

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. XII*¹

Bromionkatalyse der Diazotierung in Abhängigkeit von der Temperatur

Von

H. Schmid und M. G. Fouad

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und dem Department of Chemical Engineering of the Alexandria University

(Eingegangen am 28. Juni 1957)

In Ergänzung zum Geschwindigkeitsgesetz von *H. Schmid* und *V. Schubert* (1937) wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Bromionkatalyse der Diazotierung des Anilins bei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen ist die zeitbestimmende Reaktion dieser Diazotierung die Übertragung des Nitrosyliions vom Nitrosylbromid zum Aminostickstoff des nicht ionisierten Anilins. Die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Primärreaktion sind in derselben Größenordnung wie die der Primärreaktion zwischen Anilin und Nitrosylchlorid, nämlich 10^9 (je Sek.); ihre numerischen Beträge liegen durchwegs höher als die bei Nitrosylchlorid. Dieser Befund wird damit erklärt, daß Nitrosylbromid im Vergleich zu Nitrosylchlorid leichter polarisierbar ist.

In Analogie zur Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid* und *G. Muhr*¹ für die Chlorionkatalyse der Diazotierung des Anilins fanden

* Herrn o. Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Vorausgehende Veröffentlichungen, die die Kinetik der Diazotierung zum Gegenstande haben, sind: I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937); II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937); III. *H. Schmid*, Atti X Congr. int. Chim. Roma **2**, 484 (1938); IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952); V. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 829 (1953); VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 842 (1953); VII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 424 (1954); Zusammenfassender Bericht: *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 565, 683 (1954); VIII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 668 (1955); IX. *H. Schmid* und *A. F. Sami*, Mh. Chem. **86**, 904 (1955); X. *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 560 (1956); XI. *H. Schmid*

H. Schmid und *V. Schubert*¹ II für die Bromionkatalyse dieser Reaktion

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \kappa [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Br}^-]. \quad (1)^2$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient κ für 0° C ergab sich mehr als hundertmal so groß als der entsprechende Geschwindigkeitskoeffizient der Chlorionkatalyse.

Tabelle 1

Temperatur 0° C				(HClO ₄) = 0,1		(HClO ₄) = 0,2	
(C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺) · 10 ³	(HNO ₂) · 10 ³	(Br ⁻) · 10 ³	Zeit Min.	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) · 10 ⁶	κ (je Sek.) · 10 ⁻¹	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) · 10 ⁶	κ (je Sek.) · 10 ⁻¹
1 ³	1	3	0,5	21,9	24,9	26,2	30,0
			1	48,1	28,1	52,6	30,8
0,25	1	3	0,5			6,56	30,7
			1			13,12	30,7
			2	21,9	25,6		
1	0,25	3	1			10,9	25,6
			2			24,0	28,3
1	1	1	0,5	8,7	29,4	10,9	36,8
			1	19,7	33,5	21,9	37,3
0,25	1	1	1	3,9	26,2	4,37	29,2
			2			10,9	38,4
			3	12,8	29,0		
1	0,25	1	1			4,37	29,1
			2			10,9	37,1
			4	15,3	26,8		
3	1	3	0,5	74	28,8	83	32,4
			1	135	25,8	166	34,6
1	3	3	0,5	83	32,4	85	33,3
			1	179	37,8	177	37,2
3	1	6	0,5	148,6	30,7	161,7	33,9
			1	310,3	36,5	325,7	38,8
1	3	6	0,5	135	27,5	163,9	34,0
			1	310	37,4	328,8	39,4
				Mittel:	30,0	Mittel:	33,4

und *A. Wopmann*, Mh. Chem. 88, 411 (1957); *H. Schmid*, Mh. Chem. 88, 161, 344 (1957).

² Diese von *C. K. Ingold* im Jahre 1952 mitgeteilte Geschwindigkeitsgleichung ist von *H. Schmid* und *V. Schubert* bereits im Jahre 1937 veröffentlicht worden. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. 43, 628 (1937). — *C. K. Ingold*, Bull. soc. chim. France, 5. série 19, 667 (1952).

³ Statt 1,00 wird wegen der Übersichtlichkeit nur 1 angegeben, es werden durchwegs die beiden Dezimalen 0 nicht vermerkt.

Tabelle 2

Temperatur 15° C				(HClO ₄) = 0,1		(HClO ₄) = 0,2	
(C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺) · 10 ³	(HNO ₂) · 10 ³	(Br ⁻) · 10 ³	Zeit Min.	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) · 10 ⁶	* (je Sek.) · 10 ⁻²	(C ₆ H ₅ N ₃ ⁺) · 10 ⁶	* (je Sek.) · 10 ⁻²
1	1	3	0,5	78,7	9,5	87,4	10,7
			1	159,6	10,6	174,9	11,8
0,25	1	3	0,5	17,5	8,1	21,86	11,7
			1	37,2	9,1	41,54	10,3
1	0,25	3	0,5	17,5	8,1	21,9	10,3
			1	35,0	8,5	39,3	9,7
1	1	1	0,5	28,4	9,8	37,1	12,8
			1	61,2	10,9	76,5	13,8
0,25	1	1	0,5			8,74	11,9
			1	12,8	8,8	19,67	13,8
			2	26,2	9,4		
1	0,25	1	1	10,9	7,5	15,3	10,6
			2	24,0	8,5	28,4	10,2
3	1	3	0,5	218,6	9,5	231,7	10,2
			1	398	10,1	428,5	11,3
1	3	3	0,5	271,1	12,3	279,8	12,8
			1	454,6	12,3	459	12,5
3	1	6	0,5	371,5	9,2	411	10,6
			1	620,9	10,3	651,5	11,3
1	3	6	0,5	428,5	11,3	441,6	11,8
			1	664,5	11,7	690,7	12,6
Mittel:				9,8	Mittel:	11,5	

Die Meßresultate von *H. Schmid* und *V. Schubert*, die sich auf 0° C beschränkten, werden in vorliegender Arbeit durch die in den Tabellen 1, 2 und 3 verzeichneten Meßergebnisse bei 0°, 15° und 25° C ergänzt.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte wie in den vorausgegangenen Arbeiten in der Weise, daß der chemische Vorgang in geeigneten Zeitabständen nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge gestoppt und das entstandene Oxyazobenzol mittels des *Hilger*-Absorptometers quantitativ bestimmt wurde. Um die Geschwindigkeitsgleichung nur in der Form des Terms der Bromionkatalyse [Gl. (1)] zu erhalten, wurde dem Reaktionssystem so viel Perchlorsäure⁴ (0,1 und 0,2 Mol je Liter) zugefügt, daß der Geschwindigkeitsterm von *H. Schmid* und *A. Wopmann*^{1 IV}

$$\frac{k_1 [\text{HNO}_2]^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{k_2 [\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}$$

⁴ Bei den Versuchen von *H. Schmid* und *V. Schubert* wurde Schwefelsäure an Stelle von Perchlorsäure verwendet.

Tabelle 3

Temperatur 25° C				(HClO ₄) = 0,1		(HClO ₄) = 0,2	
(C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺) · 10 ³	(HNO ₃) · 10 ³	(Br ⁻) · 10 ³	Zeit Min.	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) · 10 ⁶	κ (je Sek.) · 10 ⁻²	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) · 10 ⁶	κ (je Sek.) · 10 ⁻²
1	1	3	0,5	201	27,9	203	28,2
			1	349,7	29,9	349,7	29,9
0,25	1	3	0,5	43,7	21,9	50,3	25,6
			1	83,1	23,5	91,8	26,8
1	0,25	3	0,5	41,5	20,7	48,1	24,4
			1	80,9	22,7	89,6	26,0
1	1	1	0,5	85,3	31,1	87,4	31,9
			1	163,9	32,7	163,9	32,7
0,25	1	1	0,5	19,7	27,7	19,7	27,7
			1	35,0	25,6	39,3	29,1
1	0,25	1	0,5	15,3	21,3	19,7	27,7
			1	30,6	22,1	37,2	27,4
3	1	3	0,5	402,3	20,6	450,3	24,2
			1	633,9	21,3	707,9	26,7
1	3	3	0,5	472,2	26,0	481,2	26,8
			1	743,2	30,0	747,6	30,3
3	1	6	0,5	629,5	21,1	677,6	24,3
			1			830,7	20,2
1	3	6	0,5	690,7	25,4	721,4	27,9
			1	874,4	24,0	904,3	27,6
				Mittel:	25,0	Mittel:	27,3

nicht ins Gewicht fällt. Bromion wurde in Form von Bromwasserstoffsäure zugesetzt. Die κ -Werte wurden für die Anfangskonzentrationen a und b der Reaktionspartner (Aniliniumion und salpetrige Säure) aus der Gleichung

$$\kappa = \frac{1}{[\text{Br}^-]} \frac{1}{(a-b)} \frac{2,303}{t} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a},$$

beziehungsweise für gleiche Anfangskonzentrationen a der Reaktionspartner aus der Gleichung

$$\kappa = \frac{1}{[\text{Br}^-]} \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

gewonnen. Wegen des hohen Geschwindigkeitskoeffizienten der Bromionkatalyse der Diazotierung kann mittels der angewendeten Meßmethode nur eine entsprechend kleinere Meßgenauigkeit als bei der Chlorionkatalyse der Diazotierung^{1 X} erzielt werden. Nichtsdestoweniger steht der Mittelwert von κ für 0° C in befriedigender Übereinstimmung mit dem Wert (300 je Sek.), den *H. Schmid* und *V. Schubert*^{1 II} für (H₂SO₄) = 0,1 Mol je Liter⁴ gefunden haben.

Gl. (1) läßt sich bei Berücksichtigung der *Brönsted'schen* Theorie über die Einführung der Aktivitäten in die Geschwindigkeitsgleichung auf das Zeitgesetz

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \kappa' \alpha_{\text{E.NH}_2} [\text{NOBr}] \quad (2)^5$$

zurückführen.

Ist

$$K_1 = \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+}}$$

und

$$K = \frac{[\text{HNO}_2] a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}}{[\text{NOBr}] a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

so ergibt sich nämlich⁶

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} &= \kappa' \frac{K_1}{K} \frac{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+} \gamma_{\text{HBr}}^2}{\gamma_{\text{H}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}} [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Br}^-] = \\ &= \kappa [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Br}^-]. \end{aligned}$$

Daraus errechnet sich

$$\kappa' = \frac{\kappa \cdot K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{K_1 \cdot \gamma_{\text{HBr}}^2 \cdot \gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+}}. \quad (3)$$

Die Konstanten der Nitrosylbromidhydrolyse K sind nach den Messungen von *H. Schmid*, *K. Pinz* und *G. Ruess*⁷

	35° C	25° C	15° C	5° C	0° C
K	14,6	19,6	26,8	37,4	44,6

Die Hydrolysenkonstante K_1 für verschiedene Temperaturen wurde nach der Formel von *K. J. Pedersen*⁸

$$-\log K_1 = 4,596 - 17,5 \cdot 10^{-3} (t - 25) + 5 \cdot 10^{-5} (t - 25)^2$$

berechnet.

Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von *H. Schmid* und *A. Aboul Seoud*⁹ liegt der Unterschied der Quotienten der Aktivitätskoeffizienten $\frac{\gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+}}$ von 1 bei der ionalen Konzentration 0,4 innerhalb der Fehlergrenze kinetischer Messungen. Es kann also dieser Quotient

⁵ *H. Schmid*, Chem.-Ztg. 78, 569 (1954). — *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. 87, 568 (1956).

⁶ *H. Schmid*, Chem.-Ztg. 78, 571 (1954). — *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. 87, 568 (1956).

⁷ Siehe *H. Schmid*, Mh. Chem. 85, 433 (1954).

⁸ *K. J. Pedersen*, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 14, 9 (1937); 15, 3 (1937).

⁹ Siehe *H. Schmid*, Chem.-Ztg. 78, 571 (1954). — *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. 87, 569 (1956).

bei den hier verwendeten Perchlorsäurekonzentrationen eins gesetzt werden. Für den Aktivitätskoeffizienten der Bromwasserstoffsäure wird der der Bromwasserstoffsäure von der Konzentration der zugefügten Perchlorsäure eingesetzt¹⁰.

(HBr)	γ		
	0° C	15° C	25° C
	0,1	0,81	0,808
	0,2	0,79	0,787
			0,805
			0,782

Die Aktivität von H₂O für die ionale Konzentration 0,2 (0,1 n Bromwasserstoffsäure) ist eins, die für die ionale Konzentration 0,4 (0,2 n Bromwasserstoffsäure) 0,99¹¹.

Aus Gl. (3) und den Daten der Tabellen 1, 2 und 3 errechnen sich nun die in der Tabelle 4 angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten κ' für die Reaktion des nicht ionisierten Anilins mit Nitrosylbromid.

Tabelle 4

Temperatur ° C	κ' (je Sek.) 10 ⁻⁹	
	(HClO ₄) = 0,1	(HClO ₄) = 0,2
0	2,37	2,74
15	2,40	2,94
25	2,98	3,42

Tabelle 5

Temperatur ° C	ΔG^* cal	
	(HClO ₄) = 0,1	(HClO ₄) = 0,2
0	4220	4140
15	4470	4360
25	4520	4440

Aus der Gleichung¹²

$$\kappa' = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

ergeben sich die Werte für die freie Aktivierungsenthalpie (Tabelle 5).

Zur Aufspaltung der freien Aktivierungsenthalpie in die Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie reicht die Genauigkeit der Meßresultate dieser sehr raschen Reaktion nicht aus. Zur genauen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bedarf es an Stelle der vorliegenden einfachen Geschwindigkeitsmessungen der komplizierten Strömungsmethode, wie sie von *H. Schmid*¹³ ausgearbeitet wurde.

¹⁰ Siehe *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, S. 558. New York: Reinhold Publishing Corporation. 1950.

¹¹ Siehe *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel*, Physikalisch-chemische Tabellen, Eg II 2 b, S. 1118. Berlin: Springer-Verlag. 1931.

¹² Siehe *S. Glasstone, K. J. Laidler* und *H. Eyring*, Theory of rate processes, S. 14. New York, London: Mc.Graw-Hill Book Comp. 1941.

¹³ *H. Schmid*, Z. physik. Chem., Abt. A 141, 41 (1929). — Siehe auch *H. Schmid*, Z. physik. Chem., Abt. A 148, 321 (1930); Z. Elektrochem. 36, 769 (1930). — *H. Schmid* und *E. Gastingner*, Z. Elektrochem. 39, 573 (1933). — *H. Schmid, R. Marchgraber* und *F. Dunkl*, Z. Elektrochem. 43, 337 (1937).

Tabelle 6 gibt einen Vergleich der Mittelwerte von κ , κ' und der freien Aktivierungsenthalpie für Nitrosylbromid und Nitrosylchlorid¹⁴.

Tabelle 6

Temperatur ° C	κ (je Sek.)		κ' (je Sek.) 10^{-9}		ΔG^* cal	
	für Br ⁻	für Cl ⁻	NOBr	NOCl	NOBr	NOCl
0	319	2,9	2,56	1,0	4180	4680
15	1065	14,7	2,67	1,68	4420	4677
25	2618	44,4	3,20	2,60	4480	4601

Während die κ' -Werte der beiden Nitrosylhalogenide in der gleichen Größenordnung sind, sind die κ -Werte für Bromion bedeutend größer als die für Chlorion. Der im Vergleich zum Chlorion viel größere katalytische Einfluß des Bromions ($\kappa_{\text{Br}^-} \gg \kappa_{\text{Cl}^-}$) ist darauf zurückzuführen, daß entsprechend der Gleichgewichtslage der Nitrosylhalogenide¹⁵ Nitrosylbromid bei gleichen Konzentrationen der Reaktionspartner (Aniliniumion, salpetrige Säure, Halogenion und Wasserstoffion) in viel höherer Konzentration als Nitrosylchlorid zugegen ist¹⁶.

Die κ' -Werte der Nitrosylhalogenide sind zwar in der gleichen Größenordnung (10^9 je Sek.), doch liegen die κ' -Werte von Nitrosylbromid durchwegs höher als die von Nitrosylchlorid. Dementsprechend sind die Werte der freien Aktivierungsenthalpie für Nitrosylbromid niedriger als die für Nitrosylchlorid. Die Dipolmomente der Nitrosylhalogenide können für den Unterschied ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten nicht verantwortlich gemacht werden, denn das Dipolmoment für Nitrosylbromid bei 12° C in Kohlenstofftetrabromid ($1,87 \cdot 10^{-18}$ abs. elektrost. Einh.) ist nur um weniges höher als das des Nitrosylchlorids in Tetrachlorkohlenstoff bei der gleichen Temperatur ($1,83 \cdot 10^{-18}$ abs. elektrost. Einh.)¹⁷. Dagegen liegt die Atomrefraktion des Broms (R_D 8,865 cm³) wesentlich höher als die des Chlors (5,967 cm³)¹⁸. Die Reaktionsfreudigkeit der Nitrosylhalogenide ändert sich somit in gleicher Richtung wie ihre Polarisierbarkeit. Die bei Annäherung der NO⁺-Gruppe des Dipols Nitrosylhalogenid an den Aminostickstoff der sehr leicht polarisierbaren Anilinmolekel

¹⁴ H. Schmid und E. Hallaba, Mh. Chem. 87, 567 (1956). — H. Schmid, Mh. Chem. 85, 437 (1954).

¹⁵ H. Schmid, A. Maschka, K. Ableidinger, K. Pinz und G. Ruess, siehe H. Schmid, Chem.-Ztg. 78, 571 (1954).

¹⁶ H. Schmid, Mh. Chem. 85, 438 (1954); Chem.-Ztg. 78, 571 (1954).

¹⁷ Siehe Landolt-Börnstein, Atom- und Molekularphysik I/3 II, S. 390. Berlin: Springer-Verlag. 1951. — J. A. A. Ketelaar und K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2629 (1937). — J. A. A. Ketelaar, Atti X Congr. internat. Chim. 2, 301 (1938); Chem. Weekblad 35, 195 (1938).

¹⁸ Siehe W. A. Roth, F. Eisenlohr, F. Löwe, Refraktometrisches Hilfsbuch, S. 131. Berlin: Verlag Walter de Gruyter. 1952.

erzeugte hohe Elektronendichte am Anilinstickstoff¹⁹ wirkt also ihrerseits polarisierend auf das Nitrosylhalogenid, so daß die Polarität des Nitrosylhalogenids und die Elektronendichte am Anilinstickstoff noch weiter aufgeschaukelt werden²⁰. Die Anlagerung des Nitrosylions an den Aminostickstoff des nicht ionisierten Anilins, die als Primärprozeß der Diazotierung anzusehen ist²¹, kommt also durch gegenseitige Polarisierung der beiden Reaktionspartner Nitrosylhalogenid und Anilin zustande.

Zusammenfassung

1. In Ergänzung zum Zeitgesetz der Bromionkatalyse der Diazotierung von *H. Schmid* und *V. Schubert* (1937) wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Katalyse der Anilindiazotierung in Abhängigkeit von der Temperatur (0°, 15° und 25° C) bestimmt.

2. Die zeitbestimmende Reaktion der Bromionkatalyse der Diazotierung ist die Übertragung des Nitrosylions vom Nitrosylbromid auf den Aminostickstoff des nicht ionisierten Anilins.

3. Die Geschwindigkeitskoeffizienten des Nitrosylionübergangs vom Nitrosylbromid zum Aminostickstoff des nicht ionisierten Anilins wurden errechnet zu $2,6 \cdot 10^9$ für 0° C, $2,7 \cdot 10^9$ für 15° C, $3,2 \cdot 10^9$ für 25° C je Sekunde.

4. Diese Geschwindigkeitskoeffizienten sind in der gleichen Größenordnung wie die von *H. Schmid* und *E. Hallaba* bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten für Nitrosylchlorid, liegen aber durchwegs höher als diese. Die Werte der freien Aktivierungsenthalpie liegen für Nitrosylbromid dementsprechend niedriger als die für Nitrosylchlorid.

5. Die Reaktionsfähigkeit der Nitrosylhalogenide ändert sich in gleicher Richtung wie ihre Polarisierbarkeit.

6. Die Anlagerung des Nitrosylions an den Aminostickstoff der nicht ionisierten Anilinmolekel erfolgt unter gegenseitiger Polarisierung der beiden Reaktionspartner Nitrosylhalogenid und Anilin.

Herrn Prof. Dr. *Kassem* der Alexandria Universität wird für die leihweise Überlassung des *Hilger*-Absorptiometers bestens gedankt.

¹⁹ *H. Schmid*, Mh. Chem. 86, 670 (1955).

²⁰ *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. 87, 571 (1956). — *H. Schmid*, Mh. Chem. 88, 344 (1957).

²¹ *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. 84, 850 (1953).