

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. XI¹

Kinetik der Diazotierung in Nitritlösungen

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Schmid und A. Woppmann

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 14. Mai 1957)

In schwach konzentrierten Säuren, bei denen die katalytische Wirkung des Anions der Säure auf die Diazotierung noch nicht in Erscheinung tritt^{1, I}, ist das Geschwindigkeitsgesetz der Diazotierung nach *H. Schmid* und *A. Woppmann*^{1, IV}:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{k [\text{HNO}_2]^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{k_0 [\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}. \quad (1)^2$$

Wird die Konzentration des Wasserstoffions durch überschüssiges Nitrit heruntergedrückt, so ergibt sich nach unseren Untersuchungen folgender Zeitgesetzwechsel:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{\alpha [\text{HNO}_2]^2}{\alpha_0 + f^2 [\text{NO}_2^-]}, \quad (2)^2$$

wobei f der Aktivitätskoeffizient eines einfach geladenen Ions ist.

Für $k_0 [\text{H}^+] \ll [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ und für $f^2 [\text{NO}_2^-] \ll \alpha_0$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} \approx k [\text{HNO}_2]^2 = \frac{\alpha}{\alpha_0} [\text{HNO}_2]^2, \quad (3)$$

daher

$$k = \frac{\alpha}{\alpha_0}.$$

H. Schmid und *A. Woppmann* bestimmten für 0° C $k = 55^{\text{I, IV}}$ und

¹ 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 **2**, 484 (1938); IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952); V. *H. Schmid* und *R. Pfeijer*, Mh. Chem. **84**, 829 (1953); VI. *H. Schmid* und *R. Pfeijer*, Mh. Chem. **84**, 842 (1953); VII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 424 (1954); zusammenfassender Bericht: *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 565, 683 (1954); VIII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 668 (1955); IX. *H. Schmid* und *A. F. Sami*, Mh. Chem. **86**, 904 (1955); X. *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 560 (1956); *H. Schmid*, Mh. Chem. **88**, 161 (1957).

² k , k_0 , α , α_0 sind Konstanten.

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

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{\kappa [\text{HNO}_2]^2}{\kappa_0 + f^2 [\text{NO}_2^-]} = 36,3 [\text{HNO}_2]^2 \cdot 4$$

für $[\text{NO}_2^-] = 0,1017$.

Daraus errechnen sich

$$\begin{aligned}\kappa_0 &= 0,097, \\ \kappa &= 5,35.\end{aligned}$$

Transformierung der Gl. (2) führt zu:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{\frac{\kappa}{K} [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] f^2 [\text{NO}_2^-]}{\kappa_0 + f^2 [\text{NO}_2^-]},$$

wenn

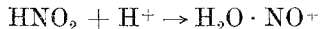
$$K = \frac{f^2 [\text{H}^+] [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}.$$

Wenn $\kappa_0 \ll f^2 [\text{NO}_2^-]$, ergibt sich:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{\kappa}{K} [\text{HNO}_2] [\text{H}^+]. \quad (4)$$

Für 0°C ist $K = 3,5 \cdot 10^{-45}$.

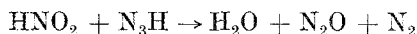
Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion:



errechnet sich also für 0°C zu

$$\frac{\kappa}{K} = 1,53 \cdot 10^4.$$

Wir bestimmen nun diese Geschwindigkeitskoeffizienten nach der vorliegenden Methode für verschiedene Temperaturen. Die bisherigen Meßresultate stehen in befriedigender Übereinstimmung mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten obiger Reaktion, den *F. Seel* und *R. Schwaebel*⁶ aus der Kinetik des Umsatzes:



bei 25°C berechnet haben.

⁴ 36,3 Mittel von 39, 33 und 37, *H. Schmid* und *A. Woppmann*, *Mh. Chem.* **83**, 357 (1952). Nach *Debye* und *Hückel* für 0°C

$$\log f = -0,344 / \text{ional. Konz.}$$

Für ionale Konz. $0,2 \dots f = 0,702$.

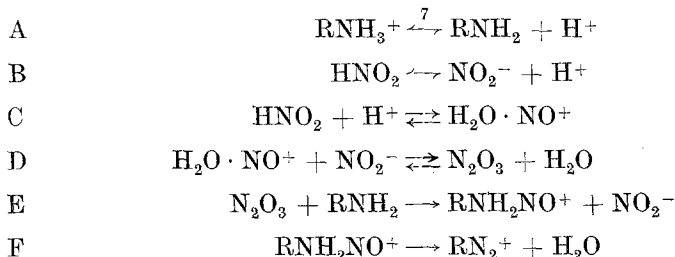
⁵ *H. Schmid*, *R. Marchgraber* und *F. Dunkel*, *Z. Elektrochem.* **43**, 337 (1937).

⁶ *F. Seel* und *R. Schwaebel*, *Z. anorg. Chem.* **274**, 169 (1953). — *F. Seel*, *Z. Elektrochem.* **60**, 744 (1956).

Unsere Geschwindigkeitsgleichungen (1) und (2) lassen sich zu nachstehendem Zeitgesetz vereinigen:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{\alpha [\text{HNO}_2]^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{\alpha_0 \cdot k_0 [\text{H}^+] + (\alpha_0 + f^2 [\text{NO}_2^-]) [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}. \quad (5)$$

Diesem Zeitgesetz liegt folgender Reaktionsmechanismus zugrunde:



Unter den Bedingungen, die *H. Schmid* und *A. Woppmann* bei ihren kinetischen Messungen der Diazotierung eingehalten haben^{1, IV}, tritt somit nur Distickstofftrioxyd als Nitrosierungsmittel des aromatischenamins in Erscheinung. Bei Anwendung der *Brönsted'schen* Formel für den kritischen Komplex auf jede Urreaktion des obigen Reaktionsschemas ergibt sich Geschwindigkeitsgleichung (5)⁸ für

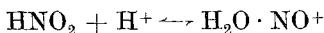
$$k_C K_B = \alpha,$$

$$\frac{k'_C}{k_D} = \alpha_0,$$

$$\frac{k'_D}{k_E K_A} = k_0.$$

Die Konstanten k sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der Urreaktionen des Reaktionsschemas von links nach rechts, die gestrichelten Konstanten k' die der entsprechenden Gegenreaktionen, K_A die Gleichgewichtskonstante der Reaktion A, K_B die der Reaktion B.

Das allgemeine Reaktionsschema der Diazotierung von *H. Schmid*⁹, das auch die Geschwindigkeitsgleichungen von *H. Schmid* und seinen Mitarbeitern *G. Muhr*, *V. Schubert*, *R. Pfeifer*, *E. Hallaba* und *A. Sami*¹ umfaßt, erfährt insofern eine Abänderung, daß an Stelle des laufenden Gleichgewichts:

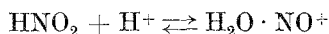


⁷ Zeichen für „laufende Gleichgewichte“ (Gleichgewichte von Zwischenreaktionen), *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **40**, 235 (1934).

⁸ Unter der Voraussetzung, daß der Aktivitätskoeffizient eines ungeladenen Moleküls 1 ist, sonst ist f^2 noch durch den Aktivitätskoeffizienten des ungeladenen Moleküls zu dividieren.

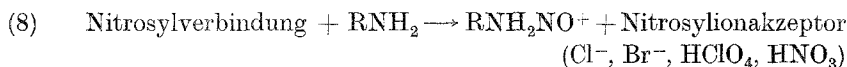
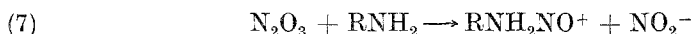
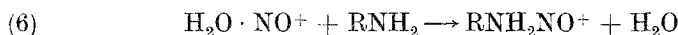
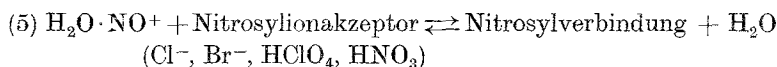
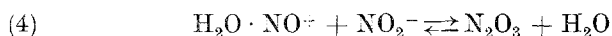
⁹ *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 428 (1954).

die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion:

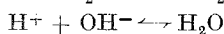
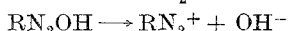
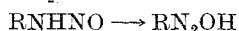
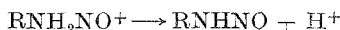


treten.

Das allgemeine Reaktionsschema der Diazotierung ist daher nach den bisherigen Ergebnissen:



¹⁰ Beziehungsweise:



Über die Änderung des respiratorischen Quotienten von Hefezellen bei der Übertragung aus einem Wachstumsmedium in ein Sporulierungsmedium und die Umkehrbarkeit dieses Effekts

(Kurze Mitteilung)

Von

Eszter Scheiber, O. Gabriel, O. Hoffmann-Ostenhof und J. J. Miller

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien und dem Department of Biology, Hamilton College, McMaster University, Hamilton, Ontario

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1957)

In einer vorhergehenden Mitteilung¹ berichteten wir über eine deutliche Verringerung des respiratorischen Quotienten (RQ) von Hefe-

¹ J. J. Miller, E. Scheiber, O. Gabriel und O. Hoffmann-Ostenhof, Mh. Chem. 88, 271 (1957).