

Kinetik der Diazotierung des Anilins in methanolischer Bromwasserstoff- und Chlorwasserstofflösung, 2. Mitt.

Von

A. Woppmann

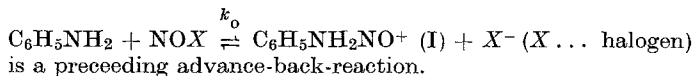
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien, Österreich

(Eingegangen am 19. Januar 1973)

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

The kinetics of the diazotization of aniline in 0.003*n* to 0.4*n* methanolic HBr- and HCl- solution, resp., were determined (HBr at 25 and 15 °C, HCl at 25, 15, — 10, — 20, and — 30 °C).

It was found that the nitrosation reaction



The velocity coefficients of the nitrosation from bromide (at 15 and 25 °C) and from chloride (at 25, 15, — 10, — 20, and — 30 °C) were determined. The decomposition of I (splitting off a proton) is the rate determining reaction. The free enthalpies of activation for the nitrosation reaction above bromide and chloride at the said temperatures are calculated (table 3).

Aus den für 0 °C bereits veröffentlichten¹ kinetischen Daten und den Literaturangaben²⁻⁸ ist eine Erweiterung der Kinetik der Diazotierung des Anilins in methanol. Bromwasserstofflösung (für 15 und 25 °C) und in methanol. Chlorwasserstofflösung für den Temperaturbereich von + 25 bis — 30 °C möglich. Die in den Tabellen verwendeten Symbole decken sich mit denen der ersten Mitteilung¹.

Sämtliche Versuchsreihen zeigen das gleiche Gepräge, es wurden gleiche Ausgangskonzentrationen, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = (\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ angewandt, die Änderung der analytischen H^+ -Ionenkonzentration in jeder Versuchsreihe erfolgte in der gleichen Weise, und ebenso war überall die Änderung der ionalen Konzentration gleich.

In methanol. Bromwasserstofflösung wurden Versuchsreihen bei 15 und 25 °C bei jeweils 3 Min. Reaktionsdauer ausgeführt.

Die Versuchsreihen in methanol. Chlorwasserstofflösung wurden bei

25 °C mit einer Reaktionsdauer von 5 Min., bei 15 °C 15 Min., bei 0 °C 1 Stde. und für — 10, — 20, — 30 °C je 6 Std. durchgeführt.

Die Änderung der $\frac{1}{f_{\text{HCl}}^2(\text{Cl}^-)}$ -Werte zeigt Tab. 1 a in ¹.

Tabelle 1. Änderung von (HBr), $t = 3$ Min.
($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) = $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, (NaNO_2) = $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, 15 °C

Nr.	(HBr) · 10 ³ Mol/l	$v_{15 \text{ exp}} \cdot 10^6$ Mol/l	$J \cdot 10^3$	$\frac{1}{v_{15}}$	$\frac{1}{f_{\text{HBr}}^2(\text{Br}^-)}$	$v_{15 \text{ ber}} \cdot 10^6$ Mol/l	$\Delta \cdot 10^6$ Mol/l	$\Delta\%$
1	3	10,97	6	91158	483,85	12,14	1,23	+ 10,65
2	5	16,19	10	61765	320,46	16,18	0,01	+ 0,06
3	10	22,61	20	44330	190,25	22,02	0,59	+ 2,65
4	20	28,07	40	35625	118,35	27,51	0,56	+ 2,00
5	40	33,28	80	30049	70,62	32,96	0,32	+ 0,96
6	50	34,61	100	28893	61,82	34,21	0,40	+ 1,15
7	60	36,34	120	27518	54,38	35,54	0,80	+ 2,20
8	80	38,11	160	26240	44,50	37,35	0,76	+ 2,00
9	90	38,98	180	25654	41,09	37,57	1,41	+ 3,62
10	100	39,10	200	25517	38,45	38,05	1,05	+ 2,68
11	160	40,20	320	24875	28,00	39,14	1,06	+ 2,63
12	200	41,95	400	23838	23,89	40,90	1,05	+ 2,50
13	300	39,78	600	25140	16,83	42,44	2,66	— 6,69
14	400	39,05	800	25615	13,84	43,14	4,09	— 10,47
15	500	37,98	1000	26330	11,75	43,63	5,65	— 14,87

Tabelle 2

Temperatur	0 °C	15 °C	25 °C
$10^3 \mu \text{ 3 min}$	2,07	7,94	17,16
$K_{\text{NOBr}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ [Mol/l]	0,483	0,279	0,194
$10^{-9} k_v$ [min]	5,21	4,12	3,23
ΔG^* [cal/Mol]	6000	6540	6900

Die Ergebnisse der Versuche in methanol. Bromwasserstofflösung bei 15 °C zeigt Tab. 1 in der vorliegenden Mitteilung.

Trägt man die Kehrwerte von v_{exp} und die $\frac{1}{f_{\text{HBr}}^2(\text{Br}^-)}$ -Werte in entsprechenden Maßstäben in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem ein, so ergibt sich für die Abhängigkeit dieser Werte eine Gerade wie in ¹ (Abb. 2).

Aus dem Anstieg der Geraden erhält man $1/\mu$, aus dem Ordinatenabschnitt folgt λ/μ . Dadurch sind μ und λ bestimmbar.

Nach Gl. (31)¹ kann k_v bestimmt werden. Die Berechnung der Geschwindigkeit v_{ber} ergibt sich nach Gl. (22)¹.

Eine ähnliche Übereinstimmung wurde auch bei den anderen Messungen gefunden. Es genügt die Wiedergabe einer einzigen Meßreihe für einen Vergleich von gemessenen und berechneten Werten.

Eine Versuchsreihe mit Änderung von (HCl) bei -30°C und der Reaktionsdauer von 1 Stde. mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, $(\text{NaNO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und die entsprechende Versuchsreihe mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und $(\text{NaNO}_2) = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l bei den gleichen Ver-

Tabelle 3

Temperatur	25 °C	15 °C	0 °C*	-10 °C	-20 °C	-30 °C
$\lambda_{6\text{h}}$	—	—	—	6,27	8,12	7,14
$\lambda_{15\text{ min}}$	—	30,23	—	—	—	—
$\lambda_{5\text{ min}}$	42,03	—	—	—	—	—
$10^3 \mu$ [6 h]	—	—	—	12,55	4,06	1,19
$10^3 \mu$ [h]	—	—	8,47	2,09	0,68	0,20
$10^3 \mu$ [min]	2,32	0,83	0,14	0,04	0,01	0,003
$10^{-9} k_v$ [min]	19,60	18,40	14,60	13,44	12,37	11,58
ΔG^* [cal/Mol]	5840	5660	5460	5280	5100	4920
ΔS^* [cal/Mol]			— 17,14			
ΔH^* [cal/Mol]	725	717	777	772	764	747
ΔH^* [cal/Mol]			750	Durchschnittswert		
ΔG^* [cal/Mol]	5860	5690	5430	5260	5090	4920
$10^{-9} k_v$ [min]	18,80	17,40	15,30	14,00	12,70	11,50
E_a [cal/Mol]		1353	1308	1266	1274	1231

ΔG^* = freie Aktivierungsenthalpie, ΔS^* = Aktivierungsentropie, ΔH^* = Aktivierungsenthalpie, E_a = Aktivierungsenergie.

* Entnommen aus ¹.

suchsbedingungen ergeben gleiche Umsätze. Es ist somit der experimentelle Nachweis erbracht, daß die Geschwindigkeit der Reaktion proportional der analytischen Anilin- und Nitritkonzentration ist. Die Ergebnisse der Versuche in methanol. Bromwasserstofflösung zeigt Tab. 2.

Die ΔG^* -Werte ergeben sich nach der Gleichung:

$$\Delta G^* = 2,3026 RT (\log T + 10,31888 - \log k_r).$$

Die Ergebnisse der Versuche in methanol. Chlorwasserstofflösung zeigt Tab. 3.

Zur Berechnung des Mittelwertes der Aktivierungsentropie nach Gleichung

$$\left(\frac{\Delta G^*}{\Delta T} \right)_p = -\Delta S^*$$

wurden die Temperaturintervalle (25, 15), (15, 0), (0, -10), (-10, -20), (-20, -30), (25, 0) und (-10, -30) in °C gewählt.

Nach der Gleichung $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$ wurden die Aktivierungsenthalpien ΔH^* berechnet. Aus dem Durchschnittswert für ΔH^* ergeben sich die Durchschnittswerte für ΔG^* und k_v .

Tabelle 4. Die Gleichgewichtskonstanten in Mol/l

Temp.	$K_{\text{NOCl}}^{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{\text{NOBr}}^{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{\text{NOCl}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$	$K_{\text{NOBr}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$	$K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2}^{\text{CH}_3\text{OH}}$
0 °C	1178	29,20	19,50	0,483	$0,192 \cdot 10^{-6}$
15 °C	728	16,97	11,97	0,279	$0,538 \cdot 10^{-6}$
25 °C	544,5	12,13	8,72	0,194	$1,032 \cdot 10^{-6}$
-10 °C			29,35		$0,0761 \cdot 10^{-6}$
-20 °C			43,85		$0,0393 \cdot 10^{-6}$
-30 °C			67,62		$0,0161 \cdot 10^{-6}$

Die Aktivierungsenergien ergeben sich nach Gleichung

$$E_a = - \frac{2,303 RT_2 T_1}{T_1 - T_2} \cdot \log \frac{k_{n/2}}{k_{n/1}}$$

In der Tab. 4 sind die gegebenen bzw. errechneten Gleichgewichtskonstanten in Mol/l zusammengestellt.

Literatur

- ¹ A. Woppmann und H. Sofer, Mh. Chem. **103**, 163 (1972).
- ² H. Schmid, A. Maschka und W. Melhardt, Mh. Chem. **99**, 443 (1968).
- ³ H. Schmid, A. Maschka und H. Sofer, Mh. Chem. **96**, 339 (1965).
- ⁴ H. Schmid, Chemiker-Ztg. **78**, 565 (1954).
- ⁵ H. Schmid, K. Pinz und G. Ruess, Mh. Chem. **85**, 433 (1954).
- ⁶ H. Schmid und A. Maschka, Z. phys. Chem. **B 49**, 171 (1941).
- ⁷ H. Schmid und M. G. Fuad, Mh. Chem. **88**, 637 (1957).
- ⁸ H. Schmid und E. Hallaba, Mh. Chem. **87**, 570 (1956).