

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VI.¹

Reaktion von Glyciniumion mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung.

Von

H. Schmid² und R. Pfeifer.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien³ und dem Institute of Chemical Technology of the University in Alexandria.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 29. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Es wurde das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion zwischen Glyciniumion und salpetriger Säure in salzsaurer Lösung der Konzentration 1 bis 8 Mol pro Liter untersucht und in Übereinstimmung mit dem von den Verfassern gefundenen Zeitgesetz der Chlorion- und Bromionkatalyse des Umsatzes zwischen Ammoniumion und salpetriger Säure und dem von *H. Schmid*, *G. Muhr* und *V. Schubert* ermittelten Geschwindigkeitsgesetze der Diazotierung von Anilin in salzsaurer bzw. bromwasserstoffsaurer Lösung gefunden.

¹ IV: *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952). — V: *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 829 (1953). — Folgende Veröffentlichungen, die die Kinetik der Diazotierung zum Gegenstande haben, sind als I bis III zu betrachten: I: *H. Schmid* und *G. Muhr*, Über den Mechanismus der Diazotierung, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — II: *H. Schmid*, Über katalytisch-polare Stoffe, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — III: *H. Schmid*, Kinetische Methode der Substitution, ein Verfahren zur Ermittlung besonders kurzlebiger Zwischenstoffe, Atti X Congr. int. Chim., Roma, **II**, 484 (1938).

² Derzeit University Alexandria, Ägypten.

³ *R. Pfeifer* führte die Dissertation 1937 bis 1938 in diesem Institute durch. Ebenso sind die Veröffentlichungen von *H. Schmid* und Mitarbeitern¹ I, II, III, V aus dem gleichen Institute hervorgegangen, nachdem *H. Schmid* im Jahre 1935 vom Institute für Physikalische Chemie in das Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien übergetreten ist.

H. Schmid und seine Mitarbeiter¹ (*G. Muhr*, *V. Schubert* und *R. Pfeifer*) fanden, daß die Chlorion- und Bromionkatalyse der aromatischen Diazotierung und der anorganischen Diazotierung durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$v = k [A^+] [HNO_2] [Hlg^-]^4 \quad (I)$$

gekennzeichnet ist.

In Ergänzung zu diesen Arbeiten wird in der vorliegenden Untersuchung über das Zeitgesetz der Halogenionkatalyse einer „aliphatischen“ Diazotierung, der Chlorionkatalyse der Reaktion zwischen Glyciniumion und salpetriger Säure, berichtet.

Nach den eingehenden analytischen Untersuchungen von *A. T. Austin*⁵ über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Glyciniumion im Hinblick auf die *v. Slyke*-Bestimmung von Aminosäuren sind die großen Abweichungen von der Reaktion



auf Nebenreaktionen zurückzuführen, die Kohlendioxyd und Stickoxydul entwickeln und dadurch eine größere Gasentwicklung verursachen, als der Reaktion (II) entspricht. Anlaß zu diesen Nebenreaktionen gibt das Nitrition und nicht die salpetrige Säure. Wie Versuche von *A. T. Austin* zeigen, tritt in stärker sauren Lösungen, wo die Konzentration des Nitritions eine geringe ist, die Kohlendioxyd- und Stickoxydulentwicklung stark zurück; so bestand das Gasgemisch bei Zugabe von Natriumnitrit zu einer Lösung von 0,1 Mol Glycin und 0,12 Molen Salzsäure in 300 ccm Wasser aus 97% Stickstoff und nur mehr 3% Kohlendioxyd.

In den vorliegenden Versuchen, die sich mit Ausnahme eines einzigen Versuches (Nr. 37) auf Säurekonzentrationen 1 bis 8 und auf Salpetrigsäurekonzentrationen 0,005 bis 0,01 erstrecken, kann also die Geschwindigkeit der Gasentwicklung mit der Geschwindigkeit der aliphatischen Diazotierung identifiziert werden. Der nachfolgende Versuch⁶, bei dem die Bedingungen so gewählt wurden, daß er in $\frac{1}{2}$ Std. beendet war, gibt gleichfalls die Gewähr dafür. Die gewonnene Gasmenge ist nämlich 9,9 Millimole pro Liter Lösung, in Übereinstimmung mit der Stöchiometrie der Reaktion (II), nach der sich 10 Millimole Stickstoff zu entwickeln haben. Eine Mehrentwicklung von Gasen über die Stöchiometrie der Reaktion (II) tritt also in vorliegendem Falle nicht ein.

⁴ *v* Geschwindigkeit, A^+ Ion des aromatischen Amins (wie $C_6H_5NH_3^+$) oder NH_4^+ , Hlg^- ist Cl^- oder Br^- . Eckig geklammerte Symbole wirkliche Konzentrationen in Molen pro Liter.

⁵ *A. T. Austin*, *J. Chem. Soc. London* 1950, 149.

⁶ Die Durchführung aller Versuche war ganz analog der bei der Reaktion zwischen Ammoniumion und salpetriger Säure in salzsaurer Lösung. Siehe

Tabelle 1.

(Gl)⁷ = 0,100, (HCl) = 4,00,
(NaNO₂) = 0,0100. Temp. 25° C.

Zeit Min	Millimole N ₂ pro Liter Lösung	Zeit Min	Millimole N ₂ pro Liter Lösung
5	4,87	35	9,90
10	7,26	40	9,94
15	8,56	45	9,94
20	9,28	50	9,92
23	9,56	55	9,90
25	9,70	60	9,88
30	9,91		

Vers. 32 und 36 der Tabelle 2 zeigen im Zusammenhalt mit Vers. 33 in schwefelsaurer Lösung⁸ die beschleunigende Wirkung des Chlorions auf die Reaktion zwischen Glyciniumion und salpetriger Säure.

Bei Vers. 37 ist die analytische Konzentration der Salzsäure kleiner als die Summe der analytischen Konzentrationen von Glycin und Natriumnitrit. Die wirkliche Konzentration des

Wasserstoffions und des Glyciniums errechnet sich aus der Gleichgewichtsbeziehung für die ionale Konzentration²⁹:

$$\frac{[\text{Gl}][\text{H}^+]}{[\text{GlH}^+]} = 4,0 \cdot 10^{-3}. \quad ^{9a}$$

Es ergibt sich $[\text{H}^+] = 0,014$, $[\text{GlH}^+] = 0,078$.

Bei dieser Wasserstoffionkonzentration tritt neben der Geschwindigkeit der Chlorionkatalyse der Diazotierung des Glyciniumions die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Glyciniumion und salpetriger Säure ohne Beteiligung des Halogenionkatalysators¹⁰ stark in Erscheinung. Dieser Geschwindigkeitsterm

H. Schmid und R. Pfeifer, Anm. 1, V. Das Glycin war *Merckscher* Provenienz. Es wurde bei 100 bis 130° getrocknet. Die Schüttelgeschwindigkeit des Reaktionsgefäßes war durchschnittlich 120 Stöße pro Min., bei denen die Geschwindigkeit der N₂-Entwicklung bereits unabhängig von der Schüttelgeschwindigkeit ist.

⁷ Die rund geklammerten Symbole bedeuten analytische Konzentrationen in Molen pro Liter. Vgl. Anm. 11. Gl ist Glycin.

⁸ Da die Reaktionsgeschwindigkeit in 1 m Schwefelsäure im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit in salzsaurer Lösung sehr klein ist, kann Schwefelsäure bis zur Konzentration 1 für die Variation der Chlorionenkonzentration bei konstantem Wasserstoffionengehalt und konstanter ionaler Konzentration verwendet werden. Von diesem Befunde wurde in Vers. 36 Gebrauch gemacht.

⁹ *H. S. Harned und B. B. Owen*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 5091 (1930). — *B. B. Owen*, *ibid.* **56**, 24 (1934). — *E. J. King*, *ibid.* **67**, 2178 (1945). — Siehe auch *H. S. Harned und B. B. Owen*, The Physical Chemistry of electrolytic solutions. Verlag Reinhold, New York (1950). — Die Ionisation der salpetrigen Säure (Gleichgewichtskonstante bei 25° C $5,1 \cdot 10^{-4}$) fällt bei der obigen Berechnung unmerklich ins Gewicht. *H. Schmid, R. Marchgraber und F. Dunkel*, Z. Elektrochem. **43**, 339 (1937).

^{9a} $[\text{Gl}] \doteq [\text{H}_3^+\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{COO}^-]$, Vgl. Anmerkung 21 a.

¹⁰ *E. Abel, H. Schmid und W. Sidon*, Z. Elektrochem. **39**, 866 (1933).

Tabelle 2.

$t = 25^\circ \text{C}$, $j = 2^{11}$, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,96^{12}$.

Versuchsnummer ¹³	(GI) ⁷	(NaNO ₂)	(HCl)	(H ₂ SO ₄)	(NaCl)	[Cl ⁻] ¹⁴	[H ⁺]	[HNO ₂]	$\nu_0^{15} \cdot 10^6$	$\frac{\nu_0 \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^2}{[\text{GIH}^+][\text{Cl}^-][\text{HNO}_2]}^{16}$
39	0,0100	0,0100	1,02	—	—	1,02	1,00	0,0100	7,9	7,5
34	0,050	0,0100	1,02	—	—	1,02	0,96	0,0100	54	10,2
32	0,100	0,0100	1,02	—	—	1,02	0,91	0,0100	103	9,7
35	0,100	0,0050	1,02	—	—	1,02	0,91	0,0050	56	10,6
36	0,100	0,0100	0,51	0,509	—	0,51	0,91	0,0100	57	10,7
37	0,100 ¹⁷	0,0100	0,102	—	0,900	1,00	0,014	0,0097	124 --- 63 = 61 ¹⁸	7,7
33	0,100	0,0100	—	1,017	—	—	0,91	0,0100	$\nu^{19} = 2,5 \cdot 10^{-6}$	—

¹¹ j ionale Konzentration.

¹² Aktivität des Wassers der Salzsäurelösung von $j = 2$.

¹³ Numerierung der Versuche wie in der Dissertation von R. Pfeijter.

¹⁴ Eckig geklammerte Symbole bedeuten wirkliche Konzentrationen in Molen pro Liter Lösung. Vgl. Anm. 7.

¹⁵ ν_0 Anfangsgeschwindigkeit der Chlorionkatalyse der Diazotierung in Molen Stickstoff pro Liter Lösung pro Min.

¹⁶ $[\text{GIH}^+] = [\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_3^+]$.

¹⁷ In vorliegendem Falle ist (GI) \neq $[\text{GIH}^+]$; siehe Diskussion der Versuchsergebnisse nach der Tabelle. $[\text{GIH}^+] = 0,078$.

¹⁸ Siehe Diskussion nach der Tabelle 2.

¹⁹ ν ist die Gesamtgeschwindigkeit in der vorliegenden schwefelsauren Lösung zur Zeit $t = 0$ Min.; siehe Diskussion nach der Tabelle 2.

$$\frac{d(N_2)}{dt} = 0,12 \frac{[GIH^+][HNO_2]^2}{[H^+]} \quad (III)$$

ist in vorliegendem Falle $63 \cdot 10^{-6}$.

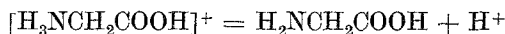
Die Gesamtgeschwindigkeit ist $124 \cdot 10^{-6}$, daher ist der Geschwindigkeitsanteil der Chlorionkatalyse $61 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 2 zeigt, daß die wirklichen Konzentrationen des Glyciniumions 1 : 10, der salpetrigen Säure 1 : 2, des Wasserstoffions 1 : 6 und des Chlorions 1 : 2 variiert wurden. Aus der Konstanz des Terms in der letzten Kolumne ist zu ersehen, daß die Geschwindigkeit der Chlorionkatalyse proportional den wirklichen Konzentrationen des Glyciniumions, der salpetrigen Säure, des Chlorions und unabhängig von der Wasserstoffionkonzentration ist, daß also das Geschwindigkeitsgesetz der Chlorionkatalyse der „aliphatischen“ Diazotierung in Übereinstimmung mit dem von *H. Schmid*, *G. Muhr* und *R. Pfeifer*¹ gefundenen Zeitgesetze der aromatischen und der anorganischen Diazotierung durch die Gleichung

$$\frac{d(N_2)}{dt} = k [GIH^+] [HNO_2] [Cl^-]$$

gegeben ist. Der Reaktionsmechanismus ist demgemäß der gleiche wie der, den *H. Schmid* und *A. Woppmann*^{14V} im Sinne *L. P. Hammetts* und *M. J. Dewars*²⁰ für die aromatische, aliphatische und anorganische Diazotierung aufgestellt haben. Der Reaktionsmechanismus geht über die Nitrosierung des nichtionisierten Glycins durch Nitrosylchlorid.

Da das Gleichgewicht der Nitrosylchloridhydrolyse von *H. Schmid* und *A. Maschka*²¹ bis zu hohen Salzsäurekonzentrationen bestimmt wurde und das Gleichgewicht



aus den Arbeiten von *L. Ebert*^{21a} bekannt ist, kann aus den Resultaten der Vers. 39, 34, 32 und 35 der Tabelle 2 der Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung des nichtionisierten Glycins durch Nitrosylchlorid

$$\frac{d(N_2)}{dt} = \varkappa [H_2NCH_2COOH] [NOCl]$$

berechnet werden. Der Durchschnittswert aus diesen Versuchen errechnet sich für 25° C und $j = 2$ zu $\varkappa = 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

²⁰ *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry, S. 294, New York and London, McGraw-Hill Book Company (1940). — *M. J. S. Dewar*, The Electronic Theory of Organic Chemistry. Oxford, Clarendon Press (1949), S. 181.

²¹ *H. Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem., Abt. B 49, Bodensteinfestheft 171 (1941).

^{21a} *L. Ebert*, Z. physik. Chem. 121, 388 (1926). — *H. Schmid* wurde gelegentlich seines von dem Verein Österreichischer Chemiker und der Chemisch-Physikalischen Gesellschaft veranstalteten Vortrages „Kinetik

Da die Geschwindigkeit bei Vers. 33 im Vergleich zu den übrigen Versuchen sehr klein ist, muß auch bei diesem Versuche der Geschwindigkeitsanteil (III) in Rechnung gesetzt werden.

$$\frac{d(\text{N}_2)}{dt} = 0,12 \frac{[\text{GH}^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]} = 1,3 \cdot 10^{-6}.$$

Der zu (III) zusätzliche Geschwindigkeitsanteil in 1 m Schwefelsäure ist daher $1,2 \cdot 10^{-6}$, also in der gleichen Größenordnung. Es tritt daher ein deutlicher beschleunigender Einfluß der schwefelsauren Lösung auch schon bei 1 m Schwefelsäure zu Tage, der nur im Vergleich zur Salzsäure gleicher Konzentration vernachlässigbar ist. Ebenso wie für die Reaktionsbeschleunigung in salzsaurer Lösung das Nitrosylchlorid verantwortlich zu machen ist, ist die Beschleunigung in schwefelsaurer Lösung auf die Nitrosylschwefelsäure²² zurückzuführen, die ebenso wie Nitrosylchlorid ein Nitrosierungsgagens für das freie Amin ist. Zweifellos tritt dieser Effekt ebenso wie bei der Reaktion des Ammoniumions mit salpetriger Säure²³ und der Diazotierung des Anilins²⁴ erst bei höheren Konzentrationen der Schwefelsäure, also bei höheren Konzentrationen der Nitrosylschwefelsäure stark in Erscheinung.

Wird die Konzentration der Salzsäure bei konstantem Gehalt an salpetriger Säure und an Glyciniumion gesteigert, so geht die Reaktionsgeschwindigkeit, wie die nachfolgenden Tabellen und Abb. 1 zeigen, durch ein Maximum. Das Maximum liegt ungefähr bei der Salzsäurekonzentration 5. Die Erklärung für das Zustandekommen des Maximums ist die gleiche, wie sie von *H. Schmid* und *R. Pfeifer*^{1V} in der vorhergehenden Veröffentlichung über die Reaktion von Ammoniumion mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung gegeben wurde. Für die Berechnung der wirklichen Salpetrigsäurekonzentration bei höherem Salzsäuregehalt muß das Nitrosylchloridgleichgewicht



das von *H. Schmid* und *A. Maschka*²¹ bestimmt wurde, berücksichtigt werden.

und Mechanismus der Diazotierung“ an der Wiener Universität am 3. Juli 1953 vom Professor *Ebert* auf das von ihm ermittelte Verhältnis des nicht-ionisierten Glycins zum Glycinzwitterion aufmerksam gemacht.

²² Die von *E. Abel*, *H. Schmid* und *W. Sidon* beobachteten Abweichungen vom Geschwindigkeitsgesetz III in stärker schwefelsauren Lösungen und in schwefelsauren Lösungen mit größeren Zusätzen von Natriumbisulfat sind demnach auf die Nitrosylschwefelsäure zurückzuführen.

²³ *H. Schmid* und *J. Kund*. Siehe *H. Schmid* und *R. Pfeifer*^{1V}. *J. Kund*, Diplomarbeit an der Technischen Hochschule Wien, abgeschlossen am 18. XI. 1938. *A. Maschka*, Mh. Chem. 84, 872 (1953).

²⁴ *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Veröffentlichung erfolgt später.

Tabelle 3.

 $t = 25^{\circ} \text{C.}$

Versuchsnummer	(GI)	(NaNO ₂)	(HCl)	[Cl ⁻]	[H ⁺]	j	$v_0 \cdot 10^6$	c_{\pm}^{25}	m_{\pm}^{38}	γ^{27}	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{v_0 \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^2}{[\text{GIH}^+][\text{Cl}^-][\text{HNO}_2]}$
38	0,100	0,0100	4,00	4,00	3,89	8	1320 ²⁵	3,94	4,28	1,92	0,786	26
40	0,0100	0,0100	4,06	4,06	4,04	8,1	132	4,05	4,4	2,0	0,778	25

Tabelle 4.

 $t = 25^{\circ} \text{C.}$

Versuchsnummer	(GI)	(NaNO ₂)	(HCl)	[Cl ⁻]	[H ⁺]	j	$v_0 \cdot 10^6$	c_{\pm}	m_{\pm}	γ	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	$(\text{HNO}_2)_{\text{corr}}$	$[\text{HNO}_2]$	$\frac{v_0 \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^2}{[\text{GIH}^+][\text{Cl}^-][\text{HNO}_2]}$
41	0,0100	0,0100	5,99	5,99	5,97	12	127	5,98	6,86	4,2	0,613	0,0086	0,0034	38
42	0,0100	0,0100	7,99	7,99	7,97	16	23	7,98	9,58	9,38	0,439	0,0091	0,00042	30

²⁵ $c_{\pm} = \sqrt{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}$.²⁶ $m_{\pm} = \text{Molalität der Salzsäure von der Konzentration } c_{\pm}$.²⁷ γ Aktivitätskoeffizient der Salzsäure von der Molalität m_{\pm} ; $\gamma^2 m_{\pm}^2 = \alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{Cl}^-}$.²⁸ $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ Aktivität des Wassers der Salzsäurelösung.²⁹ Die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit durch Extrapolation auf die Zeit 0 — wie bei den übrigen Versuchen — war wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit hier nicht möglich. Es wurde der Geschwindigkeitskoeffizient nach der Gleichung

$$k' = \frac{1}{t[\text{GIH}^+][\text{Cl}^-]} \ln \frac{a}{a-x}$$

bestimmt, wobei a die Anfangskonzentration der salpetrigen Säure $[\text{HNO}_2]_0$, $a-x$ die zur Zeit t existierende Salpetrigsäurekonzentration ist. Die Anfangsgeschwindigkeit ist sonach gerechnet:

$$v_0 = k' [\text{GIH}^+][\text{Cl}^-][\text{HNO}_2]_0$$

Die Daten dieses Versuches sind im einzelnen in Tabelle 1 wiedergegeben.

$$\frac{[\text{HNO}_2] a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{[\text{NOCl}] \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = 880 \dots\dots 25^\circ \text{C},$$

$$[\text{HNO}_2] = \frac{880 (\text{HNO}_2) a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} + 880 a_{\text{H}_2\text{O}}} \dots\dots (\text{IV}).$$

Außerdem muß bei den Salzsäurekonzentrationen 6 und 8, die mit größeren Nitrosylchloridkonzentrationen im Gleichgewichte stehen, die Verteilung des Nitrosylchlorids zwischen Gasraum und Lösung, die von *H. Schmid* und *K. Ableidinger*³⁰ gemessen wurde, berücksichtigt

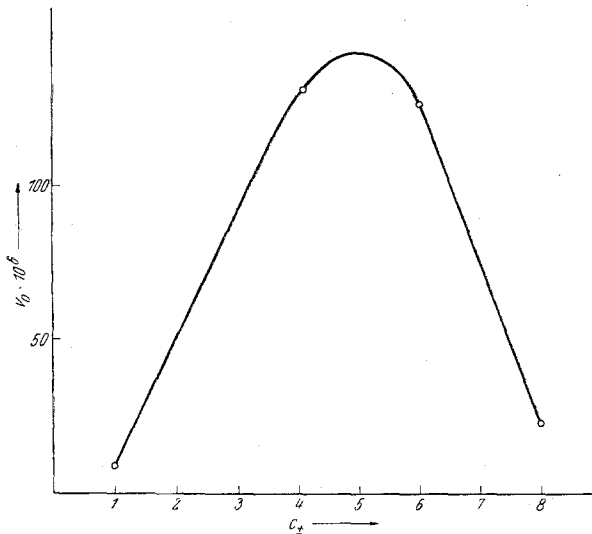


Abb. 1.

(HCl) = 0,01,
(NaNO_2) = 0,01.

werden. $(\text{HNO}_2)_{\text{corr}}$ ist die analytische Konzentration der salpetrigen Säure in der Lösung unter Berücksichtigung des Nitrosylchloridverlustes in der Lösung durch Abwanderung von Nitrosylchlorid in den Gasraum. Die Berechnung von $(\text{HNO}_2)_{\text{corr}}$ erfolgt auf gleiche Weise wie in der vorhergehenden Veröffentlichung von *H. Schmid* und *R. Pfeifer*^{1V}. $(\text{HNO}_2)_{\text{corr}}$ ist dann an Stelle von (HNO_2) in die Gl. (IV) zur Berechnung von $[\text{HNO}_2]$ einzusetzen.

Der aufgestellte Reaktionsmechanismus der Halogenionkatalyse führt unter Berücksichtigung der *Brönstedtschen* Theorie über die Einführung der Aktivitätskoeffizienten in die Geschwindigkeitsgleichung

³⁰ *H. Schmid* und *G. Lukk*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 2030 (1942) und *K. Ableidinger*, Dissertation, Technische Hochschule Wien (1941). Veröffentlichung erfolgt später.

zu der nachfolgenden Beziehung des Geschwindigkeitskoeffizienten k zu den Aktivitäten bzw. Konzentrationen:

$$k = \frac{v_0 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{GfH}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} [\text{HNO}_2]}$$

In der letzten Kolumne der Tabellen ist der entsprechende Ausdruck

$$\frac{v_0 a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{GfH}^+][\text{Cl}^-][\text{HNO}_2]}$$

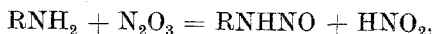
eingetragen.

Daß dieser Term bei Steigerung der Salzsäurekonzentration von 1 auf 8 ebenso wie bei der Reaktion zwischen Ammoniumion und salpetriger Säure um ungefähr das Dreifache steigt, hat offenbar seinen Grund in der Vergrößerung des Aktivitätskoeffizienten³¹ des Glyciniumchlorids bei zunehmender Salzsäurekonzentration.

Wie Vers. 37 im Zusammenhalt mit der Arbeit von *E. Abel, H. Schmid* und *W. Sidon*¹⁰ zeigt, ist bei niedriger Wasserstoffionkonzentration (in der Größenordnung 0,01) die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Glyciniumion und salpetriger Säure in salzsaurer Lösung durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{d(\text{N}_2)}{dt} = k_1 \frac{[\text{GfH}^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]} + k [\text{GfH}^+][\text{Cl}^-][\text{HNO}_2].$$

Der Reaktionsmechanismus, der dieser Geschwindigkeitsgleichung zugrunde liegt, ist in der Veröffentlichung von *H. Schmid* und *A. Woppmann*¹ eingehend diskutiert worden. Er führt im Sinne von *L. P. Hammett* und *M. J. S. Dewar*²⁰, die die Ergebnisse der Kinetik der Diazotierung des Anilins von *H. Schmid* und *G. Muhr*¹ vom Standpunkte der Elektronentheorie diskutierten, über die Nitrosierung von freiem (nicht-ionisiertem) Amin durch Stickstofftrioxyd und Nitrosylchlorid. Die Nitrosierung des Amins erfolgt offenbar in der Weise^{1V}, daß NO^+ vom nitrosierenden Agens Stickstofftrioxyd, Nitrosylchlorid, Nitrosylschwefelsäure usw. an das freie Amin abgegeben wird, während ein Proton vom freien Amin zum Wasser wandert. Bei Nitrosierung durch Stickstofftrioxyd (Nitrosylnitrit möge es genannt werden) geben die dabei frei werdenden Nitritionen mit den Hydroxoniumionen salpetrige Säure. Diese Zwischenstadien ergeben im Falle der Nitrosierung mit Stickstofftrioxyd:



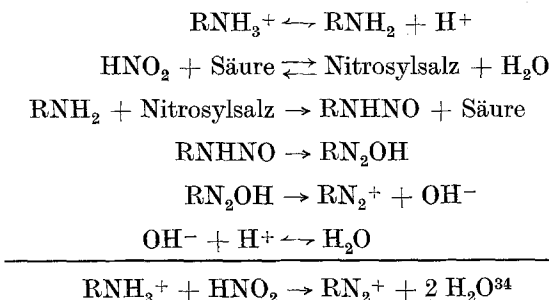
im Falle der Nitrosierung mit Nitrosylchlorid:



³¹ Hier auf Konzentrationen bezogen.

³² Die Erklärung wurde hier weitläufiger gehalten, da *E. Abel* diesen „Ansatz für recht unwahrscheinlich hält“. *E. Abel*, Mh. Chem. **83**, 1104 (1952).

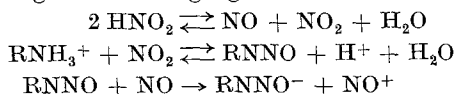
Der Reaktionsmechanismus der Diazotierung mit Hilfe irgendeiner NO^+ -liefernden Substanz (sei es Stickstofftrioxyd) oder Nitrosylchlorid und so weiter) kann auf Grund unserer experimentellen Ergebnisse durch folgendes Reaktionsschema³³ dargestellt werden:



Zusammenfassung.

1. Die von *H. Schmid* und *R. Pfeifer* im Jahre 1938 gewonnenen Versuchsergebnisse der Reaktion zwischen Glyciniumion und salpetriger

³³ *Abels* Reaktionsschema für die Diazotierung mit Hilfe von salpetriger Säure ist durch folgende Teilvorgänge charakterisiert:



Abels Schema für die Diazotierung mit salpetriger Säure ist — im Gegensatz zu unserem allgemeinen Reaktionsschema — losgelöst von dem Reaktionsmechanismus der Diazotierung mit Hilfe der außer salpetriger Säure bekannten Diazotierungsmittel. *E. Abel* hält es für wesentlich, daß sein Schema mit den kinetischen Ergebnissen von *J. H. Dusenbury* und *R. E. Powell* in Einklang gebracht werden kann. Die beiden Forscher haben die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Ammoniumion bzw. Methylamin in Phosphatpuffern untersucht, die sie durch Zugabe von Natriumperchlorat bzw. Natriumchlorid auf „konstante ionale Konzentration“ gebracht haben. Sie finden in Analogie zu unserer Geschwindigkeitsgleichung (I), daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration des Ammoniumions und der salpetrigen Säure ist, haben aber den einzelnen Einfluß der verwendeten Salze und der Phosphorsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht näher untersucht. Daher kommen *A. T. Austin*, *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd* zu dem folgenden Urteil über die von *Dusenbury* und *Powell* aufgestellte Geschwindigkeitsgleichung: „The observed law without other information does not diagnose mechanism.“ *J. H. Dusenbury* und *R. E. Powell*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3266, 3269 (1951). — *A. T. Austin*, *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, *ibid.* **74**, 555 (1952).

³⁴ Im Falle der Diazotierung des Glyciniumions ist das Diazoniumion unbeständig. Nach *L. P. Hammett* und *M. J. S. Dewar* bildet es unter Entwicklung von Stickstoff CH_2^+COOH , das dann mit Wasser zu Glykollsäure reagiert.

Säure in salzsauren Lösungen der Konzentration 1 bis 8 Mol pro Liter werden mit Hilfe des von *H. Schmid* und *A. Maschka* gemessenen Gleichgewichtes der Nitrosylchloridhydrolyse und der von *H. Schmid* und *K. Ableidinger* gemessenen Verteilung des Nitrosylchlorids zwischen Gasraum und Lösung kinetisch ausgewertet.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration geht durch ein Maximum. Für das Zustandekommen des Maximums sind die gleichen Ursachen maßgebend wie bei der von *H. Schmid* und *R. Pfeifer* studierten Reaktion zwischen Ammoniumion und salpêtriger Säure in salzsaurer Lösung.

3. Das Geschwindigkeitsgesetz der Chlorionkatalyse ist im untersuchten Salzsäurebereich identisch mit dem Zeitgesetz, das die Verfasser für die Chlorion- und Bromionkatalyse der Reaktion zwischen Ammoniumion und salpêtriger Säure ermittelten.

$$\frac{d(\text{N}_2)}{dt} = k a_{\text{GH}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} [\text{HNO}_2] / a_{\text{H}_2\text{O}}$$

Es entspricht auch dem Geschwindigkeitsgesetze, das *H. Schmid*, *G. Muhr* und *V. Schubert* für die Chlorion- und Bromionkatalyse der Diazotierung von Anilin im Jahre 1937 fanden.

4. Der Reaktionsmechanismus der Chlorionkatalyse der Diazotierung des Glyciniumions ist analog dem allgemeinen Reaktionsschema, das *H. Schmid* und *A. Woppmann* im Sinne von *L. P. Hammett* und *M. J. S. Dewar* aufgestellt haben. Die Reaktionsfolge geht über die Nitrosierung des nichtionisierten Glycins durch Nitrosylchlorid. Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei einer Säurekonzentration gemessen, bei der sowohl Nitrosylchlorid als auch Stickstofftrioxyd als Nitrosierungsmittel in Aktion treten.

5. Es wird ein allgemeines Reaktionsschema der Diazotierung mit Hilfe irgendeines Diazotierungsmittels aufgestellt.

6. Der Geschwindigkeitskoeffizient des Umsatzes zwischen nichtionisiertem Glycin und Nitrosylchlorid wird für 25° C und für die ionale Konzentration 2 berechnet. Er beträgt 10⁹ Liter mol⁻¹ min⁻¹.