

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. IV*^{1, 2}.

Von

H. Schmid³ und A. Wopmann.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Wien und dem Institute of Chemical Technology of the Farouk I University in Alexandria.

(Eingelangt am 20. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

H. Schmid und G. Muhr¹ fanden für die Diazotierung des Anilins in einem Bereiche größeren Schwefelsäureüberschusses (0,1 bis 0,2 Mol pro Liter) die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \quad (1^4)$$

Weiters fanden H. Schmid, G. Muhr und V. Schubert¹, daß Chlorion und Bromion die Diazotierung des Anilins katalysieren und daß das Zeitgesetz dieser Katalysen durch die Gleichung

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \kappa [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HNO}_2][\text{Hlg}^-] \quad (2^5)$$

dargestellt wird.

Nach den Untersuchungen der Verfasser „tritt zum Unterschied von den höheren Säurekonzentrationen im niederen Wasserstoffionenbereiche das Geschwindigkeitsgesetz in keiner so einfachen Form in Erscheinung“.

* Herrn Prof. Dr. A. Skrabal zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹ Nachstehende Veröffentlichungen, die die Kinetik der Diazotierung zum Gegenstande haben, sind als I bis III zu betrachten: H. Schmid und G. Muhr, Über den Mechanismus der Diazotierung, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — H. Schmid, Über katalytisch-polare Stoffe, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — H. Schmid, Kinetische Methode der Substitution, ein Verfahren zur Ermittlung besonders kurzlebiger Zwischenstoffe, Atti X Congr. int. Chim., Roma II, 484 (1938).

² Siehe Dissertation A. Wopmann, Techn. Hochschule Wien (1942).

³ Derzeit Farouk I University, Alexandria.

⁴ Rund geklammerte Symbole bedeuten analytische Konzentrationen, eckig geklammerte Symbole wirkliche Konzentrationen in Molen pro Liter.

⁵ [Hlg⁻] ist [Cl⁻] bzw. [Br⁻].

„Vergleich der Geschwindigkeitskurven für Schwefelsäure und Salzsäure ergibt, daß unter einer Säurekonzentration 0,05 Mol pro Liter Vermehrung der Aniliniumionen eine Geschwindigkeitsänderung hervorruft, die weit hinter der Proportionalität zurückbleibt“⁶. „Die Ordnung der Reaktionspartner Anilinsalz und salpetrige Säure und die der H⁺-Ionen stehen in funktioneller Beziehung zur H⁺-Konzentration“⁷.

E. D. Hughes, C. K. Ingold und *J. H. Ridd*⁸ dürften die Diskussion von *H. Schmid* und *G. Muhr*^{1, 6, 7} über die kinetischen Verhältnisse bei niedriger Wasserstoffionkonzentration übersehen haben, da sie schreiben, „die Verfasser scheinen anzunehmen, daß ihre Geschwindigkeitsgleichung bei niedrigerem Säuregehalt gelten würde, eine falsche Auffassung, die in manchen modernen Büchern aufscheint“⁹.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Geschwindigkeitsgleichung (1) für die Diazotierung des Anilins die gleiche ist wie sie *Th. W. J. Taylor*¹⁰ und *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter¹¹ für die Stickstoffentwicklung bei Einwirkung von salpetriger Säure auf aliphatische Amine und Ammoniumsalz gefunden haben.

H. Schmid und *R. Pfeifer* haben außerdem in Analogie zur Chlorion- und Bromionkatalyse der Diazotierung des Anilins die Chlorion- und Bromionkatalyse der Stickstoffentwicklung bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ammoniumion und das gleiche Zeitgesetz wie bei den Halogenionkatalysen der Diazotierung gefunden¹².

⁶ *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 627 (1937).

⁷ *H. Schmid*, Thermodynamik der Zwischenreaktionen, Z. Elektrochem. **42**, 580 (1936).

⁸ *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, Nature (London) **166**, 642 (1950).

⁹ In der Veröffentlichung von *H. Schmid* und *G. Muhr*, die das Wesentliche ihrer eigenen Forschungsergebnisse in gedrängter Form brachte, wurde eine ausführliche Mitteilung mit Besprechung der bisherigen Literatur über die kinetischen Arbeiten der aromatischen Diazotierung, die ausschließlich bei niedrigeren Wasserstoffionkonzentrationen erfolgten, in Aussicht gestellt. Aus äußeren Gründen kamen die Verfasser nicht dazu; deshalb unterblieb die Auseinandersetzung mit den ihnen wohl bekannten unzureichenden Untersuchungen von *A. Hantzsch* und *M. Schümann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1691 (1899), usw., die zu einer falschen Geschwindigkeitsgleichung führten. Siehe darüber *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, Nature (London) **166**, 642 (1950), und *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 189 (1951).

¹⁰ *Th. W. J. Taylor*, J. chem. Soc. London **1928**, 1099; **1929**, 1897. — *Th. W. J. Taylor* und *L. S. Price*, ebenda **1929**, 2052.

¹¹ *E. Abel, H. Schmid* und *W. Sidon*, Z. Elektrochem. **39**, 863 (1933). — *E. Abel, H. Schmid* und *J. Schafranik*, Z. physik. Chem., Bodenst.-Festband **509** (1931).

¹² *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Atti X Congr. int. Chim., Roma II, 489 (1938). Es erübrigt sich daher der von *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 202 (1951), gemachte Vorschlag, zu untersuchen, ob Chlorionen auch die Ammoniumnitritzersetzung beschleunigen.

H. Schmid und *R. Pfeifer* untersuchten die Kinetik der Reaktion zwischen salpetriger Säure und Ammoniumion und salpetriger Säure und Glyciniumion in Salzsäure bis zu 8 Molen pro Liter¹³. Dabei spielt das Gleichgewicht zwischen salpetriger Säure, Salzsäure und Nitrosylchlorid eine besondere Rolle. Dieses Gleichgewicht wurde von *H. Schmid* und *A. Maschka*¹⁴ bestimmt. Ebenso wurde das Gleichgewicht zwischen salpetriger Säure, Bromwasserstoffsäure und Nitrosylbromid von *H. Schmid* und *G. Ruess*¹⁵ ermittelt.

Erst die kinetischen Forschungen von *H. Schmid* und Mitarbeitern über die Diazotierung des Anilins und über die Chlorion- und Bromionkatalyse der Diazotierung des Anilins und der Salpetrigsäure-Ammoniumion-Reaktion haben den Beweis erbracht, daß die Reaktionen der salpetriger Säure mit den aliphatischen Aminen als Diazotierungsprozesse und der Ammoniumnitritzerfall als anorganischer Diazotierungsprozeß anzusehen sind. *H. Schmid* brachte in seiner Antrittsvorlesung im Jahre 1941 an der Technischen Hochschule in Wien diese Erkenntnis als Beispiel dafür, „daß die physikalische Chemie imstande ist, das Gemeinsame der anorganischen und organischen Chemie aufzuzeigen, daß sie daher eine Brücke zu den beiden Forschungsgebieten ist, die sich bis in die heutige Zeit so gut wie unabhängig voneinander entwickelten“.

Um den genauen Zusammenhang zwischen der Wasserstoffionkonzentration und der Ordnung der Reaktionspartner bei der Diazotierung zu ermitteln, wurde in vorliegender Arbeit die Kinetik der Diazotierung des Anilins in der starken einbasischen Salpetersäure studiert. Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchung, die *H. Schmid* mit *St. Wetschka*^{1, III} im Jahre 1937 begonnen hat.

Versuchsdurchführung.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte in der gleichen Weise wie bei den früheren Untersuchungen. Der chemische Vorgang wurde in geeigneten Zeitabschnitten nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge unterbrochen und das entstandene p-Oxyazobenzol¹⁶ mittels des Zeißschen Stufenphotometers (Filter S 43) quantitativ bestimmt. Da

¹³ Siehe Dissertation *R. Pfeifer*, Techn. Hochschule Wien (1939). Über diese Versuche bei hoher Salzsäurekonzentration werden die Verfasser später berichten.

¹⁴ *H. Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem., Abt. B 49, 171 (1941).

¹⁵ $\frac{\alpha_{\text{HNO}_2} \cdot \alpha_{\text{HBr}}}{\alpha_{\text{NOBr}} \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} = 19,6$ bei 25° C. Siehe Dissertation *G. Ruess*, Techn. Hochschule Wien (1942).

¹⁶ Das zum Vergleich dienende p-Oxyazobenzol wurde nach *G. Oddo* und *E. Puxeddu*, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2755 (1905), hergestellt.

p-Oxyazobenzol Indikatoreigenschaften besitzt, wird immer derselbe Gehalt an überschüssiger Lauge (0,01 Mol pro Liter) eingehalten.

Da die Reaktion verhältnismäßig rasch verläuft, werden sogenannte „Punkt“-Versuche angestellt; es wird nach bestimmter Zeit die gesamte Reaktionslösung mit der Stopplösung versetzt. Die Stoppung erfolgt in.

Ergebnisse der Versuche¹⁷.

Versuchsreihe I.

Analytische Anfangskonzentrationen: $(C_6H_5NH_2) = 1,00 \cdot 10^{-3}$.
 $(NaNO_2) = 1,00 \cdot 10^{-3}$.

Analytische Anfangskonzentrationen		Wirkliche Anfangskonzentrationen			Anfangsgeschwindigkeit.
$(HNO_3) \cdot 10^3$	$(NaNO_3) \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^3$	$[HNO_2]^{18} \cdot 10^4$	$[NO_2^-]^{19} \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^6$
2 ²⁰	100	0,56	4,4	102	13,0
3	99	1,35	6,55	102	22,0
7	95	5,12	8,8	102	34,1
12	90	10,07	9,3	102	27,2
22	80	20,0	9,65	102	20,0
32	70	30,0	9,77	102	17,6
42	60	40,0	9,82	102	14,0
52	50	50,0	9,86	102	10,0
102	—	100	10	102	6,5
204	—	200	10	204	3,6
2	—	0,44	5,6	2	13,1
3	—	1,22	7,8	3	21,7
7	197	5,15	8,5	204	34,4

¹⁷ Alle Konzentrationen in Molen pro Liter. Alle Versuche, bei denen kein eigener Vermerk ist, bei 0° C.

¹⁸ Die wirkliche Konzentration der salpetrigen Säure wurde mit Hilfe der Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei 0° $K_s = 3,5 \cdot 10^{-4}$ nach *H. Schmid*, *R. Marchgraber* und *F. Dunkl*, *Z. Elektrochem.* **43**, 337 (1937), ermittelt. Die für die klassische Gleichgewichtskonstante

$$K_s' = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{3,5 \cdot 10^{-4}}{f_{H_3O^+} \cdot f_{NO_2^-}}$$

erforderlichen Aktivitätskoeffizienten werden aus der Beziehung der Aktivitätskoeffizienten zur ionalen Konzentration nach *Debye* und *Hückel* berechnet, die in vorliegendem Falle

$$\log f = -0,344 \sqrt{x}$$

ist. Die klassische Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei 0° C errechnet sich für die ionale Konzentration 0,2 zu $7,15 \cdot 10^{-4}$. Da die Formel von *Debye* und *Hückel* nur für verdünnte Lösungen gilt, ist die errechnete Größe nur ein Näherungswert.

¹⁹ Zur Aufrechterhaltung gleicher ionaler Konzentration.

²⁰ Die beiden Nullen in den Dezimalen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

getrennten Versuchen nach 1, 2 und 3 Min., so daß die Anfangsgeschwindigkeit der Diazotierung in Abhängigkeit von den Anfangskonzentrationen ermittelt werden kann. Die Reaktion erfolgt in einem mit Gaszu- und -ableitungsröhren versehenen 500 ccm fassenden Glasgefäß unter reiner Stickstoffatmosphäre. Das Reaktionsgefäß wird mit 100 ccm salpetersaurer Anilininlösung mit oder ohne Natriumnitratzusatz zur Aufrechterhaltung gleicher ionaler Konzentration beschickt. Ein dreifüßiger Einsatzbecher mit dünnem Boden enthält 25 ccm der entsprechenden Natriumnitritlösung. Die Reaktionsauslösung erfolgt nach Zerstoßen des Becherbodens mittels

Versuchsreihe II.

Analytische Anfangskonzentrationen: $(C_6H_5NH_2) = 5,00 \cdot 10^{-3}$,
 $(NaNO_2) = 1,00 \cdot 10^{-3}$.

Analytische Anfangskonzentrationen		Wirkliche Anfangskonzentrationen			Anfangsgeschwindigk.
$(HNO_3) \cdot 10^3$	$(NaNO_3) \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^3$	$[HNO_2] \cdot 10^4$	$[NO_3^-] \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^6$
6	100	0,56	4,38	106	17
7	99	1,35	6,5	106	23
11	95	5,12	8,8	106	42
16	90	10,0	9,3	106	52
26	80	20,0	9,65	106	49
36	70	30,0	9,76	106	46
46	60	40,0	9,82	106	44
56	50	50,0	10,0	106	41
106	—	100,0	10,0	106	29
206	—	200,0	10,0	206	16
7	—	1,25	7,5	7	25

Versuchsreihe III.

Analytische Anfangskonzentrationen: $(C_6H_5NH_2) = 1,00 \cdot 10^{-3}$,
 $(NaNO_2) = 3,00 \cdot 10^{-3}$.

Analytische Anfangskonzentrationen		Wirkliche Anfangskonzentrationen			Anfangsgeschwindigk.
$(HNO_3) \cdot 10^3$	$(NaNO_3) \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^3$	$[HNO_2] \cdot 10^4$	$[NO_3^-] \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^5$
4	100	1,15	18,5	104	18,4
5	99	1,84	21,6	104	20,0
9	95	5,35	26,5	104	27,0
14	90	10,2	28,1	104	22,4
24	80	20	29,0	104	18,0
34	70	30	29,3	104	13,6
44	60	40	29,5	104	12,4
54	50	50	30	104	10,4
104	—	100	30	104	7,3
4	—	0,92	20,8	4	18,0
5	—	1,61	23,9	5	24,0

eines gasdicht eingeführten Glasrohres, das gleichzeitig als Stickstoffzuleitung zur Nitritlösung dient, und durch Schütteln des Reaktionsgefäßes. Die Stoppung geschieht durch Zertrümmerung einer Phiole, die mit alkalischer Natriumphenolatlösung gefüllt ist. Die Zertrümmerung erfolgt mit Hilfe eines gasdicht eingeführten Glasstabes, dessen glockenförmig aufgeweitetes Ende über die Phiole gestülpt ist. Die Temperatur der Reaktionslösung wird mittels eines Thermometers kontrolliert, das durch den Tubus mit dem Stickstoffableitungsrohr in die Flüssigkeit taucht. Es wurden *Mercksche* Präparate p. a. und aus Glasgefäßen doppelt destilliertes Wasser verwendet.

Versuchsreihe IV.

Analytische Anfangskonzentrationen: $(C_6H_5NH_2) = 5,00 \cdot 10^{-3}$,
 $(NaNO_2) = 3,00 \cdot 10^{-3}$.

Analytische Anfangskonzentrationen		Wirkliche Anfangskonzentrationen			Umsatz in der 1. Minute ²¹
$(HNO_3) \cdot 10^3$	$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^3$	$[HNO_2] \cdot 10^4$	$[NO_2^-] \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^5$
8	100	1,16	18,4	108	23
9	99	1,85	21,5	108	27
13	95	5,37	26,4	108	35
18	90	10,19	28,1	108	40
28	80	20,1	28,9	108	41
38	70	30	29,3	108	38
48	60	40	29,46	108	35
58	50	50	30	108	36
108	—	100	30	108	24
9	—	1,63	23,7	9	25

Versuchsreihe V.

Analytische Anfangskonzentrationen: $(C_6H_5NH_2) = 1,00 \cdot 10^{-3}$,
 $(NaNO_2) = 0,50 \cdot 10^{-3}$.

Analytische Anfangskonzentrationen	Wirkliche Anfangskonzentrationen			Anfangsgeschwindigk.
$(HNO_3) \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^4$	$[HNO_2] \cdot 10^4$	$[NO_2^-] \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^5$
2	6,71	3,29	2	5,9
2,5	11,2	3,8	2,5	6,4
3	15,9	4,1	3	6,5
7	55	4,65	7	7,4
12	105	4,8	12	6,7

²¹ Es wurde der Umsatz in der 1. Min. angegeben, da die Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit durch Extrapolation auf die Zeit 0 wegen der Schnelligkeit der Reaktion zu unsicher ist.

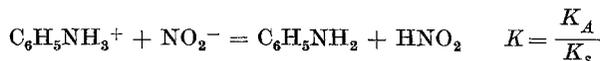
Versuchsreihe VI.

Analytische Anfangskonzentrationen				Wirkliche Anfangskonzentrationen						Anfangsgeschw.
$(C_6H_5NH_2) \cdot 10^3$	$(HNO_3) \cdot 10^3$	$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$(NaNO_3) \cdot 10^3$	$[C_6H_5NH_2]^{22} \cdot 10^4$	$[C_6H_5NH_3^+] \cdot 10^4$	$[HNO_2]^{22} \cdot 10^4$	$[NO_2^-] \cdot 10^3$	$[H_3O^+] \cdot 10^6$	$[NO_3^-] \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^6$
0,5	1	101	0	2,63	2,37	7,63	100,5	5,37	—	22,8
0,5	2	102	0	1,7	3,3	16,7	100,5	11,8	—	92,0
1,5	2	102	0	6,4	8,6	11,4	101,5	8,04	—	47,4
0,5	1	51	50	2,1	2,9	7,11	50,5	8,1	51	20,9
0,5	2	52	50	1,2	3,8	16,2	50,5	18,5	52	102
1,5	2	52	50	5,2	9,8	10,2	51,5	11,4	52	42,7

Versuchsreihe VII.

Analytische Anfangskonzentrationen			Anfangsgeschwindigkeit	Temperaturkoeffizient pro 10° C	
$(C_6H_5NH_2) \cdot 10^3$	$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$(HNO_3) \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^6$		
1,00	1,00	102	bei 0° C	6,5	1,8
			bei 5,2° C	8,8	
5,00	1,00	106	bei 0° C	28,8	1,9
			bei 5,05° C	40	
1,00	3,00	104	bei 0° C	73	1,8
			bei 5,68° C	100	

²² Zur Berechnung der wirklichen Konzentration der Reaktionspartner ist die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion



erforderlich. K_s ist die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei 0° C; siehe Anm. 18. K_A ist die Dissoziationskonstante des Aniliniumions bei 0° C. Dieselbe kann infolge Extrapolation von Werten bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen nur annähernd angegeben werden. Es wird der Wert $6 \cdot 10^{-6}$ den vorliegenden Berechnungen zugrunde gelegt [siehe *Denham*, J. chem. Soc. London **93**, 50 (1908). Weitere Literatur: *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel*, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin: Springer-Verlag. 1923 bis 1936]. K ist also bei 0° C annähernd $1,72 \cdot 10^{-2}$. Die für die Berechnung der klassischen Gleichgewichtskonstante

$$K' = \frac{[C_6H_5NH_2][HNO_2]}{[C_6H_5NH_3^+][NO_2^-]} = f^2 K$$

erforderlichen Aktivitätskoeffizienten f werden nach der Formel von *Debye* und *Hückel* berechnet (siehe Anm. 18).

Ermittlung der Ordnung des Aniliniumions in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration.

Es werden Geschwindigkeitsmessungen bei gleicher Salpetrigsäurekonzentration, Wasserstoffionkonzentration und ionaler Konzentration und wechselndem Gehalt an Aniliniumion der Versuchsreihen I und II bzw. III und IV miteinander verglichen.

Die Ordnung x ist durch die Gleichung gegeben:

$$x = \frac{\log \frac{v_2}{v_1}}{\log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]_2}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]_1}}$$

v_1 und v_2 sind die Geschwindigkeiten der Versuchsreihe I und 2.

<i>Versuchsreihe I und II.</i>		<i>Versuchsreihe III und IV.</i>	
$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 10^3$	Ordnung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 10^3$	Ordnung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
1,35	0,03	1,15	0,14
5,12	0,13	1,84	0,19
10	0,40	5,35	0,16
20	0,56	10,2	0,36
30	0,60	20	0,51
40	0,71	30	0,64
50	0,88	40	0,65
100	0,93	50	0,77
		100	0,74

Ermittlung der Ordnung der salpetrigen Säure in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration.

Es werden Geschwindigkeitsmessungen bei gleichem Gehalt an Aniliniumion, an Wasserstoffion und gleicher ionaler Konzentration und wechselnder Salpetrigsäurekonzentration der Versuchsreihen I und III bzw. II und IV miteinander verglichen. Die Ordnung der salpetrigen Säure wird in analoger Weise wie die des Aniliniumion berechnet.

<i>Versuchsreihe I und III.</i>		<i>Versuchsreihe II und IV.</i>	
$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 10^3$	Ordnung von HNO_2	$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 10^3$	Ordnung von HNO_2
5,2	1,88	5,2	1,9
10,1	1,9	10,2	1,9
20	2,0	20,1	1,9
30	1,9	30	1,9
40	2,0	40	1,9
50	2,1	50	2,0
100	2,2	100	1,9

Ermittlung der Ordnung des Wasserstoffions in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration.

Es werden Geschwindigkeitsmessungen bei gleicher Salpetrigsäurekonzentration und gleicher Aniliniumionkonzentration und wechselndem Gehalt an Wasserstoffionen der Versuchsreihe I bzw. II miteinander verglichen. Die Ordnung der Wasserstoffionen wird in der gleichen Weise wie die der anderen Reaktionspartner berechnet.

Versuchsreihe I.			Versuchsreihe II.		
[H ₃ O ⁺] · 10 ³		Ordnung von H ₃ O ⁺	[H ₃ O ⁺] · 10 ³		Ordnung von H ₃ O ⁺
0,01	0,02	— 0,44	0,01	0,03	— 0,11
0,02	0,04	— 0,52	0,03	0,05	— 0,22
0,05	0,10	— 0,62	0,05	0,10	— 0,50
0,10	0,20 ²³	— 0,85	0,10	0,20	— 0,85

Die vorliegenden Tabellen über die Ordnung der Reaktionskomponenten in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration zeigen folgenden Zusammenhang:

Die Ordnung des Aniliniumions nähert sich mit abnehmender Konzentration der Wasserstoffionen der Null, mit zunehmender Konzentration der Wasserstoffionen der Eins. Die Ordnung der salpetrigen Säure ist im ganzen untersuchten Konzentrationsbereiche der Wasserstoffionen zwei. Die Ordnung der Wasserstoffionen nähert sich mit abnehmender Konzentration der Wasserstoffionen der Null, mit zunehmender Konzentration — 1. Die Versuchsergebnisse führen also zu folgender Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zu den Reaktionskomponenten:

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \frac{k_1 [HNO_2]^2 [C_6H_5NH_3^+]}{k_2 [H_3O^+] + [C_6H_5NH_3^+]} \quad (3)$$

Bei hoher Konzentration der Hydroxoniumionen (Wasserstoffionen) ist unter den vorliegenden Bedingungen

$$[C_6H_5NH_3^+] < k_2 [H_3O^+]$$

und das Zeitgesetz wird

$$\begin{aligned} \frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} &= \frac{k_1 [HNO_2]^2 [C_6H_5NH_3^+]}{k_2 [H_3O^+]} = \\ &= k \frac{[HNO_2]^2 [C_6H_5NH_3^+]}{[H_3O^+]} \end{aligned}$$

das Zeitgesetz, wie es *H. Schmid* und *G. Muhr*¹ für Schwefelsäure im Bereiche der Konzentration (0,1 bis 0,2 Mol pro Liter) gefunden haben.

²³ Hier andere ionale Konzentration; die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der ionalen Konzentration in diesem Konzentrationsbereiche ist aber unbedeutend.

Bei niedriger Konzentration der Hydroxoniumionen ist hingegen

$$k_2 [\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$$

und das Geschwindigkeitsgesetz wird

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k_1 [\text{HNO}_2]^2,$$

wie es *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*⁸ für die Diazotierung von Aminperchloraten in Phthalatpufferlösungen gefunden haben. Die Diazotierung des Anilins gehört also zu den Reaktionen mit „Zeitgesetzwechsel“, so wie die Halogenbleichlaugenreaktion, für die *A. Skrabal*²⁴ in seinen klassischen Abhandlungen das allgemeine Zeitgesetz aufgestellt hat.

Versuchsreihe I.

$v_0 \cdot 10^6$ gefunden	$v_0 \cdot 10^6$ berechnet für				
	$k_1 = 50$ $k_2 = 0,05$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0,05$	$k_1 = 50$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0,06$
13,0	9	10	9	10	11
22,0	20	22	20	22	24
34,1	38	41	38	41	45
27,2	29	32	27	30	32
20,0	23	26	21	23	25
17,6	19	21	17	19	21
14,0	16	18	14	16	17
10,0	14	15	12	13	15
6,5	8	9	7	8	8,6
3,6	4,7	5	3,9	4	4,6

Versuchsreihe II.

$v_0 \cdot 10^6$ gefunden	$v_0 \cdot 10^6$ berechnet für					
	$k_1 = 50$ $k_2 = 0,05$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0,05$	$k_1 = 50$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0,07$
17	10	11	9	10	11	11
23	21	23	21	23	25	25
42	37	40	37	40	44	43
52	39	43	39	42	47	46
49	39	43	38	41	45	44
46	37	40	35	39	42	40
44	35	38	33	36	39	37
41	33	37	31	34	38	35
29	25	28	23	25	27	25
16	17	18	15	16	17,6	16

²⁴ *A. Skrabal*, Mh. Chem. **72**, 200 (1938); **72**, 223 (1939); Z. Elektrochem. **40**, 232 (1934).

Nebenstehende Tabellen geben einen Vergleich der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit mit Werten, die für verschiedene Beträge der beiden Konstanten errechnet wurden.

Versuchsreihe III.

$v_0 \cdot 10^5$ gefunden	$v_0 \cdot 10^5$ berechnet für				
	$k_1 = 50$ $k_2 = 0,05$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0,05$	$k_1 = 50$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0,06$
18,4	17	19	17	19	20
20,0	23	25	21	23	26
27,0	27	30	27	29	32
22,4	26	29	24	27	29
18,0	21	23	19	21	23
13,6	17	19	15	17	18
12,4	15	16	13	14	15
10,4	13	14	11	12	14
7,3	7,5	8	6,4	7	8

Versuchsreihe IV.

$v_0 \cdot 10^{5,21}$ gefunden	$v_0 \cdot 10^5$ berechnet für				
	$k_1 = 50$ $k_2 = 0,05$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0,05$	$k_1 = 50$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0,06$
23	17	18	17	18	20
27	23	25	23	25	27
35	33	37	33	36	39
40	36	39	35	39	42
41	35	38	34	37	40
38	33	36	32	35	38
35	32	35	29	32	35
36	30	33	28	31	34
24	23	25	20	23	25

Versuchsreihe V.

$v_0 \cdot 10^6$ gefunden	$v_0 \cdot 10^6$ berechnet für		
	$k_1 = 50$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 55$ $k_2 = 0,06$	$k_1 = 60$ $k_2 = 0,06$
5,9	5,2	5,7	6,2
6,4	6,8	7,4	8,1
6,5	7,6	8,3	9,1
7,4	8,1	8,9	9,7
6,7	7,0	7,7	8,4

Die Übereinstimmung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten mit den errechneten ist bei den Versuchsreihen I, III, V für $k_1 = 50$, $k_2 = 0,06$ am besten, bei den Versuchsreihen II und IV für $k_1 = 60$, $k_2 = 0,06$. Alle Versuche lassen sich also annähernd mit den Konstanten $k_1 = 55$, $k_2 = 0,06$ darstellen.

Die Verfasser haben auch Versuche mit überschüssigem Nitrit durchgeführt (Versuchsreihe VI). Unter Anwendung des Grenzgeschwindigkeitsgesetzes für niedrigere Konzentrationen der Wasserstoffionen

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k_1 [\text{HNO}_2]^2$$

ergeben sich folgende Werte für k_1 :

$v_0 \cdot 10^6$	22,8	92,0	47,4	20,9	102	42,7
k_1	39	33	37	41	39	41

Sie sind in derselben Größenordnung wie die k_1 -Werte, die sich aus den vorhergehenden Tabellen ergeben. Die Abweichung dieser Werte dürfte wohl auf die Ungenauigkeit der Dissoziationskonstante des Aniliniumions bei 0°C und auf die Anwendung der *Debye-Hückel*-Formel auf höhere ionale Konzentrationen zurückzuführen sein.

Reaktionsmechanismus.

Die Geschwindigkeitsgleichung für die Diazotierung des Anilins bei höherer Konzentration an Wasserstoffionen in der Form:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (1)$$

ist das Resultat unvoreingenommener experimenteller Forschung. Die Umwandlung dieser Geschwindigkeitsgleichung in andere Formen schließt die Auffassung über den Reaktionsmechanismus in sich.

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (1)$$

$$= \kappa_1 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{NO}_2^-][\text{HNO}_2], \quad (1a)$$

$$= \kappa_2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2][\text{HNO}_2], \quad (1b)$$

$$= \kappa_3 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{HNO}_2]^2, \quad (1c)$$

$$= \kappa_4 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{N}_2\text{O}_3]. \quad (1d)$$

Alle in die erste Geschwindigkeitsgleichung eingeführten Molekel- und Ionengattungen NO_2^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, N_2O_3 stehen unter diesen Bedingungen miteinander im Gleichgewicht; es kann daher aus

dieser Geschwindigkeitsgleichung nicht geschlossen werden, welche Molekelgattung für den zeitlichen Ablauf der Diazotierung von Bedeutung ist.

Die Formen der Geschwindigkeitsgleichung (1a) und (1b) sind der Ausdruck für den Reaktionsmechanismus, den *Taylor*¹⁰ für die Reaktionen der salpetrigen Säure mit aliphatischen Aminen angenommen hat: Die zeitbestimmende Reaktion ist der Umsatz von unionisiertem Aminnitrit (AHNO_2), das mit seinen Ionen AH^+ und NO_2^- im Gleichgewichte steht, mit salpetriger Säure. Diesen Mechanismus hat auch *H. Schmid*¹ in den vorhergehenden Veröffentlichungen für die Diazotierung des Anilins angenommen.

Um die Versuchsergebnisse bei niederen Wasserstoffionkonzentrationen, die von denen bei höheren Wasserstoffionkonzentrationen völlig abweichen, mit dem Reaktionsmechanismus von *Taylor* in Einklang zu bringen, machte er die Annahme, daß Anilinnitrit bei niederm Säuregehalt weitgehend unionisiert vorliegt. Die Durchrechnung der kinetischen Versuchsergebnisse unter dieser Voraussetzung ergab, daß auch die Versuche bei niederen Konzentrationen des Wasserstoffions mit dem Reaktionsmechanismus von *Taylor* in Einklang gebracht werden können. Von einer Veröffentlichung dieser Durchrechnung²⁵ nahm *H. Schmid* jedoch Abstand, weil ihm die Berechnung der Dissoziationskonstante einer hypothetischen Zwischensubstanz aus kinetischen Daten allein zu schwach fundiert erscheint²⁶. Er schreibt daher in seiner Abhandlung „Kinetische Methode der Substitution“¹: „Diese Annahme stützt sich nur auf die Geschwindigkeitsgleichung, die — wie eingangs erwähnt wurde — keineswegs eindeutig ist²⁷. Gegenwärtig untersucht der Verfasser, inwieweit die Hydrolyse der Anilinsalze für die Kinetik der Diazotierung bedeutungsvoll ist.“

Versuche von *H. Schmid*, *R. Marchgraber* und *Mühlfellner*, mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen in strömenden Reaktionssystemen²⁸ die Existenz undissozierten Anilinnitrits nachzuweisen, fielen negativ aus. So zeigen die von *H. Schmid* ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden kurzlebiger Zwischenprodukte²⁹, daß der Mechanismus der Diazotierung nach *Taylor* nicht zu Recht besteht.

²⁵ Siehe z. B. Dissertation *A. Woppmann*, Techn. Hochschule Wien (1942).

²⁶ Die von *E. Abel* (Anm. 9) veröffentlichten Berechnungen über die Versuchsergebnisse von *H. Schmid* und *G. Muhr* stehen mit unseren seinerzeitigen Berechnungen in Übereinstimmung.

²⁷ Siehe auch *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **40**, 274 (1934).

²⁸ *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **42**, 579 (1936). — *H. Schmid*, *R. Marchgraber* und *F. Dunkl*, ebenda **43**, 337 (1937).

²⁹ *H. Schmid*, Z. physik. Chem., Abt. A **148**, 321 (1930); Z. Elektrochem. **36**, 769 (1930). — *H. Schmid* und *E. Gastinger*, ebenda **39**, 573 (1933) und

Die Geschwindigkeitsgleichung (1d)³⁰

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]}{dt} = \alpha_4 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] [\text{N}_2\text{O}_3]$$

bringt zum Ausdruck, daß die zeitbestimmende Reaktion der Umsatz zwischen freiem Anilin und Stickstofftrioxyd ist, eine Reaktion, die bereits *E. Bamberger*³¹ als Diazotierungsweg angab.



Die Umformung der Geschwindigkeitsgleichung (1) in (1d), also die Interpretation, daß die zeitbestimmende Reaktion der Diazotierung der Umsatz zwischen freiem Amin und Stickstofftrioxyd ist, geht auf *L. P. Hammett*³² zurück.

E. D. Hughes, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*⁸ sehen in dem „unteren“ Grenzgesetz der Diazotierung, also dem Geschwindigkeitsgesetze bei niederer Konzentration der Wasserstoffionen,

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k_1 [\text{HNO}_2]^2,$$

das sie für Aminperchlorate in Pufferlösungen fanden, die Gleichung der Geschwindigkeit, mit der salpetrige Säure zu Stickstofftrioxyd reagiert. Bei niederen Wasserstoffionenkonzentrationen ist der Gehalt an freiem Anilin so groß, daß die Reaktion zwischen Stickstofftrioxyd und Anilin im Vergleich zur Bildungsgeschwindigkeit des Stickstofftrioxyds sehr rasch verläuft, die zeitbestimmende Reaktion also die Bildung des Stickstofftrioxyds aus salpetriger Säure ist. Bei höheren Wasserstoffionenkonzentrationen ist hingegen der Gehalt an freiem Anilin und damit die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen freiem Anilin und Stickstofftrioxyd so klein, daß sich salpetrige Säure mit Stickstofftrioxyd ins Gleichgewicht setzen kann und die zeitbestimmende Reaktion der Umsatz zwischen Stickstofftrioxyd und freiem Anilin wird. So werden beide Grenzzeitgesetze auf die Wirkung von Stickstofftrioxyd als Nitrosierungagens zurückgeführt.

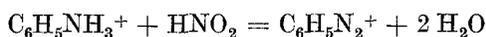
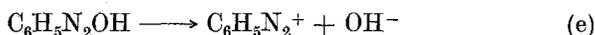
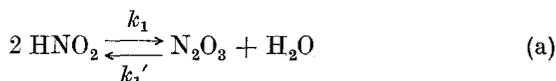
Nachfolgender Reaktionsmechanismus, den wir im Sinne *Bambergers* vorschlagen, steht mit den vorliegenden kinetischen Messungen und den sonstigen chemischen und physikalisch-chemischen Erfahrungen im Einklange:

Anm. 28. — Siehe auch *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Bd. II, S. 1^f. Wien: Springer-Verlag. 1940.

³⁰ Die Auslegung der Geschwindigkeitsgleichung in der Form 1c von *J. Kenner*, *J. chem. Soc. London* **1934**, 838; *Chem. and Ind.* **60**, 443, 899 (1941), wurde durch *A. T. Austin*, Thesis, Univ. London (1950), widerlegt.

³¹ *E. Bamberger*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **27**, 1948 (1894).

³² *L. P. Hammett*, *Physical Organic Chemistry*. New York-London: McCraw-Hill Book Company. 1940.



Im stationären Zustande³⁴ ist:

$$k_1 [\text{HNO}_2]^2 = k_1' [\text{N}_2\text{O}_3] + k [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] [\text{N}_2\text{O}_3]$$

$$[\text{N}_2\text{O}_3] = \frac{k_1 [\text{HNO}_2]^2}{k_1' + k [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}$$

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}$$

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] [\text{N}_2\text{O}_3]$$

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{k_1 [\text{HNO}_2]^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{k_2 [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} \quad \text{für } k_2 = \frac{k_1'}{kK}.$$

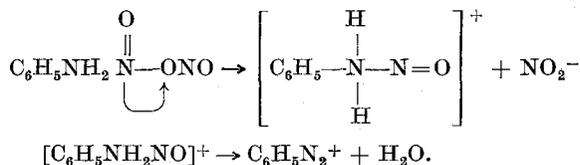
Dieses Reaktionsschema führt also zu unserem allgemeinen Zeitgesetze der Diazotierung³⁵.

Nach der kinetischen Methode der Substitution von *H. Schmid*^{36, 1}

³³ Zeichen für „laufende Gleichgewichte“ (Gleichgewichte von Zwischenreaktionen), *A. Skrabal*, *Z. Elektrochem.* **40**, 235 (1934).

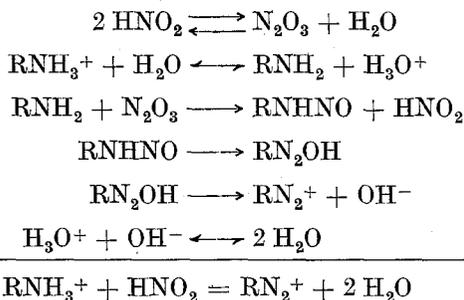
³⁴ Siehe *A. Skrabal*, *Mh. Chem.* **64**, 289 (1934); **65**, 275 (1935); **66**, 129 (1935).

³⁵ *M. J. S. Dewar* stellt in seinem Buche „The Electronic Theory of Organic Chemistry“, Oxford: Clarendon Press, 1949, auf Grund der kinetischen Ergebnisse von *H. Schmid* und *G. Muhr* folgende Elektronenformeln für den Umsatz von Anilin mit Stickstofftrioxyd auf:

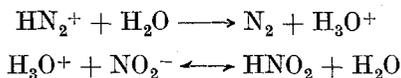


Diese Teilreaktionen treten mit dem Umsatze von Nitrition mit Hydroxoniumion zu salpetriger Säure an Stelle der Teilvorgänge *c* bis *f* in unserem Reaktionsschema. Die Formulierung von *M. J. S. Dewar* führt selbstverständlich gleichfalls zu unserem allgemeinen Zeitgesetze der Diazotierung.

ergibt sich der Reaktionsmechanismus des Umsatzes von salpetriger Säure mit Ammoniumion bzw. aliphatischen Aminen durch Substitution der Phenylgruppe durch das Wasserstoffatom bzw. die betreffende aliphatische Atomgruppe im Reaktionsschema der Diazotierung des Aniliniumions. Ist R eine aromatische, aliphatische Atomgruppe oder Wasserstoffatom, so lautet das allgemeine Schema der Diazotierung entsprechend dem Reaktionsmechanismus auf Seite 360



Ist das Diazoniumion unbeständig, wie beispielsweise für $\text{R} = \text{H} \dots \text{HN}_2^+$ (das Kation des Imidnitroxyls), so folgen noch die Umsätze



und die Bruttoreaktion wird:



Die Geschwindigkeitsgleichungen der Chlorion- und Bromionkatalyse der Diazotierung nach *H. Schmid* und Mitarbeitern lassen sich nach *Hughes, Ingold, Ridd*³⁶ und *A. T. Austin*³⁸ in Analogie zur Nitrosierung der Amine durch Stickstofftrioxyd als Ergebnis der Nitrosierung der

³⁶ Das Verfahren macht sich die Tatsache zunutze, daß Zwischen-substanzen, die wegen ihrer großen Kurzlebigkeit einer direkten Untersuchung unzugänglich sind, durch Einführung bestimmter Atomgruppen weitgehend stabilisiert werden. Substitution in Zwischensubstanzen erfolgt in der Weise, daß die Reaktion mit substituierten Ausgangsstoffen durchgeführt wird. Aus dem Zeitgesetz der Reaktion mit substituierten Ausgangsstoffen wird auf üblichem Wege der Mechanismus der Bildung des stabilisierten Zwischenprodukts abgeleitet und aus der Analogie mit dem Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion mit unsubstituierten Ausgangsstoffen auf Zusammensetzung und Bildungsweise der besonders kurzlebigen Zwischensubstanz geschlossen.

³⁷ Dieser Reaktionsmechanismus, der sich auf Grund unserer vorliegenden kinetischen Ergebnisse folgerichtig ergibt, weicht gänzlich von dem *E. Abels* ab, in dessen Reaktionsschema Stickstofftrioxyd keine Rolle spielt. *E. Abel*, *Mh. Chem.* **81**, 539 (1950).

³⁸ *A. T. Austin*, Thesis, Univ. London (1950).

Amine durch Nitrosylchlorid, bzw. Nitrosylbromid erklären. Die Geschwindigkeitsgleichung für die Halogenionkatalyse der Diazotierung

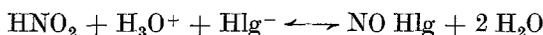
$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = \kappa [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Hlg}^-]^{39}$$

kann in die Geschwindigkeitsgleichung

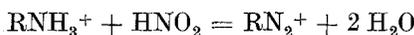
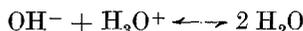
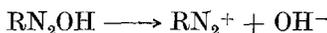
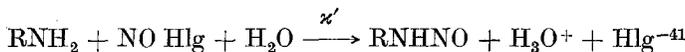
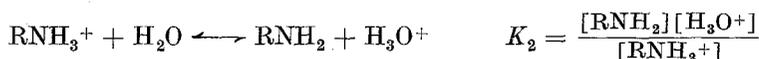
$$\begin{aligned} \frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} &= \kappa' \frac{[\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Hlg}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\ &= \kappa' [\text{RNH}_2] [\text{NOHlg}]^{40} \end{aligned}$$

umgewandelt werden.

Das entsprechende Reaktionsschema ist:



$$K_1 = \frac{[\text{NOHlg}]}{[\text{HNO}_2] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{Hlg}^-]}$$



Im stationären Zustande ist

$$\kappa' [\text{RNH}_2] [\text{NO Hlg}] = \frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt}$$

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = \kappa' K_1 K_2 [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Hlg}^-]$$

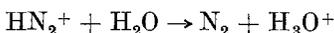
$$= \kappa [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Hlg}^-].$$

Ist das Diazoniumion unbeständig wie das Kation des Imidnitroxyls HN_2^+ , so schließt sich an die obigen Teilreaktionen noch

³⁹ R bedeutet eine aromatische, aliphatische Atomgruppe oder Wasserstoffatom, $[\text{Hlg}^-]$ $[\text{Cl}^-]$, bzw. $[\text{Br}^-]$.

⁴⁰ Das Gleichgewicht zwischen salpetriger Säure, Salzsäure und Nitrosylchlorid wurde von *H. Schmid* und *A. Maschka*¹⁴, das zwischen salpetriger Säure, Bromwasserstoffsäure und Nitrosylbromid von *H. Schmid* und *G. Ruess*¹⁵ bestimmt.

⁴¹ NO^+ tritt in das Amin ein, während gleichzeitig ein Proton vom Amin an Wasser abgegeben wird.



an und die Geschwindigkeitsgleichung wird:

$$\frac{d(\text{N}_2)}{dt} = \kappa [\text{NH}_4^+] [\text{HNO}_2] [\text{Hlg}^-].$$

Das Zeitgesetz der Diazotierung von Anilin in salzsaurer Lösung umfaßt sowohl den Geschwindigkeitsterm (3) als auch den Geschwindigkeitsterm (2):

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} &= \frac{k_1 [\text{HNO}_2]^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{k_2 [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} + \kappa [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Cl}^-] \\ &= [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] \left(\frac{k_1 [\text{HNO}_2]}{k_2 [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} + \kappa [\text{Cl}^-] \right). \end{aligned}$$

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Kinetik der Diazotierung des Anilins in salpetersaurer Lösung bis zu einer Salpetersäurekonzentration 0,2 Mol pro Liter bei 0° C untersucht.

2. Die Ordnung der salpetrigen Säure ist 2, die Ordnung des Aniliniumions steigt mit zunehmender Säurekonzentration von 0 auf 1, die Ordnung des Wasserstoffions (Hydroxoniumions) fällt mit steigender Säurekonzentration von 0 auf -1.

3. Das „obere“ Grenzgesetz der Geschwindigkeitsgleichung (bei höherer Säurekonzentration) ist dasselbe, das *H. Schmid* und *G. Muhr* bei der Diazotierung von Anilin in größerer Schwefelsäurekonzentration (0,1 bis 0,2 Mol pro Liter) gefunden haben.

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Das „untere“ Grenzgesetz ist das gleiche, das *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd* für Aminperchlorate in Pufferlösungen gefunden haben:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k_1 [\text{HNO}_2]^2.$$

4. Das allgemeine Zeitgesetz im gesamten Säurebereich ist durch nachfolgende Formel gegeben:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{k_1 [\text{HNO}_2]^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{k_2 [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}$$

$$\text{für } 0^\circ \text{ C} \quad k_1 = 55,$$

$$k_2 = 0,06.$$

Der Temperaturkoeffizient für $k = \frac{k_1}{k_2}$ ist pro 10° C 1,8.

5. Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung führt zu einem Reaktionsmechanismus, der über die Nitrosierung des freien Anilins durch Stickstofftrioxyd führt.

6. Der Reaktionsmechanismus der Chlorion- und Bromionkatalyse der Diazotierung von *H. Schmid* und Mitarbeitern wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit erneut diskutiert.

7. Die aufgestellten Reaktionsschemen für die aromatische Diazotierung werden auf die Reaktionen der salpetrigen Säure mit aliphatischen Aminen und mit Ammonsalzen übertragen.

8. Das allgemeine Zeitgesetz für die Diazotierung des Anilins in salzsaurer Lösung wird aufgestellt.