

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, XIV. Mitt.¹:

Gesamte Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins in perchlorsaurer Lösung und Gesamtmechanismus der Diazotierung

Von

Hermann Schmid und Christoph Essler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 27. Februar 1959)

Es wird die gesamte Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins in wäßriger Perchlorsäurelösung bis zur Perchlorsäurekonzentration 4 Mol/l bei 0° C ermittelt, das unterschiedliche Verhalten der Säuren bei der Diazotierung diskutiert und das bisherige Reaktionsschema der Diazotierung durch die neuen Ergebnisse ergänzt.

Es wurde eine systematische Untersuchung der Kinetik der Diazotierung des Anilins in Perchlorsäure der Konzentration 0,05 bis 4 Mol/l durchgeführt. Die für den ganzen Konzentrationsbereich gültige Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 \quad (1)$$

¹ I. H. Schmid und G. Muhr, Ber. dtsch. 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. und VI. H. Schmid und R. Pfeifer, Mh. Chem. **84**, 829, 842 (1953); VII. H. Schmid, Mh. Chem. **85**, 424 (1954); Zusammenfassender Bericht: H. Schmid, Chemiker-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); XI. H. Schmid und A. Woppmann, Mh. Chem. **88**, 411 (1957); H. Schmid, Mh. Chem. **88**, 161, 344 (1957); XII. H. Schmid und M. G. Fouad, Mh. Chem. **88**, 631 (1957); H. Schmid, Österr. Pat. 191 399, Kl. 12 e₂, VI. 1957; H. Schmid, Chemiker-Ztg. **81**, 603 (1957); XIII. H. Schmid und Ch. Essler, Mh. Chem. **88**, 1110 (1957).

$$T_1 = k_1 \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] \cdot [\text{HNO}_2]$$

$$T_2 = k_2 \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] \cdot [\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]}$$

$$T_3 = k_3 \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] \cdot [\text{HNO}_2] \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$T_4 = k_4 \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] \cdot [\text{HNO}_2] \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

wobei m die Molalität der Perchlorsäure, γ der Aktivitätskoeffizient der Perchlorsäure, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ die Aktivität des Wassers in der Perchlorsäurelösung und die eckig geklammerten Symbole die wirklichen Konzentrationen in Mol/l bedeuten.

Für 0° C errechneten wir folgende Werte je Min.:

$$k_1 = 2; k_2 = 450; k_3 = 2; k_4 = 1,75.$$

Mit diesen Werten ist in den Tabellen 1 bis 12 der Gesamtumsatz berechnet und dem experimentell gefundenen Gesamtumsatz² gegenübergestellt. Mit Ausnahme von zwei Versuchen³, bei denen der Gesamtumsatz weit mehr als 10% des im Unterschub befindlichen Reaktionspartners ist, sind die nach Gleichung (1) differentiell berechneten Geschwindigkeitsterme T_1 bis T_4 in den Tabellen verzeichnet. Daraus ist zu ersehen, in welchem Ausmaße die einzelnen Geschwindigkeitsterme zum Gesamtumsatze beitragen. Bei der Perchlorsäurekonzentration 1 Mol/l fallen alle vier Geschwindigkeitsterme ungefähr in gleichem Maße ins Gewicht. Der Unterschied gegenüber den bisher von uns veröffentlichten Beträgen der Geschwindigkeitskoeffizienten k_2^4 und k_4^5 ist darauf zurückzuführen, daß die gesamte Geschwindigkeitsgleichung zur genauen Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten in Rechnung zu setzen ist.

² Die Bestimmung des Umsatzes 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-Hydroxyazobenzol mittels des Zeisschen Stufenphotometers (Filter S 43) quantitativ bestimmt. Siehe *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Anmerkung 1, IV.

³ Für die Versuche mit einem Gesamtumsatz von über 10% und einer Säurekonzentration, bei der der Umsatz nach dem Term T_2 sehr viel kleiner als der Gesamtumsatz ist, wurde die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung zur Berechnung des theoretischen Umsatzes verwendet. Wenn $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]_0 = a$ und $[\text{HNO}_2]_0 = b$, ist $x = \frac{1-z}{1/a - 1/b \cdot z}$ für $z = 10 \frac{kt(a-b)}{2,3}$

und $k = k_1 + k_3 \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} + k_4 \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$. Wenn $a = b$, ist $x = \frac{kt a^2}{1 + kta}$.

⁴ *H. Schmid*, *Mh. Chem.* **85**, 435 (1954).

⁵ *H. Schmid* und *A. F. Sami*, Anmerkung 1, IX.

Tabelle 1. Temperatur 0° C. $(\text{HClO}_4)^* = 0,05^{**}$, $m = 0,05$, $\gamma = 0,86$,
 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,995$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[\text{HNO}_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+] \cdot 10^6$	
							ber.	gef.
3	3	0,5	9,0	121,5	0,34	0,015	131	139
3	3	1	18,0	243,0	0,68	0,03	262	246

* (HClO_4) bedeutet Mole Perchlorsäure pro Liter Lösung;

** Der Übersichtlichkeit halber werden die beiden Nullen der Dezimalstellen nicht geschrieben.

† Der Index 0 bringt zum Ausdruck, daß die Konzentrationen die Anfangskonzentrationen sind.

Tabelle 2. Temperatur 0° C, $(\text{HClO}_4) = 0,1$, $m = 0,1005$, $\gamma = 0,81$,
 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[\text{HNO}_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+] \cdot 10^6$	
							ber.	gef.
1	1	2	4,0	9,0	0,27	0,02	13	12
1	3	2	12,0	81,0	0,81	0,07	94	107
2	1	3	12,0	27,0	0,81	0,07	40	43
2	2	2	16,0	72,0	1,07	0,09	89	80
2	3	2	24,0	162,0	1,61	0,13	188	209, 199
3	3	1	18,0	121,0	1,20	0,10	140	129, 143

Tabelle 3. Temperatur 0° C, $(\text{HClO}_4) = 0,2$, $m = 0,202$, $\gamma = 0,78$,
 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[\text{HNO}_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+] \cdot 10^6$	
							ber.	gef.
1	2	3	12,0	27,0	1,49	0,26	41	39
1	3	2	12,0	40,5	1,49	0,26	54	54
2	2	2	16,0	36,0	1,99	0,35	54	46
3	1	1,5	9,0	10,1	1,11	0,20	20	19
3	1	2	12,0	13,5	1,49	0,26	27	27
3	3	1	18,0	61,0	2,23	0,39	82	86, 82

Tabelle 4. Temperatur 0° C, $(\text{HClO}_4) = 0,3$, $m = 0,304$, $\gamma = 0,76$,
 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]_0 \cdot 10^3$	$[\text{HNO}_2]_0 \cdot 10^3$	Zeit min	$T_1 \cdot 10^6$	$T_2 \cdot 10^6$	$T_3 \cdot 10^6$	$T_4 \cdot 10^6$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+] \cdot 10^6$	
							ber.	gef.
1	3	2	12,0	27,0	2,13	0,57	42	38
2	2	2	16,0	24,0	2,84	0,76	44	41
2	3	2	24,0	54,0	4,26	1,14	83	78
3	3	1	18,0	40,5	3,2	0,86	63	59, 67
5	0,5	2	10,0	3,7	1,77	0,47	16	14

Tabelle 5. Temperatur 0° C, (HClO₄) = 0,4, m = 0,407, γ = 0,76, α_{H₂O} = 0,985

[C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺] ₀ · 10 ³	[HNO ₂] ₀ · 10 ³	Zeit min	T ₁ · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	T ₃ · 10 ⁶	T ₄ · 10 ⁶	[C ₆ H ₅ N ₂ ⁺] · 10 ⁶	
							ber.	gef.
1	2	2	8,0	9,0	1,91	0,68	20	17
1	2	2,5	10,0	11,25	2,38	0,85	24	25
1	2	3	12,0	13,5	2,87	1,02	29	33
1	3	2	12,0	20,2	2,87	1,02	36	34
2	1	1,5	6,0	3,38	1,43	0,51	11	11
2	1	2	8,0	4,5	1,91	0,68	15	16, 15
2	1	3	12,0	6,75	2,87	1,02	23	19
2	2	2	16,0	18,0	3,82	1,36	39	43
3	3	1	18,0	30,4	4,3	1,53	54	51, 55

Tabelle 6. Temperatur 0° C, (HClO₄) = 0,5, m = 0,511, γ = 0,76, α_{H₂O} = 0,98

[C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺] ₀ · 10 ³	[HNO ₂] ₀ · 10 ³	Zeit min	T ₁ · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	T ₃ · 10 ⁶	T ₄ · 10 ⁶	[C ₆ H ₅ N ₂ ⁺] · 10 ⁶	
							ber.	gef.
1	3	2	12,0	16,2	3,6	1,6	33	32, 33
1	6	2	24,0	65,0	7,2	3,24	99	109
2	2	1	8,0	7,2	2,4	1,08	19	21
2	2	2	16,0	14,4	4,8	2,16	37	39
3	3	1	18,0	24,3	5,42	2,42	50	65, 47, 53
6	1	1	12,0	5,4	3,62	1,62	23	24
6	1	2	24,0	10,8	7,20	3,24	45	51

Tabelle 7. Temperatur 0° C, (HClO₄) = 0,85, m = 0,89, γ = 0,79, α_{H₂O} = 0,97

[C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺] ₀ · 10 ³	[HNO ₂] ₀ · 10 ³	Zeit min	T ₁ · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	T ₃ · 10 ⁶	T ₄ · 10 ⁶	[C ₆ H ₅ N ₂ ⁺] · 10 ⁶	
							ber.	gef.
1	3	1,5	9,0	7,14	5,13	4,00	25	24
1	3	2	12,0	9,5	6,84	5,34	34	32
2	2	1	8,0	4,3	4,57	3,56	20	24
2	2	2	16,0	8,5	9,14	7,12	41	43
2	3	1	12,0	9,5	6,84	5,34	34	31
3	1	1	6,0	1,6	3,42	2,67	14	16
3	2	1	12,0	6,35	6,84	5,34	31	35
3	3	0,5	9,0	7,2	5,15	4,01	25	33
3	3	1	18,0	14,3	10,3	8,01	51	56, 49
5	2	1	20,0	10,5	11,4	8,9	51	52

Tabelle 8. Temperatur 0° C, (HClO₄) = 1,0, m = 1,05, γ = 0,82, α_{H₂O} = 0,96

[C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺] ₀ · 10 ³	[HNO ₂] ₀ · 10 ³	Zeit min	T ₁ · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	T ₃ · 10 ⁶	T ₄ · 10 ⁶	[C ₆ H ₅ N ₂ ⁺] · 10 ⁶	
							ber.	gef.
1	3	1	6,0	4,05	4,4	4,05	19	24, 19
1	3	1,5	9,0	6,05	6,62	6,1	28	30
1	3	2	12,0	8,1	8,82	8,1	37	40, 39
1	3	3	18,0	12,1	13,23	12,2	56	59
1	6	2	24,0	32,5	17,6	16,2	90	100
2	2	1	8,0	3,6	5,89	5,4	23	29
2	2	1,5	12,0	5,4	8,8	8,1	34	34
2	2	2	16,0	7,2	11,78	10,85	46	45
2	3	1	12,0	8,1	8,8	8,1	37	42
3	1	2	12,0	2,7	8,8	8,1	32	33
3	2	1	12,0	5,4	8,8	8,1	34	31
3	3	1	18,0	12,15	13,2	12,15	56	63, 57 55, 53
3	3	2	36,0	24,3	26,4	24,3	111	114

Tabelle 9. Temperatur 0° C, (HClO₄) = 1,5, m = 1,61, γ = 0,93, α_{H₂O} = 0,94

[C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺] ₀ · 10 ³	[HNO ₂] ₀ · 10 ³	Zeit min	T ₁ · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	T ₃ · 10 ⁶	T ₄ · 10 ⁶	[C ₆ H ₅ N ₂ ⁺] · 10 ⁶	
							ber.	gef.
1	1	1,5	3,0	0,45	4,44	6,06	14	15
1	3	1	6,0	2,7	8,9	12,5	30	35
1	3	2	12,0	5,4	17,8	25,0	60	59, 60
1	3	3	18,0	8,1	26,7	37,5	90	93
2	2	1	8,0	2,4	11,9	16,7	39	44
2	2	2	16,0	4,8	23,8	33,4	78	86, 85

Tabelle 10. Temperatur 0° C, (HClO₄) = 2, m = 2,20, γ = 1,11, α_{H₂O} = 0,91

[C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺] ₀ · 10 ³	[HNO ₂] ₀ · 10 ³	Zeit min	T ₁ · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	T ₃ · 10 ⁶	T ₄ · 10 ⁶	[C ₆ H ₅ N ₂ ⁺] · 10 ⁶	
							ber.	gef.
1	1	1	2,0	0,225	5,96	11,5	20	20
1	1	2	4,0	0,45	11,9	23,0	39	46, 41, 37
1	1	3	6,0	0,675	17,9	34,5	59	58
1	3	1	6,0	2,02	17,87	34,5	60	66
2	2	1	8,0	1,8	23,8	46,0	80	96, 86, 84
2	2	2	16,0	3,6	47,6	92,0	159	159
3	1	1	6,0	0,67	17,87	34,5	59	50
3	3	1	18,0	6,1	53,6	103,5	182	184

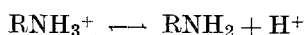
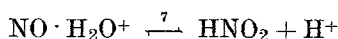
Tabelle 11. Temperatur 0° C, (HClO₄) = 3, *m* = 3,43, *γ* = 1,65,
*α*_{H₂O} = 0,83

[C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺] ₀ · 10 ³	[HNO ₂] ₀ · 10 ³	Zeit min	T ₁ · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	T ₃ · 10 ⁶	T ₄ · 10 ⁶	[C ₆ H ₅ N ₃ ⁺] · 10 ⁶	
							ber.	gef.
1	1	1	2,0	0,15	22,5	67,4	92	93, 91, 92
1	3	0,5	3,0	0,675	33,7	101,0	138	143, 138
3	1	0,5	3,0	0,225	33,7	101,0	138	121

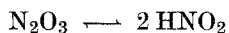
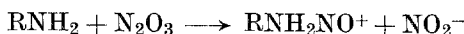
Tabelle 12. Temperatur 0° C, (HClO₄) = 4, *m* = 4,83, *γ* = 2,77,
*α*_{H₂O} = 0,73

[C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺] ₀ · 10 ³	[HNO ₂] ₀ · 10 ³	Zeit min	T ₁ · 10 ⁶	T ₂ · 10 ⁶	T ₃ · 10 ⁶	T ₄ · 10 ⁶	[C ₆ H ₅ N ₃ ⁺] · 10 ⁶	
							ber.	gef.
1	1	1	—	—	—	—	343 ³	312
1	3	0,5	—	—	—	—	506 ³	492, 515

*T*₁ entspricht dem Geschwindigkeitsterm, den *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*⁶ für *o*-Chloranilin in Perchlorsäure von der Konzentration 0,005 bis 0,02 Mol/l und mit salpetriger Säure in Konzentrationen unter 10⁻⁴ Mol/l gefunden haben. Dieser Term wird auf die Reaktion des nichtionisierten Amins mit dem Nitrosoazidiumion zurückgeführt:



*T*₂ ist der Geschwindigkeitsterm von *H. Schmid* und *G. Muhr*^{1, 1}. Er resultiert aus den Reaktionen⁸:



*T*₂ geht bei Perchlorsäurekonzentrationen unter 0,05 Mol/l in den Geschwindigkeitsterm von *H. Schmid* und *A. Wopmann*^{1, 1V}

$$T_2' = \frac{k' [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2]^2}{k'' [\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} \quad (2)$$

⁶ *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, *J. Chem. Soc.* [London] **1958**, 77.

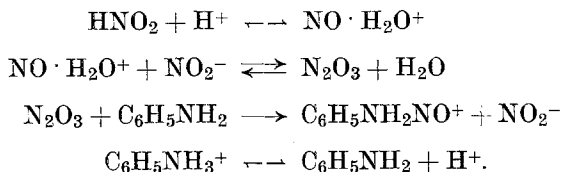
⁷ Zeichen für laufende Gleichgewichte (Gleichgewichte von Zwischenreaktionen), *A. Skrabal*, *Z. Elektrochem.* **40**, 235 (1934).

⁸ *L. P. Hammett*, *Physical Organic Chemistry*. New York-London: McGraw-Hill Book Company 1940.

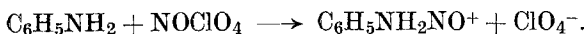
über. Nach den letzten Untersuchungen von *H. Schmid* und *A. Woppmann* in verd. Perchlorsäurelösungen ist für 0° C $k' = 45^9$. k'' ergibt sich

aus der Beziehung $k_2 = \frac{k'}{k''}$; also ist für 0° C $k'' = \frac{45}{450} = 0,1$.

Die Geschwindigkeit T_2' führen wir auf die nachstehende Reaktionsfolge^{1, IV} zurück:



Über den Term T_3 wird hier zum ersten Male berichtet. Er entspricht der Geschwindigkeitsgleichung der Nitrosierung des nichtionisierten Anilins durch Nitrosylperchlorat:



Unter Berücksichtigung der *Brönstedtschen* Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den Aktivitäten der Reaktionspartner¹⁰ ist:

$$T_3 = \kappa \cdot a_{\text{RNH}_2} [\text{NOClO}_4].$$

Für
$$K_1 = \frac{a_{\text{RNH}_2} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{RNH}_3^+}} = \frac{a_{\text{RNH}_2} \cdot \gamma \cdot m}{\gamma \cdot [\text{RNH}_3^+]}$$

ist
$$a_{\text{RNH}_2} = K_1 \frac{[\text{RNH}_3^+]}{m}$$

$[\text{NOClO}_4]$ ergibt sich aus der Hydrolysenkonstante des Nitrosylperchlorats:

$$K_2 = \frac{a_{\text{HClO}_4} \cdot a_{\text{HNO}_2}}{a_{\text{NOClO}_4} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{HClO}_4} \cdot [\text{HNO}_2]}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{NOClO}_4]}$$

und aus dem Zusammenhang der analytischen Konzentration der salpetrigen Säure (HNO_2) mit den wirklichen Konzentrationen der salpetrigen Säure $[\text{HNO}_2]$ und des Nitrosylperchlorats:

$$(\text{HNO}_2) = [\text{HNO}_2] + [\text{NOClO}_4].$$

Daraus errechnet sich:

⁹ Dieser Wert und auch der von uns im Jahre 1952 mitgeteilte stehen in guter Übereinstimmung mit dem Betrage, den *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd* im Jahre 1958 veröffentlichten. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, l. c. Anmerkung 1, IV. *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, J. Chem. Soc. [London] 1958, 65, 95.

¹⁰ *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. 78, 569 (1954).

$$[\text{HNO}_2] = \frac{K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} + m^2 \cdot \gamma^2} (\text{HNO}_2)$$

$$[\text{NOClO}_4] = \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} + m^2 \cdot \gamma^2} (\text{HNO}_2)$$

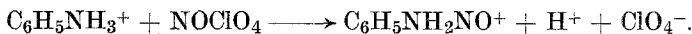
$$\text{und } T_3 = \kappa \cdot K_1 [\text{RNH}_3^+] (\text{HNO}_2) \frac{m \cdot \gamma^2}{K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} + m^2 \cdot \gamma^2}. \quad (3)$$

Die Tendenz der Perchlorsäure, mit salpetriger Säure Nitrosylperchlorat zu bilden, ist weit geringer als die Tendenz der Salzsäure, mit salpetriger Säure Nitrosylchlorid zu bilden. Dieser Befund ergibt sich aus der Tatsache, daß der Term T_3 bei Perchlorsäure erst bei viel höherer Säurekonzentration in Erscheinung tritt als der entsprechende Term bei Salzsäure.

Ein Vergleich von T_3 mit der entsprechenden Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid* für Nitrosylchlorid¹⁰ führt also zu dem Schlusse, daß bei den gegebenen Molalitäten $m^2 \gamma^2$ gegenüber $K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$ zu vernachlässigen ist, daß also:

$$\begin{aligned} T_3 &= \frac{\kappa K_1}{K_2} [\text{RNH}_3^+] (\text{HNO}_2) \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= \frac{\kappa K_1}{K_2} [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= k_3 [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \end{aligned}$$

T_4 ist der Geschwindigkeitsterm von *H. Schmid* und *A. F. Sami*^{1, IX}. Er entspricht der Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion:



Entsprechend der Berechnung von T_3 ist:

$$T_4 = \kappa' [\text{RNH}_3^+] [\text{NOClO}_4] = \kappa' [\text{RNH}_3^+] (\text{HNO}_2) \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} + m^2 \cdot \gamma^2}. \quad (4)$$

$m^2 \gamma^2$ ist nach der Diskussion des Terms T_3 bei den gegebenen Molalitäten der Perchlorsäure gegenüber $K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$ zu vernachlässigen. Daher ist

$$\begin{aligned} T_4 &= \frac{\kappa'}{K_2} [\text{RNH}_3^+] (\text{HNO}_2) \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= k_4 [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] \frac{m^2 \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \end{aligned}$$

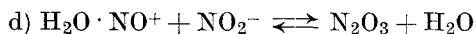
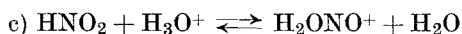
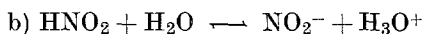
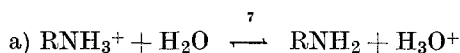
Je höher die Perchlorsäurekonzentration ist, um so kleiner ist die Konzentration des nichtionisierten Anilins, um so mehr tritt die Reaktion des

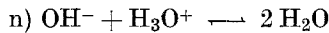
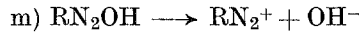
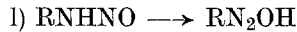
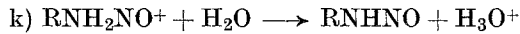
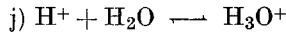
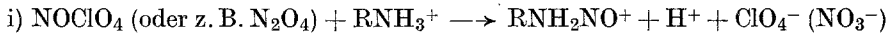
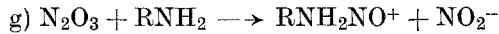
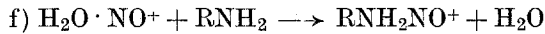
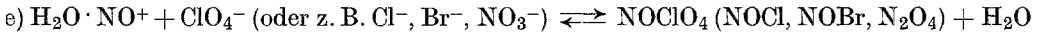
Nitrosylperchlorats mit dem nicht ionisierten Anilin gegenüber der Reaktion mit dem Aniliniumion zurück. Da Nitrosylechlorid ausschließlich mit dem nicht ionisierten Amin reagiert^{1, V, VI, 10}, neigten wir früher zu der Ansicht, daß alle übrigen Nitrosierungsmittel einzig und allein mit dem nicht ionisierten Amin in Reaktion treten. Wir interpretierten deshalb den Geschwindigkeitsterm T_4 in der Weise, daß das nicht ionisierte Amin mit einem Ion der Zusammensetzung $[\text{O}_3\text{Cl}-\overline{\text{O}}-\overline{\text{N}}=\overline{\text{O}}]^+$ rea-

giert^{1, IX}. Es erscheint uns aber doch naheliegender anzunehmen, daß manche Nitrosierungsmittel, wie Nitrosylperchlorat oder Distickstofftetroxyd^{1, IX}, auch mit dem Ion des aromatischenamins reagieren können. Eine Entscheidung zwischen den beiden Interpretationen des Geschwindigkeitsterms T_4 versuchen wir dadurch herbeizuführen, daß wir nun die gesamte Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung aromatischer Amine verschiedener Basenstärke eruieren.

Das Maximum, das die Geschwindigkeit der Diazotierung des Anilins in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration bzw. Salzsäuremolalität durchläuft¹⁰ [siehe Gleichung (3)], ist ein Kriterium dafür, daß der T_4 entsprechende Term [s. Gleichung (4)] bei der Diazotierung in salzsaurer Lösung in beachtlichem Ausmaße nicht in Erscheinung tritt. Die Geschwindigkeit der Diazotierung des Anilins in Abhängigkeit von der Perchlorsäurekonzentration kann hingegen wegen des Geschwindigkeitsterms T_4 [Gleichung (4)] kein Maximum aufweisen. Es gibt also für die Diazotierung zwei Gruppen von Säuren: eine Gruppe (z. B. Salzsäure und auch Schwefelsäure) mit einer hinsichtlich der Diazotierungsgeschwindigkeit optimalen Konzentration und eine Gruppe (z. B. Perchlorsäure oder Salpetersäure), bei der die Diazotierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration kein Maximum durchschreiten kann. Um eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Diazotierung in Säuren der Gruppe 1 zu erreichen, empfiehlt es sich entsprechend dem Österr. Pat. 191 399, Kl. 12 e₂, VI. 1957 von *H. Schmid*, die Diazotierung bei der optimalen Säurekonzentration vorzunehmen.

Nach Ergänzung des in der Abhandlung „Kinetik und Mechanismus der Diazotierung XI“ von *H. Schmid* und *A. Woppmann*^{1, XI} angeführten Reaktionsschemas der Diazotierung durch die vorliegenden Resultate ergibt sich folgender Reaktionsmechanismus:





Zusammenfassung

1. Die Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins in perchlorsaurer Lösung (Konzentration 0,05 bis 4 Mol/l) ist:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] \left(k_1 + k_2 \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{H}^+]} + \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} (k_3 + k_4 m) \right),$$

wobei m die Molalität, γ der Aktivitätskoeffizient der Perchlorsäure und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ die Aktivität des Wassers in der Perchlorsäurelösung ist.

Für 0°C sind je Min.:

$$k_1 = 2; k_2 = 450; k_3 = 2; k_4 = 1,75.$$

2. In Perchlorsäure unter 0,05 Mol/l geht

$$k_2 \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{H}^+]}$$

im obigen Klammersausdruck in

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

mit $k' = 45$ und $k'' = 0,1$ je Min. bei 0°C über.

3. Die Säuren, in denen die Diazotierung vorgenommen wird, werden in zwei Gruppen geschieden: In solche, bei denen der Geschwindigkeits-term mit k_4 keine nennenswerte Rolle spielt und bei denen infolgedessen bei einer bestimmten Säurekonzentration ein Maximum der Diazotierungsgeschwindigkeit auftritt, und in solche, bei denen der Geschwindigkeits-term mit k_4 so sehr in Erscheinung tritt, daß keine optimale Säurekonzentration hinsichtlich der Diazotierungsgeschwindigkeit zu beobachten ist.

4. Nach Diskussion der einzelnen Geschwindigkeitsterme wird das bisherige Reaktionsschema der Diazotierung von *H. Schmid* und *A. Woppmann*^{1, XI} durch die vorliegenden Ergebnisse ergänzt.