

## Kinetik der Diazotierung des Anilins in methanolischer Bromwasserstoff- und Chlorwasserstofflösung

Von

A. Wopmann und H. Sofer\*

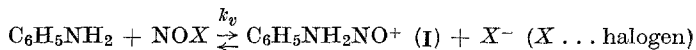
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Mai 1971)

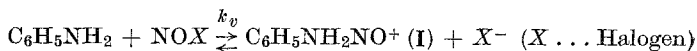
### *Kinetics of the Diazotization of Aniline in Methanolic Hydrobromic and Hydrochloric Acid Solution*

The kinetics of the diazotization of aniline in methanolic HBr- and HCl-solution from 0.003 *m* to 0.4*n* at 0° C were investigated. It was found that the nitrosation reaction



is a preceding advance—back-reaction (velocity coefficient of the nitrosation:  $0.88 \cdot 10^8$  for bromide and  $2.43 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  for chloride). The decomposition of I by splitting off a proton is the rate determining reaction. The free enthalpy of activation for the nitrosation reaction (given above) equals 6.00 kcal/mol for bromide and 5.46 for chloride.

Es wurde die Kinetik der Diazotierung von Anilin in methanolischer HBr- und HCl-Lösung für 0,003 bis 0,4*n* bei 0° C untersucht und dabei gefunden: Die Nitrosierungsreaktion



ist eine vorgelagerte Hin—Rück-Reaktion (Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung:  $0,88 \cdot 10^8$  für Bromid und  $2,43 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek.}^{-1}$  für Chlorid). Der Zerfall von I unter Abgabe eines Protons ist die zeitbestimmende Reaktion. Die freie Aktivierungsenthalpie für die oben angeführte Nitrosierungsreaktion beträgt 6,00 kcal/Mol für Bromid und 5,46 für Chlorid.

### Experimenteller Befund

Um die Kinetik der Diazotierung des Anilins in methanol. Halogenwasserstofflösung zu untersuchen, wurden Versuche mit variierender Konzentration eines bestimmten Reaktionspartners unter Konstanthaltung

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

Tafel I. Änderung von (HBr)

Nr.	(HBr) · 10 <sup>3</sup>	$v_0 \cdot 10^6$ (exp)	$I \cdot 10^3$	$\frac{10^{-3}}{v_0}$	$\frac{1}{f^2 (\text{Br}^-)}$	$v_0 \cdot 10^6$ (ber)	$\Delta \%$
1	3	3,45	6	290	484	3,42	0,87
2	5	4,55	10	220	320	4,68	— 2,86
3	6	5,00	12	200	278	5,19	— 3,80
4	10	6,38	20	156,7	190,2	6,64	— 4,00
5	20	8,69	40	115,1	118,3	8,63	0,69
6	35	10,10	70	99,2	73,9	10,30	— 0,40
7	36	10,63	72	93,5	77,5	10,40	2,16
8	40	10,77	80	92,8	70,6	10,77	0,00
9	60	12,01	120	83,3	54,4	11,84	2,16
10	80	12,55	160	79,7	44,5	12,46	0,72
11	100	13,10	200	74,9	38,4	12,93	1,30
12	160	13,79	320	69,2	28,0	13,83	0,29
13	200	14,75	400	67,8	23,9	14,22	3,59
14	240	14,61	480	68,4	20,6	14,55	0,42
15	300	15,94	600	62,7	16,8	14,95	6,21
16	400	17,18	800	58,2	13,8	15,28	11,06
17	500	17,15	1000	58,3	11,8	15,95	7,00

$$t = 1 \text{ Min.}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 1 \cdot 10^{-3}, (\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$$

Tafel Ia. Änderung von (HCl)

Nr.	(HCl) · 10 <sup>3</sup>	$U_0 \cdot 10^6$ (exp)	$I \cdot 10^3$	$\frac{10^{-3}}{U_0}$	$\frac{1}{f^2 (\text{Cl}^-)}$	$U_0 \cdot 10^6$ (ber)	$\Delta \%$
101	2,5	13,35	5	74,9	610	13,56	— 1,57
102	3	15,13	6	66,1	521	15,81	— 4,49
103	5	22,6	10	44,3	360	22,6	0
104	10	35,4	20	28,2	219	36,3	— 2,46
105	20	52,9	40	19,06	141,0	54,4	— 2,76
106	40	76,0	80	13,15	94,0	77,8	— 2,29
107	60	94,3	120	10,61	75,6	93,6	0,66
108	80	108,5	160	9,21	64,3	107,1	1,33
109	100	117,7	200	8,50	56,4	119,0	— 1,13
110	200	157,4	400	6,35	37,8	161,0	— 2,26
111	400	211	800	4,73	24,0	218	— 3,12

$$t = 1 \text{ Stde.}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = (\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$$

der Konzentrationen der übrigen Reaktionspartner unternommen und dabei gefunden:

1. Änderung von (HX)\* ergibt, daß die Geschwindigkeit für niedrige (HX) iproportional ist, bei höheren (HX) aber einem Grenzwert zustrebt, der praktisch konstant ist (siehe Tafel I und II bzw. I a).

\* (. . .) analytische Konzentration in Mol/l, [. . .] wahre Konzentration in Mol/l; X = Halogen, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Tafel II. Änderung von (HBr)

Nr.	(HBr) · 10 <sup>3</sup>	U <sub>0</sub> · 10 <sup>6</sup>	I · 10 <sup>3</sup>	$\frac{10^{-3}}{v_0}$	$\frac{1}{f^2(\text{Br}^-)}$	v <sub>0</sub> · 10 <sup>6</sup> (ber)	Δ %
18	3	10,60	6	283	484	3,42	3,12
19	5	14,83	10	202	320	4,68	5,26
20	10	20,79	20	144,3	190,2	6,64	4,18
21	20	26,87	40	111,6	118,3	8,63	3,68
22	40	34,47	80	87,0	70,6	10,40	9,49
23	50	35,66	100	84,2	61,8	11,97	— 0,76
24	60	36,70	120	81,8	54,4	11,84	3,19
25	80	39,53	160	75,9	44,5	12,46	4,74
26	90	40,31	180	74,4	41,1	12,72	5,36
27	100	41,85	200	71,7	38,4	12,93	7,31
28	160	44,60	320	67,2	28,0	13,83	6,99
29	200	41,96	400	71,5	23,9	14,22	— 1,72
30	300	47,84	600	62,7	16,8	14,95	6,25
31	400	44,30	800	67,7	13,8	15,28	— 3,45
32	500	43,93	1000	68,3	11,8	15,95	— 8,95

$$t = 3 \text{ Min.}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 1 \cdot 10^{-3}, (\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$$

Tafel III. Änderung von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)

Nr.	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) · 10 <sup>3</sup>	(HBr) · 10 <sup>3</sup>	(NaBr) · 10 <sup>3</sup>	t, Min.	v <sub>0</sub> · 10 <sup>6</sup> (exp)	I · 10 <sup>3</sup>	(Br <sup>-</sup> ) · 10 <sup>3</sup>	v <sub>0</sub> · 10 <sup>6</sup> (ber)	Δ %
33	1	5	—	1	4,55	10	5	4,68	— 2,86
34	2	5	—	1	9,27	10	5	9,36	— 0,97
35	3	5	—	1	12,96	10	5	14,06	— 8,48
36	1	10	—	1	6,38	20	10	6,64	— 4,11
37	5	10	—	1	30,05	20	10	33,1	— 10,28
38	1	20	—	1	8,69	40	20	8,63	0,69
39	10	20	—	1	85,62	40	20	86,2	— 0,68
40	1	40	—	1	10,77	80	40	10,71	0,56
41	20	40	—	1	202	80	40	214	— 5,63
					U <sub>0</sub> · 10 <sup>6</sup>				
42	1	6	144	3	38,45	12	150		
43	2	6	144	3	74,50	12	150		
44	1	51	99	3	38,22	102	150		
45	3	51	99	3	114,5	102	150		
46	5	51	99	3	192,3	102	150		

$$(\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$$

2. Die Geschwindigkeit ist proportional der Anilinkonzentration (RNH<sub>2</sub>)\* (Tafel III\*).

3. Die Geschwindigkeit ist proportional zu (NaNO<sub>2</sub>), faktisch also proportional zu [CH<sub>3</sub>ONO], da sich im sauren Medium aus HNO<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>OH sofort der Ester bildet (Tafel IV\*).

\* Angegeben sind nur die Versuche für Bromid; für Chlorid ergab sich das gleiche Verhalten.

4. Wenn die  $X^-$ -Ionen durch Zugabe von  $\text{NaX}$  unter Konstanthaltung der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration [also  $(\text{HX}) = \text{konstant}$ ] vermehrt werden, steigt zunächst die Geschwindigkeit, bei weiterer  $\text{NaX}$ -Zugabe strebt sie einem Grenzwert zu [Tafel V (V a)].

Tafel IV. Änderung von  $(\text{NaNO}_2)$ 

Nr.	$(\text{HBr}) \cdot 10^3$	$(\text{NaNO}_2) \cdot 10^3$	$(\text{NaBr}) \cdot 10^3$	$t$ , Min.	$U_0 \cdot 10^6$	$I \cdot 10^3$	$(\text{Br}^-) 10^3$
2	5	1		1	4,55	10	5
47	5	2		1	9,10	10	5
48	5	3		1	13,55	10	5
4	10	1		1	6,38	20	10
49	10	5		1	30,41	20	10
5	20	1		1	8,69	40	20
50	20	10		1	85,30	40	20
7	36	1		1	10,69	72	36
51	36	2		1	20,16	72	36
52	36	2		2	38,81	72	36
8	40	1		1	10,45	80	40
53	40	20		1	208	80	40
54	51	1	99	3	40,38	300	150
55	51	3	99	3	121,2	300	150
56	51	5	99	3	197,0	300	150
57	6	1	144	3	40,19	300	150
58	6	2	144	3	80,06	300	150

$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$$

Tafel V. Änderung von  $(\text{Br}^-)$ 

Nr.	$(\text{NaBr}) \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^3$ (exp)	$I \cdot 10^6$	$(\text{Br}^-) \cdot 10^3$	$\frac{10^{-3}}{v_0}$	$\frac{1}{f^2 (\text{Br}^-)}$	$v_0 \cdot 10^6$ (ber)	$\Delta \%$
61	—	3,53	6	3	283	484	3,42	3,11
62	3	5,16	12	6	193,8	278	5,19	0,58
63	7	6,74	20	10	148,4	190,2	6,64	1,48
64	17	8,40	40	20	119,1	118,4	8,63	2,74
65	32	9,76	70	35	102,5	79,4	10,30	5,53
66	47	9,90	100	50	101,0	61,8	11,28	— 3,81
67	77	10,38	160	80	96,3	44,5	12,46	— 20,04
68	99	10,55	204	102	94,6	37,5	13,01	— 23,10

$$t = 3 \text{ Min.}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 1 \cdot 10^{-3}, (\text{HBr}) = 3 \cdot 10^{-3}, (\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$$

5. Die Änderung des Verhältnisses  $(\text{HX}) : (\text{NaX})$  bei konstanter  $(X^-)$  [d. h.  $(\text{HX}) + (\text{NaX}) = \text{konstant}$ , bzw. die ionale Konzentration  $I = \text{konstant}$ ] beeinflusst die Geschwindigkeit nicht [Tafel VI (VI a)].

6. Die Erhöhung von  $(\text{HX})$  bei konstanter ionaler Konzentration  $I$

$$I = \{(\text{HX}) + (\text{NaClO}_4)\} = \text{konstant},$$

wobei also  $\text{NaClO}_4$  sukzessive durch  $\text{HX}$  ersetzt wird, zeigt ein Anwachsen der Geschwindigkeit, also ein ähnliches Verhalten wie bei 1. (Tafel VII b).

Tafel Va. Änderung von (Cl<sup>-</sup>)

Nr.	(NaCl) · 10 <sup>3</sup>	$U_0 \cdot 10^6$ (exp)	$I \cdot 10^3$	(Cl <sup>-</sup> ) · 10 <sup>3</sup>	$\frac{10^{-3}}{U_0}$	$\frac{1}{f^2(\text{Cl}^-)}$	$U_0 \cdot 10^6$ (ber)	Δ %
128	—	15,13	6	3	66,1	521	15,81	4,49
129	3	26,6	12	6	37,7	311	26,0	2,04
130	7	36,9	20	10	27,1	219	36,3	1,68
131	17	56,1	40	20	17,83	141,0	54,4	3,05
132	32	74,5	70	35	13,42	101,7	72,7	2,48
133	47	88,9	100	50	11,24	83,3	86,3	2,92
134	77	108,5	160	80	9,22	64,3	107,1	1,28
135	99	118,8	204	102	8,42	55,6	120,8	1,68
136	107	120,7	220	110	8,29	53,1	124,7	3,37

$t = 1 \text{ Stde.}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = (\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}, (\text{HCl}) = 3 \cdot 10^{-3}$

Tafel VI. (Br<sup>-</sup>) konstant

Nr.	(HBr) · 10 <sup>3</sup>	(NaBr) · 10 <sup>3</sup>	$v_0 \cdot 10^6$ (exp)
69	3	147	13,32
70	6	144	13,39
71	9	141	13,55
72	12	138	13,40
73	15	135	13,52
74	18	132	13,51
75	21	129	13,38
76	51	99	13,49

$t = 3 \text{ Min.}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 1 \cdot 10^{-3}, (\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}, (\text{Br}^-) = 150 \cdot 10^{-3},$   
 $I = 300 \cdot 10^{-3}$

Tafel VIa. (Cl<sup>-</sup>) konstant

Nr.	(HCl) · 10 <sup>3</sup>	(NaCl) · 10 <sup>3</sup>	$U_0 \cdot 10^6$ (exp)
137	3	107	120,7
138	6	104	119,4
139	9	101	119,2
140	12	98	120,4
141	15	95	119,9
142	18	92	119,2
143	21	89	119,3
144	24	86	119,2
145	51	59	123,1

$t = 1 \text{ Stde.}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = (\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}, (\text{Br}^-) = 110 \cdot 10^{-3},$   
 $I = 220 \cdot 10^{-3}$

Wird bei konstantem niedrigen (HX) und konstantem  $I$

$$I = \{(\text{NaX}) + (\text{NaClO}_4)\} + (\text{HX}) = \text{konstant}$$

sukzessive  $\text{NaClO}_4$  durch  $\text{NaX}$  ersetzt, zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei 1. [Tafel VII (VII a)].<sup>⊗</sup>

Tafel VII. Variation von  $(\text{Br}^-)$ ,  $I$  konstant

Nr.	$(\text{NaClO}_4) \cdot 10^3$	$(\text{NaBr}) \cdot 10^3$	$v_0 \cdot 10^6$ (exp)	$(\text{Br}^-) \cdot 10^3$	$\frac{10^{-3}}{v_0}$	$\frac{1}{(\text{Br}^-)}$	$v_0 \cdot 10^6$ (ber)	$\Delta \%$
77	150	—	1,74	3	575	333	1,64	5,75
78	147	3	2,81	6	356	166,7	2,85	— 1,42
79	144	6	3,73	9	268	111,1	3,74	— 0,27
80	141	9	4,40	12	227	83,3	4,46	— 1,36
81	138	12	5,19	15	192,7	66,7	5,06	2,69
82	135	15	5,99	18	166,9	55,5	5,54	7,51
83	132	18	6,42	21	155,8	47,6	5,94	7,47
84	129	21	6,75	24	148,2	41,7	6,39	6,82
85	99	51	9,95	54	100,5	18,52	8,03	19,33

$t = 3 \text{ Min.}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $(\text{HBr}) = 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $(\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  
 $I = 306 \cdot 10^{-3}$ ,  $[(\text{NaBr}) + (\text{NaClO}_4)] = 150 \cdot 10^{-3}$

Tafel VIIa. Variation von  $(\text{Cl}^-)$ ,  $I$  konstant

Nr.	$(\text{NaClO}_4) \cdot 10^3$	$(\text{NaCl}) \cdot 10^3$	$U_0 \cdot 10^6$ (exp)	$(\text{Cl}^-) \cdot 10^{-3}$	$U_0 \cdot 10^6$ (ber)	$\Delta \%$
146	50	0	11,02	5	11,40	— 3,5
147	45	5	22,5	10	22,2	1,37
148	40	10	32,2	15	32,4	— 0,62
149	35	15	42,0	20	42,0	0
150	30	20	51,0	25	51,2	— 0,35
151	27,5	22,5	55,5	27,5	55,6	— 0,18
152	25	25	58,5	30	59,9	— 2,36
153	22,5	27,5	63,5	32,5	64,1	— 0,88
154	20	30	67,5	35	68,2	— 0,98
155	15	35	75,8	40	76,0	— 0,26
156	10	40	83,7	45	83,6	0,12
157	5	45	92,7	50	90,7	2,12
158	—	50	97,8	55	97,6	0,21

$t = 1 \text{ Stde.}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = (\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $I = 110 \cdot 10^{-3}$ ,  $(\text{HCl}) =$   
 $= 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[(\text{HCl}) + (\text{NaClO}_4)] = 50 \cdot 10^{-3}$

7. Die Änderung von  $(\text{NaClO}_4)$ , also eine bloße Änderung der ionalen Konzentration, bewirkt eine schwache Abnahme der Geschwindigkeit mit der  $\text{NaClO}_4$ -Zugabe (Tafel VIII).

8. Wenn man die Reaktionszeit von 3 Min. auf 1 Min. herabsetzt, so sinkt der Umsatz auf ein Drittel, also kann in der Umsatz—Zeit-Kurve statt der Tangente durch den Ursprung die Sekante genommen werden. Siehe z. B. Tafel IV, Nr. 51 und 52 bzw. vgl. Tafel I mit II.

An diesen Daten fällt am meisten auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinen  $X^-$ -Konzentrationen der Konzentration der  $X^-$ -Ionen proportional ist, dann immer langsamer ansteigt und bei hohen  $X^-$ -Konzentrationen praktisch unabhängig davon wird.

Tafel VIIb. Variation von (HCl),  $I$  konstant

Nr.	(NaClO <sub>4</sub> ) · 10 <sup>3</sup>	(HCl) · 10 <sup>3</sup>	$U_0 \cdot 10^6$ (exp)	(Cl <sup>-</sup> ) · 10 <sup>3</sup>	$U_0 \cdot 10^6$ (ber)	Δ%
159	50	5	11,02	5	11,40	— 3,50
160	45	10	22,62	10	22,17	2,03
161	40	15	32,08	15	32,36	— 0,87
162	35	20	42,42	20	42,02	0,94
163	30	25	49,59	25	51,18	— 3,21
164	27,5	27,5	54,87	27,5	55,58	— 1,29
165	25	30	56,70	30	59,88	— 5,61
166	20	35	65,10	35	68,13	— 4,65
167	15	40	75,36	40	76,05	— 0,92
168	10	45	83,16	45	83,56	— 0,48
169	5	50	88,74	50	90,74	— 2,20
170	—	55	96,60	55	97,60	— 1,04

$t = 1$  Stde.,  $(C_6H_5NH_2) = (NaNO_2) = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $I = 110 \cdot 10^{-3}$ ,  $[(HCl) + (NaClO_4)] = 55 \cdot 10^{-3}$

Tafel VIII. Variation von  $I$  durch wechselnde Mengen an NaClO<sub>4</sub>

Nr.	(NaClO <sub>4</sub> ) · 10 <sup>3</sup>	$t$ , Min.	$U_0 \cdot 10^6$	$v_0 \cdot 10^6$ (exp)	$I \cdot 10^3$
86	—	3	10,63	3,54	6
87	10	6	15,08	2,51	26
87'	10	6	15,95	2,66	26
88	30	6	12,13	2,02	66
89	30	12	24,27	2,02	66
90	50	6	12,45	2,08	106
91	50	15	25,82	1,72	106
92	150	9	13,93	1,55	306

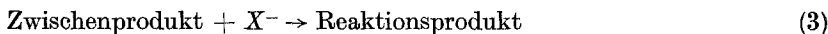
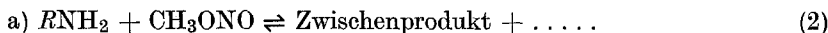
$(C_6H_5NH_2) = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $(HBr) = 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $(NaNO_2) = 1 \cdot 10^{-3}$

### Aufstellung des Geschwindigkeitsgesetzes

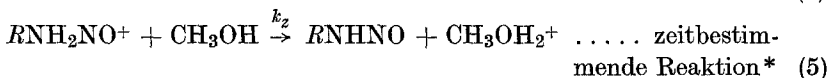
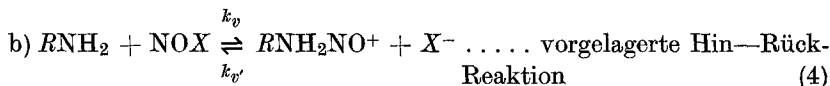
Aus diesem experimentellen Befund ergibt sich als mathematischer Ausdruck für das Geschwindigkeitsgesetz (gültig von 0,003 bis 0,4  $n$ -HX):

$$\frac{d(RN_2^+)}{dt} = v = \frac{a(RNH_2)(HNO_2)(X^-)}{b(X^-) + 1} \quad (1)$$

Dieser Ausdruck steht nur mit den beiden folgenden Reaktionsmechanismen im Einklang:

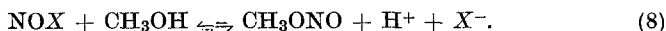
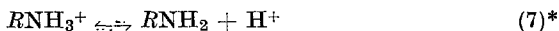


oder



Der erste Reaktionsmechanismus ist unwahrscheinlich, denn unter den möglichen Nitrosierungsreaktionen des Anilins tritt die Nitrosierung mit  $CH_3ONO$  oder in wäßriger Lösung mit  $HNO_2$  nicht auf<sup>1</sup>. Es muß daher der Mechanismus b) der richtige sein.

Als laufende Gleichgewichte vorgelagert sind die Dissoziation des Aniliniumions und die Bildung von  $NOX$  mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten  $K_A$  und  $K_{NOX}$ :



Daraus ergeben sich die Ausdrücke für die gesuchten wahren Konzentrationen:

$$[RNH_2] = \frac{K_A [RNH_3^+]}{[H^+]} = \frac{K_A (RNH_2)}{[H^+]} \quad (9)$$

$$[NOX] = \frac{(CH_3ONO) [H^+] [X^-] f_{HX}^2}{K_{NOX}} \quad (10)$$

$$f_{NOX}/f_{CH_3ONO} = 1, \quad a_{CH_3OH} \doteq 1, \quad [CH_3ONO] \doteq (CH_3ONO)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz hat also nach (5) die Form:

$$v = k_z [RNH_2NO^+]. \quad (11)$$

Die Konzentration des Nitrosaminiumions wird nach dem Stationaritätsprinzip von *Bodenstein* berechnet:

Bildung des Nitrosaminiumions:

$$\frac{d [RNH_2NO^+]}{dt} = k_v [RNH_2] [NOX] \frac{f_{RNH_2} f_{NOX}}{f_v^*}, \quad (12)$$

\* Beim Vergleich von (5) und (7) fällt auf, daß  $RNH_2NO^+$  das Proton langsamer abgibt als  $RNH_3^+$ . Offenbar ist der Zutritt des Protonenakzeptors  $CH_3OH$  zum Ammonium-Stickstoff hin bei  $RNH_3^+$  leichter möglich, bei  $RNH_2NO^+$  hingegen aus sterischen Gründen erschwert.



Zerfall des Nitrosaminiumions:

$$-\frac{d[\text{RNH}_2\text{NO}^+]}{dt} = k_{v'}[\text{RNH}_2\text{NO}^+][\text{X}^-] \frac{f_{\text{RNH}_2\text{NO}^+} \cdot f_{\text{X}^-}}{f_{v'}^*} + k_z[\text{RNH}_2\text{NO}^+] \frac{f_{\text{RNH}_2\text{NO}^+}}{f_z^*}; \quad (13)$$

$$f_{\text{RNH}_2} \doteq f_{\text{NOX}} \doteq f_{v'}^* \doteq f_{v'}^* \doteq 1, \quad f_{\text{RNH}_2\text{NO}^+}/f_z^* \doteq 1,$$

$$f_{\text{RNH}_2\text{NO}^+} \cdot f_{\text{X}^-} \doteq f_{\text{HX}}^2, \quad [\text{X}^-] \doteq (\text{X}^-).$$

Durch Gleichsetzen der Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit von  $\text{RNH}_2\text{NO}^+$  erhält man dessen wahre Konzentration. (Der Index in  $f_{\text{HX}}$  kann weggelassen werden.)

$$[\text{RNH}_2\text{NO}^+] = \frac{k_v[\text{RNH}_2][\text{NOX}]}{k_{v'}[\text{X}^-]f^2 + k_z}. \quad (14)$$

Durch Einsetzen von (9) und (10) in (14) und des so erhaltenen Ausdrucks für  $[\text{RNH}_2\text{NO}^+]$  in (11) erhält man:

$$v = k_v(K_A/K_{\text{NOX}}) \frac{(\text{RNH}_2)(\text{CH}_3\text{ONO})(\text{X}^-)f^2}{\frac{k_{v'}}{k_z}(\text{X}^-)f^2 + 1}. \quad (15)$$

#### Berechnung der empirischen Parameter

Setzt man für Versuche mit  $(\text{RNH}_2) = (\text{CH}_3\text{ONO}) = 1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, bei denen der Aktivitätskoeffizient nicht bekannt ist, aber die ionale Konzentration  $I$  konstant gehalten wird, für

$$k_v(K_A/K_{\text{NOX}})(\text{RNH}_2)(\text{CH}_3\text{ONO})f^2 = M \quad (16)$$

und für

$$\frac{k_{v'}f^2}{k_z} = L, \quad (17)$$

so geht (15) über in

$$v = \frac{M(\text{X}^-)}{L(\text{X}^-) + 1}, \quad (18)$$

bzw. (reziprok angeschrieben):

$$\frac{1}{v} = \frac{L}{M} + \frac{1}{M(\text{X}^-)}. \quad (19)$$

Wenn aber  $f$  bekannt ist (Abb. 1), setzt man für

$$k_v(K_A/K_{\text{NOX}})(\text{RNH}_2)(\text{CH}_3\text{ONO}) = \mu \quad (20)$$

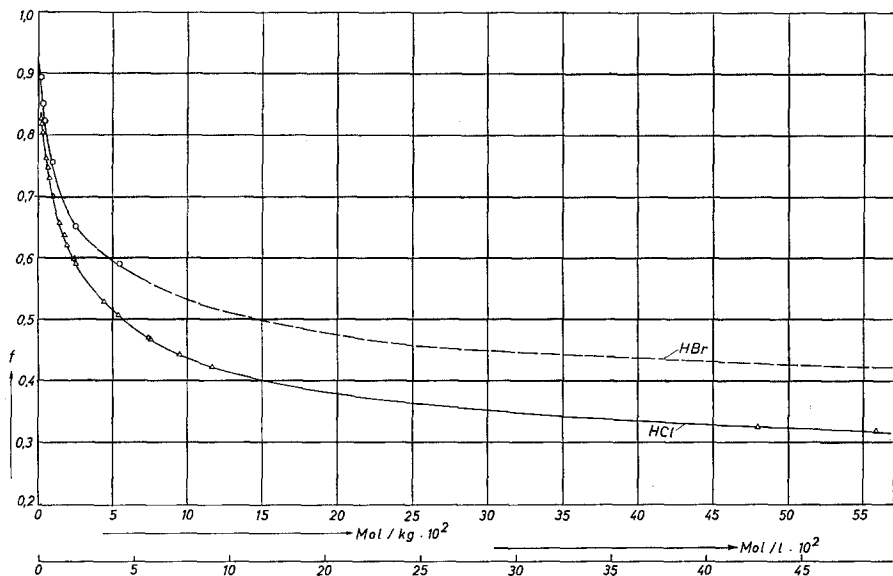


Abb. 1. Aktivitätskoeffizienten (methanol. Lösungen)

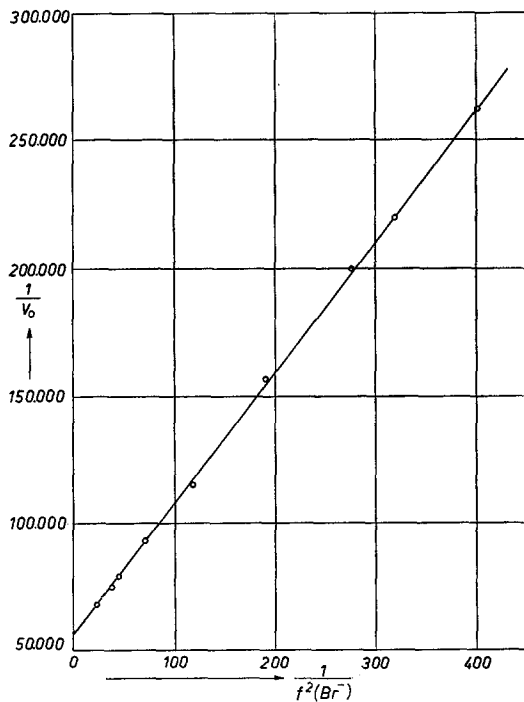


Abb. 2. Zur Berechnung von  $\lambda$  und  $\mu$

und für

$$\frac{k_{v'}}{k_z} = \lambda, \tag{21}$$

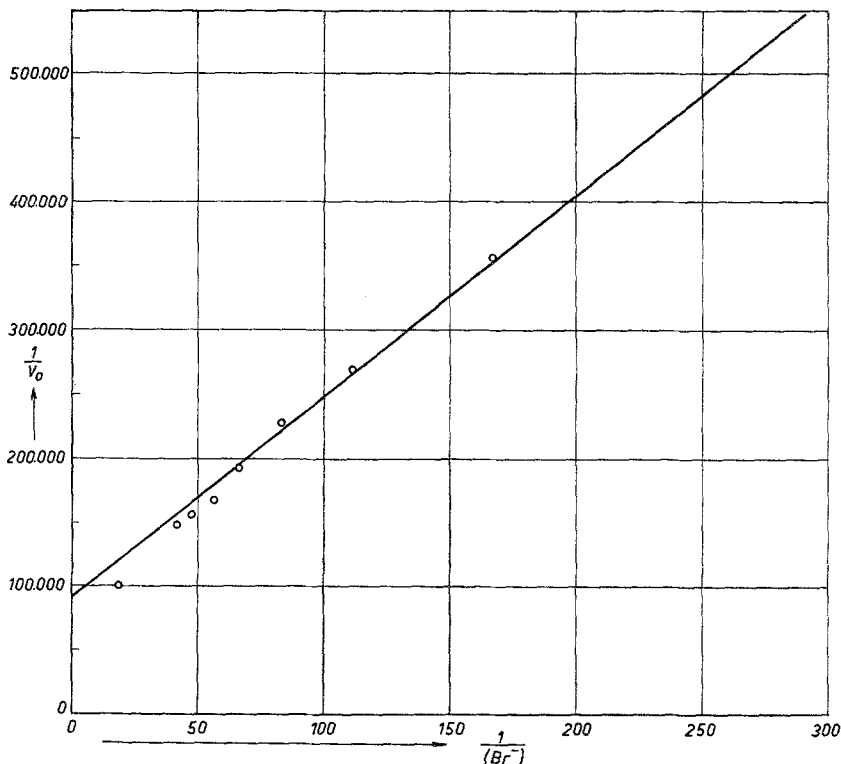


Abb. 3. Zur Berechnung von  $L$  und  $M$

dann gilt

$$v = \frac{\mu (X^-) f^2}{\lambda (X^-) f^2 + 1} \tag{22}$$

und

$$\frac{1}{v} = \frac{\lambda}{\mu} + \frac{1}{\mu} \cdot \frac{1}{(X^-) f^2}. \tag{23}$$

Diese Umformungen bieten eine Hilfe zur Ermittlung der gesuchten Geschwindigkeitskoeffizienten, denn (19) und (23) stellen Gleichungen von Geraden dar.

Aus Tafel I (I a), II und V (V a) können die empirischen Parameter  $\lambda$  und  $\mu$  auf folgende Weise errechnet werden (siehe z. B. Abb. 2, diese

korrespondiert mit Tafel I), aus Tafel VII (VII a, VII b) hingegen  $L$  und  $M$  (siehe Abb. 3). Es müssen nur die Werte für die „Variablen“  $\frac{1}{(X^-)}$  und  $\frac{1}{v}$  bzw.  $\frac{1}{(X^-)f^2}$  und  $\frac{1}{v}$  bestimmt werden. Aus Anstieg und Ordinatenabschnitt der entsprechenden Geraden erhält man  $1/\mu$  und  $\lambda/\mu$  bzw.  $1/M$  und  $L/M$  und die gewogenen Mittel  $\bar{\lambda}$  und  $\bar{\mu}$ .

Tabelle 1. (0° C, NOBr)

Tafel Nr. Nr. der Abb.	I 2	II	V	VII 3
$1/\mu$	514		436	$1/M$ 1550
$\lambda/\mu$	56 500	54 000	71 000	$L/M$ 9200
$\lambda$	110,0	112,9	162,8	$L$ 60,3
$\mu \cdot 10^3$	1,946	2,09	2,29	$M \cdot 10^3$ 0,641
$\bar{\lambda}$		122		
$\bar{\mu} \cdot 10^3$		2,07		

Tabelle 2. (0° C, NOCl)

Tafel Nr.	Ia	VIa	VIIa und VIIb*
$1/\mu$	120,7	115,0	$1/M$ 426
$\lambda/\mu$	1750	1750	$L/M$ 2500
$\lambda$	14,50	15,22	$L$ 5,87
$\mu \cdot 10^3$	8,29	8,70	$M \cdot 10^3$ 2,35
$\bar{\lambda}$		14,82	
$\bar{\mu} \cdot 10^3$		8,47	

\* Die Meßwerte für VII a und VII b fallen praktisch zusammen.

Für verdünnte Lösungen ist der Aktivitätskoeffizient  $f$  in erster Näherung nur von der Ladung des gelösten Teilchens und von der ionalen Konzentration  $I$  abhängig [vgl. die Überlegungen nach Gl. (13)].

Daher folgt für unveränderte Werte von  $I$  aus (16) und (20) bzw. aus (17) und (21):

$$f^2 = \frac{M}{\mu} \quad (24)$$

und

$$f^2 = \frac{L}{\bar{\lambda}} \quad (25)$$

Der Grad der Übereinstimmung von  $f$  aus Abb. 1 mit den aus (24) bzw. (25) erhaltenen  $f$ -Werten gibt an, wie weit diese Annahmen über  $f$  erfüllt sind:

Für  $I = 0,110$  bei der Diazotierung in HCl-Lösung ist die Übereinstimmung der  $f$  befriedigend, für  $I = 0,306$  (Diazotierung in HBr-Lösung) zeigt sich, daß für alle einwertigen Ionen nicht mehr der gleiche Aktivitätskoeffizient angenommen werden kann (Tab. 3).

Tabelle 3. Kontrollberechnungen für  $f$ 

Nitrosierendes Agens	NOBr		NOCl	
$I$	0,306		0,110	
	$f^2$	$f$	$f^2$	$f$
Gl. (24)	0,310	0,566	0,277	0,526
Gl. (25)	0,495	0,703	0,396	0,629
aus Abb. 1		0,476		0,566

*Berechnung der Solvolysenkonstante von Nitrosylbromid in Methanol*

$$K_{\text{NOBr}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{ONO}} a_{\text{H}^+} a_{\text{Br}^-}}{a_{\text{NOBr}} a_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (26)$$

$K_{\text{NOBr}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$  wird aus folgender Proportion erhalten (Tab. 4):

$$K_{\text{NOCl}}^{\text{H}_2\text{O}} : K_{\text{NOBr}}^{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{NOCl}}^{\text{CH}_3\text{OH}} : K_{\text{NOBr}}^{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (27)$$

Alle Angaben für  $K_{\text{NOX}}$  sind zunächst in Molalitätsaktivitäten ausgedrückt.

In Tab. 4 sind die für die Berechnung notwendigen Literaturwerte angeführt.

Tabelle 4. (0° C, Molalitäten)

	$K_{\text{NOCl}}$	$K_{\text{NOBr}}$
H <sub>2</sub> O	1800 <sup>2</sup>	44,6 <sup>3</sup>
CH <sub>3</sub> OH	30,3 <sup>4</sup>	0,751

Mit  $d_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,8091$  g/ml (0° C)<sup>5</sup> folgt für Konzentrationen:

$$K_{\text{NOBr}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,492. \quad (28)$$

*Die Solvolysenkonstante von Nitrosylchlorid in Methanol*

Aus dem Wert 30,3 der Tab. 4, angegeben für Molalitäten, berechnet sich für Konzentrationen analog:

$$K_{\text{NOCl}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 19,8. \quad (29)$$

*Umrechnung der Gleichgewichtskonstante der Dissoziation von Anilinium-  
ion von Mol/kg auf Mol/l*

Durch Extrapolation der Angaben von <sup>6</sup> auf unendliche Verdünnung und auf 0° C erhält man den Wert für  $K_A$  [vgl. (9)]:

$$K_A = 0,237 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/kg} = 0,192 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l.} \quad (30)^\dagger$$

*Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_v$   
und der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$*

Gemäß (20) kann aus  $\bar{\mu}$  der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_v$  berechnet werden:

$$k_v = \frac{\bar{\mu}}{(K_A/K_{NOX})(RNH_2)(CH_3ONO)}. \quad (31)$$

Diese Berechnung ist für  $(RNH_2) = (CH_3ONO) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$  in Tab. 5 ausgeführt.

Tabelle 5. (0° C,  $K_A = 0,192 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l}$ )

Nitrosierendes Agens	NOBr	NOCl
$\bar{\mu} \cdot 10^3$	2,07 [Min.]	8,47 [Stdn.]
$K_{NOX}$	0,492	19,8
$k_v$ [Stdn.]	—	$8,73 \cdot 10^{11}$
$k_v$ [Min.]	$5,30 \cdot 10^9$	$1,46 \cdot 10^{10}$
$k_v$ [Sek.]	$0,88 \cdot 10^8$	$2,43 \cdot 10^8$
$\Delta G^*$ [kcal/Mol]	6,00	5,46

Die Werte von  $k_v$  und  $\Delta G^*$  liegen in derselben Größenordnung wie diejenigen für die analoge Reaktion von Anilin mit NOCl in Wasser ( $k_v = 0,94 \cdot 10^9$  [Zeit in Min.],  $\Delta G^* = 4,27 \text{ kcal/Mol}^8$ ).

## Anhang

### *Herstellung der methanol. Halogenwasserstofflösungen*

a) HBr: Wäßr. HBr wird unter Eiskühlung mit  $P_2O_5$  behandelt. Das entstehende HBr-Gas wird über rotem P, Resorcin und Anthracen gereinigt, über  $Mg(ClO_4)_2$  getrocknet und bei  $-80^\circ \text{C}$  verflüssigt. Dann läßt man das HBr verdampfen, fängt es unter Kühlung in  $CH_3OH$  auf und verdünnt auf die gewünschte Konzentration.

† Der auffallend hohe Temperaturkoeffizient für  $K_A^{CH_3OH}$  ( $1,95$  je  $10^\circ \text{C}$ )<sup>6</sup> erscheint im Vergleich mit dem analogen Temperaturkoeffizienten für  $K_A^{H_2O}$  (etwa  $1,2$  je  $10^\circ \text{C}$ )<sup>7</sup> unwahrscheinlich. Deshalb können nur für eine Temperatur die Messungen ausgewertet werden.

b) HCl: Über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknetes HCl-Gas wird aus einer Bombe in Methanol unter Kühlung eingeleitet. Die Lösung wird je nach Bedarf verdünnt.

#### *Bestimmung der Konzentration der methanol. Nitritlösung*

Eine  $\text{NaNO}_2$ -Lösung wird mit wäßr. HCl-Lösung tropfenweise versetzt; die freiwerdende  $\text{HNO}_2$  reagiert sofort mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu  $\text{CH}_3\text{ONO}$ . Dieser Ester wird durch Hindurchsaugen von Luft verflüchtigt. Die überschüssige HCl wird zurücktitriert.

#### *Die Diazotierung*

Die Diazotierung von Anilin erfolgt durch Zugabe einer methanol. Anilin-Halogenwasserstoff-Lösung zu einer methanol. Nitritlösung bei  $0^\circ\text{C}$ . Nach einer festgesetzten Zeit wird durch Zugabe von Natriumphenolat in methanol. NaOH-Lösung gestoppt. Die Phenolatmenge ist in 50- bis 100-fachem Überschuß gegenüber Anilin. Die Konzentration des gebildeten Azofarbstoffs wird photometrisch bestimmt (Spektralphotometer PMQ II Zeiss); daraus kann der Umsatz  $U_0$  von  $\text{RNH}_2$  zu  $\text{RN}_2^+$  berechnet werden, durch Division von  $U_0$  durch die verfllossene Reaktionszeit erhält man die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_0$  (siehe unten: „Versuchsprotokolle“ und „Experimenteller Befund“ im Hauptteil, Punkt 8).

#### *Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten*

Die Aktivitätskoeffizienten für verd. methanol. HBr-Lösungen konnten aus dem Standardpotential der Ag/AgBr-Elektrode in wasserfr. Methanol bei  $25^\circ\text{C}$  berechnet und gegen die Molalität (Mol/kg) aufgetragen werden (Abb. 1). In derselben Abb. 1 wurden auch die Aktivitätskoeffizienten für methanol. HCl-Lösungen nach *Oiwa*<sup>10</sup> bis 0,459 Mol/l gezeichnet. Die zu kurze Kurve, die sich aus dem Ag/AgBr-Elektrodenpotential ergab, wurde parallel zur HCl-Kurve verlängert. Innerhalb der Fehlergrenze kinetischer Messungen ändern sich die Aktivitätskoeffizienten bei Temperaturänderungen nicht.

#### *Prüfung auf Selbstkupplung des Anilins*

Ein Versuch mit  $(\text{RNH}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l,  $(\text{HX}) = 40 \cdot 10^{-3}$  Mol/l und  $(\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l zeigte bei  $0^\circ\text{C}$  nach 22 Std. keine Veränderung am Spektralphotometer.

#### *Versuchsprotokolle*

Alle Versuche wurden bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt. Konzentrationsangaben in Mol/l.  $t$  ist die Reaktionszeit,  $U_0$  bedeutet Umsatz (Konzentration des gebildeten Farbstoffs).  $v_0$  (exp) ist die exper. gemessene Geschwindigkeit ( $v_0 = U_0/t$ ), die Aktivitätskoeffizienten  $f$  entnimmt man der Abb. 1.  $I$  ist die ionale Konzentration,  $v_0$  (ber) ergibt sich für Tafel I (I a), II, III und V (V a) aus dem gewogenen Mittel  $\bar{\lambda}$  und  $\bar{\mu}$  gemäß (15) bzw. (22), für Tafel VII (VII a und VII b) ergibt sich  $v_0$  (ber) aus  $L$  und  $M$  gemäß (18).

$$\Delta \% = \frac{v_0(\text{exp}) - v_0(\text{ber})}{v_0(\text{exp})}$$

### Literatur

- <sup>1</sup> *Hermann Schmid*, *Chemiker-Ztg.* **86**, 809 (1962).
- <sup>2</sup> *Hermann Schmid* und *K. Ableidinger*, zit. in: *H. Schmid* und *A. Maschka*, *Z. Physikal. Chem.* **B 49**, 171 (1941).
- <sup>3</sup> *H. Schmid*, *K. Pinz* und *G. Ruess*, zit. in: *H. Schmid*, *Mh. Chem.* **85**, 424 (1954).
- <sup>4</sup> *H. Schmid*, *A. Maschka* und *H. Sojer*, *Mh. Chem.* **96**, 339 (1965).
- <sup>5</sup> *Internat. Crit. Tables* **3**, p. 27.
- <sup>6</sup> *H. Schmid*, *A. Maschka* und *W. Melhardt*, *Mh. Chem.* **99**, 443 (1968).
- <sup>7</sup> *D. D. Perrin*, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions* (*Internat. Union of Pure and Applied Chemistry*), p. 58, Nr. 387. London: Butterworths. 1965.
- <sup>8</sup> *H. Schmid*, *Chemiker-Ztg.* **78**, 565 (1954).
- <sup>9</sup> *E. W. Kanning* und *A. W. Campbell*, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 517 (1942); *H. H. Harned* und *B. B. Owen*, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 719, New York: Reinhold Publ. Corp., 3, 1957.
- <sup>10</sup> *I. T. Ojima*, *J. Physic. Chem.* **60**, 754 (1956).