Konzentration von 1 MMol/l die gleiche Gesetzmäßigkeit wie bei der Schwefelsäure gilt (Tab. 3), tritt bei Vermehrung der Salzsäure-Konzentration eine Chlor-Ionen-Katalyse immer mehr in Erscheinung, die bei einem Gehalte an Salzsäure von 0.4 Mol/l bei gleichen Salpetrigsäure-Konzentrationen wie bei den bereits angeführten Versuchen für die Geschwindigkeit des Diazotierungsprozesses allein bestimmend ist (Tab. 4).

Tabelle 3

t = 0°.

(HNO ₂)	(C ₆ H ₅ NH ₃ , HSO ₄)	(C ₆ H ₅ NH ₃ Cl)	(H ₂ SO ₄)	(HCl)	(NaHSO ₄)	(NaCl)	v ₀
.10 ³							.10 ⁶
1.00	1.00	—	1.00	—	1.00	—	24
1.00	—	1.00	—	1.00	—	1.00	27
1.00	5.00	—	1.00	—	1.00	—	38
1.00	—	5.00	—	1.00	—	1.00	43

Tabelle 4.

t = 0°.

(C ₆ H ₅ NH ₃ Cl)	(HNO ₂)	(HCl)	(NaCl)	k''
.10 ³				.10 ⁻¹
1.00	1.00	398	1.00	14.2
1.00	1.00	198	201	14.1
1.00	3.00	196	203	15.2
5.00	1.00	194	201	13.6
1.00	1.00	398	401	13.7

k'' in Tab. 4 ist nach der Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = k''(C_6H_5NH_3^*)(HNO_2)(Cl')$$

in der integrierten Form⁸⁾ berechnet worden; die Anfangsgeschwindigkeit konnte bei diesen Versuchen wegen der Schnelligkeit der Reaktion nicht

⁸⁾ Für verschiedene Anfangskonzentrationen von salpetriger Säure und Anilin-chlorid:

$$k'' = \frac{1}{(Cl')} \cdot \frac{1}{(a-b)} \cdot \frac{1}{\tau} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

Für gleiche Anfangskonzentrationen der beiden Reaktionspartner:

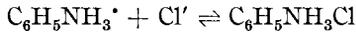
$$k'' = \frac{1}{(Cl')} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

a und b sind die entsprechenden Anfangskonzentrationen, x die in der Zeit τ Min. umgesetzte Menge in Mol/l.

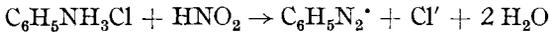
direkt gemessen werden. Die Konstanz von k'' ergibt, daß diese Geschwindigkeitsgleichung für die Chlor-Ionen-Katalyse tatsächlich zutrifft.

In Analogie zum Reaktionsmechanismus, der über das umgelagerte „Anilin-nitrit“ führt, kann für die Chlor-Ionen-Katalyse der Mechanismus:

Vorgelagertes Gleichgewicht:



Zeitbestimmende Reaktion:



aufgestellt werden.

Die Geschwindigkeitsgleichung für die Diazotierung in salzsaurer Lösung ist sonach:

$$v = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^*] [\text{HNO}_2] \left\{ k' \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{H}']} + k'' (\text{Cl}') \right\}.$$

Bei höherer Salzsäure-Konzentration geht diese Gleichung über in:

$$v = (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^*) (\text{HNO}_2) \left\{ k' \frac{(\text{HNO}_2)}{[\text{H}']} + k'' (\text{Cl}') \right\}.$$

In dem Bereiche der Gültigkeit dieser Geschwindigkeitsgleichung wirkt das Wasserstoff-Ion der Salzsäure verzögernd, das Chlor-Ion hingegen beschleunigend. In der Salzsäure liegt hier somit ein positiver und negativer Katalysator vor. Stoffe, deren Bruchteile positive und negative Katalysatoren sind, mögen als „polare Katalysatoren“ bezeichnet werden. Bei noch höherer Salzsäure-Konzentration und entsprechend niederem Gehalt an salpetriger Säure degeneriert der erste Term der Geschwindigkeitsgleichung gegenüber dem zweiten, der nun allein den zeitlichen Verlauf der Diazotierung kennzeichnet.

Der Einblick in den Reaktionsmechanismus führt zu der Anschauung, daß in hervorragendem Maße nur undissoziierte Anilin-Verbindungen mit salpetriger Säure zu reagieren vermögen. Die Versuche in dieser Richtung werden weiter fortgesetzt.

Der Verf. möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle dem verehrlichen C. M. Warren Committee of the American Academy of Arts and Sciences für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit seinen allerherzlichsten und ergebensten Dank auszusprechen.