

## Kinetik der Diazotierung der Chloraniline in methanolischer Chlorwasserstofflösung

Von

**A. Woppmann**

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Februar 1974)

### *Kinetics of the Diazotization of the Chloroanilines in Methanolic Hydrochloric Acid Solution*

The kinetics of the diazotization of o-, m-, p-chloroaniline in 0.005*n*- to 0.4*n*-methanolic HCl-solution at 25, 15, 0, — 10, — 20, and — 30 °C was investigated.

It was found that the nitrosation reaction (the same as in<sup>1</sup>)



is a proceeding advance-back-reaction. The decomposition of  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNH}_2\text{NO}^+$  by splitting off a proton is the rate determining step. The free activation enthalpies  $\Delta G^*$  for the nitrosation reaction, the activation entropies  $\Delta S^*$ , the activation enthalpies  $\Delta H^*$  and the activation energies  $E_a$  at the given temperatures are calculated.

The experimentally found and the calculated velocities are given in Tables 1–6. The equilibrium constants of the o-, m-, p-chloroanilinium ions, and nitrosyl-chloride in methanol are indicated in Table 7, diagram 1.

The  $K_M$  values (the ionic products of methanol, extrapolated at infinite dilution) together with the  $K_A$  values of Table 7 give the  $K_B$  values (p. 2) using the table<sup>10</sup>. The  $\Delta G_B$  values can be calculated using equation

$$\Delta G_B = -RT \ln K_B.$$

Fig 2 shows the linear dependance of the logarithmus of the  $\Delta G^*$  values from the logarithmus of the  $K_B$  values.

Die Diazotierung der o-, m- und p-Chloraniline in methanolischer Chlorwasserstoffsäure im Bereich von 0,005*n*- bis 0,4*n*-HCl bei 0, 15, 25, — 10, — 20 und — 30 °C erfolgt in gleicher Weise wie die Diazotierung von Anilin<sup>1</sup>.

Es wurden zunächst die analytische Chlorwasserstoffkonzentration bei konstanter Chloranilin- und konstanter Nitritkonzentration geändert (Tab. 1—6). Die Auswertung dieser Versuche erfolgte wie in 1.

Tabelle 1\*. (o-, m- und p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClNH<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l.  
(NaNO<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l, t = 5 Min., 0 °C, v<sub>0</sub> · 10<sup>-6</sup> Mol/l

(HCl) 10 <sup>3</sup> Mol/l	o-		m-		p-	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
5	17,55	17,94	11,10	11,01	9,38	9,99
10	27,77	27,42	18,17	17,98	15,05	15,52
20	40,32	40,55	26,12	25,97	22,34	22,26
40	58,37	55,45	35,85	35,47	29,49	28,74
60	66,21	64,79	43,08	41,42	35,01	34,28
80	75,07	72,31	47,65	46,21	39,58	38,99
100	78,12	78,68	50,74	50,26	42,34	42,27
200	96,96	99,13	58,56	63,27	53,86	52,65
400	109,12	122,10	69,19	88,33	59,93	64,35

\*  $\frac{1}{f_{\text{HCl}}^2(\text{Cl}^-)}$ -Werte sind: 360,34; 218,66; 140,95; 94,07; 75,64; 64,27; 56,35; 37,79 und 24,04 — auch für Tafel II bis VI.

Tabelle 2. (o-, m- und p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClNH<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l.  
(NaNO<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l, t = 1 Min., 15 °C, v · 10<sup>-6</sup> Mol/l

(HCl) 10 <sup>3</sup> Mol/l	o-		m-		p-	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
5	13,88	13,93	9,45	9,91	8,55	8,47
10	22,00	22,16	14,59	15,19	13,22	13,18
20	32,76	32,76	21,00	21,41	19,24	18,96
40	46,16	46,10	28,73	28,44	26,19	25,79
60	55,12	54,85	32,89	32,65	30,18	30,03
80	60,38	62,15	36,24	35,94	33,46	33,44
100	66,03	68,48	38,62	38,64	35,36	36,31
200	76,80	90,02	44,64	46,94	43,78	45,43
400	87,60	117,34	55,00	55,81	48,93	55,83

Es zeigt sich ferner, daß die Geschwindigkeit proportional der analytischen Chloranilinkonzentration und auch proportional der analytischen Nitritkonzentration bzw. [CH<sub>3</sub>ONO] (analog wie bei Anilin<sup>1</sup>) ist. Versuche mit Änderung der analytischen Chlorionenkonzentration bei konstanter HCl-Konzentration zeigen ebenfalls

Tabelle 3. (o-, m- und p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClNH<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l.  
(NaNO<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l, t = 1 Min., 25 °C, v · 10<sup>-6</sup> Mol/l

(HCl) 10 <sup>3</sup> Mol/l	o-		m-		p-	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
5	30,75	32,92	24,53	25,27	19,42	19,98
10	50,70	50,19	36,26	37,58	30,42	30,93
20	70,56	70,44	51,66	51,29	43,00	44,21
40	92,16	92,94	66,05	65,77	59,14	59,68
60	106,92	106,63	73,66	73,96	69,70	69,18
80	117,50	117,10	79,97	79,83	75,07	76,72
100	124,32	125,69	83,16	85,06	78,96	83,02
200	146,88	151,81	97,92	99,43	94,08	102,84
400	169,84	179,45	110,00	113,65	112,64	124,93

Tabelle 4. (o-, m- und p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClNH<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l. (NaNO<sub>2</sub>) =  
1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l, t = 5 Min., - 10 °C, v · 10<sup>-6</sup> Mol/l

(HCl) 10 <sup>3</sup> Mol/l	o-		m-		p-	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
5	7,17	7,14	4,55	4,25	3,3	3,08
10	11,15	11,22	6,86	6,78	4,84	4,90
20	16,68	16,83	10,25	10,06	7,22	7,27
40	24,04	24,11	14,13	14,22	9,98	10,27
60	28,89	28,93	16,63	16,98	12,12	12,24
80	32,56	33,24	18,93	19,29	13,79	13,90
100	35,74	36,92	20,41	21,30	15,44	15,34
200	45,53	48,94	24,80	28,22	19,78	20,28
400	51,78	68,06	29,20	37,17	22,53	26,63

Tabelle 5. (o-, m- und p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClNH<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l.  
(NaNO<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l, t = 1 h, v · 10<sup>-6</sup> Mol/l, - 20 °C

(HCl) 10 <sup>3</sup> Mol/l	o-		m-		p-	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
5	25,50	26,23	15,53	15,49	10,35	10,62
10	40,56	41,27	24,73	24,30	16,54	16,91
20	61,32	60,21	39,05	37,25	25,45	25,07
40	82,94	83,22	55,14	53,26	35,79	35,37
60	102,17	97,96	64,15	64,06	42,61	42,15
80	110,16	109,90	72,46	73,23	48,31	47,82
100	124,32	120,16	79,80	81,35	52,79	51,83
200	156,48	157,35	98,25	109,90	69,67	72,29
400	177,76	193,97	111,78	148,50	84,30	91,33

das gleiche Verhalten wie für Anilin in <sup>1</sup>. Dies gilt auch für Versuche mit konstanter ionaler Konzentration, die das gleiche Verhalten wie für Anilin<sup>1</sup> mit NOCl und NOBr in Methanol zeigen. Die Geschwindigkeitsgleichung ist dieselbe wie in <sup>1</sup> (15). Aus den in <sup>2</sup> gefundenen Gleichgewichtskonstanten konnten die Gleichgewichtskonstanten der Chloraniline für — 10, — 20 und — 30 °C bestimmt werden (Abb. 1). Ferner konnten aus den bekannten<sup>3</sup> Solvolysenkonstanten von Nitrosylchlorid auch die Konstanten für — 10, — 20 und — 30 °C berechnet werden (Tab. 7). Die Dichte des als Lösungsmittels verwendeten

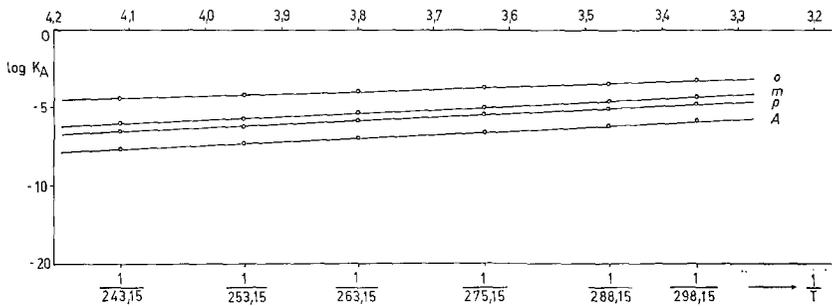


Abb. 1

Methanols (p. a. „Loba“-Wassergehalt, *Karl Fischer*, höchstens 0,15%) wurde bei 0, — 10, — 20 und — 30 °C pyknometrisch bestimmt.

Es ergaben sich folgende Werte:

°C	g/ml
0	0,8091
— 10	0,8183
— 20	0,8272
— 30	0,8363

Die experimentell bestimmten Geschwindigkeiten sind in den Tab. 1—6 den nach Gl. (22) berechneten gegenübergestellt.  $\Delta G^*$ ,  $\Delta S^*$  und  $E_a$ -Werte wurden in gleicher Weise wie in der 2. Mitt.<sup>11</sup> bestimmt. Zur Berechnung der Durchschnittswerte der Aktivierungsentropie wurden die Temperaturintervalle: 25/15, 15/0, 25/0, 0/— 10, — 10/— 20, — 20/— 30, — 10/— 30 und 0/— 30 gewählt. Zur Bestimmung von  $\mu$ ,  $\lambda$  und  $k_v$  wurden die Gleichungen in <sup>1</sup> (20),

Tabelle 6. (o-, m- und p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClNH<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l.  
(NaNO<sub>2</sub>) = 1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l, t = 1 h, — 30 °C, v · 10<sup>-6</sup> Mol/l

(HCl) 10 <sup>3</sup> Mol/l	o-		m-		p-	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
5	8,74	8,96	5,33	5,30	3,30	3,07
10	13,96	14,24	8,58	8,39	4,84	4,97
20	21,17	21,06	12,43	12,34	7,56	7,50
40	30,34	29,62	17,51	17,22	10,75	10,84
60	36,35	35,24	20,20	20,38	13,46	13,12
80	41,10	39,92	22,77	22,99	15,83	15,15
100	44,53	43,99	24,80	25,42	17,72	16,86
200	55,87	57,79	30,91	32,77	23,23	23,22
400	63,80	75,30	35,55	42,01	30,10	32,23

Tabelle 7. Die Gleichgewichtskonstanten des o-, m- und p-Chloranilinium-ions\* und des Nitrosylchlorids in Methanol bei 25, 15, 0, — 10, — 20 und — 30 °C

Substanz	t, °C	$K_A^{\text{CH}_3\text{OH}}$	$K_{\text{NOCl}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$
		10 <sup>6</sup> Mol/l	Mol/l
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNH <sub>2</sub>	25	441,27	8,724
	15	290,65	11,97
	0	146,55	19,59
	-- 10	89,58	29,35
	-- 20	52,60	43,85
	-- 30	29,54	67,62
m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNH <sub>2</sub>	25	37,36	
	15	21,01	
	0	8,00	
	-- 10	4,33	
	-- 20	2,01	
	-- 30	1,12	
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNH <sub>2</sub>	25	11,99	
	15	7,04	
	0	2,97	
	-- 10	1,51	
	-- 20	0,72	
	-- 30	0,33	

\* Auf unendliche Verdünnung berechnet.

(21) und (31) verwendet. Der Vereinfachung halber werden nur folgende Werte angegeben\*:

für o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClNH<sub>2</sub>:

$\Delta S^*$ , cal · mol <sup>-1</sup> · T <sup>-1</sup>	— 23,59 im Mittel					
$\Delta H^*$ , cal · mol <sup>-1</sup>	1368 im Mittel					
$\Delta G^*$ , cal · mol <sup>-1</sup>	8402	8165	7812	7576	7340	7104
$E_a$ , cal	1961	1928	1917	1869	1815	

für m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClNH<sub>2</sub>:

$\Delta S^*$ , cal · mol <sup>-1</sup>	— 23,495 im Mittel					
$\Delta H^*$ , cal · mol <sup>-1</sup>	49,16 im Mittel					
$\Delta G^*$ , cal · mol <sup>-1</sup>	7005	6819	6467	6232	5997	5762
$E_a$ , cal · mol <sup>-1</sup>	626	617	578	559	487	

für p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClNH<sub>2</sub>:

$\Delta S^*$ , cal · mol <sup>-1</sup> /°C	— 20,33 im Mittel					
$\Delta H^*$ , cal · mol <sup>-1</sup>	486 im Mittel					
$\Delta G^*$ , cal · mol <sup>-1</sup>	6548	6344	6039	5836	5633	5429
$E_a$ , cal	1046	1021	1026	1010	960	

Nach Tabelle 1<sup>10</sup> errechnen sich die Ionenprodukte des Methanols, extrapoliert auf unendliche Verdünnung, zu:

$$K_{M_{25}^{\circ}\text{C}} = 21,88 \cdot 10^{-18}, \quad K_{M_{15}^{\circ}\text{C}} = 7,81 \cdot 10^{-18} \quad \text{und} \quad K_{M_0^{\circ}\text{C}} = 1,45 \cdot 10^{-18}$$

$$\text{weilers } K_{M_{-10}^{\circ}\text{C}} = 4,22 \cdot 10^{-19}, \quad K_{M_{-20}^{\circ}\text{C}} = 1,12 \cdot 10^{-19}$$

$$\text{und } K_{M_{-30}^{\circ}\text{C}} = 2,65 \cdot 10^{-20} \text{ Mol}^2/\text{l}^2.$$

Die  $K_s$ -Werte entsprechen den  $K_A$ -Werten der Tab. 7. Aus den  $K_M$ - und  $K_s$ -Werten ergeben sich die  $K_B$ -Werte.

$K_B$ -Werte:

Temp., °C	o-	m- Chloraniline	p-	Anilin
25	$4,96 \cdot 10^{-14}$	$5,86 \cdot 10^{-13}$	$1,82 \cdot 10^{-12}$	$21,20 \cdot 10^{-12}$
15	$2,69 \cdot 10^{-14}$	$3,72 \cdot 10^{-13}$	$1,11 \cdot 10^{-12}$	$14,51 \cdot 10^{-12}$
0	$0,99 \cdot 10^{-14}$	$1,81 \cdot 10^{-13}$	$0,49 \cdot 10^{-12}$	$7,53 \cdot 10^{-12}$
— 10	$0,47 \cdot 10^{-14}$	$0,97 \cdot 10^{-13}$	$0,28 \cdot 10^{-12}$	$4,71 \cdot 10^{-12}$
— 20	$0,21 \cdot 10^{-14}$	$0,56 \cdot 10^{-13}$	$0,15 \cdot 10^{-12}$	$2,84 \cdot 10^{-12}$
— 30	$0,09 \cdot 10^{-14}$	$0,24 \cdot 10^{-13}$	$0,08 \cdot 10^{-12}$	$1,65 \cdot 10^{-12}$

\*  $\Delta G^*$  = freie Aktivierungsenthalpie,  $\Delta S^*$  = Aktivierungsentropie,  $\Delta H^*$  = Aktivierungsenthalpie,  $E_a$  = Aktivierungsenergie. Alle Konzentrationsangaben in mol/l;  $t$  = Reaktionszeit: 1 min, 5 min bzw. 1 h,  $I$  = Ionale Konzentration,  $v_{\text{exp}}$  = experimentelle Anfangsgeschwindigkeit,  $v_{\text{ber}}$  = berechnete Geschwindigkeit,  $K_s$  = Säureionisationskonstante von RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>,  $K_B$  = Basenionisationskonstante von RNH<sub>2</sub>,  $K_M$  = Ionenprodukt des Methanols,  $A$  = Anilin.

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, daß die Basizität der Amine vom Anilin über p-, m- zum o-Chloranilin abnimmt. Nach Brønsted besteht zwischen der freien Enthalpie  $\Delta G_B$  und den Basenkonstanten der Amine die Beziehung

$$\Delta G_B = -RT \ln K_B.$$

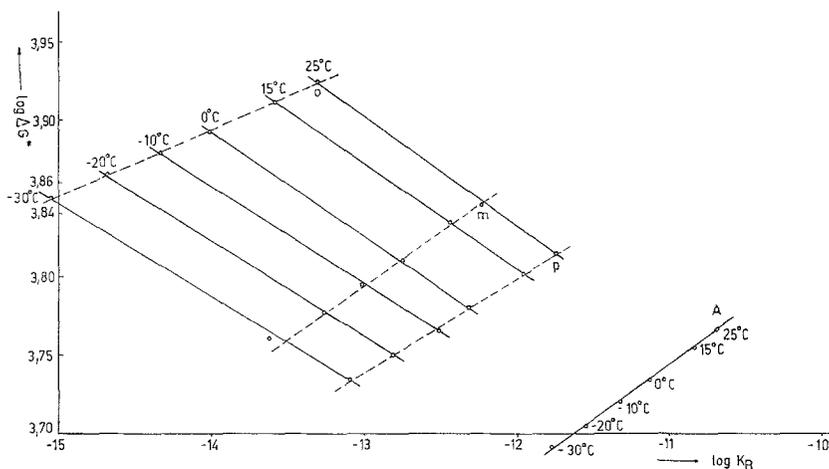


Abb. 2

Es lassen sich nun  $\Delta G_B$ ,  $\log K_B$  und die (Logarithmen der)  $\Delta G^*$ -Werte berechnen.

$\Delta G_B$ -Werte (in cal):

$t, ^\circ\text{C}$	o-	m-	p-	Anilin
25	18 145	16 682	16 010	14 557
15	17 887	16 395	15 757	14 286
0	17 500	15 922	15 384	13 898
-10	17 246	15 662	15 111	13 634
-20	16 991	15 349	14 834	13 370
-30	16 725	15 154	14 562	13 105

Die  $\Delta G_B$ -Werte nehmen von o- über m-, p-Chloranilin nach Anilin ab. Aus Abb. 2 ist die lineare Abhängigkeit der Logarithmen der  $\Delta G^*$ -Werte von den Logarithmen der  $K_B$ -Werte zu ersehen.

### Diskussion

Chlor als elektronenziehender Substituent hat das Bestreben, die Elektronendichte im aromatischen Ring und weiterhin am N zu

verringern. Dadurch wird die durch Mesomerie bereits vorhandene schwach positive Ladung des Stickstoffs verstärkt und die Tendenz, das positive Ende des NOCl-Dipols [nämlich  $N^{(\delta+)}$ ] an den Aminostickstoff  $N^{(\delta+)}$  anzulagern, gegenüber Anilin herabgemindert. Je näher das Cl-Atom beim N-Atom steht, um so mehr tritt dieser Effekt in Erscheinung, wobei der sterische Einfluß des Chlors in derselben Richtung wirkt.

Daher ist auch die *Brönsted*-Beziehung erfüllt: Einem großen  $K_A$  (stark saures Chloraniliniumion bzw. schwach basisches Amin) entspricht daher ein kleiner Geschwindigkeitskoeffizient  $k_v$ .

$$\log k_v = 4,99 - 0,86 \log K_A$$

Die  $\Delta G^*$ -Werte nehmen von o-Chloranilin über m- nach p-Chloranilin ab — hingegen nehmen die  $k_v$ -Werte zu; ebenso nehmen die Aktivierungsenergien von Chloranilin nach p-Chloranilin ab — besonders aber von m-Chloranilin. Die Ionenprodukte des Methanols, extrapoliert auf unendlicher Verdünnung, nehmen mit der Temperatur ab — die Basenionisationskonstanten also, die  $K_B$ -Werte nehmen von o- über m-, p-Chloranilin nach Anilin zu.

Außerdem ergibt sich auch eine lineare Abhängigkeit der Logarithmen der  $\Delta G^*$ -Werte von den Logarithmen der  $K_B$ -Werte. Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$  steigt bei fallender Basenstärke an.

### Literatur

- <sup>1</sup> A. Woppmann und H. Sofer, Mh. Chem. **103**, 163 (1972).
- <sup>2</sup> H. Schmid, A. Maschka und W. Melhardt, Mh. Chem. **99**, 443 (1968).
- <sup>3</sup> H. Schmid, A. Maschka und H. Sofer, Mh. Chem. **96**, 339 (1965).
- <sup>4</sup> Siehe <sup>1</sup>, dort Gl. (15).
- <sup>5</sup> I. T. Ojwa, J. Physical Chem. **60**, 754 (1956).
- <sup>6</sup>  $\Delta G^* = 4,27$  kcal/Mol für die Diazotierung mittels NOCl in  $H_2O$  bei  $0^\circ C$  (H. Schmid, Chemiker-Ztg. **78**, 565, 1954).
- <sup>7</sup> Vgl. die analogen Ergebnisse für die Diazotierung der Chloraniline mittels NOCl in wäßr. Lösungen (H. Schmid und E. Hallaba, Mh. Chem. **87**, 560, 1956).
- <sup>8</sup> Landolt-Börnstein, Bd. I, p. 452; 6. Aufl., II. Bd., 1. Teil, p. 662.
- <sup>9</sup> Ann. Physik [4] **37**, 1012 (1912).
- <sup>10</sup> N. Bjerrum, A. Unmack und L. Zechmeister, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-physiska Medd. **5**, Nr. 11 (1924).
- <sup>11</sup> A. Woppmann (2. Mitt.), Mh. Chem. **104**, 983 (1973).

Dr. A. Woppmann  
 Institut für Physikalische Chemie  
 Technische Hochschule Wien  
 Getreidemarkt 9  
 A-1060 Wien  
 Österreich