

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. IX.

Kinetik der Diazotierung in Salpetersäure und Perchlorsäure¹.

Von

H. Schmid und A. F. Sami.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Wien und dem Department of Chemical Engineering of the Alexandria University.

(Eingelangt am 14. Oktober 1955.)

Das Geschwindigkeitsgesetz der Diazotierung des Anilins in Salpetersäure und Perchlorsäure wird aufgestellt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten werden für 0° C bestimmt. Der Reaktionsmechanismus, bei dem die leichte Polarisierbarkeit der Anilinmolekel eine entscheidende Rolle spielt, wird entwickelt.

Im Zuge der kinetischen Studien der Diazotierung des einen von uns (*H. Schmid*)² wurde die Kinetik der Diazotierung des Anilins in salpetersaurer Lösung in einem Bereiche der Wasserstoffionenkonzentration $5 \cdot 10^{-6}$ bis 0,2 Grammion pro Liter untersucht^{2 IV}. Wir (*H. Schmid* und *A. Woppmann*)^{2 IV} fanden die folgende Geschwindigkeitsgleichung:

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

¹ Originalmitteilung des XIV. Internationalen Kongresses für reine und angewandte Chemie in Zürich, 23. Juli 1955.

² Vorausgehende Veröffentlichungen, die die Kinetik der Diazotierung zum Gegenstande haben, sind: I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — III. *H. Schmid*, Atti X Congr. int. Chim. Roma **II**, 484 (1938). — IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952). — V. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 829 (1953). — VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 842 (1953). — VII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 424 (1954). — Zusammenfassender Bericht: *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 565 (1954). — VIII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 668 (1955).

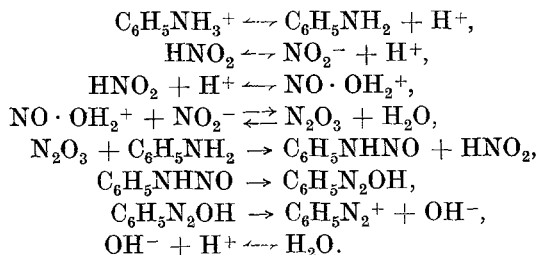
Bei höherer Wasserstoffionenkonzentration kann $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ gegenüber dem Term $k_2 [\text{H}^+]$ vernachlässigt werden. Es ergibt sich dann die Geschwindigkeitsgleichung:

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

die *H. Schmid* und *G. Muhr*^{2 I} im Jahre 1937 für die Diazotierung des Anilins in schwefelsaurer Lösung — 0,1 bis 0,2 Mol Schwefelsäure pro Liter Lösung — eruiert haben. Bei niedrigerer Wasserstoffionenkonzentration kann hingegen der Term $k_2 [\text{H}^+]$ gegenüber $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ vernachlässigt werden. Es resultiert dann die Geschwindigkeitsgleichung:

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

die *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*³ in Phthalatpufferlösungen erhielten und die wir^{2 IV} in Nitritpufferlösungen fanden. Der Reaktionsmechanismus, der zu unserer Geschwindigkeitsgleichung^{2 IV} führte, ist der folgende^{2 VII}:



Nach diesem Reaktionsschema geht die Diazotierung des Anilins über die Nitrosierung des Anilins durch Distickstofftrioxyd, eine Reaktion, die zuerst *L. P. Hammett*⁴ aus unseren kinetischen Resultaten folgerte.

In die Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid* und *A. Woppmann*^{2 IV} geht nur die Wasserstoffionenkonzentration, nicht aber die Konzentration des Anions der betreffenden Säure ein. Für die Diazotierung des Anilins in salzsaurer Lösung fanden *H. Schmid* und *G. Muhr*^{2 I} im Jahre 1937 ab 0,05 Mol Salzsäure pro Liter Lösung die folgende Geschwindigkeitsgleichung:

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

Unser 2. Geschwindigkeitsterm, der das Geschwindigkeitsgesetz der Chlorionkatalyse der Diazotierung darstellt, wurde zuerst von *L. P. Hammett*⁴ in der Weise interpretiert, daß die Diazotierung über die

³ *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, *Nature* **166**, 642 (1950).

⁴ *L. P. Hammett*, *Physical Organic Chemistry*. New York-London: Mc. Craw-Hill Book Company. 1940.

Nitrosierung des nicht ionisierten Anilins durch Nitrosylchlorid geht. Die analoge Geschwindigkeitsgleichung fanden *H. Schmid* und *V. Schubert*^{2 II} im Jahre 1937 in bromwasserstoffsaurer Lösung. Nach unserem Befunde bei der Diazotierung in halogensaurer Lösung läßt sich erwarten, daß auch bei den anderen Säuren in höheren Konzentrationen entsprechende Geschwindigkeitsterme eruiert werden können. Im Anschlusse an unsere bereits erwähnten Arbeiten haben wir (*H. Schmid* und *A. F. Sami*) die Geschwindigkeit der Diazotierung des Anilins in salpetersaurer Lösung von 0,2 bis 3,1 Mol Salpetersäure pro Liter Lösung gemessen. Außerdem haben wir die Kinetik der Diazotierung des Anilins in Perchlorsäurelösungen bis zu 4 Mol Perchlorsäure pro Liter Lösung untersucht. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte in der Weise, daß der chemische Vorgang in geeigneten Zeitabständen nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge gestoppt und das entstandene Oxyazobenzol mittels eines Unicumkolorimeters quantitativ bestimmt wurde.

Der gesamte Geschwindigkeitsverlauf für Salpetersäure und Perchlorsäure läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

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

k_1 , k_2 und κ sind Konstante. m ist die Molalität der Salpetersäure beziehungsweise Perchlorsäure. γ der Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure beziehungsweise Perchlorsäure, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ die Aktivität des Wassers. Der erste Term ist der Geschwindigkeitsterm von *H. Schmid* und *A. Woppmann*^{2 IV}. Der Einfluß der Säure auf diesen Geschwindigkeitsterm ist nur durch die Wasserstoffionenkonzentration gegeben. Je höher die Säurekonzentration ist, desto niedriger ist dieser Geschwindigkeitsterm. Der Einfluß der Säure auf den 2. Geschwindigkeitsterm ist durch die mittlere Aktivität $m \gamma$ der Säure gegeben. Je höher die mittlere Aktivität der Säure ist, desto größer ist dieser Geschwindigkeitsterm. Die Diazotierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration geht also durch ein Minimum. Die Aktivitätskoeffizienten werden in den 2. Geschwindigkeitsterm in Anlehnung an die kinetischen Arbeiten von *H. Schmid* und *R. Pfeifer*^{2 V, VI} eingeführt, die die Diazotierung des Ammoniumions und Glyciniumions in stark salzsauren Lösungen zum Gegenstande haben.

Bei niedriger Säurekonzentration ist der erste Term dominierend, bei hoher Säurekonzentration der zweite Term. Auf diese Weise können die Konstanten k_1 , k_2 und κ herausgeschält werden. k_1 und k_2 sind nach *H. Schmid* und *A. Woppmann*^{2 IV} für 0° C $k_1 = 55$, $k_2 = 0,06$. Die vorliegenden Versuchsergebnisse für Salpetersäure und Perchlorsäure

lassen sich besser mit $k_2 = 0,07$ darstellen. κ wurde aus den Versuchsergebnissen gewonnen, bei denen der zweite Geschwindigkeitsterm vorherrschend ist, indem von der experimentell ermittelten Geschwindigkeit der 1. Geschwindigkeitsterm abgezogen wurde. War der Umsatz unter 10% der Anfangskonzentration des in der Minderheit vorliegenden Reaktionspartners, so wurde der Differenzenquotient: Umsatz in einer Minute dem Differentialquotienten gleichgesetzt. Bei höherem Umsatz wurde integriert. Tabelle 1 zeigt, daß bis zu 0,5 Mol Salpetersäure pro Liter der 1. Geschwindigkeitsterm vorherrscht. Experimentell gefundene

Tabelle 1.

$$v_1 = \frac{55 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2]^2}{0,07 [\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]},$$

$$v_2 = 5,4 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] \frac{m^2 \gamma^2}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

(HNO ₂)	(C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺) · 10 ³	(HNO ₂) · 10 ³	v · 10 ⁶ gefunden	v ₁ · 10 ⁶	γ	α _{H₂O}	v ₂ · 10 ⁶	v · 10 ⁶ berechnet nach v = v ₁ + v ₂
0,208	1	3	31	31,8	—	—	—	—
0,208	5	3	117	126	—	—	—	—
0,208	5	1	15	14	—	—	—	—
0,520	1	3	14	13	0,71	0,98	2,2	15
0,520	5	3	69	59,8	0,71	0,98	11,3	71
0,520	5	1	11	6,6	0,71	0,98	3,8	10

Tabelle 2.

$$v_1 = \frac{55 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2]^2}{0,07 [\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]},$$

$$T_2 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)_t - v_1 \cdot t,$$

$$v_2 = \kappa [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] \frac{m^2 \gamma^2}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

t = Zeit in Minuten.

(HNO ₂)	(C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺) · 10 ³	(HNO ₂) · 10 ³	t min	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) · 10 ⁶	v ₁ t · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	m	γ	α _{H₂O}	κ
1,04	1	3	1	15,4	6,7	8,7	1,08	0,719	0,96	4,6
1,04	1	3	1	17,1	6,7	10,4	1,08	0,719	0,96	5,5 ⁵
1,04	5	3	0,5	38,2	15,9	22,3	1,08	0,719	0,96	4,8
1,04	5	1	1	20,0	3,5	16,5	1,08	0,719	0,96	5,3
2,08	1	3	0,5	27,7	1,7	26	2,23	0,796	0,92	5,1
2,08	5	3	0,5	153,1	8,3	144,8	2,23	0,796	0,92	5,8
2,08	5	1	1	110,7	1,8	108,9	2,23	0,796	0,92	6,4
3,12	1	3	1	169,5	2,3	167,2	3,46	0,922	0,87	5,2
3,12	5	1	0,5	162,2	0,6	161,6	3,46	0,922	0,87	6,3

⁵ Nach H. Schmid und F. Mohtasseb.

und berechnete Geschwindigkeit zeigen gute Übereinstimmung. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß ab 1 Mol Salpetersäure pro Liter der 2. Geschwindigkeitsterm überwiegt. κ für Salpetersäure errechnet sich daraus zu durchschnittlich 5,4 für 0° C. Der Geschwindigkeitsanteil entsprechend dem 2. Geschwindigkeitsterm ist proportional dem Quadrate der mittleren Aktivität der Säure beziehungsweise proportional dem Produkte aus der Aktivität des Wasserstoffions und des Anions. Wird die Nitrationkonzentration durch Zusatz von Natriumnitrat verdoppelt, so wird — wie der Vergleich zwischen Tabelle 2 und Tabelle 3 zeigt —

Tabelle 3.

(HNO ₃)	(NaNO ₃)	(C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺) · 10 ³	(HNO ₂) · 10 ³	t min	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) · 10 ⁶	v ₁ · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	T ₂ (Tab. 2) · 10 ⁶
1,04	1,04	1	3	1	25,9	6,7	19,2	8,7
								10,4
1,04	1,04	5	3	0,5	65,0	15,7	49,3	22,3
1,04	1,04	5	1	1	37,1	3,5	33,6	16,5

der 2. Geschwindigkeitsterm annähernd doppelt so groß. Auch für Perchlorsäure ist bis zur Konzentration 0,5 Mol pro Liter der 1. Geschwindigkeitsterm vorherrschend (Tabelle 4). Die experimentell er-

Tabelle 4.

$$v_1 = \frac{55 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2]^2}{0,07 [\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}, \quad v_2 = 4 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] \frac{m^3 \gamma^2}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}$$

(HClO ₄)	(C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺) · 10 ³	(HNO ₂) · 10 ³	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) / min · 10 ⁶	v ₁ · 10 ⁶	m	γ	α _{H₂O}	v ₂ · 10 ⁶	v ₁ · 10 ⁶ berechnet nach v ₁ + v ₂
0,208	1	3	29,4	31,8	—	—	—	—	—
0,350	1	3	19,6	19,5	—	—	—	—	—
0,520	1	3	14,6	13,3	0,535	0,76	0,98	2,0	15,3
0,520	1	6	53,7	53,0	0,535	0,76	0,98	4,0	57,0
0,520	3	3	43,7	37,7	0,535	0,76	0,98	6,0	43,7

mittelte Geschwindigkeit stimmt auch bei Perchlorsäure mit der berechneten gut überein. Ab 1 Mol pro Liter überwiegt der 2. Geschwindigkeitsterm (Tabelle 5), aus dem sich κ für Perchlorsäure zu durchschnittlich 4,0 für 0° C errechnet.

Der 2. Geschwindigkeitsterm kann für Salpetersäure in den Geschwindigkeitsausdruck

$$\kappa' [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{N}_2\text{O}_4],$$

Tabelle 5.

$$v_1 = \frac{55 [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2]^2}{0,07 [H^+] + [C_6H_5NH_3^+]}, \quad T_2 = (C_6H_5N_2^+)_t - v_1 t,$$

$$v_2 = \kappa [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2] \frac{m^2 \gamma^2}{\alpha_{H_2O}}. \quad t = \text{Zeit in Minuten.}$$

(HClO ₄)	(C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺) · 10 ³	(HNO ₂) · 10 ³	t min	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) · 10 ⁶	v ₁ t · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	m	γ	α _{H₂O}	κ
1,04	1	3	1	18,4	6,7	11,7	1,1	0,83	0,96	4,5
1,66	1	6	0,5	47,2	8,5	38,7	1,80	0,986	0,93	3,8
1,66	3	6	1	276,8	50,2	226,6	1,80	0,986	0,93	3,7
1,66	3	3	1	112,5	12,5	100	1,80	0,986	0,93	3,3
2,08	1	1	0,5	15,6	0,19	15,4	2,29	1,14	0,90	4,1
2,08	1	3	1	95,5	3,4	92,1	2,29	1,14	0,90	4,0
3,12	1	1	0,5	86,1	—	—	3,63	1,77	0,82	3,7
3,12	1	3	0,5	255,9	—	—	3,63	1,77	0,82	4,1
4,0	1	1	1	544,9	—	—	4,88	2,81	0,73	4,6
4,0	1	3	0,5	756,4	—	—	4,88	2,81	0,73	4,4

für Perchlorsäure in

$$\kappa'' [C_6H_5NH_3^+] [NOClO_4]$$

umgewandelt werden. Im Gegensatz zu dem Geschwindigkeitsterm, den *H. Schmid* und *G. Muhr*^{2 I} für salzsaure Lösungen gefunden haben:

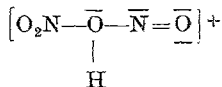
$$\text{prop } [C_6H_5NH_2] [NOCl],$$

geht in den 2. Geschwindigkeitsterm für Salpetersäure und Perchlorsäure die Konzentration des Aniliniumions und nicht die Konzentration des nicht ionisierten Anilins ein. Wie der eine von uns (*H. Schmid*) in seiner Abhandlung: Kinetik und Mechanismus der Diazotierung VIII² zeigte, kommt die Diazotierung des Anilins dadurch zustande, daß bei Annäherung der NO⁺-Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels (Distickstofftrioxyd, Nitrosylhalogenid) an den Aminostickstoff der sehr leicht polarisierbaren Anilinmolekel eine hohe Elektronendichte am Anilinstickstoff erzeugt wird, so daß Anlagerung des positiven Nitrosyliions am negativen Aminostickstoff erfolgt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch in den vorliegenden Fällen das nicht ionisierte Anilin und nicht das positive Aniliniumion reagiert. Wir tragen dieser Annahme in der Weise Rechnung, daß wir die Terme in folgender Weise umformen:

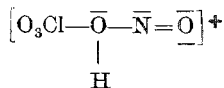
$$\begin{aligned} \kappa' [C_6H_5NH_3^+] [N_2O_4] &= \kappa' \frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[H^+]} [H^+] [N_2O_4] = \\ &= \kappa'_1 [C_6H_5NH_2] [HN_2O_4^+], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \kappa'' [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{NOClO}_4] &= \kappa'' \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{H}^+]} [\text{H}^+] [\text{NOClO}_4] = \\ &= \kappa_1'' [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] [\text{HNOClO}_4^+]. \end{aligned}$$

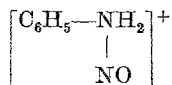
Es wären also nicht Distickstofftetroxyd und Nitrosylperchlorat, sondern die positiven Ionen:



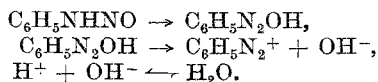
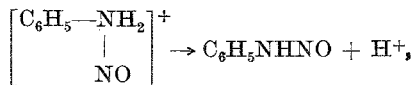
und



die Nitrosierungsmittel. Durch Anlagerung des Protons an das Nitrosylnitrat beziehungsweise Nitrosylperchlorat ist die Abspaltung des Nitrosyliens NO^+ besonders erleichtert. Diese positiven Ionen sind auch besonders befähigt, die Anilinemolekel bei ihrer Annäherung zu polarisieren und eine hohe Elektronendichte am Anilinstickstoff zu schaffen, die zur Anlagerung des Nitrosyliens am Aminostickstoff führt.



Abspaltung eines Protons gibt das Nitrosamin, das durch Umlagerung in das Diazoniumhydroxyd übergeht.



Zusammenfassung.

1. Es wurde die Kinetik der Diazotierung des Anilins in Salpetersäurelösungen von der Konzentration 0,2 bis 3 Mol pro Liter Lösung und in Perchlorsäurelösungen von der Konzentration 0,2 bis 4 Mol pro Liter Lösung untersucht.

2. Ab ungefähr 0,5 Mol Salpetersäure beziehungsweise Perchlorsäure pro Liter Lösung kommt zu dem von *H. Schmid* und *A. Woppmann* gefundenen Geschwindigkeitsterm

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

der Term $\kappa [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] \frac{m^2 \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$ hinzu, wobei m die Molalität,

γ der Aktivitätskoeffizient der Salpetersäure beziehungsweise Perchlorsäure und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ die Aktivität des Wassers bedeuten.

3. κ für Salpetersäure wurde bei 0° C zu 5,4, κ für Perchlorsäure bei 0° C zu 4,0 bestimmt.

4. Der Reaktionsmechanismus wird im Sinne der Theorie, die *H. Schmid* in seiner Abhandlung: Kinetik und Mechanismus der Diazotierung VIII [Mh. Chem. 86, 668 (1955)] entwickelte, diskutiert. Nach dieser Theorie ist die leichte Polarisierbarkeit der Anilinemolekel durch den Dipol beziehungsweise durch das positive Ion des Nitrosierungsmittels der Anlaß zur raschen Nitrosierung und Diazotierung.