

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung*, 19. Mitt.¹:

Kinetik und Mechanismus der Chloridionkatalyse der Diazotierung des Anilins in Methanol²

Von

Hermann Schmid und Gustav Muhr

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule in Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Dezember 1961)

1. Für die Diazotierung des Anilins in chlorwasserstoffsäurem Methanol wurde bei hoher konstanter ionaler Konzentration (durch Zugabe von Natriumperchlorat) folgendes Zeitgesetz gefunden:

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k [C_6H_5NH_3^+] [CH_3ONO] [Cl^-].$$

* Herrn o. Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag herzlichst gewidmet.

¹ 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. internaz. 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. 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); XV. H. Schmid, und A. Woppmann, Mh. Chem. **90**, 903 (1959); XVI. H. Schmid und Ch. Essler, Mh. Chem. **91**, 484 (1960); XVII. H. Schmid und G. Muhr, Mh. Chem. **91**, 1198 (1960); H. Schmid, Mh. Chem. **92**, 174 (1961); XVIII. H. Schmid und G. Muhr, Mh. Chem. **92**, 1105 (1961).

² Siehe Anm. 1, XVIII.

Es ist analog der Geschwindigkeitsgleichung, die *H. Schmid* und *G. Muhr*¹ (I) im Jahre 1937 für die Chloridionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung veröffentlicht haben.

2. Der Geschwindigkeitskoeffizient k ist eine Funktion der ionalen Konzentration I :

$$k = \frac{k_0 x}{x + \sqrt{I}},$$

wobei k_0 und x Konstante sind.

3. Der Ausdruck $\frac{x}{x + \sqrt{I}}$ wird in nachfolgende Beziehung gebracht:

$$\frac{x}{x + \sqrt{I}} = \gamma^2_{\text{HCl}},$$

γ ist der Aktivitätskoeffizient der Chlorwasserstoffsäure in Methanol.

4. Die Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung des Anilins in chlorwasserstoffsäurem Methanol ist somit:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k_0 \gamma^2_{\text{HCl}} [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{CH}_3\text{ONO}] [\text{Cl}^-]$$

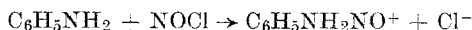
$$\text{für } 0^\circ \text{ C : } k_0 = 137$$

$$\text{für } 25^\circ \text{ C : } k_0 = 1500 \quad (\text{Zeit in Minuten})$$

Die ionale Konzentration wurde von 0,006 bis 2 variiert.

Die Geschwindigkeitsgleichung ist analog der, die *H. Schmid*³ für die Chloridionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung aufgestellt hat.

5. Der Reaktionsmechanismus der Diazotierung in chlorwasserstoffsäurem Methanol entspricht demnach dem der Chloridionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung. Die zeitbestimmende Reaktion ist:



Nitrosylchlorid steht im vorgelagerten Gleichgewichte mit Methylnitrit, Chlorwasserstoffsäure und Methylalkohol, während das nicht ionisierte Anilin mit dem Aniliniumion und dem Wasserstoffion ständig im Gleichgewichte ist.

6. Auf den Vorteil, den kinetische Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln zur Auflösung komplizierter Zeitgesetze erbringen können, wird hingewiesen.

Nach unseren eingehenden kinetischen Untersuchungen der Diazotierung in wäßriger Lösung (I bis XVI)¹ stellten wir uns die Aufgabe, den Mechanismus der Diazotierung in nicht wäßrigen Lösungsmitteln (XVII und XVIII)¹, und zwar zunächst in chlorwasserstoffsäurem⁴ Methanol

³ *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **78**, 571 (1954); *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 568 (1956).

⁴ Nach unseren Untersuchungen findet in salpetersäurem Methanol (hergestellt durch Umsatz von Chlorwasserstoff mit Silbernitrat in Methanol) keine Diazotierung statt. Wir bestätigen damit die Beobachtung von *M. Struszyński* und *W. Swientoslawski*, Chem. Zbl. **1911**, II, 1919.

aufzuklären. Die Kinetik der Diazotierung in Methanol wurde deshalb zuerst in Angriff genommen, weil die Untersuchungen von *J. C. Earl* und Mitarb.⁵ keine Aufhellung des Mechanismus in diesem Lösungsmittel brachten. Ihre Methoden, die Reaktion mit Hilfe von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Volumsänderung zu verfolgen, sind ungeeignet, den Einfluß der einzelnen Reaktionspartner auf die Reaktionsgeschwindigkeit herauszuschälen. Dagegen bewährte sich unser Verfahren, das unserer Bestimmung der Diazotierungsgeschwindigkeit in wäßrigen Lösungen entspricht: Der chemische Vorgang wird in geeigneten Zeitabständen nach Reaktionsbeginn mit methylalkoholischem Natriumhydroxyd, dem Phenol zugesetzt ist, gestoppt und der entstandene Azofarbstoff auf photometrischem Wege (teils mittels des Stufenphotometers, teils mittels des Spektralphotometers PMQ II von Zeiss) quantitativ bestimmt. Der 9-Stunden-Versuch B der Tab. 1 zeigt, daß sich 91,2% des ursprünglichen Anilins in p-Hydroxyazobenzol umgesetzt haben, daß also die Menge des gebildeten Diazoniumions durch Kupplung mit Phenol in alkalischer Lösung für unsere kinetischen Messungen hinlänglich genau bestimmbar ist⁶.

Tabelle 1
Temperatur 0° C

Analytische Ausgangskonzentrationen⁷ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_0 \cdot 10^3 = 0,5$; $(\text{NaNO}_2)_0 \cdot 10^3 = 5,0$; $(\text{HCl})_0 \cdot 10^3 = 15$. 10 ml Stopp- und Kupplungslösung von CH_3OH mit $(\text{NaOH}) = 0,3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,1$ zu 10 ml Reaktionslösung. Spektralphotometer: Zeiss PMQ II, Wellenlänge $\lambda = 400 \mu$, Küvette 0,100 cm Vergleichslösung CH_3OH

Versuch	Reaktionsdauer Stdn.	% Lichtdurchlässigkeit gestoppter Lösung nach					(p-Hydroxy- azobenzol) $\cdot 10^5$	Umsatz in % Anilin
		2h	4h	8h	24h	14 Tagen		
A	1	61,3	60,8	60,5	58,0		160	32
	2		44,3		43,0		260	52
	4		30,7		30,0		380	76
	4				31,8	29,8	364	72,6
B	6				27,0		420	84
	9				25,0		456	91,2
	24				27,0		420	Zersetzung

⁵ *J. C. Earl* und *N. G. Hills*, *J. Chem. Soc. [London]* **1938**, 1954; *J. C. Earl* und *C. S. Ralph*, *ibid.* **1939**, 401; *J. C. Earl* und *Cl. H. Lawrence*, *ibid.* **1939**, 419; *J. C. Earl* und *N. G. Hills*, *ibid.* **1939**, 1089.

⁶ Siehe hingegen *F. Seel* und *W. Hufnagel*, *Z. Physikal. Chem.*, Neue Folge **26**, 269 (1960).

⁷ Konzentrationen in Molen je Liter Lösung. Analytische Konzentrationen werden durch runde Klammern, wirkliche Konzentrationen durch eckige Klammern dargestellt. Index 0 bedeutet zur Zeit $t = 0$. Anfangsgeschwindigkeit v_0 wird in Molen je Liter Lösung je Minute angegeben.

Das Kupplungsprodukt des 4-Stunden-Versuches B zeigt ein Absorptionsspektrum (Abb. 1^o), das mit dem des reinen p-Hydroxyazobenzols (Abb. 1⁺) identisch ist. Die Konzentration des bei diesem Versuche entstandenen p-Hydroxyazobenzols, das durch die Stopplösung doppelt verdünnt wurde, ist auf Grund einer Eichkurve (Lichtabsorption in Abhän-

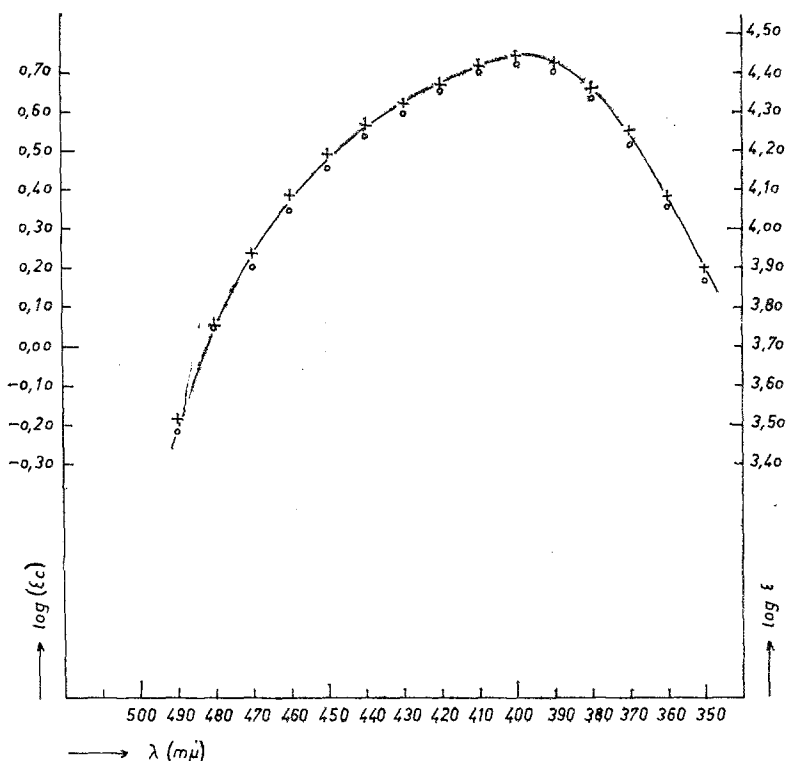


Abb. 1. + reines p-Hydroxyazobenzol, Ordinate $\log \epsilon$. o Kupplungsprodukt, Ordinate $\log(\epsilon c)$ (p-Hydroxyazobenzol) = $7.3 \cdot 10^{-6}$ Mol je Liter, (NaOH) = 0,1, (C_6H_5OH) = 0,025. Glasküvette 1,00 cm. Vergleichsküvette mit CH_3OH , da C_6H_5OH und NaOH im gemessenen Spektralbereich nicht absorbieren

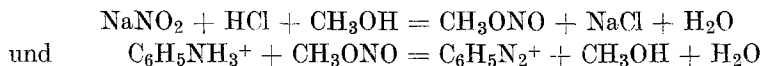
gigkeit von der Konzentration des p-Hydroxyazobenzols unter sonst gleichen Bedingungen) $182 \cdot 10^{-6}$ ($364/2 \cdot 10^{-6}$) Mol je Liter, auf Grund der Differenz der beiden Ordinaten in Abb. 1 $189 \cdot 10^{-6}$ Mol je Liter.

Die Durchführung der Versuche, die der Photometrierung vorausging, war im wesentlichen die folgende:

Zwei mit Glasschliffen versehene Kölbchen (je 250 ml) dienten zur Aufnahme der Reaktionskomponenten. Der Inhalt des einen Kölbchens bestand aus einer Methanollösung von Anilin und Chlorwasserstoffsäure mit oder ohne Salzzusatz (50 ml), der Inhalt des anderen aus einer Methanollösung von Natriumnitrit (50 ml). Nachdem die beiden Lösungen in

einem Thermostaten die bestimmte Temperatur angenommen hatten, wurden sie rasch zusammengegossen und dadurch die Reaktion ausgelöst. Da die Diazotierung in Methanollösung unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen langsam erfolgt (Tab. 1), wird die Reaktionslösung (10 ml) nach geeigneten Zeitabständen mittels einer Pipette entnommen und in eine gekühlte Lösung von Natriumhydroxyd und Phenol in Methanol (10 ml) fließen gelassen. Für langsame Reaktionen ist die Anfangsgeschwindigkeit $\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = v_0$ genau bestimmbar.

Zur Kennzeichnung der Reaktionsteilnehmer ist bemerkenswert, daß Methanol (chem. rein, frei von Aceton) wohl destilliert, jedoch nicht eigens getrocknet wurde, nachdem bei den Reaktionen



Wasser entsteht, und zwar entsprechend unserem Konzentrationsbereiche von Millimolen je Liter in der gleichen Größenordnung⁸. Chlorwasserstoffsäures Methanol wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in Methanol hergestellt. Der Gehalt an Chlorwasserstoff wurde jeweils durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Die Herstellung der Anilinlösung erfolgte durch Einwaage von destilliertem Anilin, die der Natriumnitritlösung durch Einwaage von festem, über Chlorcalcium getrocknetem Natriumnitrit, dessen Gehalt jodometrisch bestimmt wurde. Natriumchlorid (reinst) wurde bei 120° C getrocknet. Natriumperchlorat ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurde bei 200° C während mehrerer Stunden getrocknet und in Methanol gelöst. Man überzeugte sich, daß das getrocknete Natriumperchlorat keine Chloridionen enthielt.

Bereits im Jahre 1937 teilten wir (*H. Schmid* und *G. Muhr*)¹¹ mit, daß bei einer Wasserstoffionkonzentration 0,2 bis 0,4 und einer Chloridion-

⁸ Der Vergleich nachstehenden Versuches mit einem Wasserzusatz von 14,8 mMol je Liter Lösung mit dem analogen Versuch ohne Wasserzusatz Nr. 1 der Tab. 2 zeigt, daß 14,8 mMol Wasser je Liter Methanollösung praktisch keinen Einfluß auf die Diazotierungsgeschwindigkeit in chlorwasserstoffsäurem Methanol haben.

0° C	
	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_0 \cdot 10^3 = 1,00$
	$(\text{NaNO}_2)_0 \cdot 10^3 = 1,00$
	$(\text{HCl})_0 \cdot 10^3 = 3,00$
	$(\text{H}_2\text{O})_0 \cdot 10^3 = 14,8$
Reaktionszeit	(p-Hydroxyazobenzol) · 10 ⁸
min	
10	280
20	420
30	640

konzentration 0,4 bis 0,8 Grammion je Liter folgender Geschwindigkeits-term der Chloridionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung herausgeschält werden konnte:

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k[C_6H_5NH_3^+][HNO_2][Cl^-] \quad (1)$$

Das gleiche Geschwindigkeitsgesetz fanden wir (*H. Schmid* und *V. Schubert*)¹¹ für die Bromidionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung⁹. Wie Tab. 2 zeigt, ist die Geschwindigkeit der Diazotierung des

Tabelle 2⁷
Temperatur 0° C
(C₆H₅NH₂)₀ · 10³ = 1,00
(NaNO₂)₀ · 10³ = 1,00

Nr.	(HCl) ₀ · 10 ³	(NaCl) · 10 ³	[Cl ⁻] · 10 ³	v ₀ · 10 ⁶	I · 10 ^{2 10}	k ¹⁰
1	3	—	3	28	6	95,5
2	3	3	6	45	12	75
3	3	7	10	64	20	64
4	3	32	35	126	70	36
5	3	99	102	220	204	21,6
6	4	—	4	40	8	100
7	6	—	6	45	12	75
8	10	—	10	70	20	70
9	35	—	35	130	70	37
10	50	—	50	190	100	38
11	100	—	100	270	200	27
12	200	—	200	370	400	18,5
13	400	—	400	500	800	12,5
14	600	—	600	580	1200	9,66
15	1000	—	1000	900	2000	9,0

Anilins in Methanol wohl wie in wäßriger Lösung unabhängig von der wirklichen Wasserstoffionkonzentration (Nr. 2—7; Nr. 3—8; Nr. 4—9), bleibt aber bei Variation der Chloridionkonzentration weit hinter der Proportionalität der Chloridionkonzentration zurück.

Abb. 2 gibt die Ergebnisse der Tab. 2 graphisch wieder. Als Ordinate ist der Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit v₀, als Abszisse der Logarithmus der Chloridionkonzentration aufgetragen. Es ergibt sich eine schwach gekrümmte Kurve, deren Neigung bei niedriger Chloridionkonzentration durch $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\log 45 - \log 28}{\log 6 - \log 3} = 0,684$, bei hoher Chlorid-

⁹ Siehe auch *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Anm. 1, V und VI.

¹⁰ Über die ionale Konzentration *I* und den Geschwindigkeitskoeffizienten *k* siehe S. 109.

ionkonzentration durch $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\log 900 - \log 370}{\log 1000 - \log 200} = 0,553$ gegeben ist.

Der Kurvenast bei den niedrigen Chloridionkonzentrationen kann also ungefähr durch die Gleichung $v_0 = \operatorname{prop} [\text{Cl}^-]^{0,684}$, bei den hohen Chloridionkonzentrationen durch $v_0 = \operatorname{prop} [\text{Cl}^-]^{0,553}$, dargestellt werden. Der Exponent der Chloridionkonzentration liegt unter 1 und nähert sich bei hoher Chloridionkonzentration dem Bruch $\frac{1}{2}$.

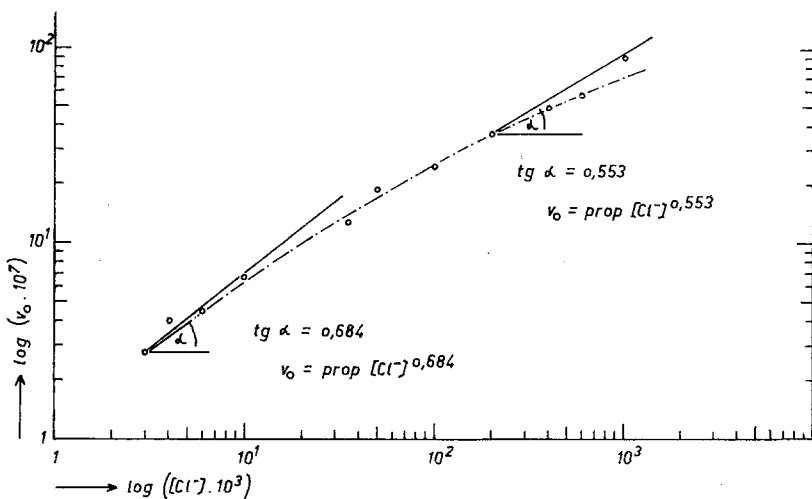


Abb. 2

Sorgen wir aber dafür, daß wir die Variation der Konzentration der Reaktionspartner bei höherer konstanter ionaler Konzentration (durch entsprechende Zugabe von Natriumperchlorat) vornehmen, dann erhalten wir — wie die Konstanz von k in Tab. 3, 4 und 5 zeigt — ein Zeitgesetz, das dem Geschwindigkeitsterm (1) in wäßriger Lösung entspricht.

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

Da die ionale Konzentration durch Zugabe von Natriumperchlorat konstant gehalten wurde, ist der Geschwindigkeitskoeffizient k noch eine Funktion der ionalen Konzentration.

Alleinige Variation der ionalen Konzentration durch Zugabe wechselnder Mengen von Natriumperchlorat zur Reaktionslösung konstanter Zusammensetzung führt zu den Resultaten der Tab. 6 bzw. der Abb. 3. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k nehmen mit steigender Natriumperchloratkonzentration bzw. mit steigender ionaler Konzentration stark ab.

Tabelle 3
Temperatur 0° C

Nr.	(C ₆ H ₅ NH ₂) ₀	(NaNO ₂) ₀	(HCl) ₀	(NaCl)	(NaClO ₄)	[Cl ⁻]	I	v ₀ · 10 ⁸	k =
									$\frac{v_0}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{CH}_3\text{ONO}][\text{Cl}^-]}$
16	1	1	3	—	99	3	204	9	30
17	1	1	3	3	97	6	206	17	28
18	1	1	3	9	88	12	200	31	26
19	2	1	4	—	98	4	204	20	25
20	4	1	6	—	96	6	204	65	27
21	1	2	4	—	98	4	204	26	32
22	1	4	6	—	96	6	204	55	23
23	1	6	8	—	94	8	204	120	25
k _{Mittel} =									27

Tabelle 4
Temperatur 0° C
(NaClO₄) · 10³ = 92
(HCl)₀ · 10³ = 10

Nr.	(C ₆ H ₅ NH ₂)	(NaNO ₂)	I	v ₀ · 10 ⁸	k =
					$\frac{v_0}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{CH}_3\text{ONO}][\text{Cl}^-]}$
24	1	1	208	25	25
25	3	1	212	75	25
26	5	1	216	130	26
27	1	3	212	76	25
28	1	6	218	150	25

Tabelle 5
Temperatur 0° C

Nr.	(C ₆ H ₅ NH ₂) ₀	(NaNO ₂) ₀	(HCl) ₀	(NaCl)	[Cl ⁻]	I	v ₀ · 10 ⁸	k =
								$\frac{v_0}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{CH}_3\text{ONO}][\text{Cl}^-]}$
29	2	1	5	1	6	12	80	67
2	1	1	3	3	6	12	45	75
30	1	1	35	—	35	70	130	37
31	1	2	36	—	36	72	270	37
4	1	1	3	32	35	70	126	36

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit steigender Chloridionkonzentration nach Gl. (2) proportional der Chloridionkonzentration an, der Geschwindigkeitskoeffizient k sinkt hingegen mit steigender Chloridionkonzentration wegen der Zunahme der ionalen Konzentration. Die letzte Kolumne der Tab. 2 zeigt, wie der Geschwindigkeitskoeffizient k bei

Variation der Chloridionkonzentration durch die damit verbundene Veränderung der ionalen Konzentration (I) im entgegengesetzten Sinne verändert wird. Die beiden durch Veränderung der Chloridionkonzentration

Tabelle 6
Temperatur 0° C
 $(C_6H_5NH_2)_0 \cdot 10^3 = 1,00$
 $(NaNO_2)_0 \cdot 10^3 = 1,00$
 $(HCl)_0 \cdot 10^3 = 3,00$
 $[Cl^-] \cdot 10^3 = 3,00$

Nr.	$(NaClO_4) \cdot 10^3$	I	$v_0 \cdot 10^3$	k
32	—	6	30	100
33	5	16	20	67
34	20	46	14	46,6
35	40	86	11	36,6
36	160	326	6,5	21,6

bewirkten gegenläufigen Effekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind die Ursache, daß der Chloridgehalt mit einem gebrochenen Exponenten

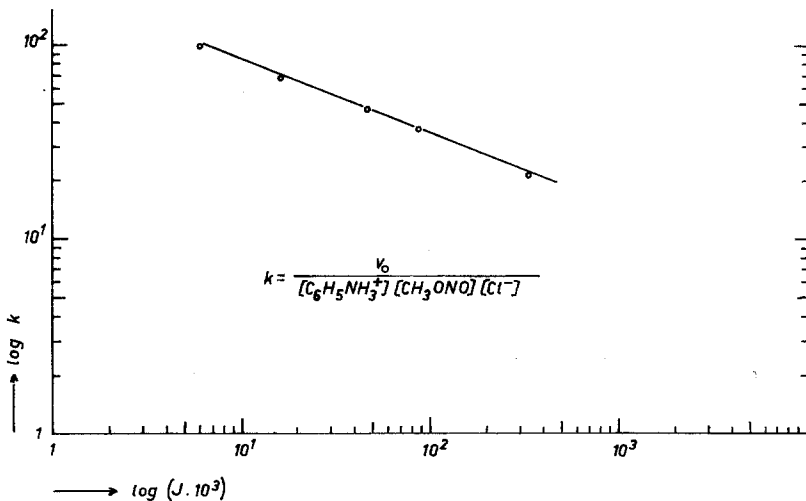


Abb. 3

in das Zeitgesetz eingeht. In Abb. 4 sind die Logarithmen aller nach Gl. (2) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k gegen die Logarithmen der ionalen Konzentration aufgetragen. Bei niedrigen ionalen Konzentrationen läßt sich der Geschwindigkeitskoeffizient durch $k = k' \cdot I^{-0,316}$, bei höheren ionalen Konzentrationen durch $k = k' \cdot I^{-0,447}$ darstellen.

Die Zusammenfassung der Abhängigkeit der Diazotierungsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer und der ionalen Konzentration führt also zur Beziehung:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k' \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{CH}_3\text{ONO}][\text{Cl}^-]}{Ix}, \quad (3)$$

wobei für 0° C und einen Bereich der ionalen Konzentration von 0,006 bis 2 x von 0,316 auf 0,447 ansteigt, sich also dem Bruch $\frac{1}{2}$ nähert.

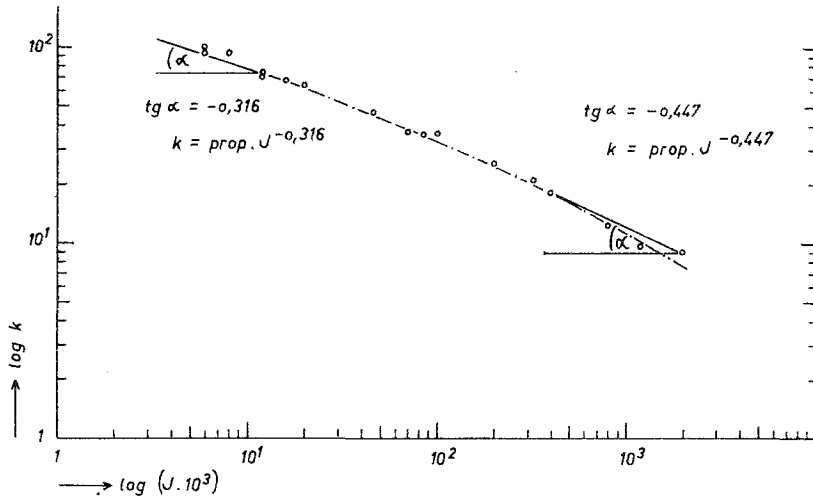


Abb. 4

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten des Geschwindigkeitskoeffizienten k wurde eine Reihe von Versuchen bei 25° C ausgeführt.

Temperatur 25° C
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_0 \cdot 10^3 = 1,00$
 $(\text{NaNO}_2)_0 \cdot 10^3 = 2,00$
 $(\text{HCl})_0 \cdot 10^3 = 33,0$

Zeit min	Lichtdurchlässigkeit* %
20	17,8
40	10,4
60	9,3
240	30,0

* gemessen durch Zeissches Stufenphotometer, Filter S 43.

Wie vorstehender Versuch zeigt, tritt bei dieser Temperatur bereits nach ein paar Stunden Reaktionszeit die Zersetzung des Diazoniumions stark in Erscheinung.

Bei Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit durch Bildung der Tangente an die Umsatz—Zeit-Kurven für den Reaktionsbeginn ($t = 0$) kann die Verfälschung der Versuchsergebnisse durch die Zersetzung des Diazoniumions vermieden werden. Tab. 7 gibt eine Übersicht über die k -Werte, die bei verschiedenen Niveaus der ionalen Konzentration für 0° und 25° C ermittelt wurden.

Tabelle 7

Nr.	(C ₆ H ₅ NH ₂) ₀	(NaNO ₂) ₀	(HCl) ₀	[Cl ⁻]	I	° C	$v_0 \cdot 10^3$	k	$\frac{k \ 10^\circ \text{C}}{k \ 0^\circ \text{C}}$
			$\cdot 10^3$						
1						0	28	93,5	
37	1	1	3	3	6	25	300	1000	2,58
7						0	45	75	
38	1	1	6	6	12	25	500	835	2,62
9						0	130	37	
39	1	1	35	35	70	25	1200	342	2,43
26						0	270	37,4	
40	1	2	36	36	72	25	2500	347	2,44

Da der Temperaturkoeffizient von k pro 10° C bei verschiedenen Niveaus der ionalen Konzentration praktisch der gleiche ist, gilt offenbar auch für 25° C Gl. (3).

Nach unseren Untersuchungen (*H. Schmid* und *E. Hallaba*)³ ist die exakte Geschwindigkeitsgleichung der Chloridionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung unter Berücksichtigung der Aktivitäten

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = k_0 \frac{\gamma_{\text{RNH}_3^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Cl}^-], \quad (4)$$

wobei $\gamma_{\text{RNH}_3^+}$ und γ_{H^+} die Aktivitätskoeffizienten der betreffenden Ionen, γ_{HCl} den Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure bedeuten. Für nicht zu konzentrierte Lösungen kann $\gamma_{\text{RNH}_3^+} = \gamma_{\text{H}^+}$ und $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ gesetzt werden. Es vereinfacht sich dann die Gleichung zu:

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = k_0 \gamma_{\text{HCl}}^2 [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Cl}^-] \quad (5)$$

Hinsichtlich der Konzentrationen der Reaktionspartner ist die Analogie der Geschwindigkeitsgleichung (3) der Diazotierung in chlorwasserstoffsaurem Methanol

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = \frac{k'}{I^x} [\text{RNH}_3^+] [\text{CH}_3\text{ONO}] [\text{Cl}^-]$$

$$\text{für } 0,006 \leq I \leq 2 \\ 0,316 \leq x \leq 0,447$$

mit der Geschwindigkeitsgleichung (5) der Chloridionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung evident. Doch ist die Beziehung $\frac{k'}{I^x}$ mit $k_0\gamma^2$ erst nach entsprechenden Umformungen ersichtlich. Nachdem x sich bei höheren ionalen Konzentrationen dem echten Bruche $1/2$ nähert und bei kleineren ionalen Konzentrationen kleiner als $1/2$ ist, entspricht $\frac{k'}{I^x}$ offenbar $\frac{k'}{x + \sqrt{I}}$.

Der Aktivitätskoeffizient eines Ions ist nach der Theorie der starken Elektrolyte von *Debye* und *Hückel* mit der Quadratwurzel der ionalen Konzentration durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\log \gamma_i = - \frac{N^2 e^3 \sqrt{\frac{\pi}{1000}} z_i^2}{2,3 \cdot R^{3/2} (DT)^{3/2} \sqrt{I}}$$

N Loschmidtsche Zahl, e elektrisches Elementarquantum, R Gaskonstante, z_i Wertigkeit des Ions; D Dielektrizitätskonstante, T absolute Temperatur,

Für Methylalkohol ($D = 32,6$ bei 25°C): $\log \gamma_i = -1,418 z_i^2 \sqrt{I}$

($D = 37,92$ bei 0°C): $\log \gamma_i = -1,288 z_i^2 \sqrt{I}$

Bei sehr verdünnten Lösungen ($1 - \gamma_i \ll 1$) tritt an Stelle von

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= - \text{prop} \sqrt{I} \\ 1 - \gamma_i &= \text{prop} \sqrt{I} \\ \gamma_i^2 &\doteq 1 - 2 \text{prop} \sqrt{I} \\ &\doteq 1 - \text{prop}' \sqrt{I} \end{aligned}$$

Entwicklung von γ_i^2 in eine unendliche geometrische Reihe mit dem

Quotienten $-\text{prop}' \sqrt{I}$ ergibt $\gamma_i^2 = \frac{1}{1 + \text{prop}' \sqrt{I}}$

Für Chlorwasserstoffsäure mit den einwertigen Ionen H^+ und Cl^- ist

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{HCl}}^2 &= \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \doteq \gamma_i^2 \\ \gamma_{\text{HCl}}^2 &= \frac{1}{1 + \text{prop}' \sqrt{I}} = \frac{x}{x + \sqrt{I}} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{wobei } x = \frac{1}{\text{prop}'} = \frac{1}{2 \text{prop}}$$

$$k_0 \gamma_{\text{HCl}}^2 = \frac{k_0 x}{x + \sqrt{I}} = \frac{k'}{x + \sqrt{I}} = \frac{k'}{I^x} = k \quad (7)$$

Die Transformation der Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung in chlorwasserstoffsaurem Methanol ergibt somit das Zeitgesetz der Chloridionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung.

Nachdem die Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoffsäure in Methanol bei 25° C von einer Molalität $m = 0,001$ bis zu einer Molalität $m = 0,1$ bekannt sind¹¹, kann α für verschiedene ionale Konzentrationen

aus Gl. (6) $\gamma_{\text{HCl}}^2 = \frac{\alpha}{\alpha + \sqrt{I}}$ berechnet werden (Tab. 8).

Tabelle 8

$m \cdot 10^3$	$I \cdot 10^3$	γ	$\alpha \cdot 10^3$
1	1,62	0,897	16,4
2	3,24	0,857	15,7
5	8,1	0,782	14,1
10	16,2	0,713	13,1
20	32,4	0,629	11,3
30	48,6	0,582	11,3
50	81,0	0,520	10,6
70	113,4	0,481	10,1
100	162,0	0,447	10,0

Während sich die ionale Konzentration um das 100fache ändert, sinkt α nur von 0,16 auf 0,1. Für kinetische Berechnungen kann α in einem weiten Bereiche ($m = 0,02$ bis 0,1) als konstant angesehen werden. Die Transformation 7 ist somit begründet.

Berechnung des α -Wertes für 25° C nach der Gleichung von *Debye-Hückel* (s. S. 113) ergibt $\alpha = \frac{1}{\text{prop}'} = \frac{1}{2 \text{ prop}} = \frac{1}{2 \cdot 2,3 \cdot 1,418} = 0,153$ in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei hochverdünnten Lösungen in Tab. 8.

Für 0° C errechnet sich $\alpha = \frac{1}{2 \cdot 2,3 \cdot 1,288} = 0,169$.

Da für 0° C noch keine experimentell bestimmten Werte der Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoffsäure in Methanol vorliegen, ist eine exakte Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten k_0 bei 0° C nur für sehr verdünnte Lösungen mit Hilfe der *Debye-Hückel*-Theorie möglich.

$$k_0 = k \frac{\alpha + \sqrt{I}}{\alpha} = 93,5 \frac{0,169 + \sqrt{0,006}}{0,169} = 136$$

$$k_0 = 100 \frac{0,169 + \sqrt{0,006}}{0,169} = 146$$

¹¹ *I. T. Ojiva*, J. physikal. Chem. **60**, 754 (1956); *W. W. Lucasse*, Z. physikal. Chem. **121**, 254 (1926); *G. Nonhebel* und *H. Hartley*, Phil. Mag. S 6 **50**, 729 (1925).

Mittelwert für $k_0 = 141$ bei 0°C (Zeit in Minuten).

Für 25°C ergibt sich $k_0 = 1000 \frac{0,153 + \sqrt{0,006}}{0,153} = 1505$ (Zeit in

Minuten).

Da aber die α -Werte (s. S. 114) für 0°C und 25°C annähernd gleich sind, können offenbar die γ_{HCl}^2 -Werte für 0°C und 25°C in erster Annäherung gleichgesetzt werden.

In der Tab. 9 sind die k_0 -Werte für 0°C zusammengestellt, die auf Grund dieser Voraussetzung für höhere ionale Konzentrationen berechnet wurden.

Tabelle 9

Nr.	I	k	γ_{25}^2 für 25°C	k_0 für 0°C Zeit in Minuten
2	0,012	75	0,55	136
33	0,016	67	0,506	132
3	0,020	64	0,474	135
8	0,020	70	0,474	148
34	0,046	46,6	0,342	136
4	0,07	36	0,282	128
9	0,07	37	0,282	131
35	0,086	36,6	0,260	141

Tab. 10 zeigt einige k_0 -Werte für 25°C in Ergänzung zu dem k_0 -Wert, der auf Grund der *Debye-Hückel*-Theorie berechnet wurde.

Tabelle 10

Nr.	I	k	γ_{25}^2	$k_0 \cdot 10^{-2}$ für 25°C Zeit in Minuten
38	0,012	835	0,55	15,2
39	0,070	342	0,282	12,1
40	0,072	347	0,282	12,3

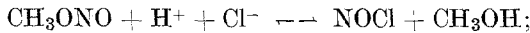
Die Geschwindigkeitsgleichung der Diazotierung in chlorwasserstoffsaurem Methanol ist somit analog dem Zeitgesetz der Chloridionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k_0 \gamma_{\text{HCl}}^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{CH}_3\text{ONO}] [\text{Cl}^-]$$

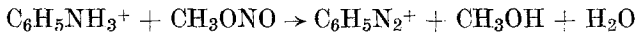
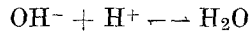
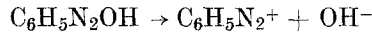
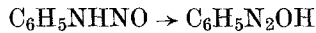
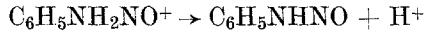
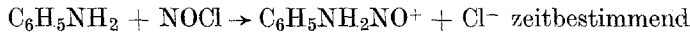
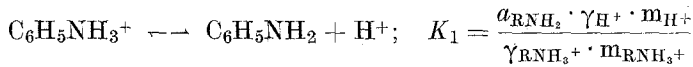
Mittel $k_0 = 137$ für 0°C

$k_0 = 1500$ für 25°C (Zeit in Minuten).

Daher ist auch der Reaktionsmechanismus in chlorwasserstoffsaurem Methanol analog dem Reaktionsmechanismus, der dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz in wäßriger Lösung zugrunde liegt:



$$K = \frac{[\text{NOCl}] \cdot a_{\text{CH}_3\text{OH}}}{[\text{CH}_3\text{ONO}] \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot m_{\text{Cl}^-}}$$



Nach der zeitbestimmenden Reaktion ist die Diazotierungsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der *Brönsted'schen* Theorie über die Einführung der Aktivitäten in die Geschwindigkeitsgleichung³

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k_r \cdot a_{\text{RNH}_2} \cdot [\text{NOCl}]$$

$$[\text{NOCl}] = K \frac{[\text{CH}_3\text{ONO}] \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

wobei der Aktivitätskoeffizient des nicht ionisierten Nitrosylchlorids dem des nichtionisierten Methylnitrits gleichgesetzt wird.

$$a_{\text{RNH}_2} = K_1 \frac{\gamma_{\text{RNH}_2} \cdot m_{\text{RNH}_2}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{H}^+}}$$

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k_r K K_1 \frac{\gamma_{\text{RNH}_2} \cdot \gamma_{\text{HCl}}^2}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{OH}}} [\text{CH}_3\text{ONO}] m_{\text{RNH}_3^+} \cdot m_{\text{Cl}^-}$$

Die Molalität m steht in verdünnten Lösungen zur Konzentration in folgender Beziehung, wenn s das spezifische Gewicht des reinen Lösungsmittels ist:

$$m_{\text{RNH}_3^+} = \frac{[\text{RNH}_3^+]}{s}$$

$$m_{\text{Cl}^-} = \frac{[\text{Cl}^-]}{s}$$

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{k_r K K_1}{s^2} \frac{\gamma_{\text{RNH}_2}}{\gamma_{\text{H}^+}} \frac{\gamma_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}} [\text{CH}_3\text{ONO}] [\text{RNH}_3^+] [\text{Cl}^-]$$

$$= k_0 \frac{\gamma_{\text{RNH}_2}}{\gamma_{\text{H}^+}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}} [\text{CH}_3\text{ONO}] [\text{RNH}_3^+] [\text{Cl}^-]$$

In verdünnten Lösungen ist $\gamma_{\text{RNH}_3^+} = \gamma_{\text{H}^+}$ und $a_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1$.

Es vereinfacht sich dann die Geschwindigkeitsgleichung zu:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k_0 \gamma_{\text{HCl}}^2 [\text{RNH}_3^+] [\text{CH}_3\text{ONO}] [\text{Cl}^-]$$

Der angegebene Reaktionsmechanismus führt somit zur Geschwindigkeitsgleichung, die wir auf experimentellem Wege gefunden haben. Sie ist unserem Geschwindigkeitsterm der Chloridionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung völlig analog³. Da das spezifische Gewicht des Wassers eins ist, scheint dieses im Zeitgesetz nicht auf. In Methanol liegt das Gleichgewicht der salpetrigen Säure mit Methylnitrit soweit auf Seite des Methylnitrits, daß Nitrosylion und Distickstofftrioxyd als Nitrosierungsmittel nicht in Frage kommen; das Zeitgesetz der Diazotierung in chlorwasserstoffsäurem Methanol besteht demnach zum Unterschied von dem in wäßriger Lösung nur aus dem Geschwindigkeitsterm, der auf die Nitrosierung des nicht ionisierten Amins durch Nitrosylchlorid zurückzuführen ist.

Die Untersuchungen in einem geeigneten Lösungsmittel können somit zu einer vereinfachten Geschwindigkeitsgleichung führen und dadurch zur Auflösung komplizierter Zeitgesetze in einem anderen Medium beitragen. Da das Zeitgesetz der Diazotierung in Methanol also wesentlich einfacher als in wäßriger Lösung ist und da die Reaktion in Methanol im Vergleich zur wäßrigen Lösung langsamer verläuft, kann das Zeitgesetz in Methylalkohol viel genauer als in wäßriger Lösung ermittelt werden. Die Dielektrizitätskonstante des Methanols ($D = 32,6$ bei 25°C) ist im Vergleich zu der des Wassers ($78,3$ bei 25°C) niedrig, daher sind die Ionenkräfte in Methanol dementsprechend groß, so daß die Aktivitätskoeffizienten der Chlorwasserstoffsäure in Methanol und damit die Geschwindigkeitskoeffizienten k mit zunehmender ionaler Konzentration sehr stark abnehmen. So nimmt der Geschwindigkeitskoeffizient k schon bei Erhöhung der ionalen Konzentration von 0 auf 0,006 bei 0°C von 137 auf 93,5 (Tab. 2), bei 25°C von 1500 auf 1000 (Tab. 7), also um $\frac{1}{3}$, ab.

Da durch Zugabe der ionisierten Reaktionspartner nicht nur deren Konzentration, sondern auch die ionale Konzentration geändert wird, ist also in Methylalkohol und in anderen Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante der funktionelle Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentrationen der Reaktionspartner nicht so augenfällig wie in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen wird der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gedankt.