

## Über den Stand der Kenntnis des Diazotierungsverlaufes.

Von

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

(Eingelangt am 4. Aug. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Die Kenntnis eines Reaktionsverlaufes hat im allgemeinen ein Doppelpes zu umschließen: die des zeitlichen Ablaufes in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Komponenten, die Kenntnis der Kinetik, und die des detaillierten Weges, auf welchem sich dieser Ablauf vollzieht, die Kenntnis des Mechanismus.

Nun ist es keine spezielle Reaktion, die die nachstehenden Ausführungen behandeln wollen, sondern ein weites Gebiet von Reaktionen, deren eine Komponente mannigfaltigster Zusammensetzung und Beschaffenheit ist, deren andere Komponente aber — salpetrige Säure — von dieser Vielfältigkeit nicht berührt ist. Die Identität dieses letzteren Partners ist es, die mir die Berechtigung zu geben scheint — wohl unter Einräumung weitgehender Besonderheiten —, dennoch von Diazotierung im allgemeinen zu sprechen, sofern versucht wird, zunächst die „Ordnung“ zu formulieren, mit der  $\text{HNO}_2$  in diese Umsetzung eintritt, und in Verfolg dessen die „Form“ zu kennzeichnen, in welcher seitens des zu diazotierenden Partners diese Umsetzung erfolgt. Sollte, was ich glaube, die so ermittelte Kinetik in der Tat im wesentlichen unspezifisch sein, so gewinnt weiterhin die Frage nach dem Wege an Interesse, den salpetrige Säure in ihrer Funktion als Diazotierungsmittel nehmen mag.

Die Ordnung in bezug auf salpetrige Säure scheint mir, wie ich kürzlich<sup>1</sup> im Zusammenhang mit einer früheren Publikation<sup>2</sup> kurz ausführte, am deutlichsten in der Kinetik des Zerfalles von Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser hervorzutreten, welche letztere Reaktion, wie

<sup>1</sup> Kinetik der Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit. II. Mh. Chem. 81, 539 (1950).

<sup>2</sup> E. Abel, H. Schmid und J. Schafranik, Z. physik. Chem., Bodensteinfestband 1931, 509.

bereits damals<sup>3</sup> und auch in der Folge<sup>4</sup> hervorgehoben wurde, als Typus des Diazotierungsvorganges gelten dürfte. Indessen, es liegen kinetische<sup>5</sup> Messungen<sup>6</sup> vor, die den aus diesem Zusammenhange und aus neueren

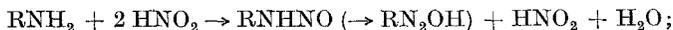
<sup>3</sup> L. c. S. 521; ferner *E. Abel, H. Schmid* und *W. Sidon*, Zur Kinetik der Diazotierung. I. (Aliphatische Reihe; Glycin.) *Z. Elektrochem.* **39**, 863 (1933), daselbst vorausgehende Literatur; insbesondere *Th. W. J. Taylor*, *J. chem. Soc. London* **1928**, 1099; **1929**, 1897; *Th. W. J. Taylor* und *L. S. Price*, *ibid.* **1929**, 2052. — Den auch von uns bemerkten Störungen und Nebenreaktionen (siehe insbesondere l. c. S. 864 und 870) bei Umsetzung zwischen Glycin und salpetriger Säure, die jedoch den Gang der Hauptreaktion der „Diazotierung“ (Stickstoffentwicklung) nicht zu verdecken vermögen, wird jüngst in einer interessanten Arbeit von *A. T. Austin* (*J. chem. Soc. London* **1950**, 149) näher nachgegangen.

<sup>4</sup> *H. Schmid* und *G. Mulcr*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 471 (1937); siehe auch *H. Schmid*, *Z. Elektrochem.* **42**, 579 (1936).

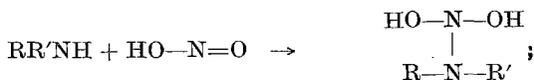
<sup>5</sup> Es können wohl nur *kinetische* Messungen sein, die in der hier in Betracht kommenden Richtung Aufschluß geben. So interessant und wertvoll die vielfach erörterten, dem Diazotierungswege geltenden Vorschläge und Ansichten sind [unter anderen *E. Bamberger*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **27**, 1948 (1894):



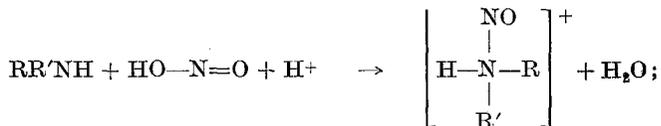
also offenbar



*J. C. Earl* und Mitarbeiter, *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales* **66**, 157, 453 (1935); *J. chem. Soc. London* **1937**, 70, 322, 1129; *J. C. Earl* und *N. G. Hills*, *ibid.* **1938**, 1954; *J. C. Earl* und *C. S. Ralph*, *ibid.* **1939**, 401; *J. C. Earl* und *C. H. Lawrence*, *ibid.* **1939**, 419; *J. C. Earl* und *N. G. Hills*, *ibid.* **1939**, 1089; *J. Soc. chem. Ind.* **60** (1941); *Chem. and Ind.* **29**, 834 (1941):



*J. Kenner*, *Chem. and Ind.* **60**, 443 (1941); erster Schritt:



*M. J. S. Dewar*, The electronic theory of organic chemistry, S. 181, Oxford, The Clarendon Press, 1949; siehe die in Anm. 1 angeführte Arbeit; *L. P. Hammett*, Physical organic chemistry, S. 294, New York, London, Mc. Graw-Hill Book Company, 1940; sie vermögen offenbar zu der Frage nach der Ordnung, mit welcher die einzelnen Reaktionskomponenten in die Geschwindigkeitsgleichung eintreten, nichts Entscheidendes beizutragen.

<sup>6</sup> Siehe *E. Tassily*, *C. R. Acad. Sci. Paris* **157**, 1148 (1913); **158**, 335, 489 (1914); *Bull. Soc. chim. France* **27**, 19 (1920). — *J. Boeseken*, *W. F. Brandsma* und *H. A. J. Schoutissen*, *Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam* **23**, 249 (1920); **26**, 936 (1920). — *Ueno* und *Suzuki*, *J. Soc. chem. Ind. Japan* **36**, 615 (1933). — *H. A. J. Schoutissen* und *J. Boeseken*, *Recueil*

Untersuchungen sich ergebenden Schlußweisen zu widersprechen scheinen, vor allem jene der vielzitierten und in neuerer Zeit von *J. Reilly* und *P. J. Drumm*<sup>7</sup> gewissermaßen überprüften Arbeit von *A. Hantzsch* und *M. Schümann*<sup>8</sup>, deren Ergebnisse und deren — für die damalige Zeit gewiß naheliegende — Schlußfolgerungen geeignet sind, wie im folgenden gezeigt werden soll, die tatsächliche Kinetik zu verschleiern<sup>9</sup>.

Es sind zwei scheinbar völlig verschiedene Kinetiken, im folgenden mit (A) und (B) bezeichnet, die die kinetische Untersuchung an Hand der Diazotierung aromatischer Amine zutage gefördert hat. Wie das Studium der bezüglichen Literatur ergibt, bedeutet es keine Einschränkung, sondern lediglich eine Vereinfachung der nachstehenden Ausführungen, wenn als Repräsentant der einen Gruppe von Arbeiten, die zu der Kinetik (A) gelangt sind, im folgenden die vorhin genannte Untersuchung von *Hantzsch* und *Schümann*<sup>8</sup> behandelt wird; ihr gegenüber steht die Gruppe der Arbeiten, die den Untersuchungen an der Wiener Technischen Hochschule entstammen: soweit aromatische Diazotierung in Betracht kommt, die Untersuchung von *H. Schmid* und *G. Muhr*<sup>4</sup>, die sich in völliger Gleichartigkeit den Resultaten anreihet, die seitens *Abels* und Mitarbeiter an „anorganischer“<sup>2</sup> und „aliphatischer“<sup>3</sup> Diazotierung gefunden worden waren.

Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ad Kinetik (A)<sup>10</sup> ist

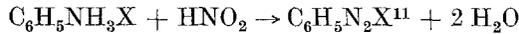
Trav. chim. Pays-Bas **54**, 95 (1934): „In concordance with the results of *Hantzsch*, *Schümann* and *Tassily* the reaction of diazotisation is bimolecular.“ — *H. A. J. Schoutissen*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 259 (1936). — Siehe auch *K. Rostovtzeva*, Z. analyt. Chem. **105**, 32 (1936). — *E. Rostovtzeva*, Anilino-krasoch'naya Prom. **5**, 109 (1935); Chem. Abstr. **30**, 7016 (1936). — *R. Macleod Elofson*, *R. L. Edsberg* und *P. A. Mecherly*, J. Electrochem. Soc. **97**, 166 (1950). — Vgl. ferner *H. Euler*, Liebigs Ann. Chem. **325**, 292 (1902).

<sup>7</sup> J. chem. Soc. London **1935**, 871; zeitliche Messung der Diazotierung der salzsauren Salze von p-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid, p-Aminobenzyltrimethylammoniumchlorid,  $\beta$ -p-Aminophenyläthyltrimethylammoniumchlorid; die daselbst erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  dürften wohl richtiger mit 1000 zu multiplizieren sein.

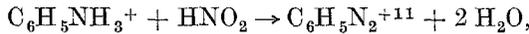
<sup>8</sup> *A. Hantzsch* und *M. Schümann*, Ber. dtseh. chem. Ges. **32**, 1691 (1899); Diazotierung von p-Bromanilin, p-Nitroanilin, p-Toluidin, m-Xylidin. — *M. Schümann*, ibid. **33**, 527 (1900); Diazotierung von p-Anisidin, o-Toluidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin,  $\psi$ -Cumidin und der vorgenannten Amine.

<sup>9</sup> So sagt *K. H. Saunders* in der jüngst erschienenen 2. Auflage (1949) seines bekannten Buches „The aromatic diazo-compounds and their technical application“, S. 44, London, E. Arnold & Co.: „The figures“ von *Hantzsch* und *Schümann*, deren „view is still that accepted by many chemists“ „satisfy the equation for a reaction of the second order and all subsequent measurements have confirmed this“.

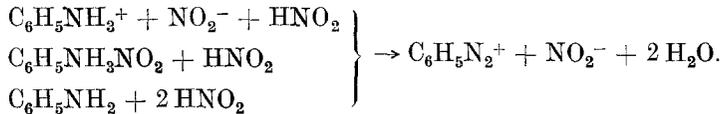
<sup>10</sup> Siehe auch die Monographien *A. Hantzsch* und *G. Reddehien*, „Die Diazoverbindungen“. Berlin, Springer-Verlag, 1921; *J. C. Cain*, „The Chemistry and Technology of the Diazo-Compounds“, 2. Aufl., London, E. Arnold, 1920.



oder angemessener



jene ad Kinetik (B) eine der nachfolgenden, zu gleicher Kinetik führenden Umsetzungen<sup>12</sup>:



Es sind teilweise dieselben Amine, für deren Verhalten bei Diazotierung sich in der Literatur dieser Doppelweg findet, dessen kinetische Formulierung einerseits ihren Ausdruck in dem Ansatz

$$-\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = k_{\text{bimol}} (\text{RNH}_3\text{Cl}) (\text{HNO}_2) \quad 13$$

gefunden hat, andererseits in einer der in ihrer Auswirkung identischen Beziehungen<sup>14</sup>

$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} &= k' [\text{RNH}_3^+] [\text{NO}_2^-] [\text{HNO}_2] = k'' [\text{RNH}_3\text{NO}_2] [\text{HNO}_2] = \\ &= k''' [\text{RNH}_2] [\text{HNO}_2]^2 = k_1 \frac{[\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]}. \end{aligned}$$

Nachfolgende Ausführungen wollen versuchen, an Hand der nicht sehr zahlreichen Literatur, die für den vorliegenden Zweck verwertbar ist, zu einer Entscheidung zwischen diesen beiden kinetischen Formulierungen zu gelangen, und zwar zunächst im Wege einer erweiternden Diskussion der Arbeit von *Schmid* und *Muhr*<sup>4, 15</sup>.

Dieser Arbeit ist Tabelle I entnommen. Bei großem Überschuß an Säure (Schwefelsäure) über die Anilin- und Salpetrigsäurekonzentration, wobei, wie eine einfache Rechnung zeigt, die analytischen und tatsächlichen Konzentrationen von Aniliniumion<sup>16</sup> und Salpetrigsäure

<sup>11</sup> Symbol des Endproduktes; um die Diazotierungskinetik möglichst klar herauszuschälen, bleiben in dieser kinetischen Studie Zwischen- und Nebenreaktionen, soweit sie nicht kinetisch belangreich sind, unberücksichtigt. Die Molekülgattung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2$  wird als Aniliniumnitrit bezeichnet.

<sup>12</sup> Siehe auch die in Anm. 1 zitierte Arbeit.

<sup>13</sup> Rund geklammerte Symbole bezeichnen die analytischen, eckig geklammerte die tatsächlichen Konzentrationen (Mol/L).

<sup>14</sup> Von spezifischen Einflüssen (Katalyse durch Halogenionen) wird zunächst abgesehen; siehe weiter unten.

<sup>15</sup> Trotz der nahen Beziehungen zu den in Anm. 2 und 3 genannten Publikationen war diese Arbeit völlig unabhängig von mir durchgeführt worden.

<sup>16</sup> Aniliniumchlorid wird, soweit es analytisch als solches vorliegt, als völlig dissoziiert angenommen.

praktisch zusammenfallen, erhält man unter Berücksichtigung der zweiten Dissoziation der Schwefelsäure<sup>17</sup> die in der letzten Kolumne der Tabelle 1 enthaltenen Werte für  $k_1$ , berechnet nach

$$k_1 = v_0 \frac{[\text{H}^+]}{[\text{AH}^+][\text{HNO}_2]^2} = 6,4 \cdot 10^2. \text{ }^{18}$$

 Tabelle 1<sup>19</sup>.

(A)	(HNO <sub>2</sub> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NaHSO <sub>4</sub> )	[AH <sup>+</sup> ]	[HNO <sub>2</sub> ]	[H <sup>+</sup> ]	$v_0 \cdot 10^6$ <sup>20</sup>	$k_1 \cdot 10^{-2}$ <sup>21</sup>
10 <sup>3</sup>			10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>				
1,0	1,0	0,099	1,0	1,0	1,0	0,112	5	(5,6)
5,0				5,0			30	6,72
1,0	3,0	0,097	3,0	1,0	3,0		49	6,10
	1,0	0,199	1,0	1,0	1,0		3	6,39
5,0				5,0			15	6,39
1,0	3,0	0,197	3,0	1,0	3,0		0,213	27
							Mittel..	6,4

Es erscheint naheliegend, diesen wohlfundierten Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten auch jenen Versuchen von *Schmid* und *Muhr*<sup>4</sup> (Tabelle 2) zugrunde zu legen, die ohne (großen) Überschuß an Säure durchgeführt wurden, und anzunehmen, daß die hierbei zutage tretende große Divergenz [siehe insbesondere Kolumne ( $v_0$ ) der Tabelle 2] zwischen experimentellem Ergebnisse und Rechnung, sofern auch hier die tatsächlichen Konzentrationen den analytischen gleichgesetzt werden, darauf zurückzuführen sei, daß unter diesen Verhältnissen der Umsatz



unter Einstellung in das Gleichgewicht

<sup>17</sup>  $K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,48 \cdot 10^{-2}$  (0° C); *W. J. Hamer*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 864 (1934).

<sup>18</sup> Nicht sehr verschieden von dem Zahlenwert ( $5,6 \cdot 10^2$ ), wie er von den Autoren angegeben wird.

<sup>19</sup> Bezeichnungen:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{A}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ = \text{AH}^+$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2 = \text{AHNO}_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{HSO}_4 = \text{AH} \cdot \text{HSO}_4$ ; sämtliche im folgenden wiedergegebenen Versuche waren bei 0° C durchgeführt worden.

<sup>20</sup> Anfangsgeschwindigkeit (Mol/L; Min.<sup>-1</sup>).

<sup>21</sup> (Mol/L)<sup>-1</sup>; Min.<sup>-1</sup>.

$$K = \frac{[\text{AHNO}_2][\text{H}^+]}{[\text{AH}^+][\text{HNO}_2]} \quad 22$$

so merkliches Ausmaß annimmt, daß zwischen gesamtter und tatsächlicher Konzentration keineswegs mehr Identität herrscht<sup>23</sup>.

Diese Annahme bewährt sich. Führt man in einen der in Tabelle 2 verzeichneten Versuche, etwa in den in der zweiten Horizontalreihe angegebenen:

$$\begin{aligned} (\text{HNO}_2) &= 0,001, & (\text{AH}^+) &= 0,005, & (\text{H}_2\text{SO}_4) &= 0,005, \\ (\text{HSO}_4^-) &= 0,005 + 0,006 = 0,011, \end{aligned}$$

den eben errechneten Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  ein, und bezeichnen  $\zeta$  ( $= [\text{AHNO}_2]$ ),  $\eta$  ( $= [\text{NO}_2^-]$ ) und — für schwefelsaure Lösungen<sup>24</sup> —  $\xi$  ( $= [\text{SO}_4^{2-}]$ ) die den durch  $K$  gegebenen Umsetzungen, der  $\text{HNO}_2$ - und der  $\text{HSO}_4^-$ -Dissoziation entsprechenden Ausmaße, so führt der Zusammenhalt der beiden Gleichgewichtsbeziehungen

$$\begin{aligned} \frac{(0,005 + \zeta + \eta + \xi) \eta}{0,001 - \zeta - \eta} &= K_n, \quad 25 \\ \frac{(0,005 + \zeta + \eta + \xi) \xi}{0,011 - \xi} &= K_s, \end{aligned}$$

mit

$$v_0 = 43 \cdot 10^{-6} = \frac{(0,005 - \zeta)(0,001 - \zeta - \eta)^2}{0,005 + \zeta + \eta + \xi}$$

zu

$$K^{26} = \frac{\zeta \{(\text{H}^+) + \zeta + \eta + \xi\}}{\{(\text{AH}^+) - \zeta\} \{(\text{HNO}_2) - \zeta - \eta\}} =$$

<sup>22</sup> Die Hydrolysekonstante  $K_{\text{H}}$  von  $\text{AHNO}_2 \rightleftharpoons \text{A} + \text{HNO}_2$  — ist  $\frac{10^{-14}}{K K_A}$ , wenn  $K_A$  die Hydrolysekonstante von  $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH}^+ + \text{OH}^-$  — (Größenordnung  $10^{-10}$ ) bedeutet.

<sup>23</sup> Die Autoren erörtern dies in durchaus zutreffender Weise, sehen aber von quantitativer Formulierung ab.

<sup>24</sup> Für salzsaure Lösung  $[(\text{HCl}) = h]$  reduzieren sich natürlich die nachfolgenden vier Gleichungen zu drei, unter Entfall von  $\xi$ ; siehe aber auch S. 201.

<sup>25</sup>  $K_n = 3,2 \cdot 10^{-4}$  ( $0^\circ \text{C}$ ); *A. Klemenc* und *E. Hayek*, *Mh. Chem.* **53/54**, 407 (1929).

<sup>26</sup> Der Betrag der Dissoziationskonstante des Aniliniumions  $\text{AH}^+$ ,  $K_{\text{AH}^+} = \frac{[\text{A}][\text{H}^+]}{[\text{AH}^+]}$  =  $2,4 \cdot 10^{-5}$ , (Zimmertemperatur), [*L. P. Hammett*, *A Dingwall* und *L. Flexser*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2010 (1934); siehe auch *F. L. Hahn* und *R. Klockmann*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **146**, 389 (1930); *N. F. Hall* und *M. R. Sprinkle*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 3469 (1932)] rechtfertigt die Annahme, daß sich unter den hier in Betracht kommenden Verhältnissen (A) praktisch nur zwischen  $[\text{AH}^+]$  und  $[\text{AHNO}_2]$  aufteilt.

Tabelle 2<sup>27</sup>.

(AH <sup>-</sup> )	(HNO <sub>2</sub> )	10 <sup>3</sup>		(NaCl)	(HCl)	10 <sup>3</sup>		[AH <sup>-</sup> ]	[HNO <sub>2</sub> ]	[H <sup>+</sup> ]	10 <sup>6</sup>	
		(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	(NaHSO <sub>4</sub> ) + (AH <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub> )			(NaCl)	(HCl)				(v <sub>0</sub> ) <sup>28</sup>	v <sub>0</sub> gef. ber.
1,0		5,0	2,0			0,22	0,78	0,75	9,5	(53)	22	29
5,0			6,0			0,60	4,40	0,39	9,9	(200)	46	43
1,0		10,0	2,0			0,15	0,85	0,83	16,0	(29)	20	23
5,0			6,0			0,45	4,55	0,53	18,4	(123)	46	44
1,0	1,0		2,0			0,36	0,64	0,55	3,9	(160)	24	32
5,0		1,0	6,0			0,65	4,35	0,33	6,6	(400)	38	45
1,0					1,0	0,47	0,53	0,43	1,6	(640)	37	39
5,0					1,0	0,85	4,15	0,125	1,85	(3200)	43	(22) <sup>29</sup>

<sup>27</sup> Die Cl<sup>-</sup>-Ionenkonzentration spielt unter den in dieser Tabelle angegebenen Bedingungen keinerlei geschwindigkeitsbestimmende Rolle; siehe weiter unten.

<sup>28</sup> Die unter (v<sub>0</sub>) angeführten eingeklammerten Werte wären jene Anfangsgeschwindigkeiten, die sich ergeben würden, wenn Identität zwischen den analytischen und tatsächlichen Konzentrationen angenommen würde, wobei vollkommene Dissoziation von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und andererseits HNO<sub>2</sub> als vollkommen undissoziiert vorausgesetzt ist.

<sup>29</sup> Die Berechnung wird hier in Hinblick darauf, daß nur rund 12% der Salpetrigsäure als [HNO<sub>2</sub>] vorliegt, allzu ungenau.

$$= \frac{\zeta (0,005 + \zeta + \eta + \xi)}{(0,005 - \zeta) (0,001 - \zeta - \eta)} = 3,3. \quad {}^{30}$$

Berechnet man nun unter Zugrundelegung dieser Gleichgewichtskonstante  $K (= 3,3; \text{Mittelwert } K = 3,5)$  die übrigen in Tabelle 2 enthaltenen Versuche,

$$v_{0 \text{ ber.}} = 6,4 \cdot 10^2 \frac{\{(\text{AH}^+) - \zeta\} \{(\text{HNO}_2) - \zeta - \eta\}^2}{(\text{H}^+) + \zeta + \eta + \xi},$$

so ergibt sich, wie man erkennt, eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten, so daß Bestand und Ausmaß obigen Gleichgewichtes, sowie im Gesamtbereich der bisher diskutierten Versuche *Bestand der Geschwindigkeitsgleichung*

$$\begin{aligned} - \frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} &= k_1 \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]} = k' [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{NO}_2^-][\text{HNO}_2] \\ &= k'' [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2][\text{HNO}_2] = k''' [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HNO}_2]^2 \end{aligned}$$

mit den Geschwindigkeitskoeffizienten

$$\begin{aligned} k_1 &= 6,4 \cdot 10^2, \quad k' = \frac{k_1}{K_n} = \frac{6,4 \cdot 10^2}{3,2 \cdot 10^{-4}} = {}^{25} 2,0 \cdot 10^6, \\ k'' &= \frac{k_1}{K_{\text{AH}^+}} \cdot K_{\text{H}} \quad {}^{26} {}^{30} = \frac{6,4 \cdot 10^2}{2,4 \cdot 10^{-5}} (10^{-4} \text{ bis } 10^{-5}) = \sim 3,10^2 \text{ bis } 3,10^3, \\ k''' &= \frac{k_1}{K_{\text{AH}^+}} = \frac{6,4 \cdot 10^2}{2,4 \cdot 10^{-5}} = 2,7 \cdot 10^7 \text{ (ausgedrückt in Mol/L; Min.}^{-1}; 0^\circ \text{C)} \end{aligned}$$

wohl als gesichert gelten kann.

Sind  $a$ ,  $n$  und  $h$  die analytischen, der Herstellung des Substrats aus Aniliniumsalz, Salpetrigsäure und zusätzlicher Säure<sup>31</sup> entsprechenden Anfangskonzentrationen an den genannten Komponenten (Mol/L), und ist  $x$  die dem Zeitpunkte  $t$  zugeordnete Abnahme (Mol/L) an Anilin-, bzw. Salpetrigsäuregehalt, so lautet mithin die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(a - x - \zeta)(n - x - \zeta - \eta)^2}{h + \zeta + \eta + \xi},$$

wobei

$$\begin{aligned} \frac{(h + \zeta + \eta + \xi)\eta}{n - x - \zeta - \eta} &= K_n, \\ \frac{\zeta(h + \zeta + \eta + \xi)}{(a - x - \zeta)(n - x - \zeta - \eta)} &= K. \end{aligned}$$

Dieser höchst komplizierte Zusammenhang vereinfacht sich bei Einführung von Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  derart, daß

<sup>30</sup> Die Hydrolysekonstante  $K_{\text{H}}$  von  $\text{AHNO}_2$  (siehe Anm. 22) ist daher der Größenordnung nach  $\frac{10^{-14}}{3,3 \cdot 10^{-10}} = 10^{-4} \text{ bis } 10^{-5} (0^\circ \text{C})$ .

<sup>31</sup> Wir beschränken uns im folgenden auf Säure praktisch vollkommener Dissoziation.

$$\begin{aligned} a - x - \zeta &= \alpha (a - x), \\ n - x - \zeta - \eta &= \beta (n - x), \\ h + \zeta + \eta + \xi &= h + \gamma (a - x), \end{aligned}$$

die zwar prinzipiell konzentrationsabhängig sind, aber innerhalb der durch den Reaktionsablauf bedingten Konzentrationsveränderungen als konstant angesehen werden können, so daß sie rein phenomenologisch die bezüglichen analytischen Konzentrationen ( $\text{AH}^+$ ), ( $\text{HNO}_2$ ) in die tatsächlichen,  $[\text{AH}^+]$ ,  $[\text{HNO}_2]$ , überführen und den Zuwachs an  $[\text{H}^+]$  prop.  $(a - x)$  ansetzen lassen. Dann lautet die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \alpha \beta^2 \frac{(a - x)(n - x)^2}{h + \gamma (a - x)},$$

deren Integration natürlich keinerlei Schwierigkeiten begegnet, die sich aber angesichts des Umstandes noch vereinfacht, daß bei Gehalten an Säure, die relativ zu jenem des Aniliniumsalzes irgend erheblich sind, der Säuregehalt während des Reaktionsablaufes im allgemeinen so wenig variiert, daß ein Mittelwert

$$h + \gamma (a - x) = h_m$$

eingesetzt werden kann.

Dann liegt im Bereiche der hier diskutierten Versuche *trimolare* Kinetik der Anilin-(Amin-)Diazotierung vor, monomolar in bezug auf Anilin (Amin), ausgedrückt in analytischer Gesamtkonzentration, *bimolar* in bezug auf Salpetrigsäure; integriert

$$\frac{1}{n - a} \left\{ \frac{1}{n - a} \ln \frac{a(n - x)}{n(a - x)} - \frac{x}{n(n - x)} \right\} = k_1 \frac{\alpha \beta^2}{h_m} t,$$

bzw. wenn  $n = a$ , Äquivalenz von Anilin (Amin) und Salpetrigsäure:

$$\frac{x(2a - x)}{(a - x)^2} = 2a^2 k_1 \frac{\alpha \beta^2}{h_m} t = 2a^2 k^* t.$$

Scheinen somit die bisher diskutierten Versuche kaum einem Zweifel Raum zu geben, daß, sofern die an Anilin gemachten Erfahrungen verallgemeinert werden dürfen<sup>32</sup>, die Diazotierungsgeschwindigkeit innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches proportional dem *Quadrate* der  $\text{HNO}_2$ -Konzentration und proportional  $\frac{[\text{RNH}_3^+]}{[\text{H}^+]}$ , das ist proportional der Konzentration  $[\text{RNH}_2]$  an Amin<sup>33a</sup> ist, so bleibt zu untersuchen, ob und wie sich diese Kinetik (B) mit der Kinetik (A) verträgt, welche letztere zu *Bimolarität* der Diazotierungsgeschwindigkeit

<sup>32</sup> Diese Verallgemeinerung scheint mir eine wesentliche Stütze zu finden in der gleichartigen Kinetik des Ammoniumnitritzerfallens, offenbar des Prototyps der Diazotierung.

<sup>33a</sup> Siehe hinsichtlich extremer Versuchsbedingungen S. 201, „Anmerkung gelegentlich der Korrektur“.

gelangt ist, und zwar zu *Monomolarität* in bezug auf Salpetrigsäure und in bezug auf Aminsalz. Wie einleitend bemerkt, sei diesbezüglich die Arbeit von *Hantzsch* und *Schümann*<sup>8</sup> diskutiert, und zwar, behufs quantitativen Vergleiches, vorerst an Hand ihrer Versuche an Anilin.

Zunächst erkennt man, daß — bei Einführung der Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — Trimolarität in Bimolarität entartet (Konstante: <sup>33b</sup>  $k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}}$ ), sofern  $h = 0$ , also Aminsalz durch Salpetrigsäure ohne zusätzliche Säure diazotiert wird. Dies ist bei einer Reihe der Versuche der genannten Forscher der Fall, wobei  $a = n = 1,0 \cdot 10^{-3}$  ist. Dann wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha \beta^2}{\gamma} k_1 (a - x)^2 = k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}} (a - x)^2,$$

$$\frac{x}{a - x} = \frac{p}{1 - p} = a \frac{\alpha \beta^2}{\gamma} k_1 t = a k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}} t,$$

woselbst  $k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}}$  die Konstante ist, wie sich diese nach *scheinbar* bimolarer Umsetzung berechnet;  $p$  ist die dem Zeitpunkte  $t$  zugeordnete prozentische Umsetzung an Amin.

Tabelle 3.

1	2		3		4		5		6		7 8 9			
	$\zeta$		$\eta$		$\alpha$		$\beta$		$\gamma$		<i>Hantzsch</i> und <i>Schümann</i>			
$p$ %	$\cdot 10^4$				Mittel		Mittel		Mittel		$t$ Min.	$p$ %	$k_{\text{bimol}}^{\text{entart. 33c}}$	Mittel
0	5,8	1,3	0,42	} 0,43	0,29	} 0,27	0,71	} 0,73	30	52	36,0	} 24	} 32	
25	4,3	1,2	0,43		0,27		0,735							
50	2,7	1,08	0,46		0,24		0,756							
75	1,17	0,80	0,53		0,21		0,788							
									240	82	19,0			

In Tabelle 3 sind in Kolumne 2 und 3 für eine Reihe von Umsetzungen  $p$  die Werte von  $\zeta$  und  $\eta$  angegeben, wie sich diese für diese Umsetzungen aus  $K (= 3,5)$  und  $K_n (= 3,2 \cdot 10^{-4})$  berechnen; hieraus ergeben sich die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , die für hälftigen Umsatz gemittelt sind (Kolumne 4 bis 6); demnach erhält man

$$k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}} = \frac{0,43 \cdot 0,27^2}{0,73} k_1 = 0,043 k_1;$$

in Kolumne 7 und 8 sind die bezüglichen Versuchsdaten von *Hantzsch* und *Schümann* eingetragen. Die Konstanz des hieraus berechneten „bimolaren“ Geschwindigkeitskoeffizienten ( $k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}}$ , Kolumne 9) ist aus

<sup>33b</sup> Zum Unterschiede von *atsächlicher* bimolarer „Konstante“ ( $k_{\text{bimol}}$ ); s. w. u.

<sup>33c</sup> Die von *Hantzsch* und *Schümann* angeführten Konstanten sind, um zur üblichen Ausdrucksweise zu gelangen, durch  $a (= 1 \cdot 10^{-3})$  zu dividieren.

naheliegenden sekundären Gründen<sup>34</sup> wohl keine sehr befriedigende, doch steht dessenungeachtet sein numerischer Betrag durchaus im Einklange mit dem zu erwartenden ( $6,4 \cdot 10^2$ ):

$$k_{\text{bimol}}^{\text{entart.}} = 32 (24) = 0,043 k_1; \quad k_1 = 7,4 (5,6) \cdot 10^2;$$

diese Übereinstimmung ist, scheint mir, um so bemerkenswerter, als der Umweg, der zur Vergleichungsmöglichkeit dieser beiden Koeffizienten geführt hat, doch ein sehr weiter ist.

Tabelle 4 gibt den weiteren, von *Hantzsch* und *Schümann* an Anilin durchgeführten Versuch wieder, bei dem die Diazotierung in Gegenwart von Säure (HCl) stattfand.

Tabelle 4.  
 $a = n = h = 1,0 \cdot 10^{-3}$ .

1 $p \%$	2 3		4 $\alpha$	5 $\beta$	6 $[\text{H}^+]_m$ $\cdot 10^4$	7 8 9 <i>Hantzsch</i> und <i>Schümann</i>			10 $k_{\text{trimol}}$ $\cdot 10^{-4}$
	$\xi$	$\eta$				$t$ Min.	$p \%$	$k_{\text{bimol}}$	
	$\cdot 10^4$								
0	4,7	1,0	0,53	0,43	15,7	30	65	62	12,0
25	3,4	0,76	0,55	0,44	14,2	60	72	43	10,5
50	2,0	0,61	0,60	0,48	12,6	120	86	38	12,5
75	0,75	0,39	0,70	0,54	11,1	180	86	34	14,0
						240	88	31	14,0
Mittel...			0,60	0,47	13,4	Mittel...			12,6

Hier liegt nach Kinetik (B) der allgemeine Fall von Trimolarität vor, und in der Tat zeigt Kolumne 10 gegenüber Kolumne 9, wie sehr hier die Konstanz von  $k_{\text{trimol}}$  jener von  $k_{\text{bimol}}$ , berechnet nach Kinetik (A)<sup>35a</sup>, überlegen ist, so daß zumindest für Diazotierung des einfachsten aromatischen Amins im Grunde genommen schon vor einem halben Jahrhundert aus der „bimolaren Konstanz“ eindeutige Schlüsse nicht hätten gezogen werden sollen. Minder befriedigend ist die numerische Sachlage,

$$k_{\text{trimol}} = 12,6 \cdot 10^4 = \frac{0,60 \cdot 0,47^2}{13,4 \cdot 10^{-4}} k_1 = 0,99 \cdot 10^2; \quad k_1 = 12,7 \cdot 10^2,$$

welcher Wert etwa doppelt so groß ist wie der erwartete, welcher letzterer bei dem in seinen Anfangsbedingungen übereinstimmenden Ver-

<sup>34</sup> Siehe Anm. 11; Bildung von Diazoamidokörpern würde weitere Säure in Freiheit setzen, die die Reaktion verlangsamten müßte. Die Verhältnisse dürften sich hier auch durch Hydrolyse des Aniliniumions komplizieren, die in diesem extremen Fall mit fortschreitender Reaktion nicht mehr unbeachtlich ist; siehe auch *J. H. Hildebrand*, *J. Amer. chem. Soc.* **35**, 847 (1913).

<sup>35a</sup> Siehe S. 191.

Tabelle 5.  
 $a = n = 1,0 \cdot 10^{-3}$ .

Amin Temp. HCl	p-Bromanilin												p-Nitranilin						p-Toluidin						p-Xylylen					
	0°						10°						0°						0°											
	1,0 · 10 <sup>-3</sup>		5,0 · 10 <sup>-3</sup>		1,0 · 10 <sup>-3</sup>		2,0 · 10 <sup>-3</sup>		1,0 · 10 <sup>-3</sup>		2,0 · 10 <sup>-3</sup>		1,0 · 10 <sup>-3</sup>		1,0 · 10 <sup>-3</sup>		1,0 · 10 <sup>-3</sup>		1,0 · 10 <sup>-3</sup>		1,0 · 10 <sup>-3</sup>		1,0 · 10 <sup>-3</sup>							
t Min.	p %	k <sub>bi.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	k <sub>tri.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	p %	k <sub>bi.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	k <sub>tri.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	p %	k <sub>bi.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	k <sub>tri.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	p %	k <sub>bi.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	k <sub>tri.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	p %	k <sub>bi.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	k <sub>tri.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	p %	k <sub>bi.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	k <sub>tri.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	p %	k <sub>bi.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	k <sub>tri.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	p %	k <sub>bi.</sub> · 10 <sup>-4</sup>	k <sub>tri.</sub> · 10 <sup>-4</sup>						
30	64	59	11,2	80	133	40,0	80	133	40,0	75	100	25,0	75	100	25,0	66	65	12,8	67	68	13,6	68	13,6							
60	75	50	12,5	86	102	41,6	86	102	41,6	82	76	25,0	82	76	25,0	73	45	10,7	73	45	10,6	45	10,6							
120	84	42	14,9	—	—	—	—	—	—	88	61	28,5	88	61	28,5	82	38	12,5	81	36	11,2	36	11,2							
180	89	45	22,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	89	45	22,7	87,5	39	17,5	88,5	43	20,7	43	20,7							
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	37	20,6	88	31	14,3	—	—	—	—	—							

suche<sup>35b</sup>, Tabelle 2, vorletzte Zeile, tatsächlich vorgelegen war<sup>36</sup>.

Tabelle 5<sup>37</sup> gibt für die weiteren von *Hantzsch* und *Schumann* durchgeführten Versuche an *substituierten Anilinen*<sup>38</sup> — deren Diazotierungsgeschwindigkeit im Sinne obiger Formulierungen mangels vorliegender Daten zur Zeit keine Berechnung erlaubt — eine Zusammenstellung der bi- und trimolar berechneten Konstanten

$$\left( k_{\text{bimol}} = \frac{x}{t \cdot a(a-x)} ; \right.$$

$$\left. k_{\text{trimol}} = \frac{x(2a-x)}{t \cdot 2a^2(a-x)^2} \right);$$

man erkennt auch aus dieser Übersicht, daß die immer wieder geäußerte und gerade auch auf die hier diskutierten Versuche bezogene Annahme erwiesener Bimolarität gewiß nicht hinreichend fundiert ist<sup>39</sup>.

<sup>35b</sup> Abgesehen von dem geringfügigen NaCl-Zusatz, dem keinerlei beeinflussende Rolle zukommt.

<sup>36</sup> Über den Grund dieser Diskrepanz vermag ich keine Angabe zu machen; vielleicht war leichte Temperaturerhöhung (über 0° C) eingetreten.

<sup>37</sup> Die Werte sind bis etwa zu 90%igem Umsatz eingetragen.

<sup>38</sup> Unter Hinweglassung der Versuche ohne zusätzliche Säure; siehe Anm. 11.

<sup>39</sup> Reaktionsordnungen können bekanntlich nur unter Variation der Anfangsbedingungen mit hinreichender Sicherheit erschlossen werden, nicht aber aus — zumal „total“ berechneter — „Konstanz“ innerhalb des Reaktionsverlaufes. — Desgleichen liegt es mir natürlich fern, der sich in diesen Versuchen äußernden „trimolaren Konstanz“ *an sich* besonderes Gewicht beizulegen.

Der von *Hantzsch* und *Schümann*, sowie auch von anderer Seite<sup>40</sup> erhaltene Befund, daß — unter Umständen — Vermehrung der Säurekonzentration keine Erhöhung der Diazotierungsgeschwindigkeit zur Folge hat, findet durch die hier vorgetragenen Überlegungen ihre Erklärung:  $H^+$ -Ion hat eine doppelte — hemmende und fördernde — Funktion; durch gesteigerte  $H^+$ -Ionenkonzentration wird unter sonst unveränderten Verhältnissen der Wert des Quotienten  $\frac{[RNH_3^+]}{[H^+]}$ , also die Konzentration des Amins,  $[RNH_2]$ , erniedrigt, andererseits aber die  $HNO_2$ -Konzentration erhöht, indem die sie verkleinernden Beträge  $\zeta$  und  $\eta$  mit wachsender Säurekonzentration ansteigend zurücktreten; innerhalb des Bereiches des Säuregehaltes, in welchem sich diese beiden Einflüsse kompensieren, liegt Einflußlosigkeit des Säuregehaltes vor<sup>41, 42a</sup>.

*Zusammenfassend* und die Ergebnisse verallgemeinernd, die an dem Spezialfall der Diazotierung von Anilin gewonnen sind, läßt sich also für einen weiten Konzentrationsbereich<sup>42b</sup> wohl sagen, daß der zeitliche Verlauf der Diazotierung nicht von Kinetik (A), sondern von Kinetik (B) beherrscht wird, daß hier also „anorganische“, „aliphatische“ und „aromatische“ Diazotierung dem identischen Geschwindigkeitsgesetze

$$\text{folgt}^{43} \quad -\frac{d(HNO_2)}{dt} = -\frac{d(RNH_2)}{dt} = \text{prop.} \frac{[RNH_3^+][HNO_2]^2}{[H^+]}$$

<sup>40</sup> *J. Boeseken, W. F. Brandsma und H. A. J. Schoutissen*, l. c. — *J. Reilly und P. J. Drumm*, l. c.

<sup>41</sup> Auf die komplizierte, vorerst wenig durchsichtige Rolle, die die Säurekonzentration in bezug auf die Diazotierungsgeschwindigkeit zu spielen vermag, haben insbesondere auch *H. A. J. Schoutissen* und *J. Boeseken* (l. c.) hingewiesen; siehe auch *K. H. Saunders*, l. c.

<sup>42a</sup> So ist z. B.  $v_0$  ( $a = n = h = 1,0 \cdot 10^{-3}$ ) = 37 (39)  $\cdot 10^{-6}$  (Tabelle 2); und für  $v_0$  ( $a = n = 1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $h = 2,0 \cdot 10^{-3}$ ) berechnet sich  $\zeta = 0,42 \cdot 10^{-3}$ ,  $\eta = 0,08 \cdot 10^{-3}$ , und daher

$$v_0 = 6,4 \cdot 10^3 \frac{[(1,0 - 0,50) 10^{-3}]^2 (1,0 - 0,42) 10^{-3}}{(2,0 + 0,50) \cdot 10^{-3}} = 37 \cdot 10^{-6},$$

also mit dem vorher angegebenen Werte identisch.

<sup>42b</sup> *Anmerkung gelegentlich der Korrektur*. Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung [*E. D. Hughes, C. K. Ingold und J. H. Ridd*, *Nature* (London) 166, 642 (1950)] über Kinetik und Mechanismus der Diazotierung von Aminperchlorat ( $5,10^{-4}$  Mol/L),  $H^+$ -Konzentration  $10^{-5.2}$  bis  $10^{-4.8}$  (Mol/L), ist die Reaktion in bezug auf  $HNO_2$  bimolekular, doch sinkt die Reaktionsordnung von 3 (prop.  $[RNH_2][HNO_2]^2$ ), bei Aziditäten über 0,05 n, zu 2, bei Aziditäten unterhalb 0,002 n, wobei die letztere Reaktionsordnung der Anhydratisierung  $2 HNO_2 \rightarrow N_2O_3 + H_2O$  zugeschrieben wird, während die Ordnung in bezug auf Amin Null wird. Eine ausführliche Publikation wird in Aussicht gestellt.

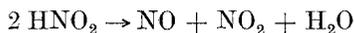
<sup>43</sup> Siehe S. 196.

Additiv zu der durch diese Beziehung gegebenen Diazotierungsgeschwindigkeit fanden *Schmid* und Mitarbeiter<sup>44</sup> durch Chlorion und Bromion als Katalysatoren bewirkte zusätzliche Beschleunigungen  $v_b$ ,

$$v_b = [\text{AH}^+][\text{HNO}_2]k_2[\text{Cl}^-], \quad \text{bzw. } k_3[\text{Br}^-],$$

mit  $k_2 = 1,4 \cdot 10^2$ ,  $k_3 = 1,7 \cdot 10^4$  [(Mol/L)<sup>-2</sup>, Min.<sup>-1</sup>, 0° C]; der numerische Betrag von  $k_2$  bedingt, daß dieser katalytische Einfluß bei den bisher diskutierten, Cl<sup>-</sup> enthaltenden Systemen nicht in Betracht kommt<sup>45</sup>.

Die Frage, welcher Mechanismus es ist, der der Kinetik (B) zugrunde liegt, habe ich in meiner eingangs zitierten Arbeit an Hand des Ammoniumnitritzerfalles diskutiert, und ich glaube, daß auch bei eigentlicher Diazotierung die Übereinstimmung in der Kinetik auch auf Übereinstimmung im Mechanismus schließen ließe. Es scheint mir sehr naheliegend, daß die Beteiligung der Molgattung HNO<sub>2</sub> in zweiter Potenz auf — der eigentlichen Diazotierungsreaktion vorgeschalteten — HNO<sub>2</sub>„Zerfall“:



schließen läßt<sup>46</sup>, und daß — in Diskussion der Geschwindigkeitsbeziehung in ihrer letztgenannten Form — die Beteiligung der Molgattung H<sup>+</sup> in der Potenz — 1 in Zusammenhalt mit der Beteiligung von Aminiumion in der Potenz + 1 zum Ausdruck bringt, daß es im Umfange der hier diskutierten Versuche das wenn auch nur in äußerst geringer Konzentration vorliegende (freie) Amin<sup>47</sup> ist, dem die maßgebliche, das heißt die Diazotierungsgeschwindigkeit mitbestimmende Rolle zukommt. Schließlich kann es wohl auf Grund aller unserer Erfahrungen als zweifelsfrei gelten, daß die zeitbestimmende Reaktion bimolar ist.

Akzeptiert man diesen Reaktionsrahmen, so läßt sich darüber hinaus wohl noch sagen, daß die „Zerfallsprodukte“ der Salpetersäure, NO und NO<sub>2</sub>, derart in den Reaktionslauf eingreifen müßten, daß der geschwindigkeitbestimmende Schritt in Verfolg vorausgehender Stufen proportional dem Produkte ihrer Konzentrationen,  $[\text{NO}][\text{NO}_2] =$

<sup>44</sup> L. c.; *H. Schmid* und *F. Schubert*, *Z. Elektrochem.* **43**, 626 (1937).

<sup>45</sup> Die Frage, ob Cl<sup>-</sup>-Ionen auch die Ammoniumnitritzersetzung beschleunigen, wäre untersuchungswert. Angemerkt sei, daß einige Methoden der Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrit sich eines Gemisches von NH<sub>4</sub>Cl und NaNO<sub>2</sub> bedienen, doch ist auf Gefahr der Bildung von Chlorstickstoff zu achten. *L. Moser*, Die Reindarstellung der Gase. Stuttgart, 1920. — *L. Vanino*, Handbuch der präparativen Chemie. Stuttgart, 1921.

<sup>46</sup> Über die zu dieser Schlußfolgerung führenden näheren Argumente siehe meine in Anm. 1 zitierte Arbeit.

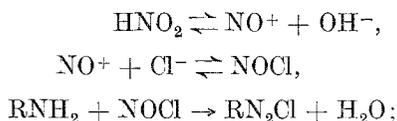
<sup>47</sup> Siehe Anm. 26.

= prop.  $[\text{HNO}_2]^2$ , ist. Bezüglich ihrer Einzelfunktion scheint mir, daß  $\text{NO}_2$  es ist, das als Oxydans,  $\text{NO}$  es ist, das als Reduktans wirkt<sup>48</sup>, letztere Reaktionenweise wohl über die Stufen



Salpetrigsäure rückbildend. Der Versuch, in Zusammenfassung aller dieser Schlußfolgerungen einen detaillierten Reaktionsweg zu formulieren, läßt noch mancherlei Möglichkeiten offen; für den Zerfall von Ammoniumnitrit habe ich zur Kennzeichnung etwa auftretender Radikale eine dieser Möglichkeiten angegeben.

Was die  $\text{Cl}^-$ -Ion- und  $\text{Br}^-$ -Ionkatalyse der Diazotierungsreaktion betrifft, so dürfte diese über Nitrosylchlorid bzw. Nitrosylbromid vor sich gehen<sup>49</sup>, und zwar in der Reaktionsfolge<sup>50</sup>



ist die letztgenannte Stufe geschwindigkeitbestimmend, wobei die beiden vorausgehenden Schritte sich im Gleichgewicht abspielen, so erhält man für den beschleunigenden Effekt

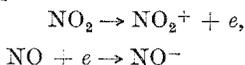
$$\begin{aligned} v_0 &= \text{prop.} [\text{RNH}_2][\text{NOCl}] = \text{prop.}' \frac{[\text{RNH}_3^+]}{[\text{H}^+]} [\text{NO}^+][\text{Cl}^-] \\ &= \text{prop.}'' \frac{[\text{RNH}_3^+]}{[\text{H}^+]} [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{Cl}^-] = k_1 [\text{RNH}_3^+][\text{HNO}_2][\text{Cl}^-], \end{aligned}$$

mithin die experimentell gefundene Beziehung.

### Zusammenfassung.

In kritischer Diskussion älterer und neuerer Messungen zur Kinetik der Diazotierung von Anilin läßt sich — wohl in begründeter Verallgemeinerung — der Stand der Kenntnis des Diazotierungsverlaufes dahin kennzeichnen, daß keinerlei Widerspruch zwischen älteren und neueren Daten vorliegt, daß vielmehr zumindest innerhalb eines weiten

<sup>48</sup> Im umgekehrten Fall



müßte wohl  $\text{HNO}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}$  auftreten.

<sup>49</sup> *M. J. S. Dewar*, l. c. Siehe auch *De la Mare, Hughes* und *Vernon*, *Research*, **3**, 192, 242 (1950).

<sup>50</sup> Exemplifiziert im folgenden am  $\text{Cl}^-$ -Ion. — Über das Gleichgewicht  $\text{HNO}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NOCl} + \text{H}_2\text{O}$  siehe *H. Schmid* und *A. Maschka*, *Z. physik. Chem.*, Abt. B **49**, 171 (1941).

Konzentrationsbereiches die Geschwindigkeit der Diazotierung — „anorganischer“, „aliphatischer“, „aromatischer“ — der gleichen Gesetzmäßigkeit

$$-\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = k \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]}$$

gehört, sofern nur den einzelnen in dieser Geschwindigkeitsgleichung auftretenden Molekultypen deren wahre Konzentrationen zugeordnet werden. Überlegungen über den obwaltenden Mechanismus, sowie über den des katalytischen Einflusses von Cl<sup>-</sup>-Ionen und Br<sup>-</sup>-Ionen werden angeschlossen.