

Kinetik der Diazotierung des α -Naphthylamins in wäßriger Chlorwasserstofflösung, 2. Mitt.

Alfred Wopmann *

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

(Eingegangen 22. Dezember 1981. Angenommen 9. Februar 1982)

Kinetics of the Diazotation of α -Naphthylamine in Hydrochloric Acid Solution, II.

Optimal diazotation conditions were determined by means of extinction measurements at various experimental conditions. The optimal conditions found are $p_{\text{H}} = 9,5$, the amount of phenol is 1250 times the amount of α -naphthylamine.

(Keywords: Diazotation; Kinetics; α -Naphthylamine)

Einleitung

In Fortsetzung einer vorangegangenen Mitteilung¹ sollen nun die optimalen Diazotierungsbedingungen mittels Extinktionsmessungen bei verschiedenen Versuchsbedingungen ermittelt werden. Wenn die Natriumnitritmenge b gleich der des α -Naphthylamins a ist gilt die

Beziehung $k = \frac{x}{a(a-x)t}$ für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (dabei ist x der Umsatz pro min, t die Zeit in min)¹.

Ergebnisse und Diskussion

Änderung des NaOH-Überschusses an Natriumphenolat

Aus Tabelle 1 sieht man, daß mit zunehmendem NaOH-Überschuß die Extinktion E , die Geschwindigkeit $v_{\text{exp.}}$ der prozentuelle Umsatz

* Herrn Prof. Dr. H. Noller gewidmet.

Tabelle 1. $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l α -Naphthylamin, 0,2 mol/l HCl, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l NaNO_2 , 0°C , $v = 10^{-6}$ mol/l, 1500fache Menge an Phenol gegenüber α -Naphthylamin, $\lambda = 440$ nm, Schichtdicke 2 cm

Nr.	Übersch. an NaOH	E	$v_{\text{exp.}}$	% U	$k \frac{1}{\text{mol min}}$	$\kappa \left(\frac{1}{\text{mol}} \right)^2 \frac{1}{\text{min}}$	p_{H}
1	—	0,146	35,38	7,08	152,2	761,5	11,30
2	0,001 n	0,139	33,06	6,61	141,6	708,0	11,42
3	0,005 n	0,126	30,74	6,13	131,8	659,0	11,70
4	0,01 n	0,115	29,00	5,80	123,1	615,7	11,80
5	0,05 n	0,087	22,62	4,52	94,8	474,0	12,30
6	0,1 n	0,058	14,50	2,90	59,3	298,7	12,50

Tabelle 2. $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l α -Naphthylamin, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l NaNO_2 , 0,2 mol/l HCl, $t = 1$ min, 0°C , $v = 10^{-6}$ mol/l; dem Phenol, wobei dieses wieder das 1500fache gegenüber α -Naphthylamin beträgt, setzt man NaOH zu; $\lambda = 440$ nm, Schichtdicke 2 cm

Nr.	Zusatz ml 9,86 n NaOH	E	$v_{\text{exp.}}$	% U	$k \frac{1}{\text{mol min}}$	$\kappa \left(\frac{1}{\text{mol}} \right)^2 \frac{1}{\text{min}}$	p_{H}
7	2,90	0,168	42,92	8,58	187,8	939,00	8,78
8	3,30	0,194	49,88	9,98	221,27	1 106,37	8,92
9	3,50	0,198	51,04	10,21	227,37	1 136,80	8,94
10	4,00	0,200	51,62	10,33	230,25	1 151,25	9,20
11	4,50	0,202	52,20	10,44	233,14	1 165,71	9,40
12	5,20	0,203	52,78	10,56	236,04	1 180,18	9,52
13	6,20	0,202	52,20	10,44	233,14	1 165,70	9,82
14	7,00	0,198	51,00	10,20	227,37	1 136,84	10,00
15	8,50	0,190	49,30	9,86	218,77	1 093,86	10,50
16	9,90	0,175	45,24	9,05	198,96	994,81	10,72

% U, der Geschwindigkeitskoeffizient k (diesen dividiert durch die Chlorionenkonzentration ergibt κ) abnehmen, hingegen die p_{H} -Werte zunehmen.

Die zum Abstoppen der Diazotierungsreaktion und somit zur Farbstoffbildung benötigte Phenolmenge berechnet sich z. B. für den Versuch 3 zu 8,823 g Phenol und 10,29 n NaOH, wobei mit d. d. H_2O auf 600 ml aufgefüllt wurde (Stopplösung).

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß das Maximum der Extinktion bei 0,203 liegt und der zugehörige p_{H} -Wert 9,5 beträgt (p_{H} -Wert von Phenol ist 5,2).

Aus Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß die Extinktion E , die Geschwindigkeit $v_{\text{exp.}}$, der prozentuelle Umsatz $\% U$ und die p_{H} -Werte zunehmen.

Tabelle 3. *Einfluß des Phenolatüberschusses auf die spezifische Extinktion und Änderung des Phenolatgehaltes der Stopplösung nach der Diazotierung, wobei ein gleichbleibender Überschuß an 0,1 n NaOH angewandt wurde; $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l α -Naphthylamin, 0,2 mol/l HCl, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l NaNO_2 , $t = 1$ min, 0°C , $\lambda = 440$ nm, Schichtdicke 5 cm, $v = 10^{-6}$ mol/l*

Nr.	Menge an Phenol gegenüber α -Naphthylamin	E	$v_{\text{exp.}}$	$\% U$	p_{H}
17	250fach	0,0376	9,30	1,86	12,4
18	500fach	0,0416	10,44	2,09	12,4
19	1 000fach	0,0448	11,31	2,26	12,5
20	1 500fach	0,0577	14,50	2,90	12,52
21	2 000fach	0,0785	19,43	3,89	12,56
22	2 500fach	0,0854	21,46	4,29	12,58
23	3 000fach	0,0913	23,20	4,64	12,60

Löslichkeit des Farbstoffes α -Naphthalin-1-azo-4-phenol in Boratpuffer

Da sich nur $3 \cdot 10^{-3}$ g Farbstoff am Wasserbad in 500 ml Boratpuffer 9,2 lösen und für die weiteren Untersuchungen diese Löslichkeit zu gering ist, wurden zunächst 0,0035 g Farbstoff in 10 ml Methanol gelöst und mit Puffer $p_{\text{H}} = 9,2$ auf 500 ml im Meßkolben aufgefüllt (1 ml dieser Lösung enthält $7 \cdot 10^{-6}$ g Farbstoff).

Das Minimum der Durchlässigkeit dieser Lösung gegen Puffer $p_{\text{H}} = 9,2$ wurde am Spektralphotometer PMQ II Zeiss bei einer Schichtdicke von 0,5 cm, $\lambda = 430$ nm gemessen.

Nun muß untersucht werden, ob eine Verschiebung der Bandenlage bzw. des Absorptionsmaximums im sichtbaren Bereich bei gleicher Farbstoffkonzentration durch Zugabe von Methanol zur gepufferten Farbstofflösung erfolgt. Es zeigte sich, daß der Zusatz von Methanol zur gepufferten Farbstofflösung keine Verschiebung im sichtbaren Bereich des Absorptionsmaximums und keine Veränderung der molaren Extinktion ergab. Auch bei höherer Farbstoffkonzentration tritt keine Verschiebung der Lage des Absorptionsmaximums auf. Die entsprechenden Tabellen werden hier nicht angeführt.

Abhängigkeit der Extinktion von den p_H -Werten

In einen 50 ml Schliffkolben bringt man 2 ml Farbstofflösung ($0,15 \cdot 10^{-3}$ mol Farbstoff in 300 ml Methanol) und füllt mit Boratpuffer 9,2 auf und photometriert gegen Puffer 9,2; das Gleiche macht man mit den Pufferlösungen 9,3, 9,4, 9,5, 9,6... bis 11,0 und photometriert gegen die entsprechenden Pufferlösungen und bestimmt die Extinktionen bei $\lambda = 436$ nm, Schichtdicke 1 cm.

Trägt man die p_H -Werte und die sich ergebenden Extinktionen in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich eine Kurve (nicht gezeichnet), die einem Grenzwert der Extinktion zustrebt (s. Tab. 4).

Tabelle 4

p_H	D	E
9,2	36,96	0,432
9,3	36,68	0,436
9,4	36,20	0,441
9,5	35,84	0,446
9,6	35,45	0,450
9,8	34,94	0,457
10,0	34,58	0,461
10,3	34,30	0,467
10,5	34,00	0,469
10,8	33,80	0,471
11,0	33,60	0,474

Einfluß des p_H -Wertes auf die Extinktion der gestoppten Lösung (s. Tab. 5)

$5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (α -Naphthylamin), 0,2 mol/l (HCl) und $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (NaNO_2) werden bei 0°C diazotiert. Die Reaktionszeit beträgt 15 bzw. 5 min. Die Kupplung erfolgt mit 1500fachem Phenolüberschuß gegenüber α -Naphthylamin. Es wird nur soviel an NaOH zugesetzt, als zur Neutralisation der Salzsäure und zur Phenolatbildung benötigt wird. Mehrere 100 ml fassenden Schliffkolben werden mit der berechneten Menge an Natriumphenolat gefüllt und mit den entsprechenden p_H -Lösungen 9,2, 9,3, 9,4, 9,6, ... 11,0 versetzt (Vergleichslösungen). In weiteren 100 ml Schliffkolben kommen ungefähr zur Hälfte die erwähnten p_H -Lösungen, weiters je 24 ml der Stopplösung und 5 ml Diazoniumlösung hinzu (Farbstofflösung). Die Diazoniumlösung wird jeweils in eine 50 ml fassende Küvette gegossen und je 5 ml in die bereitstehenden Schliffkolben gebracht (nur bis $p_H = 9,6$). Die während dieser Zeit von 2,5 bis 3 min fortschreitende Diazotierung und ebenso die Temperaturänderung wurden vernachlässigt. Nun wurde mit den genannten Pufferlösungen auf 100 ml aufgefüllt. Nun wird gegen die Vergleichslösungen photometriert und die Extinktion bestimmt (Schichtdicke 1 cm bzw. 2 cm) $\bar{\lambda} = 436$ nm.

Tabelle 5

Nr.	p_{H}	E nach 15 min	E nach 5 min
24	9,2	0,390	0,262
25	9,3	0,394	0,268
26	9,4	0,398	0,294
27	9,5	0,408	0,322
28	9,6	0,422	0,310
29	9,7	0,406	0,289
30	9,8	0,367	0,274
31	9,9	0,351	0,252
32	10,0	0,340	0,223
33	10,3	0,328	0,202
34	11,0	0,310	0,190

Der optimale p_{H} -Wert ist 9,5 (s. Tab. 2).

In einer weiteren Versuchsanordnung werden zwei Orientierungsversuche gemacht:

Versuch 1. $0,25 \cdot 10^{-3}$ mol Farbstoff in 5 ml Methanol gelöst und mit Puffer 9,5 in einem 250 ml Meßkolben aufgefüllt und diese Farbstofflösung gegen Puffer 9,5 photometriert. Am nächsten Tag zeigte sich keine Veränderung des Photometerwertes bei 436 nm, Schichtdicke 1 mm.

Versuch 2. Ebenso wurden $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l α -Naphthylamin in Boratpuffer 9,5 gelöst und gegen Puffer 9,5 photometriert (436 nm, Schichtdicke 5 cm). Am nächsten Tag zeigte sich eine geringe Veränderung der Durchlässigkeit, die aber vernachlässigt werden kann, das umso mehr, da ja die Versuche bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden.

Aus Tab. 6 ist zu ersehen, daß die Versuche mit einem Phenolatüberschuß 1250fach gegenüber α -Naphthylamin einen maximalen Extinktionswert ergeben.

Die Stopplösung besteht somit aus der 1250fachen Menge Phenol gegenüber α -Naphthylamin und einer Menge an NaOH, die sich aus einer konstanten Menge von 3,1250 g NaOH zur Phenolatbildung und einer variablen NaOH-Menge (die zur Neutralisation der Salzsäure erforderlich ist) zusammensetzt und mit einer Pufferlösung 9,5 auf 600 ml aufgefüllt ist. Da jeweils 125 ml der Diazoniumlösung den 600 ml Stopplösung zugesetzt wurden, ergibt sich ein Endvolumen von 725 ml. Der p_{H} -Wert der Endlösung, d. h. der Kupplungs- p_{H} -Wert schwankt unter diesen Bedingungen zwischen 9,75 und 10,06, liegt also nicht beim früher¹ ermittelten Kupplungs- $p_{\text{H}} = 9,5$. Es sind daher zunächst die erhaltenen Extinktionswerte auf $p_{\text{H}} = 9,5$ mit Hilfe der Tab. 4 umzurechnen.

Tabelle 6. *Einfluß des Phenolatüberschusses auf die Extinktion der gestoppten Lösung mit $p_H = 9,5$; $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l α -Naphthylamin, $0,2$ mol/l HCl, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l NaNO_2 , $t = 1$ min, 0°C , $\lambda = 436$ nm, Schichtdicke 2 cm*

Nr.	Menge an Phenol gegenüber α -Naphthylamin	E'	E
35	500fach	0,406	0,203
36	750fach	0,431	0,216
37	1 000fach	0,457	0,228
38	1 250fach	0,464	0,232
39	1 500fach	0,454	0,227
40	2 000fach	0,448	0,224
41	2 500fach	0,443	0,221
42	3 000fach	0,427	0,214

Tabelle 7. *Phenol 1 250fach gegenüber α -Naphthylamin; $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l α -Naphthylamin, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l NaNO_2 , $t = 0,5$ min, 0°C , $v = 10^{-6}$ mol/l, $\lambda = 436$ nm*

Nr.	HCl mol/l	E	$V_{\text{exp.}}$	$U\%$	$I \cdot 10^1$	$k \frac{1}{\text{mol min}}$	$\times \left(\frac{1}{\text{mol}}\right)^2 \frac{1}{\text{min}}$	p_H
43	0,2	0,117	31,9	6,38	4	272,59	1 363,0	10,06
44	0,4	0,239	63,8	12,76	8	585,05	1 462,6	10,05
45	0,6	0,363	94,25	18,85	12	929,10	1 548,6	10,00
46	0,8	0,470	121,8	24,36	16	1 288,22	1 610,3	10,01
47	1,0	0,625	150,8	30,26	20	1 727,39	1 727,39	9,92
48	1,5	0,896	232,0	46,5	30	3 462,74	2 308,50	9,85
49	2,0	1,201	313,2	62,64	40	6 706,56	3 353,3	9,75

Tabelle 8. *Phenol 1 250fach gegenüber α -Naphthylamin; $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l α -Naphthylamin, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l NaNO_2 , $t = 1$ min, 0°C , $v = 10^{-6}$ mol/l*

Nr.	(HCl) mol/l	E	$v_{\text{exp.}}$	$\% U$	$I \cdot 10^1$	$k \frac{1}{\text{mol min}}$	$\times \left(\frac{1}{\text{mol}}\right)^2 \frac{1}{\text{min}}$	p_H
50	0,2	0,228	58,56	11,71	4	265,3	1 326,6	10,06
51	0,4	0,413	110,2	22,04	8	565,4	1 413,5	10,05
52	0,6	0,587	150,8	30,16	12	863,7	1 439,5	10,0
53	0,8	0,721	191,4	38,28	16	1 240,4	1 550,5	10,01
54	1,0	0,939	243,6	48,72	20	1 900,2	1 900,2	9,92
55	1,5	1,179	307,4	61,48	30	3 192,1	2 128,0	9,85
56	2,0	1,439	371,2	74,24	40	5 764,0	2 882,0	9,75

Tabelle 9. $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l α -Naphthylamin, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l NaNO₂, $t = 0,5$ min, 0°C ,
 $v = 10^{-6}$ mol/l

Nr.	(HCl) mol/l	E	$v_{\text{exp.}}$	% U	$I \cdot 10^1$	$k \frac{1}{\text{mol min}}$	$\times \left(\frac{1}{\text{mol}}\right)^2 \frac{1}{\text{min}}$
57	0,2	0,1697	40,6	8,12	4	353,5	1757,5
58	0,4	0,3552	82,5	16,5	8	790,4	1976,0
59	0,6	0,5242	127,6	25,52	12	1370,6	2284,3
60	0,8	0,6848	179,8	35,96	16	2246,1	2807,6
61	1,0	0,8109	214,6	42,92	20	3007,7	3007,7
62	1,5	1,0970	290,0	58,0	30	5523,8	3682,6
63	2,0	1,3665	353,8	70,76	40	9679,9	4839,9

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

Nr.	(HCl) mol/l	E	$v_{\text{exp.}}$	% U	$I \cdot 10^1$	$k \frac{1}{\text{mol min}}$	$\times \left(\frac{1}{\text{mol}}\right)^2 \frac{1}{\text{min}}$
64	0,2	0,3322	87,0	17,4	4	413,0	2106,5
65	0,4	0,5990	156,6	31,32	8	912,1	2280,1
66	0,6	0,8476	220,4	44,08	12	1576,5	2627,5
67	0,8	1,0505	272,6	54,52	16	2397,6	2997,0
68	1,0	1,2291	319,0	63,5	20	3524,8	3524,8
69	1,5	1,4435	377,0	75,4	30	6130,0	4096,1
70	2,0	1,6373	423,4	84,68	40	11054,78	5527,39

Die so erhaltenen Werte sind für 0,5 min Diazotierungszeit der Tab. 9 und für 1 min der Tab. 10 zu entnehmen.

Den Tab. 7 und 8 bzw. 8 und 9 ist zu entnehmen in welcher Weise Diazotierungsgeschwindigkeit von der analytischen Salzsäurekonzentration abhängt.

Literatur

¹ Woppmann A., Monatsh. Chem. **111**, 1125 (1980); s. auch darin zitierte Lit.