

Thermometry—Enthalpimetry

**UNTERSUCHUNG DER KINETIK VON AZOKUPPLUNGS-
REAKTIONEN MITTELS DIREKTER INJEKTIONS-
ENTHALPIOMETRIE**

V. Velich, K. Růžicka und M. Vašičková

TH FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE, CS-53210 PARDUBICE, ČSSR UND
FORSCHUNGSINSTITUT FÜR ORGANISCHE SYNTHESSEN, CS-53218
PARDUBICE-RYBITVI, ČSSR

(Eingegangen am 6. Juni 1983; in revidierter form am 28. November 1983)

The present paper deals with the application of direct injection enthalpimetry (DIE) in the study of the kinetics of azo coupling reactions. On the example of the coupling of diazotized aniline-4-sulphonic acid with 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid, it was verified that the rate constants determined using DIE are comparable with those determined using spectrophotometry. Advantages result from the application of DIE in the study of the kinetics of azo coupling reactions.

Gegenwärtig wird der Optimierung von chemischen Grundprozessen große Aufmerksamkeit gewidmet, um Produktionskapazitäten bei bestehenden technologischen Anlagen zu erhöhen. Ähnlich ist die Lage auch auf dem Gebiet der industriellen Herstellung von organischen Farbstoffen, wo neben dem angeführten Grund auch angestrebt wird hochprogressive kontinuierliche Produktionsprozesse einzuführen. Zur Entwicklung einer Technologie hoher Innovationsstufe ist jedoch eine breite Grundlagenforschung notwendig, die auch die Untersuchung der Kinetik von Azokupplungsreaktionen in realem Reaktionsmilieu umfaßt. Dieses Problem ist ungewöhnlich komplex, da ein großer Teil von industriell wichtigen Kupplungen unter Bildung von Azofarbstoffen verläuft, die im Reaktionsmilieu unlöslich oder schwer löslich sind, wodurch die Anwendung der klassischen spektrophotometrischen Methode sehr kompliziert oder sogar ausgeschlossen wird. Es wurde deshalb versucht, die thermometrische Methode auf die Untersuchung der Kinetik von Kupplungsreaktionen anzuwenden (Papoff und Zambonin [1], Meites u. a. [2], West und Svirbely [3, 4], Takashima [5], Kreingold u. a. [6], Frankvoort und Dammers [7], Shin und Criss [8], Panov u. a. [9], Alexejeva und Solomonov [10], Sargent und Moeschler [11] und Pinnick und Smith [12]). Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß die Spektrophotometrie die meist benutzte Methode zur Untersuchung des Mechanismus und der Kinetik von Kupplungsreaktionen ist. Die spektrophotometrische Methode weist jedoch auch Mängel auf: sie kann dann nicht verwendet werden, wenn der entstehende Farbstoff im Reaktionsmilieu unlöslich oder nur begrenzt löslich ist. Mit Rücksicht

auf die hohen Werte der Absorptionskoeffizienten von Azofarbstoffen muß bei herkömmlicher Anordnung im Bereich von sehr niedrigen Konzentrationen gearbeitet werden, was den in der Industriepraxis anzuwendenden Bedingungen nicht entspricht. Die meisten farbbildenden Azokupplungsreaktionen werden bei realen Konzentrationen ausgeführt und verlaufen nach einem komplizierten Reaktionsmechanismus, der das Vorliegen einer heterogenen Phase in sich einschließt und außerdem durch unterschiedliche physikalische Erscheinungen, wie Kristallwachstum, Kristallisation, Phaseübergänge usw., kompliziert wird. Bei der Untersuchung dieser Reaktionen kann die klassische spektrophotometrische Methode nicht verwendet werden. Aus diesen Gründen versuchten wir, zur Untersuchung von Azokupplungsreaktionen die Methode der direkten Injektionsenthalpiometrie (DIE) in der von Velich und Stehlik [13] beschriebenen Anordnung zu verwenden. Anhand der Modellkupplungsreaktion von diazotierter Anilin-4-sulfonsäure mit 1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure, bei der ein im Reaktionsmilieu löslicher Farbstoff gebildet wird, wurde nachgewiesen, daß die nach der DIE-Methode bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit den spektrophotometrisch und potentiometrisch bestimmten Werten verglichen werden können. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigten die Zweckmäßigkeit der DIE-Methode zur Untersuchung der Kinetik von Azokupplungen. Wir versuchten, die DIE-Methode auch zur Untersuchung von Kupplungen anzuwenden, bei denen im Reaktionsmilieu begrenzt lösliche Azofarbstoffe gebildet werden, so beispielsweise zur Untersuchung der Reaktion von diazotiertem *p*-Nitroanilins mit 2-Hydroxynaphthalen-6-sulfonsäure oder der unter Bildung von praktisch unlöslichen Farbstoffen verlaufenden Reaktionen von diazotiertem *p*-Aminoacetanilid mit *p*-Kresol und von diazotiertem *p*-Nitroanilins mit *N*-Äthyl-*N*-zyanäthylanilin. Diese Reaktionen wurden im Emulsionsreaktionsmilieu untersucht, was optimale Ergebnisse bei der industriellen Herstellung von Dispersionsazofarbstoffen und Azopigmenten ergibt [79]. Die nach der DIE-Methode bestimmten Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen wurden mit den von Dlask [75] potentiometrisch unter Verwendung von Goldelektroden mit renovierter Oberfläche bestimmten Geschwindigkeitskonstanten verglichen. Bei dieser Methode wird die Konzentrationsabnahme des Diazoniumsalzes verfolgt, und die berechnete Geschwindigkeitskonstante entspricht der rein kinetischen Erscheinung. Die Geschwindigkeitskonstante wurden durch Analyse der Potential-Zeit-Kurven nach Tockstein und Dlask [76] ermittelt.

Theoretischer Teil

Vom Standpunkt des chemischen Mechanismus aus gehört die Azokupplungsreaktion zu den elektrophilen aromatischen Substitutionen, und zur Untersuchung ihrer Kinetik wurde bisher meist die spektrophotometrische, seltener die potentiometrische und polarographische Methode verwendet.

Der Untersuchung von Azokupplungsreaktionen widmeten sich vor allem Zollinger u. Mitarb. [14–23], von denen der Mechanismus dieser Reaktionen kontrovers ist und die

Kinetik spektrophotometrisch verfolgt wurde. Večeřa, Štěrba u. Mitarb. [24–43] verfolgten die Kupplungsgeschwindigkeiten von substituierten Benzoldiazoniumsalzen mit verschiedenen passiven Komponenten in Abhängigkeit von Temperatur, pH und Ionenstärke mit Hilfe der spektrophotometrischer Methode. Mit Kupplungsreaktionen befaßte sich auch Matřka u. Mitarb. [44, 45], die die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von substituierten Benzoldiazoniumsalzen mit *N*-Dialkylaminen und α -Aminosäuren von Temperatur und pH untersuchten. Das nicht durchreagierte Diazoniumion wurde amperometrisch unter Anwendung von Quecksilbertropfelektroden bestimmt.

Spektrophotometrische Methoden wurden auch von Hashida u. Mitarb. [46–56], Kishimoto u. Mitarb. [57–59], Bagal u. Mitarb. [60–66], Stepanov u. Mitarb. [67–70], Poindexter und McKay [71], Domian [72], Sahla u. Mitarb. [73] und Tockstein und Ludvik [74] zur Verfolgung der Kinetik von Azokupplungsreaktionen verwendet.

Nach Zollinger und weiteren Verfassern ist die Azokupplung formal eine Reaktion II. Ordnung. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Azokupplung wurde – ähnlich wie in der vorangegangenen Arbeit [13] – die gleichen Anfangskonzentrationen für beide reagierenden Bestandteile gewählt, was zu der Integralgleichung

$$x = \frac{ka^2t}{1 + kat} \quad (1)$$

führt, in der x die durchreagierte Stoffmenge (mol dm^{-3}), a die Anfangskonzentration der beiden reagierenden Bestandteile (mol dm^{-3}), k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und t die Zeit (s) bedeuten. Für die spektrophotometrische Verfolgung des entstehenden, sich in Lösung dem Lambert–Beer'schen Gesetz entsprechend verhaltenden Farbstoffe erhält man aus (1) für die Zeit t und t_∞ die Beziehung

$$\frac{A_\infty}{A} = 1 + \frac{1}{kat} \quad (2)$$

in der A , A_∞ Absorbanzen des Reaktionsgemisches zur Zeit t und t_∞ sind. Mit Hilfe dieser Beziehung kann aus der gemessenen Absorbanz–Zeit–Abhängigkeit die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Hat man gewisse Zweifel über die Richtigkeit des Wertes A_∞ (bei höheren Meßtemperaturen kann eine teilweise Zersetzung des Diazoniumsalzes nach längerer Zeit vorausgesetzt werden), so ist es vorteilhaft, eine geeignete Optimierungsmethode zur Berechnung der Kupplungsgeschwindigkeitskonstante anzuwenden. In unserem Falle wurde das Programm für nichtlineare Vielparameter-Regression [77] verwendet, das für den Mikrorechner Sharp MZ 80 K in der Sprache Sharp Basic SP-5025 abgefaßt ist. Die Gleichung (2) wurde in diesem Programm in Zeile 590 in der Form

$$L = A / (1 + 1 / (B * X(N) * Z)) \quad (3)$$

deklariert, wo $L = A$, $A = A_\infty$, $B = k$, $X(N) = t$, $Z = a$. Neben der Geschwindigkeitskonstante wird als zweiter Parameter A_∞ berechnet, womit die Möglichkeit besteht, den aus der experimentalen Absorbanz-Zeit-Abhängigkeit erhaltenen A_∞ -Wert zu kontrollieren.

Zur enthalpiometrischen Messung wird die Gleichung (1) umgeformt zu [13].

$$\frac{T_\infty - T_0}{T - T_0} = 1 + \frac{1}{kat} \quad (4)$$

wobei T_0 , T , T_∞ die Temperaturen des Reaktionsgemisches zur Zeit $t = 0$, t und t_∞ sind. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante wurde wieder die Methode der nichtlinearen Vielparameter-Regression unter Verwendung von Gleichung (3) angewendet, wobei $L = T - T_0$, $A = T_\infty - T_0$, $B = k$, $X(N) = t$ und $Z = a$ sind. Die Temperatur wurde in mV eingesetzt. Die notwendigen Angaben werden von den mit einem Kompensationsschreiber registrierten Temperatur-Zeit-Kurven abgelesen.

Experimenteller Teil

Angewandte Chemikalien

Anilin-4-sulfonsäure p. a., Fluka AG, Buchs, Schweiz. Dinatriumsalz der 1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure p. a., Loba-Chemie, Wien-Fischamend, Österreich.

Natriumsalz der 2-Hydroxynaphthalen-6-sulfonsäure rein, VCHZ Synthesia Pardubice-Rybitví, ČSSR. Sämtliche Säuren wurden mittels Doppelkristallisation aus heißem Wasser und Filtration über Aktivkohle gereinigt. Die Reinheit wurde durch Elementaranalyse kontrolliert.

p-Nitroanilin rein, Lachema Brno, ČSSR; mittels Kristallisation aus heißem Wasser gereinigt. Die Reinheit wurde durch Elementaranalyse kontrolliert.

p-Kresol p. a., Spolek pro chemickou a hutní (Verein für chemische und Hüttenenerzeugung VEB), Ústí nad Labem, ČSSR.

p-Aminoacetanilid technisch, Spolek pro chemickou a hutní (Verein für chemische und Hüttenenerzeugung VEB), Ústí nad Labem, ČSSR. Mittels Doppelkristallisation aus Äthanol und Filtration über Aktivkohle gereinigt. Die Reinheit wurde durch Elementaranalyse kontrolliert.

N-Äthyl-*N*-zyanäthylanilin technisch, ICI, England; durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Reinheit wurde durch LC und GLC kontrolliert. Die übrigen Chemikalien waren von der Firma Lachema Brno, ČSSR.

Darstellung von Puffern

pH = 4, I = 1, 5 Liter: 226.45 cm³ Essigsäure p. a., 73.8 g Natriumacetat geschmolzen und 301.95 Kaliumchlorid p. a. mit dest. Wasser auf 5 Liter aufgefüllt.

pH = 6, l = 1, 5 Liter: 226 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ p. a., 38.7 Zitronensäure Monohydrat und 244.5 g Kaliumchlorid p. a. mit dest. Wasser auf 5 Liter aufgefüllt.

pH = 10, l = 1, 5 Liter: 155.05 g Borsäure p. a., 186.40 g Kaliumchlorid p. a. und 87.8 Natriumhydroxid p. a. mit dest. Wasser auf 5 Liter aufgefüllt.

Der pH der angeführten Pufferlösungen wurde mit Hilfe des Labor-Digital-pH Meters OP-211/1 der Firma Radelkis, Ungarn, kontrolliert. Gleichweise wurden die Reaktionslösungen nach jeder Kinetikmessung durchgemessen. Die Kapazität der Pufferlösungen mit den pH-Werten von 4 und 10 war ausreichend, und nach Zusatz von Diazoniumsalzlösung zum Reaktionsmilieu kam es zu kleiner Veränderung des pH. Im Falle der Pufferlösung mit dem pH 6 kam es stets zu einer sofortigen Verringerung des pH auf 5.6.

Darstellung von Diazoniumsalzen

Darstellung diazotierter Anilin-4-sulfonsäure: Durch Auflösen in dest. Wasser wird eine Vorratslösung mit einer Konzentration von 0.05 M hergestellt. Die Diazotierung wird üblicherweise in einem Meßkolben von 100 cm³ Volumen durchgeführt. Nach Zufügen von 4 cm³ konz. HCl wird die Lösung auf 0–5° abgekühlt und NaNO_2 in etwa 1.5-molaren Überschuß zugesetzt. Nach etwa 30 Minuten wird das überschüssige Nitrit durch Zugabe von Harnstoff im 1.5-molaren Überschuß zersetzt. Die Anwesenheit von Nitrit wird mit Jodstärkepapier nachgeprüft. Die Diazoniumsalzlösung wird in einer Konzentration von 0.025 M (zur spektrophotometrischen Messung) und 0.05 M (zur enthalpiemtrischen Messung) hergestellt.

Darstellung diazotierten *p*-Nitroanilins: Die Vorratslösung von *p*-Nitroanilin wird üblicherweise in einem 250 cm³ Meßkolben so dargestellt, daß die eingewogene *p*-Nitroanilinmenge auf dem Wasserbad in dem mit 8 cm³ konz. Chlorwasserstoffsäure versetzten Wasser gelöst wird. Nach Abkühlung ergänzt man mit Wasser bis zur Marke. Die Diazotierung wird auf die für Anilin-4-sulfonsäure beschriebene Weise durchgeführt. Es wird eine Diazoniumsalzlösung der Konzentration 0.025 M hergestellt.

Darstellung diazotierten *p*-Aminoacetanilids: Die Vorratslösung von *p*-Aminoacetanilid wird in einem 250 cm³ Meßkolben hergestellt, in dem die eingewogene Menge in 0.1 M HCl gelöst wird. Nach Abkühlung auf 0–5° werden 8 cm³ konz. HCl zugesetzt und die Diazotierung auf die bereits beschriebene Weise durchgeführt. Es wird eine 0.1 M Diazoniumsalzlösung hergestellt.

Darstellung von Lösungen der Kupplungskomponenten

1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure: Die Vorratslösung wird mit dest. Wasser in einer Konzentration von gewöhnlich 0.05 M hergestellt.

p-Kresol: Die Vorratslösung wird so dargestellt, daß die eingewogene *p*-Kresolmenge in dest. Wasser unter Zugabe von etwa 5 Mass. % Dodecylbenzolsulfonsäure, die hier als oberflächenaktive Substanz dient, gelöst wird. Üblicherweise wird die Lösung in einer Konzentration von 0.05 M hergestellt.

2-Hydroxynaphthalen-6-sulfonsäure: Durch Auflösen in dest. Wasser wird eine 0.05 M Vorratssäurelösung hergestellt.

N-Äthyl-*N*-zyanäthylanilin: Bei der Herstellung der Vorratssäurelösung werden zur Einwaage der Substanz etwa 5 Mass. % eines Emulgators auf der Basis von oxyäthylierter Ölsäure mit einem Gehalt von etwa 50% Äthylenoxid (Slovasol EL, CHZWP Nováky, ČSSR) gegeben. Das Gemisch wird in dest. Wasser gelöst, gut umgerührt und der Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Vor Pipettierung der notwendigen Menge wird die Lösung stets gut geschüttelt. Es wird 0.05 M Lösung dargestellt.

Einrichtung für die DIE-Methode und die kinetischen Messungen

Kinetische Messungen wird mittels der von Velich und Stehlik [13] beschriebenen Einrichtung durchgeführt. Die Kupplungsreaktionen wurden in Behältern aus Polystyrol mit einem Volumen von 200 cm² durchgeführt, die in den kalorimetrischen Adapter des Thermostats NBE Fa VEB Prüfgerätewerk Medingen, DDR eingesetzt wurden. In das linke Becherglas wurden 100 cm³ Puffer, in das rechte 100 cm³ Puffer mit der Lösung der passiven Komponente vorgelegt. Beide Lösungen wurden vorher bei der gewählten Temperatur sorgfältig temperiert. Die Thermistoren waren ohne Belag, die Zeitkonstante betrug < 1 s. Die Diazoniumsalzlösung wurde in die in beiden Bechergläsern eingetauchten Pipetten gebracht und nach Temperierung durch ein Membrangebläse in beide Reaktionsgefäße dosiert. Das in ein Reaktionsbecherglas eingespritzte Diazoniumsalz-Volumen betrug in der Regel 4 cm³, das in ein Vergleichsbecherglas eingespritzte Volumen der Diazoniumsalzlösung betrug 3–4 cm³, wobei es so gewählt wurde daß der Blindversuch gleich Null ist, d. h., daß nach dem Einspritzen von Diazoniumsalz in die leere Pufferlösung kein Temperaturunterschied in beiden Bechergläsern auftrat. Die Temperatur-Zeit-Kurven wurden mit Hilfe des Kompensations schreibers Leeds-Northrup Speedomax XL 683 registriert. Die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten wurde mit dem Mikrorechner Sharp MZ 80 K mit einer Kapazität des Außenspeichers von 48 kB und mit Hilfe des von Meites und Meites [77] für die nichtlineare Vielparameter-Regression abgefaßten Programms durchgeführt. Die Kontrollberechnungen wurden ebenfalls mit dem Rechner EC 1033 mit Hilfe des von Bard [78] abgefaßten Optimierungsprogramms durchgeführt.

Einrichtung zur spektrophotometrischen Messung und zur Verfolgung der Kinetik

Kinetische Messungen von Kupplungsreaktionen diazotierter Anilin-4-sulfonsäure mit 1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure wurden von einem der Verfasser (V. V.) am Institut für organische Chemie der Technischen Universität München-Garching, BRD ausgeführt. Es wurde das Spektrophotometer PMQ II der Firma Carl Zeiss Oberkochen, BRD verwendet. Das Gerät wurde mit einer Temperierungseinrichtung ausgestattet, die die Zeitabhängigkeiten der Absorbanz bei unterschiedlichen Temperaturen zu verfolgen ermöglichte. Es wurde eine mit einem elektromagnetischen Rührer mit Teflonoberfläche gerührte Glasküvette mit einem Volumen von 15 cm³ ver-

wendet. Der Temperaturunterschied zwischen der Küvette und dem Thermostaten wurde mit Chromel–Alumel-Thermoelementen gemessen. Die Dosierung von Diazoniumsalz in die Küvette wurde mit einem Trichter und einem Dosierer mit einem Volumen von 3 cm^3 ausgeführt, deren Oberfläche paraffiniert wurde. In die Küvette wurden 10 cm^3 Puffer mit passiver Komponente vorgelegt und nach Temperierung wurden 2 cm^3 Diazoniumsalz zudosiert. Die Registrierung der Absorbanz–Zeit-Kurven wurde mit Hilfe eines Kompensations schreibers der Fa. Siemens durchgeführt. Nach Beendigung der Registrierung der Absorbanz in Abhängigkeit von der Zeit wurde die Azofarbstofflösung aus der Küvette in ein Wägegläschen umgegossen und im Dunkeln 12 Stunden lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde der Absorbanzwert für die Zeit $t = \infty$ gemessen.

Der Absorptionsspektrum des Azofarbstoffes, der als Produkt der Reaktion des Diazoniumsalzes mit der passiven Komponente gebildet wurde, wurde mit Hilfe des Digital-Spektrophotometers Shimadzu Double Beam Spectrophotometer UV 210 A aufgenommen. Bei der Wellenlänge $\lambda = 507.5 \text{ nm}$ wurde der Absorptionskoeffizient $\epsilon = 33860$ gefunden.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Kupplungsreaktion wurde wieder wie im Falle von DIE mit Hilfe des Mikrorechners Sharp MZ 80 K mit demselben Optimalisierungsprogramm ausgeführt. Die Kontrollberechnungen wurden mit Hilfe des Rechners EC 1033 und des von Bard [78] abgefaßten Optimalisierungsprogramms durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Reaktion von diazotierter Anilin-4-sulfonsäure mit 1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure

Die bei der Untersuchung der Kinetik der im Azetatpuffer von $\text{pH} = 4$ und einer Ionenstärke $I = 1$ bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeführten Reaktion von diazotierter Anilin-4-sulfonsäure mit 1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt, wobei es sich um Mittelwerte aus mindestens 5 Bestimmungen handelt. Die Abhängigkeit Temperatur–Zeit bei 20° , $\text{pH} = 4$, $I = 1$ ist auf Abbildung 1 ausgeführt. Es wurde ebenfalls die Arrhenius'sche Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur überprüft. Aus spektrophotometrischen Daten wurde die Gleichung $\ln k = 12.29 - 2597.24 T^{-1}$ mit einem Korrelationskoeffizienten $r = -0.9932$, und einer Aktivierungsenergie $E = 21593 \text{ J/mol}$ ermittelt. Aus thermometrischen Werten (DIE) Gleichung $\ln k = 12.69 - 2706.53 T^{-1}$ mit einem Korrelationskoeffizienten $r = -0.9986$ und einer Aktivierungsenergie $E = 22502 \text{ J/mol}$ erhalten.

Die nach der DIE-Methode erhaltenen Werte sind mit den spektrophotometrisch gewonnenen vergleichbar, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Vergleichbare Ergebnisse ergab ebenfalls die potentiometrische Methode bei Anwendung goldener Rotations-

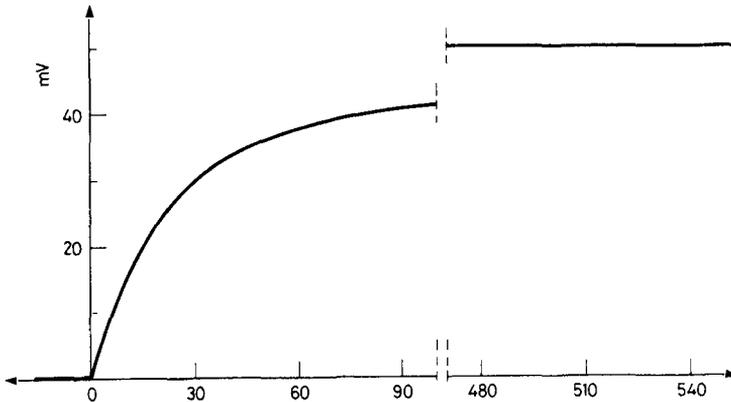


Abbildung 1 Abhängigkeit Temperatur – Zeit bei der Reaktion diazotierter Anilin-4-sulfonsäure mit 1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure bei anfänglichem Molverhältnis von beiden reagierenden Komponenten 1:1. Anfangskonzentration $1.4563 \cdot 10^{-3}$ M, Temperatur 20°C , $\text{pH} = 4$, $l = 1$. Mittels Berechnung wurde gefunden: $k = 31.85 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $T_\infty - T_0 = 50.39 \text{ mV}$ (von graphischer Registrierung abgelesen: 50.30 mV).

elektroden mit zu renovierenden Oberflächen [75]. Ein unbestreitbarer Vorteil der DIE-Methode ist die Möglichkeit, Messungen bei höheren Konzentrationen, die nur durch die Löslichkeit von reagierenden Komponenten im Reaktionsgemisch begrenzt werden, auszuführen.

Die erfolgreiche Anwendung der DIE-Methode zur Verfolgung der Kinetik von Kupplungsreaktionen, bei denen der entstehende Farbstoff im Reaktionsmilieu löslich ist, brachte uns auf den Gedanken, die Anwendbarkeit dieser Methode auch für den Fall zu prüfen, daß der entstehende Azofarbstoff oder die passive Komponente selbst im Reaktionsmilieu unlöslich sind. Für solche Fälle stand bisher keine analytische Methode zur Verfügung, die die Konzentration des sich bildenden Azofarbstoffs in

Tabelle 1 Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion diazotierter Anilin-4-sulfonsäure mit 1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure bei unterschiedlichen Temperaturen im Azetatpuffer von $\text{pH} = 4$, $l = 1$

t , $^\circ\text{C}$	k , $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		
	Spektrophotometrie $a = 1.6666 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	DIE $a = 1.4563 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	Potenziometrie $a = 3.44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
15	26.55 ± 0.89	27.47 ± 0.99	24.60 ± 1.49
20	30.49 ± 1.34	31.47 ± 1.24	–
25	37.09 ± 0.40	37.48 ± 0.38	39.29 ± 1.68
30	40.82 ± 0.97	43.44 ± 2.28	–

Abhängigkeit von der Zeit zu verfolgen ermöglichte. Zuerst wurde die Reaktion von diazotiertem *p*-Nitroanilin mit 2-Hydroxynaphthalen-6-sulfonsäure untersucht, wo beide Reaktionspartner im Reaktionsmilieu löslich und der entstehende Azofarbstoff begrenzt löslich sind. Ferner wurden die Reaktionen von diazotiertem *p*-Aminoacetanilids mit *p*-Kresol im Boratpuffer von pH = 10 und von diazotiertem *p*-Nitroanilins mit *N*-Äthyl-*N*-zyanäthylanilin im Azetatpuffer von pH = 4 untersucht. In beiden dieser Fällen ist der passive Bestandteil im Reaktionsmilieu wenig löslich und liegt in der Vorratslösung in Form einer Emulsion vor. Sofern eine chemische Reaktion in einem großen Phasenbereich verläuft und die die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion beeinflussenden physikalischen Faktoren die chemischen nicht überwiegen, kann diese kinetische Geschwindigkeit des chemischen Vorganges in erster Näherung mit dem angeführten mathematischen Modell approximiert werden.

Reaktion von diazotiertem p-Nitroanilin mit 2-Hydroxynaphthalen-6-sulfonsäure

Mit Rücksicht darauf, daß beide Reaktionspartner im Reaktionsmilieu löslich sind und es erst nach einer gewissen durch günstige Wahl der Konzentration der reagierenden Komponenten oder durch Zugabe eines oberflächen aktiven Stoffes zu beeinflussenden Zeit kommt zur Auflösung des unlöslichen Pigments wurde zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Kupplung die Beziehung (4) benutzt, die für homogene Reaktionen gültig ist. Es erwies sich, daß die Gestalt der Temperatur-Zeit-Kurven nach Zugabe der oberflächenaktiven Substanz von der Rührgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches abhängig ist. Zur Herstellung der Titrationslösung wird die oberflächenaktive Substanz zur passiven Komponente auf deren Einwaage bezogen in einer Menge von 5 Mass. % zugegeben. Der aus 7 Bestimmungen ($a = 9.61 \cdot 10^{-4} M$, $t = 25^\circ$) erhaltene durchschnittliche Wert der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von diazotiertem *p*-Nitroanilin mit 2-Hydroxynaphthalen-6-sulfonsäure beträgt: $k = 77.85 \pm 5.23$. Diese Reaktion wurde von Dlask [75] nach der potentiometrischer Methode unter Anwendung goldener Rotationselektrode mit renovierter Oberfläche untersucht. Bei dieser Methode wird die Abnahme von Diazoniumsalzkonzentration verfolgt. Es wurde nachgewiesen, daß das Wachstum und die Bildung von Kristallisationskeimen des gebildeten Farbstoffe keinen Einfluß auf die Bewertungsweise der Potenzial-Zeit-Kurven und auf die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante ausüben. Die Abnahme der Diazoniumsalzkonzentration entspricht der eigentlichen kinetischen Erscheinung. Der nach dieser Methode bestimmte durchschnittliche Wert der Geschwindigkeitskonstante beträgt: $k = 80.49 \pm 4.03$. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Methoden ergibt, daß beide Methoden auch im Falle dieser Kupplungsreaktion vergleichbare Ergebnisse liefern.

Reaktion von diazotiertem p-Aminoacetanilid mit p-Kresol

Diese Reaktion wurde im Emulsionsreaktionsmilieu durchgeführt, da die passive Komponente im Reaktionsmilieu unlöslich ist und deren Titrationslösung unter Zugabe von 5 Mass. % der oberflächenaktiven Substanz, bezogen auf das Gewicht der Ein-

waage, hergestellt wurde. Vor der Dosierung wurde die Emulsion stets intensiv geschüttelt. Die Konzentration der beiden reagierenden Komponenten wurde so gewählt, daß die visuell wahrnehmbare Fällung von Farbstoff aus dem Reaktionsmilieu erst nach einer Reaktionszeit von 1 Minute eintritt. Dieser Bedingung entsprach die angewandte Konzentration $1.45 \cdot 10^{-3}$ M. Dank der Differenzanordnung wurde der infolge des Vermischens von zwei Lösungen mit beträchtlich unterschiedlichem pH auftretende beträchtliche thermische Effekt kompensiert (Diazoniumsalz in etwa 0.5 M HCl Lösung). Die Geschwindigkeitskonstanten wurden wieder nach der Optimierungsmethode mit Hilfe des Mikrorechners Sharp MZ 80 K aus dem Verlauf der Temperatur—Zeit-Kurven berechnet. Der aus 10 Bestimmungen berechnete ($a = 1.45 \cdot 10^{-3}$ M, $t = 25^\circ$) Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten ist: $k = 0.86 \pm 0.19$. Das Ergebnis stimmt mit dem Wert der Geschwindigkeitskonstante gut überein, der von Dlask [75] potentiometrisch bestimmt wurde: $k = 0.89 \pm 0.11$.

Reaktion von diazotiertem p-Nitroanilin mit N-Äthyl-N-zyanäthylanilin

Im diesem Falle handelt es sich — ähnlich wie im vorangehende Fall — um eine Kupplung, bei der die passive Komponente im Reaktionsmilieu nicht löslich, sondern in diesem Milieu mittels einer geeigneten oberflächenaktiven Substanz emulgiert ist. Die registrierten Temperatur—Zeit-Kurven weisen einen kontinuierlichen Temperaturanstieg mit der Zeit auf. Aus diesen Kurven wurde die Geschwindigkeitskonstante wieder nach der Optimalisationsmethode mit dem Rechner Sharp MZ 80 K berechnet. Der aus 5 Bestimmungen ($a = 9.61 \cdot 10^{-4}$ M, $t = 25^\circ$) erhaltene Mittelwert ist: $k = 22.98 \pm 0.67$.

Schlußfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß die DIE-Methode zur Untersuchung der Kinetik von Azokupplungsreaktionen sehr geeignet ist, besonders in den Fällen, wenn die entstehenden Farbstoffe oder bereits deren Ausgangskomponenten im Reaktionsmilieu nicht löslich sind. Als Beispiel solcher komplizierter Mehrphasenreaktionssysteme kann die Bildung von Azopigmenten oder dispersen Azofarbstoffen in einem solchen System angesehen werden, in dem die Kupplungskomponenten im Gegensatz zu den diazotierten Komponenten im Reaktionsmilieu begrenzt löslich oder völlig unlöslich sind und so — in Abhängigkeit von der Temperatur ein heterogenes Reaktionssystem mit fester bzw. flüssiger unmischbarer Phase bilden. Sofern eine chemische Reaktion in einem grossen Phasenbereich verläuft und die die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion beeinflussenden physikalischen Faktoren die chemischen nicht überwiegen, kann diese kinetische Geschwindigkeit des chemischen Vorganges in erster Annäherung mit dem angeführtem mathematischem Modell approximiert werden. Daneben können auch einige dissipative Erscheinungen erfasst werden, die mit dem internen Verhalten des Reaktionssystems zusammenhängen und zu Phasenübergängen im Reaktionssystem führen.

Darüber hinaus ermöglicht die DIE-Methode auch die Bestimmung der Reaktionswärmern von Kupplungsreaktionen und bietet umgekehrt die Möglichkeit, die Kupplungskomponenten aus gemessenen Reaktionswärmern zu ermitteln, was für die gegenwärtige Produktionspraxis von besonderer Bedeutung ist.

Wir sind der Ansicht, daß die DIE-Methode alle Voraussetzungen für die erfolgreiche Anwendung sowohl auf dem Gebiet der Farbstoffchemie als auch zur allgemeineren Untersuchung von kondensierten Mehrphasenreaktionssystemen erfüllt.

* * *

Spektrophotometrische Messungen wurden am Lehrstuhl für organische Chemie II der Technischen Universität München im Rahmen eines Forschungsstipendiums der Alexander von Humboldt-Stiftung durchgeführt. Die Autoren danken hiermit für die technische Mitarbeit von Frau Marie Sedláčková.

References

- 1 P. Papoff und P. G. Zambonin, *Talanta*, **14** (1967) 581.
- 2 T. Meites, L. Meites und J. N. Jaitly, *J. Phys. Chem.*, **73** (1969) 3801.
- 3 E. D. West und W. J. Svirbley, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 4029.
- 4 E. D. West und W. J. Svirbely, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 4039.
- 5 I. Takashima, A. Ushida, K. Ogito und N. Ushida, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74** (1971) 1293.
- 6 S. U. Kreingold, V. K. Komarova, B. I. Marcocha und E. M. Jutal, *Z. Anal. Chim.*, **29** (1975) 2324.
- 7 W. Frankvoort und W. R. Dammers, *Thermochim. Acta*, **11** (1975) 5.
- 8 C. Shin und C. M. Criss, *Rev. Sci. Instrum.*, **46** (1975) 1043.
- 9 M. Ju. Panov, V. T. Žarov und V. P. Bělousov, *Teor. Exp. Chim.*, **13** (1977) 41.
- 10 I. I. Alexejeva und V. A. Solomonov, *Ž. Anal. Chim.*, **32** (1977) 622.
- 11 D. F. Sargent und H. J. Moeschler, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 365.
- 12 H. R. Pinninck Jr. und R. L. Smith, *Thermochim. Acta*, **35** (1980) 375.
- 13 V. Velich und F. Stehlík, *J. Thermal Anal.*, **24** (1982) 299.
- 14 H. Zollinger, *Chemie der Azofarbstoffe*, Birkhäuser Verlag, Basel–Stuttgart, 1958.
- 15 S. Koller und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **53** (1970) 78.
- 15 S. Koller und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **53** (1970) 78.
- 16 C. Jermini, S. Koller und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **53** (1970) 72.
- 17 F. Snyckers und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **53** (1970) 1294.
- 18 B. Gloor und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **54** (1971) 553.
- 19 B. Gloor und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **54** (1971) 563.
- 20 J. R. Penton und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **54** (1971) 573.
- 21 P. B. Fischer und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **55** (1972) 2139.
- 22 P. B. Fischer und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **55** (1972) 2146.
- 23 S. B. Hanna, C. Jermini, H. Loewenschuss und H. Zollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 7222.
- 24 E. Kučerová, J. Panchártek und V. Štěrba, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **33** (1968) 4290.
- 25 V. Beránek und M. Večeřa, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **34** (1969) 2753.
- 26 J. Panchártek und V. Štěrba, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **34** (1969) 2971.
- 27 I. Dobáš, V. Štěrba und M. Večeřa, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **34** (1969) 3895.
- 28 I. Dobáš, V. Štěrba und M. Večeřa, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **34** (1969) 3905.
- 29 I. Dobáš, J. Panchártek, V. Štěrba und M. Večeřa, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **35** (1970) 1288.

- 30 V. Macháček, J. Panchártek, V. Štěřba und M. Večeřa, Coll. Czech. Chem. Comm., 35 (1970) 844.
- 31 J. Kaválek, J. Panchártek und V. Štěřba, Coll. Czech. Chem. Comm., 35 (1970) 3470.
- 32 H. Kropáčová, J. Panchártek, V. Štěřba und K. Valter, Coll. Czech. Chem. Comm., 35 (1970) 3289.
- 33 V. Macháček, J. Panchártek und V. Štěřba, Coll. Czech. Chem. Comm., 35 (1970) 3410.
- 34 V. Beránek und M. Večeřa, Coll. Czech. Chem. Comm., 35 (1970) 3402.
- 35 V. Beránek, H. Kořínková, P. Vetešník und M. Večeřa, Coll. Czech. Chem. Comm., 37 (1972) 282.
- 36 V. Macháček, O. Macháčková und V. Štěřba, Coll. Czech. Chem. Comm., 36 (1971) 3187.
- 37 O. Macháčková, V. Štěřba und K. Valter, Coll. Czech. Chem. Comm., 37 (1972) 1851.
- 38 V. Štěřba und K. Valter, Coll. Czech. Chem. Comm., 37 (1972) 270.
- 39 V. Štěřba und K. Valter, Coll. Czech. Chem. Comm., 37 (1972) 1327.
- 40 V. Beránek, H. Kořínková, P. Vetešník und M. Večeřa, Coll. Czech. Chem. Comm., 37 (1972) 282.
- 41 J. Kulič, M. Titz und M. Večeřa, Coll. Czech. Chem. Comm., 40 (1975) 405.
- 42 A. Tuťálková, M. Večeřa und P. Vetešník, Coll. Czech. Chem. Comm., 41 (1976) 1377.
- 43 V. Štěřba, J. Panchártek, M. Matrka und Z. Sagner, Chem. prům., 19 (1969) 67.
- 44 M. Remeš, J. Diviš, V. Zvěřina und M. Matrka, Chem. prům., 24 (1974) 138.
- 45 M. Remeš, J. Diviš, V. Zvěřina und M. Matrka, Coll. Czech. Chem. Comm., 41 (1976) 2566.
- 46 Y. Hashida, K. Nakajima, S. Sekiguchi und K. Matsui, Kogyo Kagaku Zasshi, 72 (1969) 1132, CA 71, 92619a.
- 47 Y. Hashida, K. Shimoda, S. Sekiguchi und K. Matsui, Kogyo Kagaku Zasshi, 74 (1971) 73, CA 74, 127512b.
- 48 Y. Hashida, S. Sekiguchi und K. Matsui, Kogyo Kagaku Zasshi, 74 (1971) 240, CA 74, 143279.
- 49 Y. Hashida, M. Kobayashi und K. Matsui, Bull. Chem. Soc. Japan, 44 (1971) 2506.
- 50 Y. Hashida, F. Tanake, S. Sekiguchi und K. Matsui, Nippon Kagaku Kaishi, (1975) 1761, CA 84, 4275a.
- 51 Y. Hashida, K. Takenaha und K. Matsui, Bull. Chem. Soc. Japan, 47 (1974) 507.
- 52 K. Mitsumura, Y. Hashida, S. Sekiguchi und K. Matsui, Bull. Chem. Soc. Japan, 46 (1973) 1770.
- 53 Y. Hashida, K. Mitsumura, S. Sekiguchi und K. Matsui, Bull. Chem. Soc. Japan, 46 (1973) 3263.
- 54 Y. Hashida, H. Ishida, S. Sekiguchi und K. Matsui, Bull. Chem. Soc. Japan, 47 (1974) 1224.
- 55 H. Sawaguchi, Y. Hashida und K. Matsui, Kogyo Kagaku Zasshi, 74 (1971) 1859, CA 76, 3257n.
- 56 Y. Hashida, S. Kataoko und K. Matsui, Nippon Kagaku Kaishi, (1975) 1213, CA 83, 113314n.
- 57 S. Kishimoto, S. Kitahara, O. Manahe und H. Hiyama, Nippon Kagaku Kaishi, (1973) 1975, CA 80, 47096c.
- 58 S. Kishimoto, T. Hirashima, O. Manahe und H. Hiyama, Kogyo Kagaku Zasshi, 71 (1968) 1195, CA 70, 28133g.
- 59 S. Kishimoto, O. Manahe, H. Hiyama und N. Hirao, Nippon Kagaku Kaishi, (1972) 2132, CA 78, 70984h.
- 60 L. M. Rožděstvenskaja, L. Bagal und B. A. Porai-Košits, Reaktas. Sposobnost Org. Soedin., 6 (1969) 114, CA 71, 90677n.
- 61 L. M. Rožděstvenskaja, L. Bagal und B. A. Porai-Košits, Reaktas. Sposobnost Org. Soedin., 6 (1969) 720, CA 72, 110498n.
- 62 Ž. V. Belisskaja, N. V. Plakidina und L. Bagal, Reaktas. Sposobnost Org. Soedin., 8 (1971) 1035, CA 77, 139117b.
- 63 L. M. Rožděstvenskaja, L. Bagal und B. A. Porai-Košits, Reaktas. Sposobnost Soedin., 8 (1971) 11, CA 76, 3041n.
- 64 L. Bagal, L. E. Sirje und A. V. Jelcov, Ž. Org. Chim., 11 (1975) 1263.
- 65 L. Bagal, S. A. Skvortsov und A. V. Jelcov, Z. Org. Chim., 14 (1978) 361.
- 66 L. Bagal, S. A. Skvortsov und A. V. Jelcov, Ž. Org. Chim., 14 (1978) 1244.
- 67 B. I. Stěpanov und C. I. Koppel, Ž. Org. Chim., 5 (1969) 1029.

- 68 C. I. Koppel und B. I. Stěpanov, *Ž. Org. Chim.*, 7 (1971) 812.
- 69 I. A. Sacharova und B. I. Stěpanov, *Ž. Obšč. Chim.*, 44 (1974) 2364.
- 70 I. A. Scharova, G. V. Jermiškina und B. I. Stěpanov, *Ž. Org. Chim.*, 11 (1975) 1710.
- 71 M. Poindexter und B. McKay, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 1674.
- 72 B. Domian, *Bull. Soc. Chim. France*, (1973) Pt. 2, 769.
- 73 A. B. Sahla, N. K. Masoud, Z. Sawiris und W. S. Ebaid, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1974) 481.
- 74 A. Tockstein und B. Ludvík, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 40 (1975) 2287.
- 75 V. Dlask, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, im Druck.
- 76 A. Tockstein und V. Dlask, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 36 (1971) 1090.
- 77 T. Meites und L. Meites, *Talanta*, 19 (1972) 1131.
- 78 Y. Bard, *New York Scientific Center Report*, 322.0902, IBM (1967).
- 79 K. Růžička und V. Velich, bisher nicht veröffentlicht.

Zusammenfassung — Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Anwendung der direkten Injektionsenthalpiometrie (DIE) zur Untersuchung der Kinetik von Azokupplungsreaktionen. An Hand der Kupplung diazotierter Anilin-4-sulfonsäure mit 1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure wurde nachgewiesen, daß die mittels direkter Injektionsenthalpiometrie ermittelten Konstanten mit den spektrophotometrisch erhaltenen vergleichbar sind. Am Beispiel von im Reaktionsmilieu unlösliche Farbstoffe ergebenden Azokupplungen werden weitere Vorteile der Anwendung der DIE-Methode zur Untersuchung der Kinetik Azokupplungen aufgezeigt.

Резюме — Представленная работа касается применения метода прямой инъекционной энthalпиометрии ПИЭ к изучению кинетики реакций азосочетания. На примере азосочетания диазотированной анилин-4-сульфоновой кислоты с 1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфо кислотой было подтверждено, что определенные по методу ДИЭ константы скорости сравнимы с константами, определенными спектрофотометрическим методом. Опираясь на случаи азосочетания, при которых образующиеся красители нерастворимы в реакционной среде, показаны дальнейшие преимущества применения ДИЭ-метода для изучения кинетики азосочетания.