

## Kinetik der Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit. II<sup>1</sup>.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 15. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die nunmehr mit I bezeichnete Arbeit<sup>1</sup> wurde seinerzeit von mir und meinen Mitarbeitern insbesondere aus dem Grunde in Angriff genommen, weil unsere vorausgegangenen Untersuchungen über die Kinetik der salpetrigen Säure in Aussicht stellten, die viel diskutierte Reaktion des Ammoniumnitritzerfalles zu klären und von hier aus dem wichtigen Problem der Kinetik der ersichtlicherweise hiermit eng verwandten Diazotierungsreaktion nahezukommen. Diese Erwartung ward vollends erfüllt: in drei aufeinanderfolgenden Arbeiten wurde der genannte Nitritzerfall<sup>1</sup>, die „Diazotierung“ von Glycin<sup>2</sup> und als Beispiel einer eigentlichen Diazotierung, auf aromatischem Gebiete, jene von Anilin<sup>3</sup>, kinetisch untersucht. Diese Untersuchungen führten in der Tat zu übereinstimmender Gesetzmäßigkeit im Ablauf dieser in ihren Produkten sehr verschiedenen Reaktionen, wobei freilich diese Gesetzmäßigkeit in verschiedene Formen gekleidet werden konnte. Ich stelle diese Formen im folgenden zusammen;  $v$  sei die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung bzw. die der Diazotierung<sup>4</sup>,  $\text{RNH}_2$  das zu diazotierende Amin mit  $\text{R} = \text{H}$  (Ammoniak),  $\text{CH}_2\text{COOH}$  (Glycin),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (Anilin):

$$\begin{aligned}v &= \text{prop. } [\text{RNH}_3^+] [\text{NO}_2^-] [\text{HNO}_2] \\ &= \text{prop.}' [\text{RNH}_3\text{NO}_2] [\text{HNO}_2] \\ &= \text{prop.}'' \frac{[\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]} \\ &= \text{prop.}''' [\text{RNH}_2] [\text{HNO}_2]^2.\end{aligned}$$

<sup>1</sup> Als I wolle die Arbeit gleichen Titels von E. Abel, H. Schmid und J. Schafranik, Z. physik. Chem., *Bodenstein-Festband*, S. 509 (1931), betrachtet werden.

<sup>2</sup> E. Abel, H. Schmid und W. Sidon, Zur Kinetik der Diazotierung. I. (Aliphatische Reihe). Z. Elektrochem. **39**, 863 (1933).

<sup>3</sup> H. Schmid und G. Muhr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — Siehe auch H. Schmid, Z. Elektrochem. **42**, 579 (1936).

<sup>4</sup> Der Fall der Gegenwart von  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{Br}^-$ -Ionen [H. Schmid und G. Muhr, l. c.; H. Schmid und V. Schubert, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937)] wird hier nicht diskutiert.

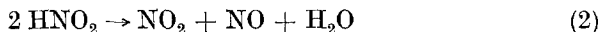
So erfreulich es nun war, solcherart unsere Voraussicht bestätigt zu sehen, der Mechanismus, den die gefundene Gesetzmäßigkeit offenbaren sollte, erschien uns mehrdeutig. Wollte man die Annahme einer trimolaren Reaktion vermeiden, so mußte Zuflucht genommen werden zu bimolarer Reaktion zwischen undissoziiertem Nitrit und Salpetrigsäure, eine Voraussetzung, die naheliegenderweise gleichfalls wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Und welcher Schreibweise auch der Vorzug gegeben werden sollte, der Mechanismus dieser Umsetzungen schien damals (1931) über eine Zwischenverbindung zu führen<sup>5</sup>, an der drei Stickstoffatome beteiligt wären.

Heute nun halte ich es für kaum zweifelhaft, daß Salpetrigsäure nur dort unmittelbar in den geschwindigkeitbestimmenden Oxydationsschritt monomolar eintritt, wie dies die beiden erstgenannten Formulierungen beinhalten, wo es über  $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} \cdot \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{OH}^-$ ;  $\text{NO}^+ + e \rightarrow \text{NO}^6$  zu Stickoxydentwicklung kommt. Von diesen Fällen abgesehen, ist, wie die Erfahrung zeigt, Salpetrigsäure als solche nicht Komponente des Oxydationsschrittes, vielmehr schafft sie in bimolarer, dem Oxydationsschritt vorgelagerter Reaktion erst jenes „Bruchstück“, das die unmittelbare Oxydation besorgt. Der Frage nach der Natur dieses Oxydans im engeren Sinne, auf dem hier in Rede stehenden Gebiete, gilt die vorliegende kurze Notiz.

Es handelt sich somit um die Frage, ob die vorgeschaltete  $\text{HNO}_2$ -Reaktion



oder



sei, eine Frage keineswegs formalen Inhalts; denn in letzterem Falle kann, soweit ich sehe, von den beiden „Bruchstücken“ des Salpetrigsäureanhydrids nur  $\text{NO}_2$  als Oxydans fungieren, nicht aber auch (oder nur)  $\text{NO}$ , das in solcher Funktion über  $\text{NO} + e \rightarrow \text{NO}^- \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  zu  $\text{N}_2\text{O}$  führen würde; da nun aber weder Stickoxydul noch Stickoxyd entwickelt wird, kann  $\text{NO}$  wohl kaum anders als über  $\text{NO} \rightarrow \overset{+}{\text{NO}} + e$ ;  $\text{NO}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NO} \cdot \text{OH} \rightleftharpoons \text{HNO}_2$  zu Salpetrigsäure rückoxydiert werden; dies aber involviert einen Mechanismus, der von dem über  $\text{N}_2\text{O}_3$  laufenden wesentlich verschieden sein muß.

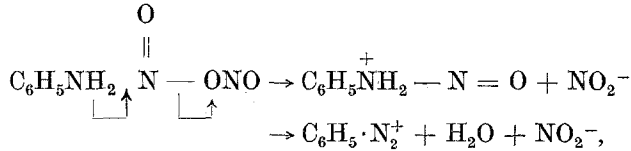
Dieser letztere wird von *M. J. S. Dewar* in seinem kürzlich erschienenen Buche „The Electronic Theory of Organic Chemistry“<sup>7</sup> angenommen; der Autor formuliert in Verfolg unserer erwähnten Arbeiten, insbesondere

<sup>5</sup> Siehe etwa auch *J. C. Earl* und *N. F. Hall*, *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales* **66**, 157, 453 (1935). — *J. C. Earl* und *N. G. Hills*, ebenda **70**, 322 (1936).

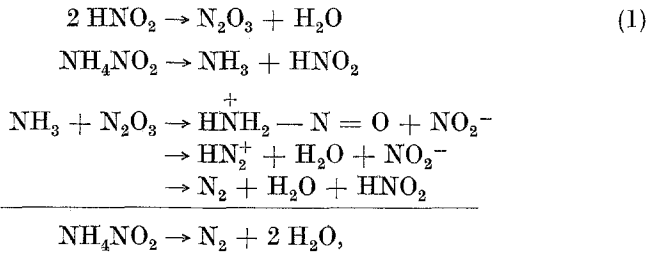
<sup>6</sup> Siehe z. B. *E. Abel*, *Helv. chim. Acta*: im Erscheinen.

<sup>7</sup> Oxford: The Clarendon Press, 1949, S. 181.

jener von *H. Schmid* und *G. Muhr*<sup>3</sup> den Mechanismus der Diazotierung von Anilin in nachfolgender Weise:

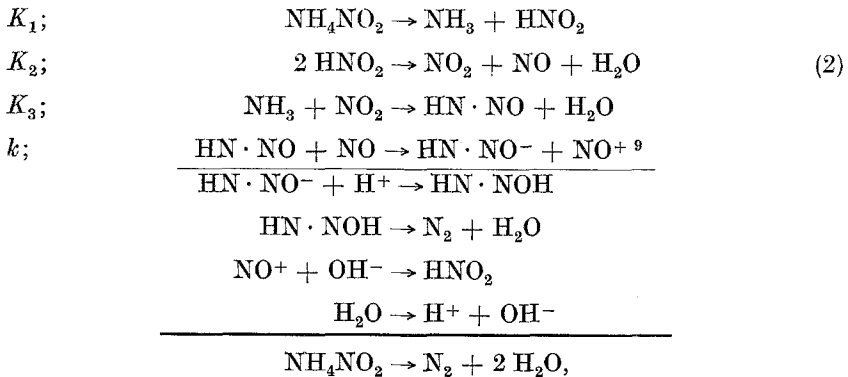


eine Formulierung, die, auf den einfachsten Fall der „Diazotierung“, den Ammoniumnitritzerfall, übertragen, für diesen den Mechanismus ergeben würde:



den man wohl kaum als sehr einleuchtend bezeichnen kann. Dazu kommt, daß  $\text{N}_2\text{O}_3$  wohl nur dort Oxydans sein dürfte, wo es sich im Sinne der schematischen Zerlegung  $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}$  um O-Anlagerung handelt, wie dies z. B. bei Oxydation der arsenigen Säure durch Salpetrigsäure<sup>8</sup> der Fall ist.

Nimmt man nun aber als vorgelagerte Reaktion nicht (1), sondern (2) an und berücksichtigt man neben dem oben Gesagten unseren Befund, daß der Zerfall von Ammoniumnitrit vom vorgelegten NO-Druck unabhängig ist, so gelangt man zu nachstehendem Mechanismus:



<sup>8</sup> *E. Abel, H. Schmid* und *J. Weiß*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **147**, 69 (1930).

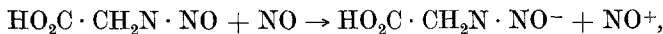
<sup>9</sup> Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ist unterstrichen.

dessen geschwindigkeitbestimmender Schritt die vierte — electron transfer — Stufe wäre, während sich die Umsetzungen längs der vorausgehenden drei Stufen unmeßbar schnell und praktisch im Gleichgewicht vollziehen dürften. Diese Annahmen führen zu der Geschwindigkeitsgleichung:

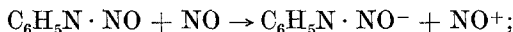
$$\begin{aligned} v &= \frac{d(N_2)}{dt} = k[\text{HN}\cdot\text{NO}][\text{NO}] \\ &= k K_3 [\text{NH}_3][\text{NO}_2][\text{NO}] \\ &= k K_3 K_2 [\text{NH}_3][\text{HNO}_2]^2, \end{aligned}$$

wobei  $k K_3 K_2$  dem oben angeschriebenen prop.™ entspricht.

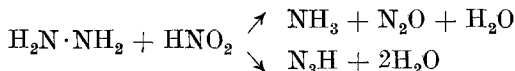
Im Rahmen eines solchen Mechanismus wäre die geschwindigkeitbestimmende Stufe bei „Diazotierung“ von Glycin



jene bei eigentlicher Diazotierung<sup>10</sup>, etwa von Anilin,



auch scheint mir, daß eine gleichartige Stufenfolge das wohlbekannte Doppel der Hydrazinreaktionen:



deuten könnte, das durch die Lage der negativen Ladung in  $(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{NO} + e)$  bedingt wäre.

### Zusammenfassung.

Der Mechanismus des seinerzeit von mir und meinen Mitarbeitern untersuchten Ammoniumnitritzerfalles wird erneut diskutiert; im Hinblick auf den bekannten Parallelismus zwischen letzterem und der Diazotierungsreaktion wird auch diese in die Diskussion fallweise mit einbezogen.

<sup>10</sup> Sollte der Diazotierungsreaktion in der Tat ein allgemeiner, unspezifischer Mechanismus zukommen, so braucht naheliegenderweise Gleiches nicht für die diesem Mechanismus zugeordnete Kinetik zu gelten, die im Rahmen des gleichen Mechanismus spezifisch sein kann.