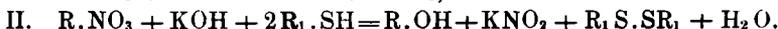


596. Peter Klason und Tor Carlson: Über die alkalische Verseifung von Alkylnitraten; ein Beitrag zur Konstitution der Salpetersäure.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß bei der alkalischen Verseifung von Alkylnitraten in Gegenwart von Mercaptanen die Reaktion in zweierlei Weise verläuft:

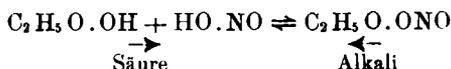


Das Mercaptan verhindert gänzlich die Verharzung, welche sonst immer eintritt, wenn organische Nitrate mit Alkali verseift werden, was wir so gedeutet haben, daß die zweite Reaktion in zwei Stadien verläuft:



Bei Abwesenheit von Mercaptan würde das Peroxyd sich normal verhalten, d. h. in alkoholischer Lösung erst in Aldehyd übergehen, welch letztere Verbindung die Quelle der Verharzung wäre.

Es ist nun sehr wichtig, die Bildung von Alkylperoxyden bei der Verseifung von Alkylnitraten völlig sicher zu beweisen, denn wenn diese wirklich stattfindet, stehen sowohl analytisch wie auch synthetisch die Nitrate in genetischem Zusammenhang mit Peroxyden. Baeyer und Villiger²⁾ haben nämlich gezeigt, daß z. B. salpetrige Säure und Äthylperoxyd Äthylnitrat geben. Wir hätten also das folgende System:



oder mit anderen Worten, die Salpetersäure und die Nitrate sind selbst nicht nur intermediär Peroxyde, wie Baeyer und Villiger annehmen, sondern immer ein Schluß, der in schönster Übereinstimmung mit derjenigen Auffassung steht, welche Brühls³⁾ ausführliche Untersuchungen von physikalischer Seite gegeben haben.

Der Zweck dieser Untersuchung ist, zu zeigen, daß bei der alkalischen Verseifung der Alkylnitrate Alkylperoxyde in der Tat intermediäre Verbindungen sind.

Es muß hier sogleich bemerkt werden, daß die Nitratverseifung in Gegenwart von Mercaptan nur bei Nitroglycerin und ähnlichen

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2752 [1906].

²⁾ Diese Berichte **34**, 755 [1901].

³⁾ Diese Berichte **31**, 1350 [1898].

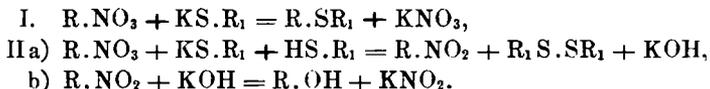
Körpern strikte nach der Gleichung (I) verläuft, bei den monatomischen Alkoholen wird das Mercaptan zugleich alkyliert; d. h. die Reaktion verläuft ähnlich wie zwischen Alkylhalogenen und Alkalimercaptiden.

Eine nahe liegende Annahme wäre nun, daß die Nitritverseifung so stattfindet, daß das Mercaptan das Nitrat direkt zu Nitrit unter Bildung von Disulfid reduziere, wonach das Nitrit vom Alkali verseift wird. Eine merkbare Reduktion des Nitrats durch Mercaptan allein findet allerdings nicht statt; denkbar wäre es jedoch immer, daß die Reduktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit von Alkali sehr beschleunigt würde.

Ein eingehendes quantitatives Studium der Reaktion war somit nötig, um hierüber in völlige Klarheit zu kommen. Eine solche Untersuchung war um so mehr geboten, als die Komponenten verhältnismäßig einfach und genau sich ermitteln lassen; hierzu kommt der günstige Umstand, daß die Verseifung mit Alkalimercaptid 100- bis 200-mal geschwinder als mit Alkali allein bei derselben Temperatur und Konzentration verläuft. Es ist dieses um so auffallender, als bei den entsprechenden Alkylacetaten und Alkalimercaptid die Verseifungsgeschwindigkeit sehr gering ist, was ja auch in Übereinstimmung mit der jetzigen Theorie steht, da bei Zusatz von einem Körper mit so ausgeprägtem Säurecharakter, wie z. B. Phenylsulfhydrat, die Hydroxylionen-Konzentration höchst wesentlich herabgesetzt wird.

Bei dem Versuche ist aber wohl zu beachten, daß das Mercaptan im Überschuß vorhanden sein muß, sonst wirkt das freie Alkali zersetzend auf das Phenyldisulfid unter Regeneration von Phenylsulfhydrat, eine Tatsache, die uns erst irre geleitet hatte.

Das Reaktionssystem würde somit nach der letztgenannten Annahme das folgende sein:



Dynamische Untersuchung über die Verseifung der Alkyl-nitrate durch Alkalimercaptid (Natrium-phenylmercaptid).

Aus dem Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme folgt, daß das Umwandungsverhältnis, d. h. hier das Verhältnis, in welchem das Alkylnitrat durch die zwei oben angenommenen Reaktionen (I und IIa) verbraucht wird, abhängig ist von der relativen Geschwindigkeit dieser beiden Reaktionen.

Seien A, B und C die Anfangskonzentrationen vom Alkylnitrat, Alkalimercaptid und freiem Sulfhydrat und ihre Konzentrationen zur Zeit t:

{A-x-y), (B-x-y) und (C-y), so daß x und y die Konzentrationsabnahme des Alkylnitrats nach I und IIa bedeuten, dann wird das Umwandlungsverhältnis α dargestellt durch $\frac{x}{y}$ oder $\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \alpha$.

Für die Geschwindigkeit des Reaktionssystems gelten die Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k_x (A-x-y) (B-x-y) \dots \dots \dots (1),$$

$$\frac{dy}{dt} = k_y (A-x-y) (B-x-y) (C-y) \dots \dots (2),$$

wobei k_x und k_y Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen (I und IIa) sind.

Die Verseifung des Alkylnitrits (IIb) muß als eine momentan verlaufende Folgereaktion betrachtet werden. Aus angestellten Versuchen geht nämlich hervor, daß Alkylnitrite sogleich von Phenylsulfhydrat unter Bildung von Stickoxyd zersetzt werden, während andererseits Alkylnitrate immer quantitativ in Alkalinitrat und -nitrit umgesetzt werden.

Durch Division der beiden Gleichungen wird erhalten:

$$\frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_x}{k_y (C-y)} = \alpha \dots \dots \dots (3).$$

Aus (3) sieht man unmittelbar, daß unter der gemachten Annahme über den Verlauf der Umsetzung und für endliche Werte von C ein von der Zeit unabhängiges Umwandlungsverhältnis α hier nicht vorkommen kann. Wird der Ausdruck (3) integriert, so erhält man:

$$\frac{x}{\log c - \log(c-y)} = \frac{k_x}{k_y} 2.3026 \dots \dots \dots (5).$$

Stellen also die Gleichungen (1) und (2) den Reaktionsverlauf dar, so muß die linke Seite der Gleichung (4) einen konstanten Wert haben.

α und y werden in folgender Weise ermittelt: Wie wir vor kurzer Zeit gezeigt haben¹⁾, können die organischen Sulfhydrate durch Jod genau nach der Formel $2R_1.SH + J_2 = R_1S.SR_1 + 2HJ$ bestimmt und besonders die aromatischen Mercaptane auch alkalimetrisch titriert werden. Wird somit in einer aus dem Reaktionsgemisch genommenen Probe die Konzentration η (in Gramm-Mol. pro Lit.) von freiem Sulfhydrat mit Alkali bestimmt und unmittelbar nachher die Totalmenge ξ vom Mercaptan mit Jod, so ist die Konzentration von Alkali $(\xi - \eta)$.

¹⁾ Diese Berichte 89, 738 [1906].

Nach dem Verlauf der Zeit t sind diese Größen $(\xi_1 - \eta_1)$. Laut den stöchiometrischen Beziehungen erhalten wir somit:

$$\left. \begin{aligned} x + 2y &= \xi - \xi_1 \\ x + y &= (\xi - \eta) - (\xi_1 - \eta_1), \end{aligned} \right\}$$

wonach

$$y = \eta - \eta_1$$

und

$$\frac{x}{y} = \frac{\xi - \xi_1 - 2(\eta - \eta_1)}{\eta - \eta_1}$$

Um die Autoxydation des Sulphydrats zu verhindern, wurden die Versuche in einem hierfür konstruierten Apparat angestellt, welcher ermöglichte, Proben unter völligem Abschluß von Luftsauerstoff herauszunehmen. Tabelle 1 und 2 geben die Resultate bei Äthyl- und *iso*-Amylnitrat. Temperatur 70°. Lösungsmittel: Äthylalkohol.

Tabelle 1, Äthylnitrat.
A = 0.1-n.; B = 0.1-n.; C = 0.033-n.

x + y ¹⁾	y	x	$\frac{2.3026^{-1} \cdot x}{\log c - \log(c - y)}$
1.52	0.38	3.0	18.3
4.05	1.04	3.0	17.1
6.34	1.62	2.9	16.8
9.10	2.33	2.9	15.5
12.32	3.24	2.9	13.4
15.91	4.18	2.8	11.7

Tabelle 2, *iso*-Amylnitrat.
A = 0.2-n.; B = 0.1-n.; C = 0.05-n

x + y	y	x	$\frac{2.3026^{-1} \cdot x}{\log c - \log(c - y)}$
1.32	0.68	0.93	9.1
3.80	1.97	0.92	8.3
5.35	2.78	0.92	7.9
8.52	4.48	0.91	6.8
10.25	5.39	0.90	6.2
13.53	7.19	0.88	4.9
16.20	8.61	0.88	3.8

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Ausdruck $\frac{2.3026^{-1} \cdot x}{\log c - \log(c - x)}$ während der Reaktion keineswegs konstant ist, sondern geschwind (etwa 40—60 %) sinkt.

Das gefundene Umwandlungsverhältnis x zeigt dagegen innerhalb der Versuchsfehler²⁾ fast denselben Wert. Dieses gilt für sämtliche untersuchte monatomische Nitrate auch bei Benutzung von beliebigen Anfangskonzentrationen. Somit wurden bei 70° und 0.1-n-Lösung folgende Werte von x erhalten:

¹⁾ Da die Wahl der Einheiten keinen Einfluß auf das Resultat ausübt, so ist die Zahl der cem des Alkalis resp. Mercaptans gleich der Konzentration gesetzt worden; sie ist ihr proportional.

²⁾ Streng genommen sinkt x langsam (etwa 6 %), was von einer sekundären Einwirkung von freiem Mercaptan auf das Alkalinitrit herrührt. Nur der nötige Überschuß von freiem Mercaptan darf daher bei der Reaktion anwesend sein.

	κ	% Nitrit
Äthylnitrat	3.00	25
<i>n</i> -Propylnitrat	1.50	40
<i>iso</i> -Butylnitrat	0.20	83
<i>iso</i> -Amylnitrat	0.92	52

Die Menge von gebildetem Nitrit steigt demnach mit dem Wachsen des Alkylkomplexes (doch geschwinder bei *iso*-Butylnitrat).

Es besteht also in der Tat ein von der Zeit unabhängiges Verhältnis zwischen den Mengen der durch die zwei Reaktionen erzeugten Produkte.

Dieses Resultat zeigt, daß die beiden Reaktionen gleichzeitig sind (daß eine Reaktion mit »Nebenwirkung« vorliegt), sowie daß die Ausdrücke für die Geschwindigkeiten nur durch einen von der Zeit unabhängigen Faktor getrennt werden können. Dann muß also die Reaktion (IIa) von derselben Ordnung sein wie (I). Daß die beiden Reaktionen nicht mono- oder trimolekular aufzufassen sind, geht aus der Berechnung vom Geschwindigkeitskonstanten (siehe unten) aus den Äquationsgleichungen für Reaktionen von erster und dritter Ordnung hervor. Hierbei wurden nämlich keine verwendbaren Werte von K erhalten,

$$\text{also } \frac{dy}{dt} = k_x (A-x-y) (B-x-y) \dots (5)$$

$$\text{und } \frac{dx}{dt} : \frac{dy}{dt} = \frac{k_x}{k_y} = \kappa = \text{Konst.}$$

Das so erhaltene Resultat bekommt seine Bestätigung durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante.

Aus (1) und (5) folgt:

$$\frac{d(x+y)}{dt} = (k_x + k_y) (A-(x+y)) (B-(x+y));$$

setzt man

$$\begin{aligned} x + y &= X \\ k_x + k_y &= K, \end{aligned}$$

so wird nach Integration

$$K = \frac{2.3026}{(A-B)t} \log \frac{(A-X)B}{(B-X)A},$$

oder für $B=A$, die gewöhnliche Gleichung einer Reaktion von zweiter Ordnung:

$$K = \frac{X}{t(A-X)A}.$$

Die untersuchten Alkylnitrate wurden durch fraktionierte Destillation (die höheren im Vakuum) gereinigt. Herausgenommene Proben wurden direkt in bis ca. 0° abgekühlten Alkohol eingetragen, wodurch die

Umsetzung, praktisch genommen, unterbrochen wird (als Verhältnis $\frac{K_{60^\circ}}{K_{70^\circ}}$ wurde etwa 2.5 gefunden, wonach der Reaktionsverlauf bei 0° 2.5^7 oder etwa 600-mal langsamer als bei 70°); dann wurde mit 0.1-n. Alkali (+ Phenolphthalein) und unmittelbar danach mit 0.1-n. Jod bis zur Gelbfärbung titriert. Aus der Differenz zwischen den verbrauchten Mengen Jod und Alkali wird, wie oben angeführt, die Konzentration des Alkalis erhalten.

Reaktionsmedium: Äthylalkohol, Temperatur: $70^\circ (\pm 0.05^\circ)$, Zeit (t) in Minuten.

Tabelle 3a, Äthylnitrat.
A = B = 0.08-n.; C = 0.03-n.

t	X	K
8.2	0.0568	0.0329
17.5	0.1020	0.0330
25	0.1256	0.0322
33	0.1480	0.0326
41	0.1664	0.0325
61.2	0.1920	0.0322
92	0.2264	0.0329
117	0.2420	0.0331
		Mittel 0.0327

Tabelle 3b, Äthylnitrat.
A = 0.095-n.; B = 0.046-n.; C = 0.02-n.

t	X	K
11	0.0488	0.0327
27	0.0896	0.0328
46	0.1204	0.0316
53	0.1320	0.0321
66	0.1400	0.0318
71	0.1480	0.0325
90	0.1576	0.0323
		Mittel 0.0323

Tabelle 4a, *iso*-Amylnitrat.
A = B = 0.093-n.; C = 0.05-n.

t	X	K
8	0.0400	0.0161
14	0.0660	0.0166
21	0.0896	0.0162
36	0.1300	0.0161
58	0.1744	0.0164
100	0.2202	0.0161
227	0.2856	0.0158
		Mittel 0.0162

Tabelle 4b, *iso*-Amylnitrat.
A = 0.091-n.; B = 0.045-n.;
C = 0.03-n.

t	X	K
12	0.0324	0.0165
24	0.0532	0.0169
36	0.0720	0.0175
53	0.0928	0.0173
73	0.1080	0.0167
91	0.1252	0.0166
110	0.1324	0.0172
		Mittel 0.0169

Die nach den angeführten Gleichungen berechneten Werte von K zeigen somit eine ausgezeichnete gute Übereinstimmung. Dasselbe findet bei den anderen untersuchten Alkylnitratem statt. So wurde für 0.1-n.-Propylnitrat $K(70^\circ) = 0.020$ und für 0.1-n. *iso*-Butylnitrat $K(70^\circ) = 0.0091$ gefunden.

Die Verseifung der organischen Nitrate durch Alkali ist somit sowohl bei der Nitrat- wie Nitritbildung eine Reaktion von zweiter Ordnung.

Die Oxydation der Mercaptane, die immer gleichen Schritt mit der Nitritbildung hält, muß somit offenbar eine sekundäre Folge-reaktion sein und die Nitritverseifung dann, wie wir früher angenommen, nach der Gleichung $R.NO_2 + KOH = RO.OH + KO.NO$ stattfinden.

Es ist nun $K = k_x + k_y$ und, wie schon oben erwähnt wurde, $\frac{k_x}{k_y} = x$. Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der beiden neben einander verlaufenden Verseifungsreaktionen können also berechnet werden:

$$k_x = \frac{x K}{1 + x}; k_y = \frac{K}{1 + x}.$$

Bei den angeführten Versuchsbedingungen wurde erhalten für:

	k_x	k_y
Äthylnitrat	0.0243	0.0082
<i>n</i> -Propylnitrat	0.0160	0.0080
<i>i</i> -Butylnitrat	0.0013	0.0078
<i>i</i> -Amylnitrat	0.0081	0.0083.

Während somit die Geschwindigkeit der Nitratverseifung (k_x) mit wachsendem Alkylkomplex abnimmt, und zwar in naher Übereinstimmung mit dem, was bei anderen Alkylverbindungen wahrgenommen worden ist, verläuft die Nitritverseifung (k_y) mit fast derselben Geschwindigkeit. Hieraus geht unmittelbar hervor, warum bei den höher in der Serie stehenden Alkylnitrat relativ mehr Nitrit (siehe oben) als bei den niedrigen erhalten wird. Bei Methylnitrat geht somit die Verseifung fast quantitativ zur Bildung von Nitrat und Methylalkylsulfid, und nur etwa 0.7 % Nitrit wird erhalten. Die Nitratverseifung muß also hier mit einer relativ sehr großen Geschwindigkeit verlaufen. Wird für k_y als Mittelwert 0.008 gesetzt, so kann K für Methylnitrat berechnet werden:

$$K_{(70^\circ)} = \left(1 + \frac{99.3}{0.7}\right) 0.008 = 1.3.$$

Verschiedene hierüber angestellte Versuche gaben als Mittelwert $K = 1.2$, also eine mit dem berechneten Wert gut übereinstimmende Zahl. Die Nitratverseifung des Methylnitrats geht dann mit etwa 40-mal größerer Geschwindigkeit als bei Äthylnitrat.

Es wurde schon früher erwähnt und auch die Bestimmung von y darauf gegründet, daß die Menge von alkyliertem Mercaptan nur von der Größe der Nitratverseifung abhängig, also ihre Konzentration in Reaktionsgemisch = x ist. Dieses geht auch aus folgendem Versuch hervor. Die Menge von in gewissen Zeitintervallen in 20 ccm gebildetem Phenylbisulfid wurde bestimmt. Es geschieht dies in der

Weise, daß die Flüssigkeit bei 40—50° zur Trockne verdunstet wird, wobei das Phenylalkylsulfid mit den Dämpfen fortgeht. Der Rückstand δ , δ_1 , δ_2 usw. Gramm wurde in einem Neubauer-Tiegel mit Wasser gewaschen ¹⁾ und über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Hieraus wird die Konzentration des während eines gewissen Zeitintervalls gebildeten Phenylalkylsulfids gefunden:

$$\text{R. SR, gef.} = \xi - \frac{\delta_1 - \lambda}{\alpha \cdot 10^{-4}},$$

wo $2\alpha = \text{Mol.-Gew. vom Disulfid}$,

$$\lambda = \delta - \alpha \xi \cdot 10^{-4};$$

aber früher ist

$$\left. \begin{aligned} x + y &= (\xi - \eta) - (\xi_1 - \eta_1) \\ \frac{x}{y} &= X \end{aligned} \right\}$$

hieraus wird erhalten

$$x = \frac{X(\xi - \eta) - (\xi_1 - \eta_1)}{X + 1} = \text{RSR}_1, \text{ ber.}$$

Tab. 7 gibt einige bei Äthylnitrat erhaltene Zahlen.

Tabelle 7.

A = B = 0.1-n.; C = 0.03-n.; z = 3; $\lambda = 0.0116 \text{ g}$; $\xi = 22.05 \text{ cem (0.1-n.)}$.

x + y	$\delta_1 - \lambda$	RSR ₁	
		gef.	ber.
2.84	0.2173 g	2.11	2.13
6.28	0.1885 »	4.75	4.71
8.52	0.1704 »	6.42	6.39
12.65	0.1354 »	9.63	9.58
14.80	0.1217 »	11.17	11.10

Aus dem, was hier angeführt worden ist, kann weiterhin mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß die gleichzeitige Nitrat- und Nitritbildung nicht ihren Grund in zwei etwa tautomeren Formen des Alkylnitrats hat, sondern im Baue dieser Verbindungen selbst. Wären nämlich zwei Formen des Nitrats vorhanden, so könnte der Reaktionsverlauf nicht wie oben sich der Gleichung

$$-\frac{dA}{dt} = K A B$$

anschließen, in welcher nur die Änderung der totalen Konzentration $A = (A_x + A_y) - A_x$ und A_y wären die Anfangskonzentrationen der

¹⁾ Die Löslichkeit des Phenyldisulfids in Wasser wurde zu $L_{15} = 1.02 \cdot 10^{-6}$ gefunden.

beiden isomeren Körper — vorkommt. Der Verlauf müßte dann vielmehr durch die Gleichung

$$-\frac{dA}{dt} = k_x A_x B + k_y A_y B;$$

dargestellt werden.

Nur wenn k_x gleich k_y ist, würde dasselbe Resultat gefunden werden, d. h. wenn beide Isomere dieselbe Umsetzungsgeschwindigkeit besäßen.

Es mag schließlich hier noch daran erinnert werden, daß die in der Technik vorkommende Reduktion von nitrierter Cellulose zu Cellulose durch Schwefelammonium in den in dieser Abhandlung erwähnten Tatsachen ihre Erklärung findet.

Stockholm, Technische Hochschule, September 1907.

597. Tor Carlson: Über die alkalische Verseifung von Alkyl- nitraten bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

In der voranstehenden Abhandlung von Klason und mir ist gezeigt worden, daß bei der alkalischen Verseifung von organischen Nitraten die dabei stattfindende Nitritbildung begleitet ist von primär entstehendem Alkylperoxyd laut der Formel: $RO.O.NO + KOH = RO.OH + KO.NO$, eine Reaktion, die namentlich deswegen von großem Interesse ist, weil sie ein starkes Indizium für die Auffassung der Nitrats und der Salpetersäure selbst als Peroxyde ist.

Es muß indessen sogleich bemerkt werden, daß die immer auftretende Bildung von mehr oder weniger dunkelgefärbten Harzen ausschließlich vom Alkylkomplex des Nitrats her stammt und also nicht wie bei der Reduktion der Nitroderivate durch Alkalialkoholate auf Oxydation des Lösungsmittels beruht. Wird z. B. die Reaktion in Methylalkohol oder Pyridin vorgenommen, so tritt dieselbe Färbung des Reaktionsgemisches von dem fast schwarzen Aldehydharz beim Äthylnitrat bis zu dem gelbroten Harz beim Amylnitrat hervor, während Formaldehyd resp. Ameisensäure nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden können.

Es ist indessen nicht möglich, die Abnahme der Alkalititer als ein analytisches Moment für die Beurteilung des Fortschritts der Reaktion zu benutzen. Die Zersetzungsprodukte der Aldehyde binden nämlich auch Alkali (bei der Verseifung von Glykolnitrat werden etwa 3, bei Nitroglycerin etwa 5 Mol. Alkali per Mol. Nitrat ver-