

## Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 16. Mitt.:

Kinetik der Reaktionen des Nitrosoacidiumions und des Distickstofftrioxyds mit diazotierbaren Aminen<sup>1</sup>

Von

Hermann Schmid und Christoph Essler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1960)

1. Unsere bereits veröffentlichte Bestimmung der gesamten Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins in perchlorsaurer Lösung bei 0°C<sup>2</sup>, XIV

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = [RNH_3^+][HNO_2] \left\{ k_1 + k_2 \frac{[HNO_2]}{[H^+]} + \frac{m\gamma^2}{\alpha_{H_2O}} (k_3 + k_4 m) \right\}$$

( $\gamma$  Aktivitätskoeffizient,  $m$  Molalität der Perchlorsäure,  $\alpha_{H_2O}$  Aktivität des Wassers) wurde durch die bei 15°C und 25°C ergänzt.

---

<sup>1</sup> Originalvortrag von *Hermann Schmid* bei der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Stuttgart, 27. April 1960.

<sup>2</sup> 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. internat. 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 Ber.: *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 e<sub>2</sub> (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); XV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **90**, 903 (1959).

Weiters wurde das gesamte Zeitgesetz für die Diazotierung des o-, m-, p-Chloranilins und des o-, m-, p-Toluidins in perchlorsauren Lösung bei 0°C und 25°C aufgestellt.

2. Aus der Gesamtgeschwindigkeitsgleichung wurden die Zeitgesetze der Reaktionen des aromatischen Amins mit dem hydratisierten Nitrosylion einerseits, mit dem Distickstofftrioxyd andererseits herausgeschält.

3. Die diesen Geschwindigkeitsgleichungen zugeordneten Geschwindigkeitskoeffizienten stehen ebenso wie die von uns<sup>2</sup>, X, XIII bereits veröffentlichten Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung aromatischer Amine durch Nitrosylchlorid zur Basenstärke der aromatischen Amine in gleicher Beziehung wie die Katalysekoeffizienten der allgemeinen Säure-Basenkatalyse zur Basenstärke des Katalysators (*Brönstedsche* Beziehung).

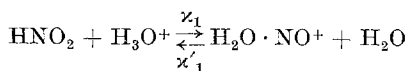
4. Es werden die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen der aromatischen Amine mit dem hydratisierten Nitrosylion und mit Distickstofftrioxyd für 25°C berechnet und mit den bereits veröffentlichten absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen der aromatischen Amine mit Nitrosylchlorid verglichen.

5. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung aromatischer Amine steigen in der Reihenfolge der Nitrosierungsmittel  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+$  stark an. Diese Reihenfolge läßt sich mit der Beziehung in Einklang bringen, daß der Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung aromatischer Amine um so größer ist je größer die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse des Nitrosierungsmittels zu hydratisiertem Nitrosylion ist. In Analogie zur Säurestärke wird diese Hydrolysenkonstante als Nitrosierungsstärke bezeichnet.

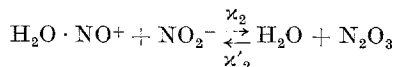
Es wird gezeigt, daß salpetrige Säure als Nitrosierungsmittel nicht in Erscheinung treten kann.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung aromatischer Amine durch das hydratisierte Nitrosylion sind am größten, bei 25°C ist die Größenordnung  $10^{10}$  je Sekunde.

6. Im Anschluß an die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten  $\kappa_1$  der anorganischen Startreaktion der Diazotierung durch *H. Schmid* und *A. Woppmann*<sup>2</sup>, XV

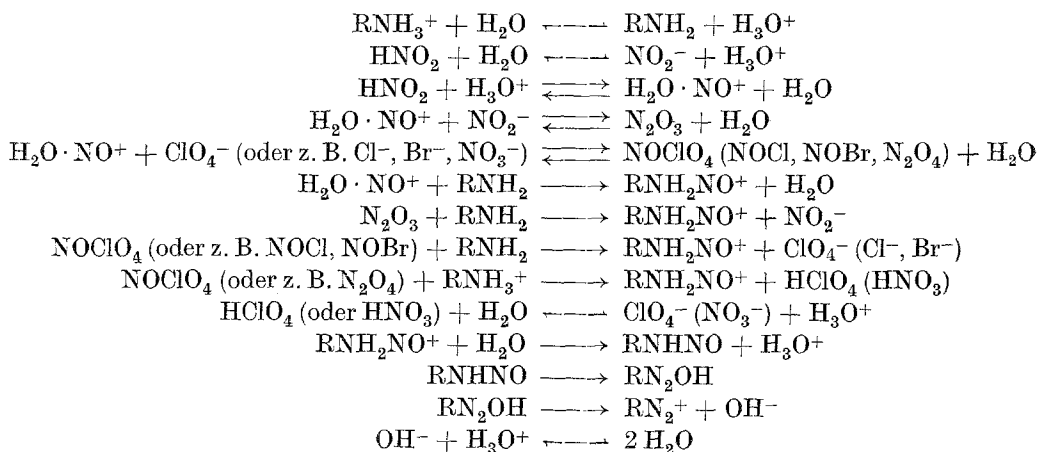


werden der Geschwindigkeitskoeffizient  $\kappa'_1$  der Gegenreaktion und die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hin- und Rückreaktion  $\kappa_2$  und  $\kappa'_2$ ,



für 25°C berechnet.

Nach unseren bisherigen Forschungsergebnissen<sup>2</sup> geht der Mechanismus der Diazotierung über eine Fülle von Folgereaktionen, die aus dem folgenden Reaktionsschema zu ersehen sind:



Das Ion des Amins steht mit dem nichtionisierten Amin, die salpetrige Säure mit dem Nitrition ständig im laufenden Gleichgewichte. Die Startreaktion der Diazotierung ist der Umsatz der salpetrigen Säure mit Hydroxoniumion zu Nitrosoacidiumion, wie *C. K. Ingold* und *E. D. Hughes*<sup>3</sup> die Verbindung der salpetrigen Säure mit dem Wasserstoffion nennen. Der eine von uns (*H. Schmid*) berichtete bereits ausführlich über die von ihm und *A. Woppmann* studierte Kinetik der Bildung des Nitrosoacidiumions bei der Diazotierung am 2. September 1959 beim XVII. Internationalen Kongresse für reine und angewandte Chemie in München<sup>2</sup>, XV.

Wir machten in dieser Mitteilung die Annahme, daß das Nitrosoacidiumion das hydratisierte Nitrosylion sei. Nach einer privaten Mitteilung des Herrn *F. Seel* vom 23. Februar 1960 schließt er aus spektralphotometrischen Untersuchungen, daß durch Protonierung der salpetrigen Säure das hydratisierte Nitrosylion entsteht.

Der Umsatz des hydratisierten Nitrosylions mit dem Nitrition führt — der Anschauung von *C. K. Ingold* und *E. D. Hughes*<sup>4</sup> folgend — zu Distickstofftrioxyd. Die hier zur Diskussion stehenden Reaktionen sind die Übertragung des Nitrosylions vom Nitrosoacidiumion (hydratisierten Nitrosylion) und vom Distickstofftrioxyd auf die nichtionisierten Amine unter Bildung des Ions  $\text{RNH}_2\text{NO}^+$ , das durch Abspaltung des Wasserstoffions in Nitrosamin  $\text{RNHNO}$  und schließlich in Diazoniumion  $\text{RN}_2^+$  übergeht.

Um die Kinetik dieser Reaktionen aus der Fülle der Teilreaktionen möglichst genau herauszuschälen zu können, sind die kinetischen Messungen der Diazotierung in einer Säure vorzunehmen, deren spezifischer Einfluß

<sup>3</sup> *C. K. Ingold*, Bull. soc. chim. France [5] **19**, 667 (1952).

<sup>4</sup> Anm. 3 und *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 90.

auf die Reaktionsgeschwindigkeit erst bei höheren Säurekonzentrationen ins Gewicht fällt. Unsere kinetische Untersuchung der Diazotierung des Anilins in perchlorsaurer Lösung<sup>2, XIV</sup> zeigte, daß der spezifische Einfluß der Perchlorsäure durch Bildung von Nitrosylperchlorat als zusätzliches Nitrosierungsmittel erst bei etwa 0,3 Molen je Liter Lösung in Erscheinung tritt; daher sind die kinetischen Messungen der Diazotierung in Perchlorsäure zur Lösung des vorliegenden Problems besonders geeignet. Wir fanden für die Gesamtgeschwindigkeitsgleichung der Diazotierung in perchlorsaurer Lösung<sup>2, XIV</sup>.

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = T_1 + T_2 + T_3 + T_4$$

$$T_1 = k_1 [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2]$$

$$T_2 = k_2 \frac{[C_6H_5NH_3^+] [HNO_2]^2}{[H^+]}$$

$$T_3 = k_3 [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2] \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{H_2O}}$$

$$T_4 = k_4 [C_6H_5NH_3^+] [HNO_2] \frac{m^2 \gamma^2}{a_{H_2O}}$$

wobei  $m$  die Molalität der Perchlorsäure,  $\gamma$  der Aktivitätskoeffizient der Perchlorsäure,  $a_{H_2O}$  die Aktivität des Wassers in der Perchlorsäurelösung und die eckig geklammerten Symbole die wirklichen Konzentrationen in Molen je Liter Lösung bedeuten.

Während in die Geschwindigkeitsterme  $T_3$  und  $T_4$  die Aktivität der Perchlorsäure eingeht<sup>5</sup>, sind die Terme  $T_1$  und  $T_2$  unabhängig von der Natur der Säure. Die Geschwindigkeitsterme  $T_1$  und  $T_2$  entsprechen den Zeitgesetzen der uns hier interessierenden Reaktionen des hydratisierten Nitrosyliums und des Distickstofftrioxyds mit den aromatischen Aminen, denn die Terme  $T_1$  und  $T_2$  können in nachfolgender Weise transformiert werden:

$$T_1 = k_1 [RNH_3^+] [HNO_2] = k_1' [RNH_2] [H^+] [HNO_2] = \\ = k_1'' [RNH_2] [H_2O \cdot NO^+]$$

$$T_2 = k_2 \frac{[RNH_3^+] [HNO_2]^2}{[H_3O^+]} = k_2' [RNH_2] [HNO_2]^2 = k_2'' [RNH_2] [N_2O_3].$$

Die bereits veröffentlichte Bestimmung der gesamten Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins bei 0° C<sup>2, XIV</sup> wurde durch die bei

<sup>5</sup> Nach *H. Schmid* und *Ch. Essler*<sup>2, XIV</sup> entspricht  $T_3$  der Teilreaktion:  $C_6H_5NH_2 + NOClO_4 \longrightarrow C_6H_5NH_2NO^+ + ClO_4^-$ ,  $T_4$  der Reaktion:  $C_6H_5NH_3^+ + NOClO_4 \longrightarrow C_6H_5NH_2NO^+ + HClO_4$ .

15° C und 25° C ergänzt. Weiters wurde das gesamte Zeitgesetz für o-, m-, p-Chloranilin und o-, m-, p-Toluidin bei 0° C und 25° C aufgestellt.

Die Konzentrationen der Amine und der salpetrigen Säure wurden von  $0,5 \cdot 10^{-3}$  bis  $3 \cdot 10^{-3}$  Mol je Liter, die Konzentration der Perchlorsäure von 0,05 bis 4 Mol je Liter Lösung und die Reaktionszeit von 0,25 bis 3 Minuten variiert. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte wie bisher, 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.

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Geschwindigkeitsterme waren folgende Befunde maßgebend: Der Term  $T_1$  ist unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration und erstreckt sich somit über den gesamten Konzentrationsbereich der Perchlorsäure. Während die Terme  $T_3$  und  $T_4$  über einer Perchlorsäurekonzentration von etwa 1 Mol je Liter Lösung mit der Säurekonzentration erheblich ansteigen, geht der prozentuelle Beitrag des Terms  $T_2$  zur Diazotierungsgeschwindigkeit infolge seiner reziproken Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration stark zurück.

Die in nachfolgender Tabelle angeführten Geschwindigkeitskoeffizienten sind das Ergebnis von über 700 kinetischen Messungen. Ihre Werte, in die Gesamtgeschwindigkeitsgleichung eingesetzt, ergeben den berechneten Umsatz, der mit dem experimentell gefundenen Umsatz gut übereinstimmt (Siehe <sup>2</sup>, XIV). Für einen Gesamtumsatz von weniger als 10% des im Unterschuß befindlichen Reaktionspartners wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten auf differentielllem Wege berechnet; für einen Gesamtumsatz über 10% des im Unterschuß befindlichen Reaktionspartners wurde die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung angewendet. Die Integration erfolgte durch nachstehendes Näherungsverfahren:

Die gesamte Geschwindigkeitsgleichung mit den Termen  $T_1$  bis  $T_4$  wird in folgende Form gebracht:

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] \left\{ k_1 + \frac{k_2}{[\text{H}^+]} [\text{HNO}_2] + k_3 \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} + k_4 \frac{m^2 \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right\}$$

$$= [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] \left\{ K + \frac{k_2}{[\text{H}^+]} [\text{HNO}_2] \right\}$$

$$\text{wobei } K = k_1 + \frac{m \cdot \gamma^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} [k_3 + k_4 m].$$

Ist  $a$  die analytische Anfangskonzentration des Anilins,  $b$  die der salpetrigen Säure und  $x$  die Konzentration des Diazoniumions, das bis zur Zeit  $t$  gebildet wurde, so ist

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= (a-x)(b-x) \left( K + \frac{k_2}{[H^+]} (b-x) \right) \\ &= (a-x)(b-x) \frac{k_2}{[H^+]} \left( K \frac{[H^+]}{k_2} + b-x \right).\end{aligned}$$

Tabelle 1. Geschwindigkeitskoeffizienten je Minute

Amin	Temperatur °C	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$
Anilin	0	2	450	2	1,75
	15	5	1600	12	6
	25	7	3400	42	13
o-Chloranilin	0	25 <sup>6</sup>	600	30	1,5
	25	500	6000	500	65
m-Chloranilin	0	9	650	2	1
	25	80	6000	90	12
p-Chloranilin	0	5	650	0,2	0,45
	25	30	6000	40	5
o-Toluidin	0	2,5	350	7	16
	25	11	3000	120	120
m-Toluidin	0	1,8	500	5	12,5
	25	6	3000	100	120
p-Toluidin	0	1	350	4	13
	25	3	3000	55	120

Im Zusammenhalt mit den Versuchen, bei denen der Gesamtumsatz unter 10% des im Unterschuß befindlichen Reaktionspartners ist, ergibt sich für unsere Versuche, bei denen die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung anzuwenden ist,

$$x < K \frac{[H^+]}{k_2} + b.$$

<sup>6</sup> E. D. Hughes, C. K. Ingold und J. H. Ridd (J. Chem. Soc. [London] 1958, 77) fanden dasselbe Zeitgesetz, dem der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_1$  zugeordnet ist, für o-Chloranilin bei Perchlorsäurekonzentrationen 0,005 bis 0,02 Mol und Salpetrigsäurekonzentrationen unter  $10^{-4}$  Mol je Liter Lösung.

Daher gilt annähernd das Zeitgesetz

$$\frac{dx}{dt} = \left( K + \frac{bk_2}{[H^+]} \right) (a - x) (b - x)$$

in der leicht integrierbaren Form der Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion 2. Ordnung.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  und  $k_2$ , die sich auf die Nitrosierung der aromatischen Amine durch hydratisiertes Nitrosylion und Distickstofftrioxyd beziehen, stehen im Gegensatz zu den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_3$  und  $k_4$ , die mit Nitrosylperchlorat als Nitrosierungsmittel im Zusammenhang stehen, in einfacher Beziehung zur Basenstärke der aromatischen Amine (Abb. 1, 2, 3, 4).

$$K_B = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]} = \frac{[RNH_3^+ K_W]^7}{[RNH_2][H^+]}$$

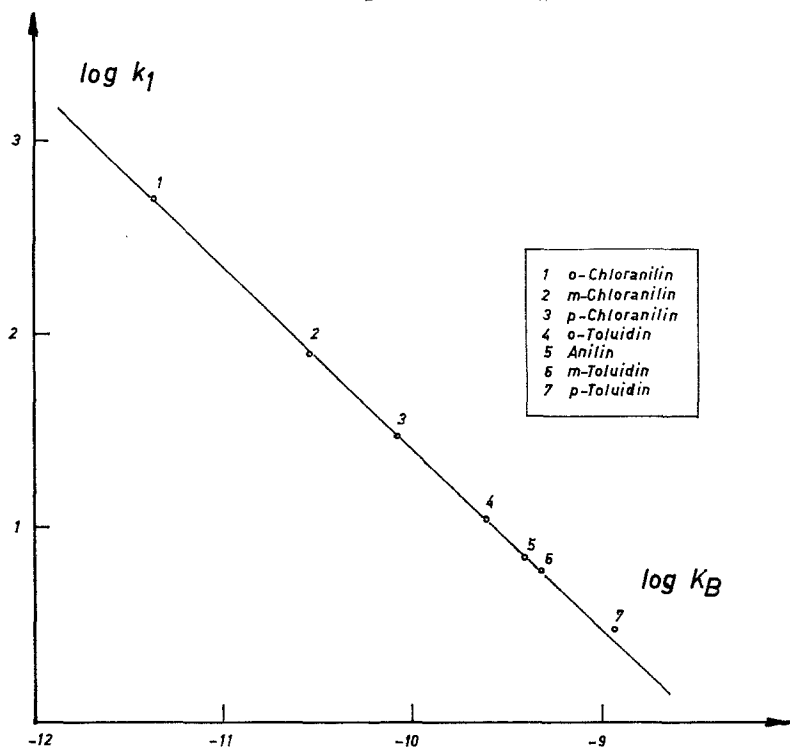


Abb. 1

<sup>7</sup> Numerische Werte der Basenstärke s. H. Schmid und E. Hallaba, Mh. Chem. **87**, 568 (1956); H. Schmid und Ch. Essler, Mh. Chem. **88**, 1111 (1957).  $K_W = 1,008 \cdot 10^{-14}$  für 25° C. H. S. Harned und W. J. Hamer, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2198 (1933).

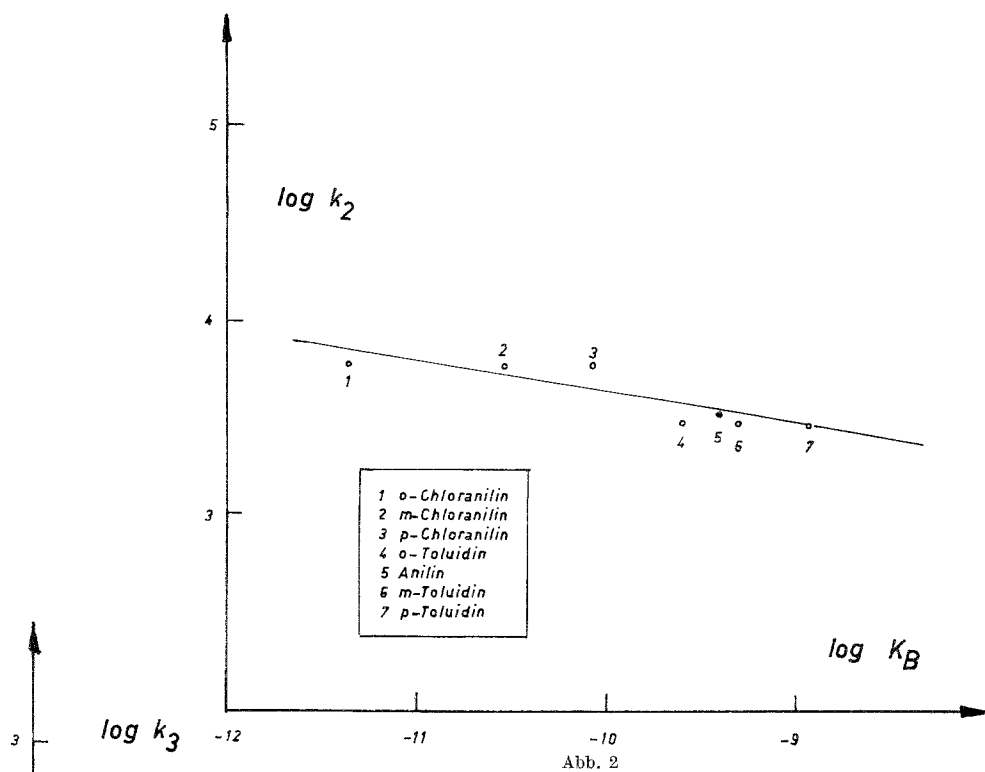


Abb. 2

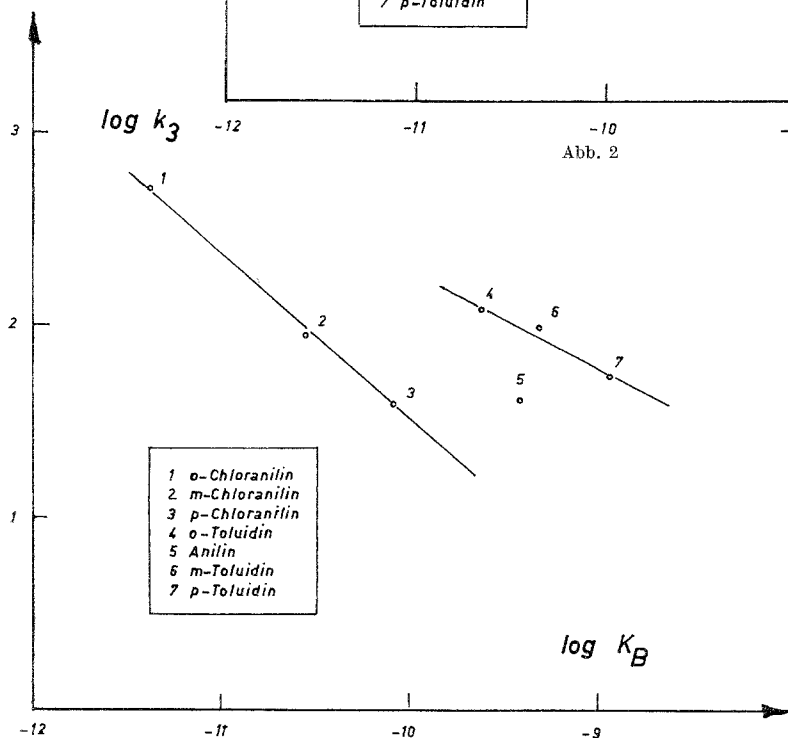
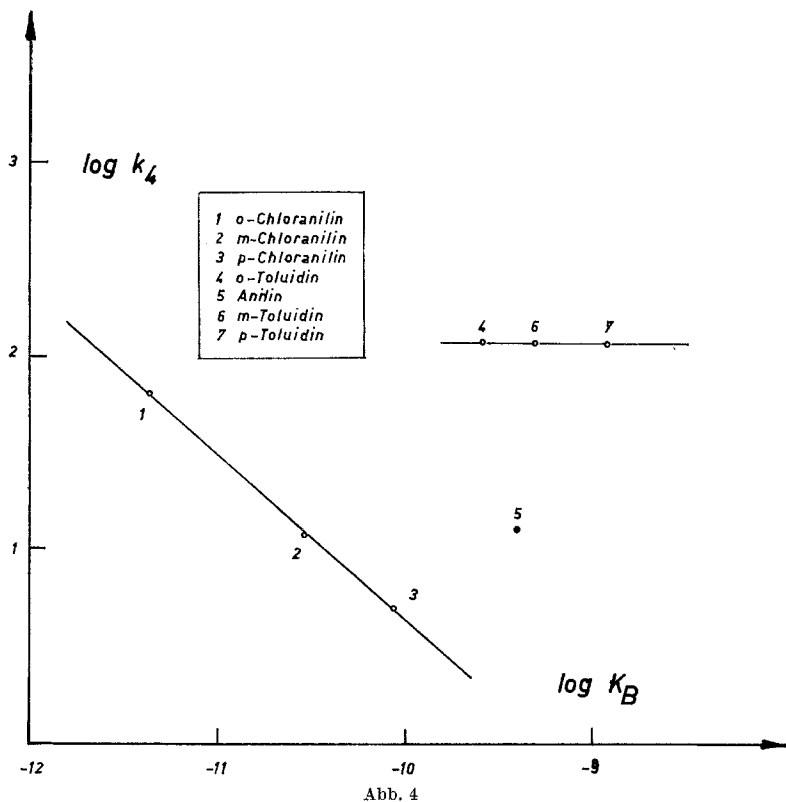


Abb. 1



Die Logarithmen der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  sinken mit dem Logarithmus der Basenstärke der aromatischen Amine linear ab. Je schwächer die Base ist, um so größer ist der Geschwindigkeitsterm  $T_1$  und  $T_2$  der Diazotierung. Je schwächer die Base ist, um so größer ist aber auch bei gleichen Konzentrationen des Ions des aromatischen Amins und des

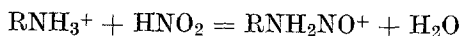


Wasserstoffions die Konzentration des nicht ionisierten Amins. Wir haben also die beiden Geschwindigkeitsterme in nachstehender Weise zu transformieren:

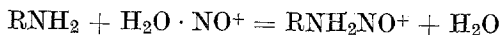
$$\begin{aligned}
 T_1 &= k_1 [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] = \\
 &= k_1 \frac{K_B}{K_W} [\text{RNH}_2] [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] = \\
 &= k_1' [\text{RNH}_2] [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] = \\
 &= k_1 \frac{K_B}{K_W K_1} [\text{RNH}_2] [\text{H}_2\text{ONO}^+] \quad \text{für } K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{ONO}^+]}{[\text{HNO}_2] [\text{H}^+]}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{k_1'}{K_1} [\text{RNH}_2] [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+] \\
&= k_1'' [\text{RNH}_2] [\text{H}_2\text{ONO}^+] \\
T_2 &= k_2 \frac{[\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]} = \\
&= k_2 \frac{K_B}{K_W} [\text{RNH}_2] [\text{HNO}_2]^2 \\
&= k_2' [\text{RNH}_2] [\text{HNO}_2]^2 \\
&= k_2 \frac{K_B}{K_W K_2} [\text{RNH}_2] [\text{N}_2\text{O}_3] \quad \text{für} \quad K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_3]}{[\text{HNO}_2]^2} \\
&= \frac{k_2'}{K_2} [\text{RNH}_2] [\text{N}_2\text{O}_3] \\
&= k_2'' [\text{RNH}_2] [\text{N}_2\text{O}_3].
\end{aligned}$$

Der Vergleich der Geschwindigkeitsgesetze der Diazotierung verschiedener aromatischer Amine mit deren Basenstärken zeigt also erst auf, daß die Reaktion der salpetrigen Säure mit den aromatischen Aminen nicht im Sinne der Gleichung



sondern nach der Gleichung



erfolgt.

Die Logarithmen der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1'$  und  $k_2'$  steigen hingegen linear mit dem Logarithmus der Basenstärke der aromatischen Amine (Abb. 5, 6).

$\ln k_1' = \ln \alpha + \beta \ln K_B$ , wobei  $\alpha$  und  $\beta$  Konstante sind. Nach obiger Gleichung ist

$$k_1' = k_1 \frac{K_B}{K_W}, \text{ somit ergibt sich für die Beziehung von } k_1 \text{ und } K_B:$$

$\ln k_1 = \ln \alpha + \ln K_W + (\beta - 1) \ln K_B$ , wobei  $\beta$  ein echter Bruch ist.

Wenn wir den Index 1 gegen den Index 2 austauschen, erhalten wir die analoge Beziehung zwischen  $k_2$  und  $K_B$ . Wir sehen also, daß die Logarithmen der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  linear mit dem Logarithmus der Basenstärke der aromatischen Amine abnehmen.

Wir haben bereits die gleiche Beziehung der Geschwindigkeitskoeffizienten zur Basenstärke der aromatischen Amine für die Chlorion-

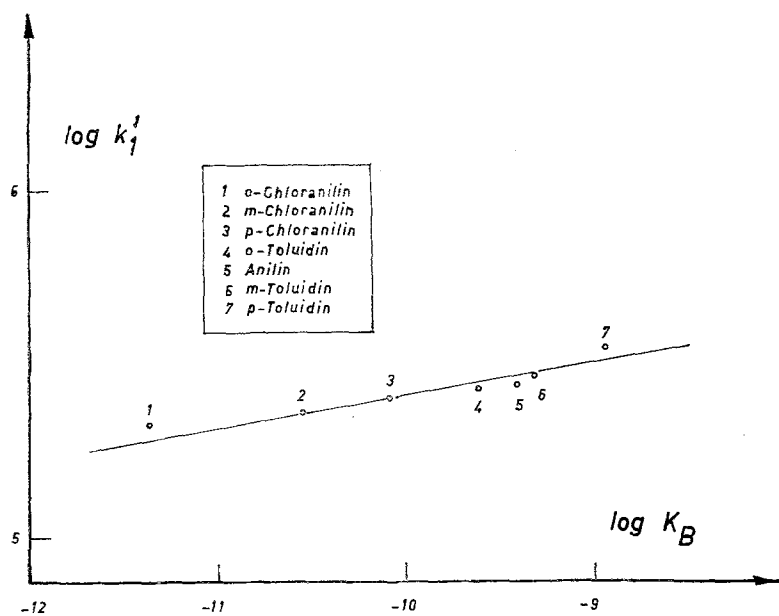


Abb. 5

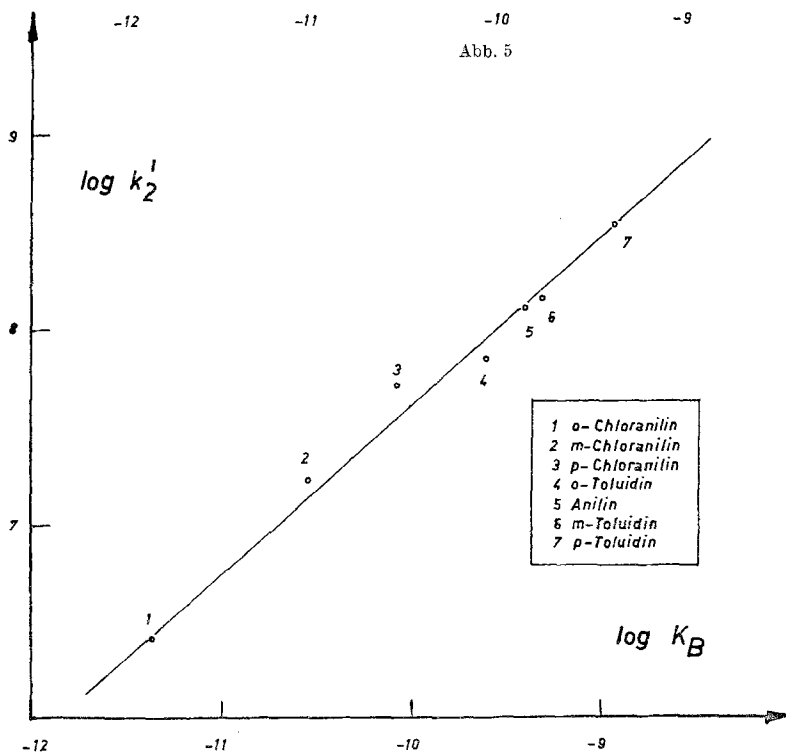


Abb. 6

katalyse der Diazotierung aromatischer Amine gefunden<sup>2, X, XIII</sup> (Abb. 7)<sup>8</sup>. Der Geschwindigkeitsterm für die Halogenion ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )-katalyse der Diazotierung ist nach *H. Schmid, G. Muhr* und *V. Schubert*<sup>2, I, II</sup>

$$T = k_{\text{Hlg}} [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Hlg}^-] \\ = k a_{\text{RNH}_2} [\text{NOHlg}]$$

für  $k = \frac{k_{\text{Hlg}} \cdot K_B \cdot K a_{\text{H}_2\text{O}}}{K_W \gamma^2}$ , wobei  $\gamma$  der Aktivitätskoeffizient der Halo-

genwasserstoffsäure ist und  $K = \frac{[\text{HNO}_2] a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Hlg}^-}}{[\text{NOHlg}] a_{\text{H}_2\text{O}}}$ .

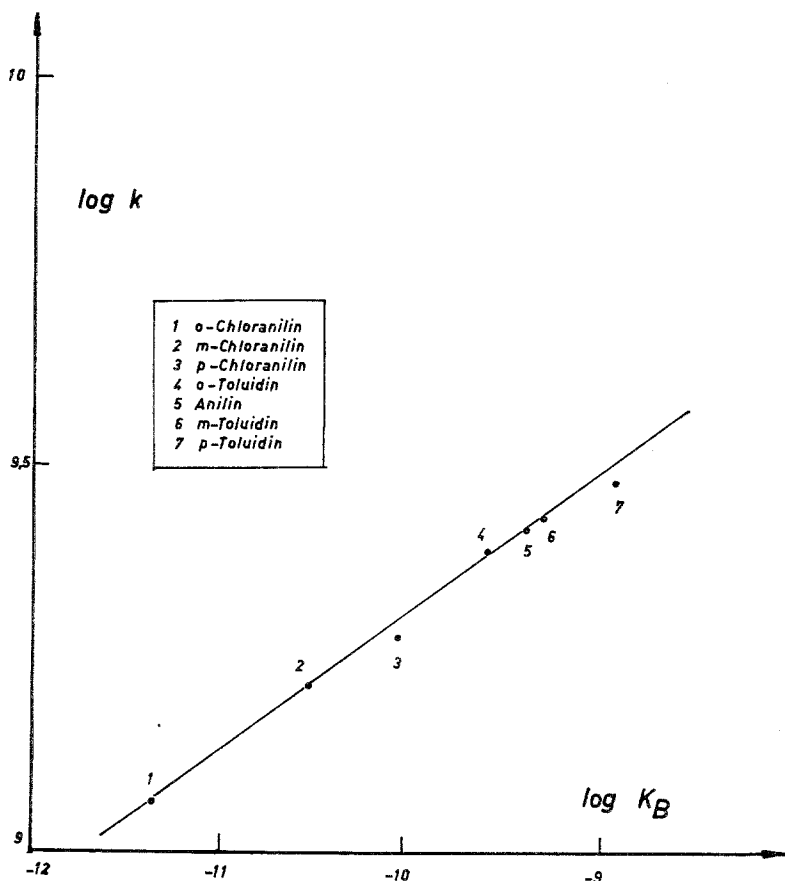


Abb. 7

<sup>8</sup> Die  $\beta$ -Werte lassen sich als Tangens des Neigungswinkels der Geraden in den Abb. 5, 6 und 7 unmittelbar aus den Abbildungen entnehmen.

	$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{NOCl}$	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+$
$\beta$	0,88	0,179	0,097

Wir haben die Gleichgewichtskonstante der Nitrosylchlorid- und der Nitrosylbromidhydrolyse für verschiedene Temperaturen<sup>9, 10</sup> gemessen, konnten also den absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  berechnen<sup>2, X, XIII</sup>. Für 25° C fanden wir beispielsweise  $K(\text{NOCl}) = 880$  (*H. Schmid* und *A. Maschka*<sup>9</sup>  $K(\text{NOBr}) = 19,6$  (*H. Schmid*, *G. Ruess* und *K. Pinz*<sup>10</sup>).

Messungen der Gleichgewichtskonstante

$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{ONO}^+]}{[\text{HNO}_2][\text{H}^+]}$  liegen einerseits von *K. Singer* und *P. A. Vamplew*<sup>11</sup>, andererseits von *T. A. Turney* und *G. A. Wright*<sup>12</sup> vor.

Die letzteren berechneten für 25° C  $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ . Von der Gleichgewichtskonstante  $K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_3]}{[\text{HNO}_2]^2}$  liegen keine direkten Messungen vor. Sie wurden von *Turney* und *Wright* nur aus thermodynamischen Daten berechnet. Nach dieser Rechnung ergibt sich für 25° C  $K_2 = 9 \cdot 10^{-3}$ . Wenn wir diese Werte für  $K_1$  und  $K_2$  als hinlänglich gesichert ansehen, können wir aus unseren kinetischen Daten die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung der nicht ionisierten aromatischen Amine mittels Nitrosoacidiumion und Distickstofftrioxyd ebenso berechnen wie wir die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten für die Nitrosierung durch Nitrosylchlorid, beziehungsweise Nitrosylbromid ermittelt haben (siehe Geschwindigkeitsgleichung Seite 492). In der folgenden Tabelle (Tab. 2) sind für 25° C diese absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten und die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung aromatischer Amine durch Nitrosylchlorid, die wir schon früher ermittelten<sup>2, X, XIII</sup> nach steigender Basenstärke der aromatischen Amine geordnet.

Tabelle 2. 25° C, Geschwindigkeitskoeffizient e Sekunde

Reaktant 1 \ Reaktant 2	o-Chlor- anilin	m-Chlor- anilin	p-Chlor- anilin	o-Toluidin	Anilin	m-Toluidin	p-Toluidin
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7 · 10 <sup>6</sup>	3,2 · 10 <sup>7</sup>	9,3 · 10 <sup>7</sup>	1,4 · 10 <sup>8</sup>	2,5 · 10 <sup>8</sup>	2,7 · 10 <sup>8</sup>	6,5 · 10 <sup>8</sup>
NOCl	1,2 · 10 <sup>9</sup>	1,6 · 10 <sup>9</sup>	1,9 · 10 <sup>9</sup>	2,4 · 10 <sup>9</sup>	2,6 · 10 <sup>9</sup>	2,7 · 10 <sup>9</sup>	3,0 · 10 <sup>9</sup>
H <sub>2</sub> O · NO <sup>+</sup>	1,2 · 10 <sup>10</sup>	1,3 · 10 <sup>10</sup>	1,4 · 10 <sup>10</sup>	1,5 · 10 <sup>10</sup>	1,54 · 10 <sup>10</sup>	1,6 · 10 <sup>10</sup>	2,0 · 10 <sup>10</sup>
$K_B \cdot 10^{12}$	4,3	28,8	84,5	247	397	492	1180

<sup>9</sup> *H. Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem. **49 B**, 171 (1941). *H. Schmid* und *K. Ableidinger* s. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 435 (1954) und Chemiker-Ztg. **78**, 570, 571 (1954).

<sup>10</sup> *H. Schmid*, *K. Pinz* und *G. Ruess*, s. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 433 (1954) und *H. Schmid* und *M. G. Fouad*, Mh. Chem. **88**, 635 (1957).

<sup>11</sup> *K. Singer* und *P. A. Vamplew*, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 3971.

<sup>12</sup> *T. A. Turney* und *G. A. Wright*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 2415.

Wie wir bereits<sup>2, X</sup> hervorgehoben haben, ist die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1''$ ,  $k_2''$  und  $k$  und der Basenstärke analog der der allgemeinen Säure-Basenkatalyse von Brönsted<sup>13</sup>. Die zeitbestimmende Reaktion bei der allgemeinen Säure-Basen-Katalyse ist der Übergang des Protons vom Protondonator zur nucleophilen Reaktionsstelle des als Base wirkenden Reaktanten; bei der Nitrosierung des Aminostickstoffs tritt an Stelle des Protons das Nitrosylium. Bei Annäherung der  $\text{NO}^+$ -Gruppe des Nitrosylium-donators an den Aminostickstoff des sehr leicht polarisierbaren aromatischenamins wird am Aminostickstoff eine so hohe Elektronendichte erzeugt, daß Anlagerung des positiven Nitrosyliums an den durch Polarisierung negativen Aminostickstoff erfolgt<sup>2, VIII</sup>. Bei allen drei Nitrosierungsmitteln wird das kinetische Verhalten der Chloraniline ebenso wie deren Basenstärke durch die elektronenanziehende Wirkung des Chlorsatoms völlig erklärt<sup>2, X</sup>. Das kinetische Verhalten der Toluidine zu den drei Nitrosierungsmitteln resultiert aus den beiden gegenläufigen Effekten: elektronenabstoßende Wirkung der Methylgruppe und sterische Hinderung<sup>2, XIII</sup>.

Die Methylgruppe in der m- und p-Stellung zur Aminogruppe erhöht durch ihre Elektronenabstoßung die Elektronendichte an dem durch den Nitrosyliumdonator polarisierten Aminostickstoff, die Geschwindigkeitskoeffizienten des m- und p-Toluidins sind daher größer als die des Anilins. Die Methylgruppe in o-Stellung zur Aminogruppe zeigt den Orthoeffekt. Offenbar hindert die infolge der Elektronenabstoßung positiv geladene Methylgruppe in Orthostellung die Annäherung der positiv geladenen Reaktionsstelle ( $\text{NO}^+$ -Gruppe) an den Aminostickstoff. Auch im m-Toluidin zeigt sich noch dieser hemmende Einfluß, da der Geschwindigkeitskoeffizient des m-Toluidins kleiner als der des p-Toluidins ist. Die beiden Effekte spiegeln sich auch in der Basenstärke der Toluidine wieder.

Weiters ist aus der Tab. 2 zu ersehen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung der aromatischen Amine in der Reihenfolge der Nitrosierungsmittel  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+$  stark ansteigen. Diese Reihenfolge entspricht der Beziehung, daß der Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung eines aromatischenamins um so größer ist, je größer die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse des Nitrosierungsmittels zu hydratisiertem Nitrosylium ist<sup>14</sup>. Diese Gleichgewichtskonstante möge in Analogie zur Säurestärke<sup>13</sup> Nitrosierungsstärke genannt

<sup>13</sup> Siehe z. B. H. Schmid, Handb. Katalyse, herausgeg. v. G. M. Schwab, VII, S. 1 ff. Springer-Verlag, Wien 1943.

<sup>14</sup> Da die Polarisierung der Nitrosierungsmittel durch die am Aminostickstoff auftretende Elektronenanhäufung nicht berücksichtigt ist, ist die vorliegende Beziehung nur annähernd gültig, s. H. Schmid und M. G. Fouad, Mh. Chem. 88, 637 (1957).

werden. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Hydrolysen lassen sich aus den obigen Gleichgewichten berechnen.

$$\begin{aligned} \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+ + \text{NO}_2^- \\ \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{N}_2\text{O}_3]} &= \frac{K_1 \cdot K_S}{K_2} \quad K_S = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \\ &= \frac{3 \cdot 10^{-7} \cdot 5,1 \cdot 10^{-4}^{15}}{9 \cdot 10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \dots 25^\circ \text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+ + \text{Cl}^- \\ \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NOCl}]} &= K \cdot K_1 \\ &= 880 \cdot 3 \cdot 10^{-7} = 2,64 \cdot 10^{-4} \dots 25^\circ \text{C}. \end{aligned}$$

Die Nitrosierungsstärke von  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+$  wird in Analogie zur Säurestärke des  $\text{H}_3\text{O}^+$  angegeben<sup>13</sup>. Die Säurestärke des  $\text{H}_3\text{O}^+$  wird formal analog der Ionisationskonstante einer schwachen Säure gesetzt<sup>13</sup>.

$$\begin{aligned} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} &= \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \\ K_{\text{H}_3\text{O}^+} &= \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}]^+} = 55,5 \end{aligned}$$

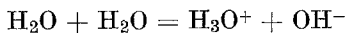
da 55,5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  im Liter enthalten sind. Die Nitrosierungsstärke von  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+$  ist entsprechend der Gleichung

$$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+$$

ebenfalls 55,5.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten des hydratisierten Nitrosyliums sind demnach die höchsten; für 25° C sind sie alle in der Größenordnung  $10^{10}$  je Sekunde.

Die Nitrosierungsstärke von  $\text{HNO}_2$  entspricht der Säurestärke des Wassers (Austausch von NO durch H). Die Säure-Basengleichung für Wasser ist<sup>13</sup>:



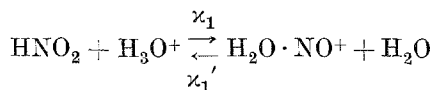
Die Gleichung der Hydrolyse der salpetrigen Säure zu Nitrosoacidum-ion:

$$\begin{aligned} \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} &= \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+ + \text{OH}^- \\ \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HNO}_2]} &= \frac{[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}^+][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2][\text{H}^+]} = K_1 K_W \\ &= 3 \cdot 10^{-21} \dots 25^\circ \text{C}. \end{aligned}$$

<sup>15</sup> H. Schmid, R. Marchgraber und F. Dunkl, Z. Elektrochem. **43**, 337 (1937).

Die Nitrosierungsstärke der salpetrigen Säure ist also äußerst klein, wir verstehen also, daß salpetrige Säure bei der Nitrosierung der Amino-Gruppe nicht in Erscheinung tritt.

Auch die Geschwindigkeitskoeffizienten der anorganischen Urreaktionen der Diazotierung können ermittelt werden. *H. Schmid* und *A. Woppmann*<sup>2, XV</sup> bestimmten bereits den Geschwindigkeitskoeffizienten  $\kappa_1$  der Startreaktion der Diazotierung.



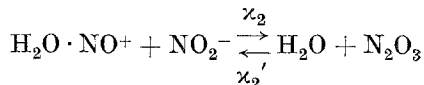
für verschiedene Temperaturen.

Für 25° C ist  $\kappa_1 = \frac{1,35 \cdot 10^5}{60} = 2,17 \cdot 10^3$  je Sekunde.

Unter Heranziehung von  $K_1$  ergibt sich

$$\kappa_1' = 7,23 \cdot 10^9 \text{ je Sekunde.}$$

Zwischen  $\kappa_1$ , und  $\kappa_1'$  und dem Geschwindigkeitskoeffizienten  $\kappa_2$  der Folgereaktion



besteht nach *H. Schmid* und *A. Woppmann* die Beziehung<sup>2, XV</sup>

$$\bar{k}_1 = \frac{\kappa_1}{\kappa_1' \cdot \kappa_2} \cdot K_s.$$

Für 25° C

$$\bar{k}_1 = \frac{569}{60} = 9,48 \text{ je Sekunde}$$

$$\kappa_2 = 6,2 \cdot 10^{10} \text{ je Sekunde}$$

$\kappa_2$  ist besonders hoch, da es sich hier um eine Ionenreaktion handelt. Die Gleichgewichtskonstante der vorliegenden Teilreaktion ist der reziproke Wert der Gleichgewichtskonstante der Distickstofftrioxydhydrolyse zu Nitrosoacidiumion, also für 25° C  $\frac{1}{1,7 \cdot 10^{-8}}$ . Daraus errechnet sich für 25° C  $\kappa_2' = 1,05 \cdot 10^3$  je Sekunde. Bei der Gegenreaktion mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten  $\kappa_2'$  sind keine Ionen beteiligt.

Wir glauben gezeigt zu haben, daß das kinetische Studium der Diazotierung die Ermittlung von Geschwindigkeitskoeffizienten ermöglicht, die wegen ihrer außerordentlichen Größe mit den gewöhnlichen Mitteln der Kinetik nicht bestimmt werden können.