

Kinetik der Diazotierung des α -Naphthylamins in wäßriger Chlorwasserstofflösung I.

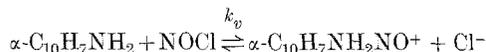
Alfred Wopmann*

Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 19. September 1979. Angenommen 20. November 1979)

Kinetics of the Diazotization of α -Naphthylamine in Hydrochloric Acid Solution

The kinetics of the diazotization of α -naphthylamine¹ in water HCl solution from 0,2 *N* to 2,0 *N* at 0 °C were investigated. It was found that the nitrosation reaction



is a preceeding advance-back-reaction (velocity coefficient of the nitrosation is $1,92 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). The decomposition of I by splitting off a proton is the rate determining reaction. The free enthalpy of activation for the nitrosation reaction equals 12,94 kJ/mol.

(*Keywords: Diazotization; Kinetics; α -Naphthylamine*)

Experimenteller Teil

Verwendet wurde α -Naphthylamin, Salzsäure und Natriumnitrit p.a. Merck und Wasser vom Ionenaustauscher. Entsprechende Mengen α -Naphthylamin wurden eingewogen und in einem 100 ml fassenden Kolben mit entsprechender Menge Salzsäure versetzt und auf ein bestimmtes Volumen verdünnt.

Die Diazotierung und Kupplung mit Phenol zur Herstellung für die Eichkurve benötigten Farbstoffes des α -Naphthalin-1-azo-4-Phenols wurde nach der Methode von *Fierz-David*² durchgeführt. Die Salzsäure wurde durch Titration bestimmt. Die Normalität bzw. Molarität der Nitritlösung wurde durch umgekehrte Titration mit einer gestellten Kaliumpermanganatlösung ermittelt. Die Aktivitätskoeffizienten³ wäßriger Salzsäure müssen in mol/l umgerechnet werden.

Diazotierung

Durch Zugabe einer α -Naphthylamin-Halogenwasserstofflösung zu einer Nitritlösung bei 0 °C wird nach einer festgesetzten Zeit durch Hinzufügen einer alkalischen Lösung von Natriumphenolat gestoppt. Die Phenolmenge war im

* Herrn Prof. Dr. H. Noller gewidmet.

1500fachen Überschuß gegenüber α -Naphthylamin. In gleicher Weise wurde die jeweils vorhandene Salzsäure und die bei der Kupplung frei werdende Salzsäure durch Natronlauge neutralisiert, wobei ein Überschuß derselben angewandt wurde, so daß die Lösung an NaOH 0,1 n war. Die Konzentration des gebildeten Azofarbstoffes wird photometrisch mit dem Spektralphotometer PMQII, Zeiss, bestimmt. Hierbei muß eine Eichkurve aufgenommen werden, woraus dann der Umsatz U von RNH_2 zu RN_2^+ bestimmt werden kann. Durch Division von U_t (Umsatz) durch die verflossene Reaktionszeit t erhält man die Reaktionsgeschwindigkeit v_t [siehe (4) und (5)].

Prüfung auf Selbstkupplung und Nebenreaktionen

Gießt man 100 ml mit $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l α -Naphthylamin und 0,2 mol/l HCl in 25 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l $NaNO_2$ (beide Lösungen berechnet auf 125 ml Reaktionslösung) bei 0°C und dauert die Reaktionszeit 1 h, so findet man photometrisch mit einer Vergleichslösung von 0,1 n NaOH bei einer Schichtdicke der Küvette von 5 cm mit $\lambda = 440 m\mu$ Wellenlänge (die ein Minimum der Durchlässigkeit zeigt), eine Zunahme von $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l, d. i. 0,4%.

Die Konzentrationsangaben erfolgen in mol/l — t ist die Reaktionszeit. U_0 bedeutet den Umsatz in t Minuten bei 0°C (Konzentration des gebildeten Farbstoffes). $V_{0\text{exp}}$ ist die gemessene Geschwindigkeit, $V_{0\text{ber}}$ die berechnete Geschwindigkeit ebenfalls bei 0°C. Die Aktivitätskoeffizienten f sind in der Tab. 2 angegeben. J ist die ionale Konzentration. $\Delta\%$ ist der proz. Umsatz. k ist der Geschwindigkeitskoeffizient. Die k -Werte ergeben sich aus der Gleichung

$$k = \frac{x}{a(a-x)t}, \text{ wobei } a = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l } \alpha\text{-Naphthylamin und } x \text{ der minutliche}$$

Umsatz, also v_0 und t die Zeit in Minuten bedeutet (bimolekulare Reaktion). Die x -Werte erhält man aus den k -Werten durch Dividieren entstehender Chlorionenkonzentration.

Ergebnisse

Aus den Tab. 1, 2 und 3 ist zu ersehen, daß die k -Werte zunehmen, hingegen alle x -Werte bis zu $(HCl)^* = 1,5$ mol/l konstant sind. Aus Tab. 3 ist gegenüber Tab. 1 eine Chlorionenkatalyse festzustellen.

Tab. 4 zeigt, daß für 0°C die Geschwindigkeit der Reaktion etwa proportional der α -Naphthylamin- und Nitritkonzentration ist. Bei Versuchen mit Änderung des Phenolgehaltes bei sonst gleichbleibenden Bedingungen tritt eine scheinbare Erhöhung von V_0 ein. Tab. 5 enthält Versuche bei konstanter Ionenstärke.

Berechnungen

Aus den für α -Naphthylamin angegebenen Basenkonstanten⁶

$$K_B^{15^\circ C} = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ und } K_B^{25^\circ C} = 0,99 \cdot 10^{-10} \text{ und}$$

pKH^{**} (25°C)⁷ konnte zunächst die Reaktionsenthalpie ΔH , dann die

* (...) analytische Konzentration in mol/l. [...] wahre Konzentration in mol/l.

** $pKH = -\log K_A = 3,96$.

Tabelle 1. (α -Naphthylamin) = $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (NaNO₂) = $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $t = 0,5$ min, 0°C , $V = 10^{-6}$ mol/l

Nr.	(HCl) mol/l	V exp.	V ber.	U %	$J \cdot 10^4$	$k \frac{l}{\text{mol min}}$	$\frac{1}{\alpha \left(\frac{l}{\text{mol}}\right)^2} \frac{1}{\text{min}}$	$\frac{10^3 J}{V \text{ exp. mol}}$	$\frac{1}{f_{\text{HCl}}^2 (\text{Cl}^-)}$	$\Delta \%$
1	0,2	10,10	10,45	2,0	4	82,47	412,4	99,01	8,33	3,46
2	0,4	19,72	19,72	3,92	8	164,27	410,6	50,71	4,15	0,00
3	0,6	29,20	28,74	5,84	12	281,10	413,5	34,23	2,67	1,58
4	0,8	38,28	37,98	7,66	16	331,60	414,9	26,12	1,89	0,78
5	1,0	46,98	47,63	9,40	20	414,80	414,8	21,29	1,39	1,38
6	1,5	66,85	73,15	13,37	30	617,30	411,6	14,96	0,71	-9,42
7	2,0	82,20	97,33	16,24	40	775,60	387,8	12,59	0,40	-19,3

Tabelle 2. (α -Naphthylamin) = $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (NaNO₂) = $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $t = 1$ min, 0°C , $V = 10^{-6}$ mol/l

Nr.	(HCl) mol/l	V exp.	V ber.	U %	$J \cdot 10^4$	$k \frac{l}{\text{mol min}}$	$\frac{1}{\alpha \left(\frac{l}{\text{mol}}\right)^2} \frac{1}{\text{min}}$	$\frac{10^3 J}{V \text{ exp. mol}}$	$\frac{1}{f_{\text{HCl}}^2 (\text{Cl}^-)}$	$\Delta \%$
8	0,2	12,76	13,11	2,55	4	52,4	261,9	78,37	2,81	0,7750
9	0,4	24,36	24,37	4,87	8	102,4	256,1	41,05	0,04	0,7763
10	0,6	35,38	35,19	7,08	12	152,3	253,8	28,26	0,54	0,7900
11	0,8	46,40	45,87	9,28	16	204,6	255,7	21,55	1,14	0,8138
12	1,0	56,26	56,30	11,25	20	253,6	253,6	17,78	0,07	0,8475
13	1,5	80,04	83,22	16,00	30	381,2	254,1	12,49	3,97	0,9675
14	2,0	94,56	106,93	18,91	40	466,3	233,2	10,58	13,11	1,1225

* Siehe Tab. 1 für $\frac{1}{f_{\text{HCl}}^2 (\text{Cl}^-)}$

Tabelle 3. (α -Naphthylamin) = $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, (NaNO₂) =

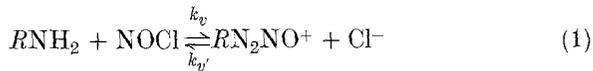
Nr.	mol/l (HCl)	$V \text{ exp.} \cdot 10^6 \text{ mol/l}$	$U \%$	$k \frac{l}{\text{mol min}}$	$\times \left(\frac{l}{\text{mol}} \right)^2 \frac{1}{\text{min}}$
15	0,2	13,63	2,73	112,1	561,0
16	0,4	26,68	5,34	225,5	563,5
17	0,6	38,00	7,6	329,0	548,3
18	0,8	51,00	10,2	454,4	567,9
19	1,0	61,00	12,2	555,8	555,8
20	1,5	82,36	16,47	788,8	525,9
21	2,0	87,60	17,52	849,7	415,2

Basenkonstante für 0 °C und weiters die Aciditätskonstanten für 0 °C, 15 °C und 25 °C berechnet und graphisch ermittelt werden.

°C	T/K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$K_A \cdot 10^7 \text{ mol/l}$	$K_B \cdot 10^{11} \text{ mol/l}$
0	273,15	3,66	7,41	153,6
15	288,15	3,47	160,9	28,0
25	298,15	3,35	1018,0	9,9

$$\Delta H = 74,5 \text{ kJ.}$$

Aus den Versuchsergebnissen läßt sich nur für 0 °C ein Reaktionsmechanismus ableiten:



zeitbestimmende Reaktion



rasche Folgereaktion.

Als laufende Gleichgewichte vorgelagert sind die Dissoziation des

* Beim Vergleich von (2) und (4) fällt auf, daß RNH_2NO^+ das Proton langsamer abgibt als RNH_3^+ . Offenbar ist der Zutritt des Protonenakzeptors HOH zum Ammonium-Stickstoff für bei RNH_3^+ leichter möglich, bei RNH_2NO^+ hingegen aus sterischen Gründen erschwert.

$5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 0,3 mol/l NaCl konstant, $t = 0,5$ min, 0°C

mol/l (Cl ⁻)	mol/l Zu- nahme gegen Tab. 1	$\frac{10^3}{V}$ exp. l/mol	$\frac{1}{f_{\text{HCl}}^2}$ (Cl ⁻)	10^6 mol/l V ber.	$\Delta 10^6$ mol/l	$\Delta \%$
0,5	3,53	73,37	8,33	13,60	0,30	0,22
0,7	6,96	37,48	4,15	25,81	0,87	3,26
0,9	8,80	26,32	2,67	38,1	0,06	0,16
1,1	12,72	19,61	1,89	50,67	0,33	0,65
1,3	14,02	16,74	1,39	63,51	2,51	4,12
1,8	15,51	12,14	0,71	77,1	5,27	6,4
2,3	5,40	11,52	0,40	134,5	46,86	33,7

Tabelle 4. (HCl) = 0,2 mol/l, $V = 10^{-6}$ mol/l, $t = 1$ min, 0°C

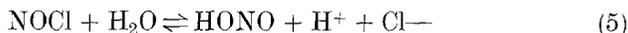
Nr.	(α -Naphthylamin) 10 ³ mol/l	(NaNO ₂) 10 ³ mol/l	V exp.	$k \frac{1}{\text{mol min}}$	$x \left(\frac{1}{\text{mol}} \right)^2 \frac{1}{\text{min}}$
8	0,5	0,5	12,76	52,40	261,9
22	0,5	1,0	24,75	51,34	256,7
23	0,5	1,5	34,22	49,00	245,0
24	0,5	2,0	43,50	46,00	230,0
25	0,5	2,5	52,20	44,53	222,6
26	1,0	0,5	24,56	51,00	255,0
27	1,5	0,5	35,00	48,92	244,6
28	2,0	0,5	44,00	46,53	232,7
29	2,5	0,5	52,80	45,70	225,6

Tabelle 5. (α -Naphthylamin) = $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, (NaNO₂) = $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l konstante Ionenstärke, $V = 10^{-6}$ mol/l, $t = 1$ min, 0°C

Nr.	(HCl) 10 ¹ mol/l	(NaCl) 10 ¹ mol/l	(NaClO ₄) 10 ¹ mol/l	V exp.	U %
30	2	8	—	39,8	7,96
31	4	6	—	50,5	10,10
32	6	4	—	67,3	13,46
33	8	2	—	80,0	16,00
34	2	—	8	11,0	2,20
35	4	—	6	29,0	5,80
36	6	—	4	50,5	10,10
37	8	—	2	69,0	13,80

Chlorionenkatalyse bei Nr. 30 bis 33.

α -Nyphtylammoniumions und die Bildung von NOCl mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten K_A und K_{NOCl} .



Daraus ergeben sich die Ausdrücke für die wahren Konzentrationen:

$$[\text{RNH}_2] = \frac{K_A \cdot [\text{RNH}_3^+]}{[\text{H}^+]} \doteq \frac{K_A \cdot (\text{RNH}_2)}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

$$[\text{NOCl}] = \frac{[\text{HONO}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] f_{\text{HCl}}^2}{K_{\text{NOCl}}} \quad (7)$$

$$\frac{f_{\text{NOCl}}}{f_{\text{HNO}_2}} = 1, \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \doteq 1, [\text{HONO}] \doteq (\text{HONO}).$$

Das Geschwindigkeitsgesetz hat die Form

$$v = k_Z \cdot [\text{RNH}_2\text{NO}^+]. \quad (8)$$

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

Bildung des Nitrosaminiumions ($f = f_{\text{HCl}}$):

$$\frac{d[\text{RNH}_2\text{NO}^+]}{dt} = k_v [\text{RNH}_2] [\text{NOCl}] \frac{f_{\text{RNH}_2} \cdot f_{\text{NOCl}}}{f_v} \quad (9)$$

Zerfall des Nitrosaminiumions:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RNH}_2\text{NO}^+]}{dt} = & k_{v'} [\text{RNH}_2\text{NO}^+] [\text{Cl}^-] \frac{f_{\text{RNH}_2\text{NO}^+} \cdot f_{\text{Cl}^-}}{f_{v'}^*} + \\ & + k_Z [\text{RNH}_2\text{NO}^+] \frac{f_{\text{RNH}_2\text{NO}^+}}{f_Z^*} \end{aligned} \quad (10)$$

$$f_{\text{RNH}_2} \doteq f_{\text{NOCl}} \doteq f_{v'}^*; f_{v'}^* \doteq 1; \frac{f_{\text{RNH}_2\text{NO}^+}}{f_Z^*} \doteq 1$$

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

Durch Gleichsetzen der Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit von RNH_2NO^+ erhält man dessen wahre Konzentration:

$$[\text{RNH}_2\text{NO}^+] = \frac{k_v [\text{RNH}_2] \cdot [\text{NOCl}]}{k_{v'} [\text{Cl}^-] f^2 + k_Z} \quad (11)$$

* Siehe Fußnote auf S. 1128.

Durch Einsetzen des Ausdruckes für $[RNH_2NO^-]$ in (8) erhält man:

$$v = k_v (K_A / K_{NOCl}) \frac{(RNH_2)(HNO)(Cl^-)f^2}{\frac{k_v'}{k_Z}(Cl^-)f^2 + 1} \quad (12)$$

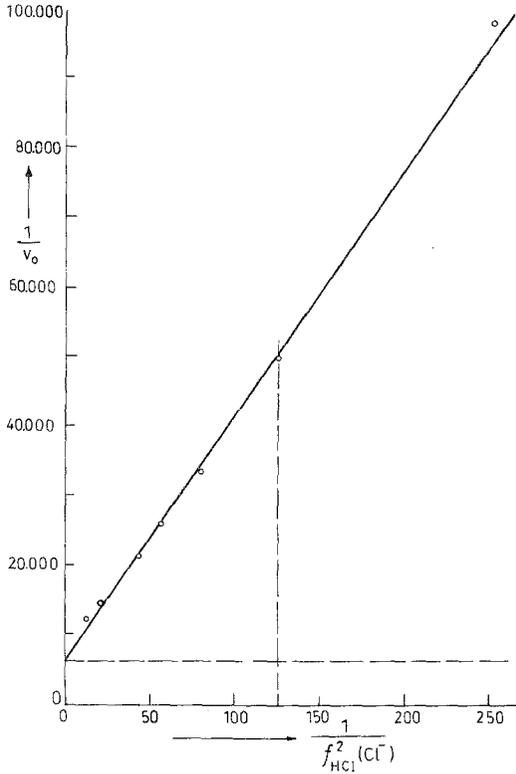


Abb. 1

Bestimmung der empirischen Parameter

Hat man für $(RNH_2) = (HNO_2) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, bei denen der Aktivitätskoeffizient nicht bekannt ist, aber die ionale Konzentration konstant gehalten wird, für

$$k_v (K_A / K_{NOCl}) \cdot (RNH_2) \cdot (HNO_2) f^2 = M \quad (13)$$

und für

$$\frac{k_v f^2}{k_Z} = L \quad (14)$$

so geht (12) über in

$$v = \frac{M(\text{Cl}^-)}{L(\text{Cl}^-) + 1} \quad (15)$$

bzw. umgekehrt geschrieben:

$$\frac{1}{v} = \frac{L}{M} + \frac{1}{M} \cdot \frac{1}{(\text{Cl}^-)} \quad (16)$$

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

$$k_v (K_A/K_{\text{NOCl}}) \cdot (\text{RNH}_2) \cdot (\text{HNO}_2) = \mu \quad (17)$$

dann gilt:

$$V = \frac{\mu(\text{Cl}^-)f^2}{\lambda(\text{Cl}^-)f^2 + 1} \quad (18)$$

und

$$\frac{1}{v} = \frac{\lambda}{\mu} + \frac{1}{\mu} \cdot \frac{1}{(\text{Cl}^-)f^2} \quad (19)$$

Die Gleichungen (16) und (19) stellen Gleichungen von Geraden dar. Zur Berechnung von λ und μ siehe Abb. 1 nach Tab. 1. Die empirischen Parameter λ und μ wurden für die Tab. 1, 2, und 3 berechnet.

Nun müssen noch die Werte für die „Variablen“ $\frac{1}{(\text{Cl}^-)}$ und $\frac{1}{v}$ bzw. $\frac{1}{(\text{Cl}^-)f^2}$ und $\frac{1}{v}$ bestimmt werden. Aus dem Anstieg und dem Ordinatenabschnitt der entsprechenden Geraden erhält man $\frac{1}{\mu}$ und $\frac{\lambda}{\mu}$ bzw. $\frac{1}{M}$ und $\frac{L}{M}$.

Z. B. nach Tab. 2 ist: $\mu = 1,1886 \cdot 10^{-4}$, $\lambda = 0,71032$ und $k = 8,447 \cdot 10^3$ ergeben sich nach Gleichung (18) die Werte von v .

Berechnung der Aktivierungsenthalpie ΔG^* für 0°C . Zunächst muß der Geschwindigkeitskoeffizient k_v nach Gleichung (17) für 0°C bestimmt werden. $k_v = 11,55 \cdot 10^{11} \text{ min}$.

Die Geschwindigkeitsgleichung (8) ist eine Urreaktion, so daß die Eyringsche Gleichung angewendet werden kann.

$$k_r = 1,923 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$\text{Für } \Delta G^* = 12,94 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H = 74,5 \text{ kJ};$$

$$\Delta S = 319,2 \text{ J/Cl}.$$

Bemerkung

Wegen schlechter Löslichkeit des Farbstoffes α -Naphthalin-1-azo-4-Phenols in Boratpuffer zwecks Ermittlung der optimalen Kupplungsbedingungen wurde zunächst die I. Mitteilung verfaßt. Etwaige Anfragen sind an den Autor zu richten: Dr. Alfred Wopmann, Friedlgasse 45/12, 1190 Wien.

Literatur

- ¹ *Beilstein* Bd. XII, EII/12,675.
- ² *A. E. Fierz-David*. S. 188/189. Wien: Springer. 1938.
- ³ *T. Shedlowsky* and *D. A. Mac. Innes*, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1970 (1936).
- ⁴ BIOS Final Rep. 1548, S. 70 und 91.
- ⁵ *Houben-Weyl*, *Organische Chemie* 85801 II, S. 18, 10/3.
- ⁶ *V. H. Veley*, *J. Chem. Soc.* **93**, 2137 (1908); Werte von *Farmer* und *Warth*.
- ⁷ *N. F. Hall* und *M. R. Sprinkle*, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 3472 (1932).