

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 15. Mitt.:

Kinetik der anorganischen Startreaktion der Diazotierung¹

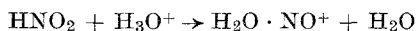
Von

H. Schmid und A. Woppmann

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

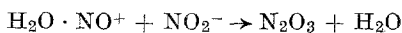
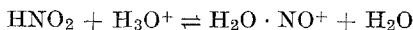
(Eingegangen am 23. Oktober 1959)

Es werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Primärreaktion der Diazotierung, nämlich der Bildung des Nitrosoacidiumions aus salpetriger Säure und Hydroxoniumion:



bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die thermodynamischen Aktivierungsgrößen dieser Urreaktion werden daraus errechnet.

Die Resultate werden aus der Kinetik der Diazotierung des Anilins in Nitritpufferlösungen und in schwach sauren ungepufferten Lösungen geschöpft, bei welchen nur die beiden anorganischen Urreaktionen

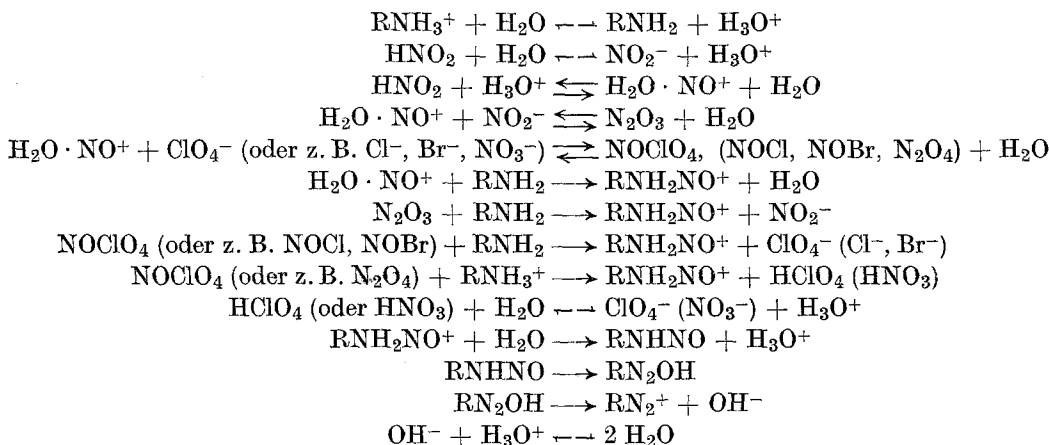


kinetisch in Erscheinung treten.

Alle unsere kinetischen Ergebnisse der Diazotierung² lassen sich durch folgenden Reaktionsmechanismus darstellen:

¹ Originalvortrag von *Hermann Schmid* beim XVII. Internat. Kongr. Reine u. Angew. Chem. (München, 2. Sept. 1959).

² 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. 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);



Das Ion des Amins steht mit dem nichtionisierten Amin, die salpetrige Säure mit dem Nitrition ständig im laufenden Gleichgewichte. Die eigentliche Startreaktion der Diazotierung ist, der Anschauung von *J. Kenner*³ und *C. K. Ingold*⁴ folgend, der Umsatz der salpetrigen Säure mit Hydroxoniumion zu Nitrosoacidiumion. Das Nitrosoacidiumion ist das hydratisierte Nitrosylium ebenso wie Hydroxoniumion das hydratisierte Wasserstoffion ist. Das freie Nitrosylium tritt kinetisch ebenso wenig in Erscheinung⁵ wie das freie Wasserstoffion beispielsweise bei den Säurekatalysen. Das Nitrosoacidiumion überträgt das Nitrosylium NO^+ auf Nitrition, auf die übrigen Anionen der Säuren, die zugegen sind, und auf das nichtionisierte Amin. Außer Nitrosoacidiumion wirken Distickstofftrioxyd (Nitrosylnitrit) und die übrigen Nitrosylverbindungen als Nitrosierungsmittel der Amine. Das entstandene Nitrosamin lagert sich in das Diazoniumhydroxyd um.

Unsere Erforschung des Reaktionsmechanismus der Diazotierung zeigt uns den Weg, wie wir die Kinetik der Startreaktion der Diazotierung aus den Messungen der Diazotierungsgeschwindigkeit herauschälen können. Da zum Unterschied von Nitrosylechlorid^{2, I, X} und

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. 12e₂. (Juni 1957); *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **81**, 603 (1957); XIII. und XIV. *H. Schmid* und *Ch. Essler*, Mh. Chem. **88**, 1110 (1957); **90**, 222 (1959).

³ *J. Kenner*, J. chem. Soc. [London] **1934**, 838; Chem. & Ind. **60**, 443, 899 (1941).

⁴ *C. K. Ingold*, Bull. soc. chim. France, [5] **19**, 667 (1952).

⁵ Siehe *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, J. chem. Soc. [London] **1957**, 93.

Nitrosylbromid^{2, II, XII} Nitrosylperchlorat^{2, IX, XIV} und Nitrosylnitrat (Distickstofftetroxyd)^{2, IX} als Nitrosierungsmittel erst bei höheren Konzentrationen der entsprechenden Säuren ins Gewicht fallen, eignen sich Perchlorsäure und Salpetersäure für die Diazotierung zur Ermittlung des Zeitgesetzes der Primärreaktion. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt nach unserer üblichen Methode, nämlich in der Weise, daß der chemische Vorgang in geeigneten Zeitabständen nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge gestoppt und der entstandene Azofarbstoff auf photometrischem Wege quantitativ bestimmt wurde.

Wir haben im Jahre 1952 folgende Geschwindigkeitsgleichung für die Diazotierung in schwach salpetersauren Lösungen (bis zu 0,2 Mol Salpetersäure je Liter Lösung) veröffentlicht^{2, IV}:

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

Diese Geschwindigkeitsgleichung gilt nach unseren weiteren Untersuchungen auch für schwach perchlorsaure Lösungen.

Wenn $k_2 [H_3O^+] \gg [C_6H_5NH_3^+]$, ist

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

Unter den Versuchsbedingungen, bei denen die bereits im Jahre 1936 veröffentlichte Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid* und *G. Muhr*⁶ zurecht besteht, ist die zeitbestimmende Reaktion der Diazotierung nach der Interpretation unserer Geschwindigkeitsgleichung durch *L. P. Hammett*⁷ der Umsatz zwischen Distickstofftrioxyd und dem nichtionisierten Amin, denn

$$[N_2O_3] = K [HNO_2]^2$$

$$[C_6H_5NH_2] = K' \frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[H_3O^+]}$$

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = \text{prop. } [N_2O_3] [C_6H_5NH_2]$$

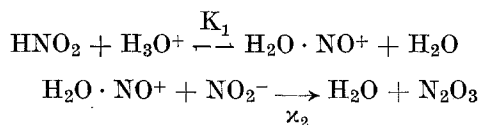
Wenn $k_2 [H_3O^+] \ll [C_6H_5NH_3^+]$,
ist

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k_1 [HNO_2]^2$$

⁶ *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **42**, 580 (1936).

⁷ *L. P. Hammett*, Physic. Org. Chem., Mc. Graw-Hill, New York-London 1940.

In diesem Falle verbleiben von unserem Reaktionsschema nur die beiden anorganischen Umsätze:



Die Bildung des Nitrosoacidiumions steht im vorgelagerten Gleichgewicht zur zeitbestimmenden Reaktion zwischen dem Nitrosoacidiumion und dem Nitrition.

$$[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+] = K_1 [\text{HNO}_2] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Die Geschwindigkeit der Bildung des Distickstofftrioxyds, beziehungsweise des Diazoniumions ist unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten der beiden einwertigen Ionen $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+$ und NO_2^- im Sinne der *Brönstedtschen* Theorie des kritischen Komplexes

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} &= \varkappa_2 [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+] [\text{NO}_2^-] f^2 \\ &= f^2 \varkappa_2 K_1 [\text{HNO}_2] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{NO}_2^-] \\ &= f^2 \varkappa_2 K_1 \frac{K_s}{f^2} [\text{HNO}_2]^2 \\ &= \frac{f^2 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \end{aligned}$$

für K_s

daher:

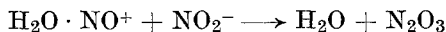
$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \varkappa_2 K_1 K_s [\text{HNO}_2]^2 = k_1 [\text{HNO}_2]^2$$

$$K_1 = \frac{\varkappa_1'}{\varkappa_1}, \text{ für } \varkappa_1 \cdot [\text{HNO}_2] [\text{H}_3\text{O}^+] = \varkappa_1' \cdot [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+]$$

$$k_1 = \frac{\varkappa_1'}{\varkappa_1} \cdot K_s$$

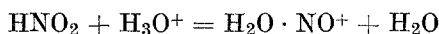
Der Geschwindigkeitskoeffizient k_1 ist ein komplexer; er besteht aus dem wirklichen Geschwindigkeitskoeffizienten \varkappa_2 , der Gleichgewichtskonstante K_s und der Gleichgewichtskonstante K_1 oder dem Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten $\frac{\varkappa_1'}{\varkappa_1}$, unserer zur Diskussion stehenden Reaktion.

Bei Steigerung der Nitritkonzentration kann der Umsatz

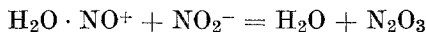


so sehr beschleunigt und bei gleichzeitiger Verminderung der Wasser-

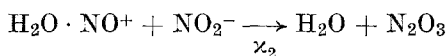
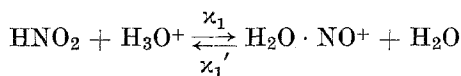
stoffionkonzentration der Umsatz zwischen salpetriger Säure und Hydroxoniumion so sehr verzögert werden, daß die Reaktion



nicht mehr im vorgelagerten Gleichgewichte zur Reaktion



steht, sondern daß die Bildung des Nitrosoacidiumions aus salpetriger Säure und Hydroxoniumion als Zeitreaktion in den Vordergrund tritt:



Die Geschwindigkeit der Bildung von Distickstofftrioxyd, beziehungsweise des Diazoniumions ist:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \kappa_2 [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+] [\text{NO}_2^-] f^2$$

Die Konzentration des Nitrosoacidiumions errechnet sich aus der Stationaritätsgleichung für dieses Ion

$$\kappa_1 [\text{HNO}_2] [\text{H}_3\text{O}^+] = \kappa_1' [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+] + \kappa_2 [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+] [\text{NO}_2^-] f^2$$

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{\kappa_1 K_s}{\frac{\kappa_1'}{\kappa_2} + f^2 [\text{NO}_2^-]} \cdot [\text{HNO}_2]^2 = T [\text{HNO}_2]^2$$

wobei

$$T = \frac{\kappa_1 K_s}{\frac{\kappa_1'}{\kappa_2} + f^2 [\text{NO}_2^-]}$$

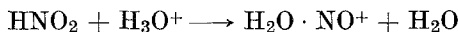
Der Ausdruck $T = \frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{[\text{HNO}_2]^2 dt}$ kann also durch Bestimmung der Diazotierungsgeschwindigkeit in Nitritpufferlösungen ermittelt werden.

⁸ Vorliegende Geschwindigkeitsgleichung für die Diazotierung in Nitritpufferlösungen zeigt, daß die Geschwindigkeit bei gleichbleibender Salpetersäurekonzentration mit zunehmendem Term $f^2 [\text{NO}_2^-]$ abnimmt. Aus der Tab. 1 ist der gegenläufige Gang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Nitritkonzentration ersichtlich.

In schwach saurer Lösung bei verschwindender Nitritkonzentration erhielten wir den Geschwindigkeitskoeffizienten

$$k_1 = \frac{\alpha_1 K_s}{\frac{\alpha_1'}{\alpha_2}}$$

Aus den beiden Gleichungen für T und k_1 mit den beiden Unbekannten α_1 und $\frac{\alpha_1'}{\alpha_2}$ können wir also entsprechend unserer im Jahre 1957 veröffentlichten Methode^{2, XI} den Geschwindigkeitskoeffizienten α_1 der Reaktion



berechnen.

Wir bestimmten k_1 für 0° C, 15° C und 25° C.

Die Ermittlung von k_1 erfolgt aus unseren beiden Gleichungen mit den zwei Unbekannten k_1 und k_2 :

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

und bei höherer Konzentration des Hydroxoniumions

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

Die 2. Gleichung ist einer der Geschwindigkeitsterme der Gesamtgeschwindigkeitsgleichung der Diazotierung, die von *H. Schmid* und *Ch. Essler*^{2, XIV} bei 0°, 15° und 25° C ermittelt wurde. (S. Quotient der Geschwindigkeitskoeffizienten $\frac{k_1}{k_2}$ bei den Tab. 2 bis 4.) k_1 kann aus den beiden Gleichungen differentiell berechnet werden, wenn die Konzentration des gebildeten Diazoniumions nur wenige Prozente der Anfangskonzentration des Reaktionspartners beträgt, der in der Minderheit vorhanden ist. Bei höherer Temperatur ist das Ausmaß des gebildeten Diazoniumions so groß, daß die Ermittlung von k_1 nicht mehr differentiell erfolgen kann. Die Integration ist sehr einfach, wenn die Versuchsbedingungen so gewählt sind, daß $k_2 [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$, daß also

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

Für die wirkliche Konzentration der salpetrigen Säure $[\text{HNO}_2]$ ist einzusetzen:

$$[\text{HNO}_2] = (\text{HNO}_2) - [\text{NO}_2^-],$$

wobei (HNO_2) die analytische Konzentration der salpetrigen Säure, $[\text{NO}_2^-]$ die wirkliche Konzentration des Nitritions bedeutet.

$$[\text{HNO}_2] = \frac{(\text{HNO}_2)}{\frac{K_s}{f^2 [\text{H}_3\text{O}^+] + 1}}$$

Es ist daher

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{k_1(a-x)^2}{\left(\frac{K_s}{f^2 [\text{H}_3\text{O}^+] + 1}\right)^2} = q(a-x)^2$$

wobei a die analytische Anfangskonzentration der salpetrigen Säure, x die bis zur Zeit t umgesetzte analytische Konzentration der salpetrigen Säure in Molen je Liter Lösung bedeutet.

$$q = \frac{k_1}{\left(\frac{K_s}{f^2 [\text{H}_3\text{O}^+] + 1}\right)^2} = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

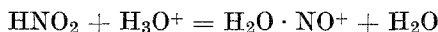
Die k_1 -Werte sind in den Tab. 2 bis 4 zusammengestellt.

Tab. 5 gibt die T -Werte für 0° , 15° und 25° C, die aus den Geschwindigkeitsmessungen der Diazotierung in Nitritpufferlösungen auf differentiellm Wege berechnet wurden. Aus den T - und k_1 -Werten errechnen sich die α_1 -Werte. Je höher die Nitritkonzentration ist, umso größer wird der Unterschied zwischen T und k_1 , umso größer wäre die Genauigkeit der daraus ermittelten α_1 -Werte. Versuche mit sehr hohen Nitritkonzentrationen können aber rechnerisch nicht ausgewertet werden, da die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach der *Debye-Hückel*-Formel nicht mehr zulässig ist. Die Nitritkonzentration 0,1 Mol je Liter Lösung ist gerade hoch genug, daß der erforderliche Unterschied zwischen T und k_1 gewährleistet ist und daß die Anwendung der *Debye-Hückel*-Gleichung für die Einführung der Aktivitätskoeffizienten in die Geschwindigkeitsgleichung im Sinne *Brønsted*s noch gerechtfertigt erscheint. Die α_1 -Werte, die auf die Minute bezogen sind, sind in der Größenordnung 10^4 .

Im Hinblick auf die Säure-Basengleichung



die oft die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion der allgemeinen Säure-Basenkatalyse⁹ darstellt, nehmen wir an, daß die Reaktion:



eine Urreaktion ist¹⁰, also nicht mehr in weitere Teilreaktionen zerlegbar

⁹ Siehe z. B. *H. Schmid*, Handb. Katal., herausgeg. von *G. M. Schwab*, Bd. VII., S. 1. Springer-Verlag, Wien 1943.

¹⁰ Vgl. hingegen die Anschauung von *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, J. chem. Soc. [London] 1958. 91.

ist. Unter dieser Voraussetzung können wir aus der *Eyringschen* Beziehung

$$\kappa_1 = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad 11$$

die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* des Umsatzes der salpetrigen Säure mit Hydroxoniumion berechnen. Die Temperaturabhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie liefert uns die Aktivierungsentropie

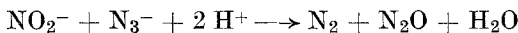
$$\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} = -\Delta S^*$$

und durch die beiden Aktivierungsgrößen ΔG^* und ΔS^* ist die Aktivierungsenthalpie

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T \Delta S^*$$

gegeben. Die Tab. 6 gibt eine Zusammenstellung der gefundenen Aktivierungsgrößen.

F. Seel und *R. Schwaebel*¹² haben seinerzeit die Kinetik der Nitrit-Azid-Reaktion



in Essigsäure-Acetat-Lösungen studiert. Unter der Voraussetzung, daß bei ihren Versuchsbedingungen die zeitbestimmende Reaktion der Umsatz der salpetrigen Säure mit dem Hydroxoniumion ist, errechnen sie für die Aktivierungsgrößen folgende Werte:

$$\Delta G^* = 13,7 \text{ kcal}$$

$$\Delta S^* = 7 \text{ [Cl]}$$

$$\Delta H^* = 15,7 \text{ kcal}$$

Den Geschwindigkeitskoeffizienten, der unserem κ_1 entspricht, gibt *Seel* in einer späteren Abhandlung¹³ für 25° C und die Ionenstärke 0,5 bis 1 zu $1,75 \cdot 10^5$ je Min. an. Nachdem *Seel* und seine Mitarbeiter bei ihren weiteren Untersuchungen einen spezifischen Einfluß der Essigsäure-Acetatpufferlösung auf die Geschwindigkeit der Nitrit-Azidreaktion festgestellt haben, ziehen sie die Resultate, die sie für die Reaktion der salpetrigen Säure mit Hydroxoniumion errechnet haben, in Zweifel¹⁴. Da aber ihre oben angegebenen Größen den unseren ziemlich nahe kommen, ist wohl der Schluß gerechtfertigt, daß bei der Nitrit-Azidreaktion unter den Ver-

¹¹ Da das *Plancksche* Wirkungsquantum h auf die Sek. bezogen wird, ist in diese Gleichung der 60. Teil der in den Tabellen auf die Min. bezogenen κ_1 -Werte einzusetzen.

¹² *F. Seel* und *R. Schwaebel*, *Z. anorg. allg. Chem.* **274**, 169 (1953).

¹³ *F. Seel*, *Z. Elektrochem.* **60**, 744 (1956).

¹⁴ *F. Seel*, *R. Wölfe* und *G. Zwarg*, *Z. Naturforsch.* **13**, b 136 (1958).

suchsbedingungen, die *Seel* und *Schwaebel* angegeben haben, der Umsatz zwischen salpetriger Säure und Hydroxoniumion als Zeitreaktion vorherrscht.

In Nitritpufferlösungen sind keine schwachen Säuren und keine Anionen schwacher Säuren zugegen, die nicht an der Reaktion der salpetrigen Säure mit Hydroxoniumion beteiligt sind, daher werden unsere kinetischen Ergebnisse durch „reaktionsfremde“ Puffer¹⁵ nicht beein-

Tabelle 1.

Reaktionszeit 1 Min. $(C_6H_5NH_2) \cdot 10^3 = 0,5$, $(HClO_4) \cdot 10^3 = 1$

$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$(C_6H_5N_2^+) \cdot 10^6$		
	0°C	15°C	25°C
50	20,8	98,8	218,8
100	20,2*	94,7	208,9
200	17,0	91,2	199,5
400	14,8	76,5	170,6
800	12,9	67,8	150,0

* S. Tab. 5.

Tabelle 2. 0°C, Reaktionszeit 1 Min.

$(C_6H_5NH_2) \cdot 10^3$	$(HClO_4) \cdot 10^3$	$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$[C_6H_5NH_2] \cdot 10^5$	$[C_6H_5NH_3^+] \cdot 10^5$	$[HNO_2] \cdot 10^5$	$[NO_2^-] \cdot 10^5$	$[H_3O^+] \cdot 10^5$	$(C_6H_5N_2^+) \cdot 10^6$	$(C_6H_5N_2^+) \cdot 10^6$ ($NaNO_2$)	k_1
1	2	1	1,76	98,24	54,8	45,2	47,0	12,4	1,2	43,2
5	6	1	8,04	491,96	55,7	44,3	52,3	13,5	1,3	44
								14,3	1,4	46,5
5	7	1	3,4	496,6	75,2	24,8	128,2	26,7	2,7	48,6
								27,0	2,7	49,2
5	8	3	4,4	495,6	207,9	92,1	96,5	188,3	6,3	46,7*
								190,2	6,4	47,1*
										46,5 Mittel

$$\frac{k_1}{k_2} = 450 \quad K_s = \frac{f^2 [H_3O^+] [NO_2^-]}{[HNO_2]} = 3,5 \cdot 10^{-4} \quad \log f = -0,344 \cdot \sqrt{\text{ion. Konz.}}$$

$$K' = \frac{[C_6H_5NH_2] [H_3O^+]}{[C_6H_5NH_3^+]} = 8,62 \cdot 10^{-6}$$

* Integriert

trächtig. Unsere bereits im Jahre 1952 mitgeteilte Methode, ausschließlich mit Nitritpufferlösungen zu arbeiten, erlaubt also eine einwandfreie Herausschälung der Kinetik der Reaktion zwischen salpetriger Säure und Hydroxoniumion aus den Geschwindigkeitsmessungen der Diazotierung.

¹⁵ Siehe die von *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd* kritisierten Arbeiten verschiedener Verfasser. *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 88.

Tabelle 3. 15° C, Reaktionszeit 1 Min.

$(C_6H_5NH_2) \cdot 10^3$	$(HClO_4) \cdot 10^3$	$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$[C_6H_5NH_2] \cdot 10^2$	$[C_6H_5NH_3^+] \cdot 10^2$	$[HNO_2] \cdot 10^2$	$[NO_2^-] \cdot 10^2$	$[H_3O^+] \cdot 10^2$	$(C_6H_5N_2^+) \cdot 10^2$	$\frac{(C_6H_5N_2^+)}{(NaNO_2)} \cdot 10^2$	k_1
1	2	1	3,05	96,95	51,3	48,7	51,7	53,7	5,4	219
5	6	1	13,56	486,44	53,3	46,7	60,3	61,3	6,1	220
5	7	1	6,13	493,87	71,5	28,5	134,6	98,6	9,9	214,5*
5	8	3	7,66	492,34	199,6	100,7	108,0	104,7	10,5	229*
								660,7	22	213*
										219 Mittel

$$\frac{k_1}{k_2} = 1600 \quad K_8 = \frac{f^2 [H_3O^+] [NO_2^-]}{[HNO_2]} = 4,42 \cdot 10^{-4}; \log f = -0,353 \cdot \sqrt{\text{ion. Konz.}}$$

$$K' = \frac{[C_6H_5NH_2] [H_3O^+]}{[C_6H_5NH_3^+]} = 1,68 \cdot 10^{-5}$$

Tabelle 4. 25° C, Reaktionszeit 1 Min.

$(C_6H_5NH_2) \cdot 10^3$	$(HClO_4) \cdot 10^3$	$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$[C_6H_5NH_2] \cdot 10^2$	$[C_6H_5NH_3^+] \cdot 10^2$	$[HNO_2] \cdot 10^2$	$[NO_2^-] \cdot 10^2$	$[H_3O^+] \cdot 10^2$	$(C_6H_5N_2^+) \cdot 10^2$	$\frac{(C_6H_5N_2^+)}{(NaNO_2)} \cdot 10^2$	k_1^*
1	2	1	4,41	95,59	49,3	50,7	55,1	121	12,1	571
5	6	1	18,43	481,57	52,1	47,9	66,4	134,9	13,5	580
5	8	3	10,71	489,29	194,7	105,3	116,0	130,7	13,1	561
								1231,9	41	562
										569 Mittel

$$\frac{k_1}{k_2} = 3400 \quad K_8 = \frac{f^2 [H_3O^+] [NO_2^-]}{[HNO_2]} = 5,1 \cdot 10^{-4}; \log f = -0,358 \sqrt{\text{ion. Konz.}}$$

$$K' = \frac{[C_6H_5NH_2] [H_3O^+]}{[C_6H_5NH_3^+]} = 2,54 \cdot 10^{-5}$$

* Integriert

Tabelle 5

Temp. °C	$(C_6H_5NH_2) \cdot 10^2$	$(HClO_4) \cdot 10^3$	$(NaNO_2) \cdot 10^3$	$[C_6H_5NH_2] \cdot 10^1$	$[HNO_2] \cdot 10^1$	$[H_3O^+] \cdot 10^0$	Zeit Min.	$(C_6H_5N_2^+) \cdot 10^2$	$\frac{(C_6H_5N_2^+)}{(C_6H_5NH_2)} \cdot 10^2$	T	k_1	$x_1 \cdot 10^{-4}$
0	1	1	100	6,56	6,52	4,5	1	12,7	1,3	29,9	46,5	1,18
0	0,5	1	100	3,05	8,0	5,5	1	20,2	4,0	31,6	46,5	1,39
15	1	1	100	7,3	7,24	6,5	1	79,4	7,9	151,8	219	5,4
15	0,5	0,5	100	4,15	4,11	4,0	1	26,3	5,3	155,9	219	5,9
25	0,5	0,5	50	4,0	3,94	6,5	0,5	34,1	6,8	441	569	11,3
25	0,5	0,5	100	4,25	4,21	4,5	0,5	37,2	7,5	422	569	15,3

Tabelle 6

°C	15	0	25
κ_1 je Min.	$5,7 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$
ΔG^* cal	$12,9 \cdot 10^3$	$13,0 \cdot 10^3$	$12,86 \cdot 10^3$
ΔH^* cal	$15,0 \cdot 10^3$	$15,0 \cdot 10^3$	$14,65 \cdot 10^3$
ΔS^* [Cl]		7,3	6,0

Zusammenfassung

1. Es werden die Koeffizienten der von *H. Schmid* und *A. Woppmann* gefundenen Geschwindigkeitsgleichung^{1, IV} der Diazotierung des Anilins in perchlorsaurer Lösung bei 0°, 15° und 25° C bestimmt.

2. Ebenso werden die Koeffizienten der für Nitritpufferlösungen geltenden Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins von *H. Schmid* und *A. Woppmann*^{1 XI} für 0°, 15° und 25° C ermittelt.

3. Aus diesen kinetischen Ergebnissen werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion



für die Temperaturen 0°, 15° und 25° C berechnet (Tab. 6).

4. Unter der Voraussetzung, daß die Reaktion der salpetrigen Säure mit Hydroxoniumion eine Urreaktion ist, werden die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* , die Aktivierungsentropie ΔS^* und die Aktivierungsenthalpie ΔH^* dieser Reaktion für das Temperaturintervall zwischen 0° und 25° C berechnet (Tab. 6).

5. Es wird gezeigt, daß bei dem von *F. Seel* und *R. Schwaebel*¹² untersuchten Nitrit-Azid-Umsätze unter den von ihnen gewählten Bedingungen die Reaktion der salpetrigen Säure mit Hydroxoniumion als Zeitreaktion vorherrscht, was im Einklange mit der ursprünglichen Auffassung der zitierten Autoren steht.