

Photometrische Bestimmung der Äthylnitrolsäure.

Von

H. Schmid¹, A. Maschka und E. Eipeltauer.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Sept. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Nach den Untersuchungen von *H. Schmid*, *A. Maschka* und *H. Frauenschill* treten beim Umsatz von Stickstofftetroxyd mit Cyclohexanon und Tetrahydrofuran² und bei der Reaktion von Salpetersäure mit Tetrahydrofuran³ zu den entsprechenden Dicarbonsäuren Nitrolsäuren als Zwischenprodukte auf. Dieser Befund veranlaßte uns zu kinetischen Studien an dieser Säureklasse.

Als Gegenstand unserer Untersuchungen wählten wir Äthylnitrolsäure, die wesentlich stabiler als Methylnitrolsäure ist. Die Herstellung erfolgte nach dem von *V. Meyer*⁴ angegebenen Verfahren, das wir etwas modifizierten.

Nitroäthan wird unter Kühlen mit gesättigter Nitritlösung und etwa 7 n Natronlauge in ungefähr äquimol. Mengen versetzt. Die erhaltene rote Lösung (Na-Salz der Nitronsäure) wird unter Kühlen mit verd. Schwefelsäure bis zur Entfärbung versetzt. Nach abermaligem Alkalischemachen wird mit Schwefelsäure wieder entfärbt. Mit Calciumcarbonat wird die vorhandene salpetrige Säure entfernt und die Lösung mehrere Male ausgeäthert. Den Ätherauszügen wird die Nitrolsäure mit nicht zu konz. Natronlauge entzogen. Nach Entfärbung der Lösung mit Schwefelsäure wird die Nitrolsäure neuerdings mit Äther ausgeschüttelt. Durch Abdunsten des Äthers im Vak. erhält man die Äthylnitrolsäure in Form von schwach gelblich gefärbten Prismen oder Nadeln. Sie kann aus Wasser umkristallisiert werden und schmilzt bei 80° C, wobei sie sich zersetzt.

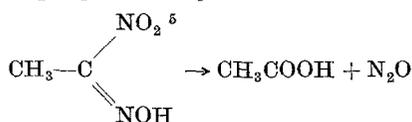
¹ Derzeit Farouk I University, Alexandria.

² *H. Schmid* und *A. Maschka*, Mh. Chem. **80**, 235 (1949).

³ *H. Schmid*, *A. Maschka* und *H. Frauenschill*, Mh. Chem. **80**, 670 (1949).

⁴ *Liebigs Ann. Chem.* **171**, 54 (1874); **175**, 88 (1875).

Im Hinblick auf die dunkelrote Farbe der Nitrolatlösungen erscheint die kinetische Verfolgung der Äthylnitrolsäurezersetzung



an der Abnahme der Nitrolsäure in der Weise angezeigt, die zu bestimmten Zeiten entnommenen Proben der Reaktionslösung mit überschüssigem

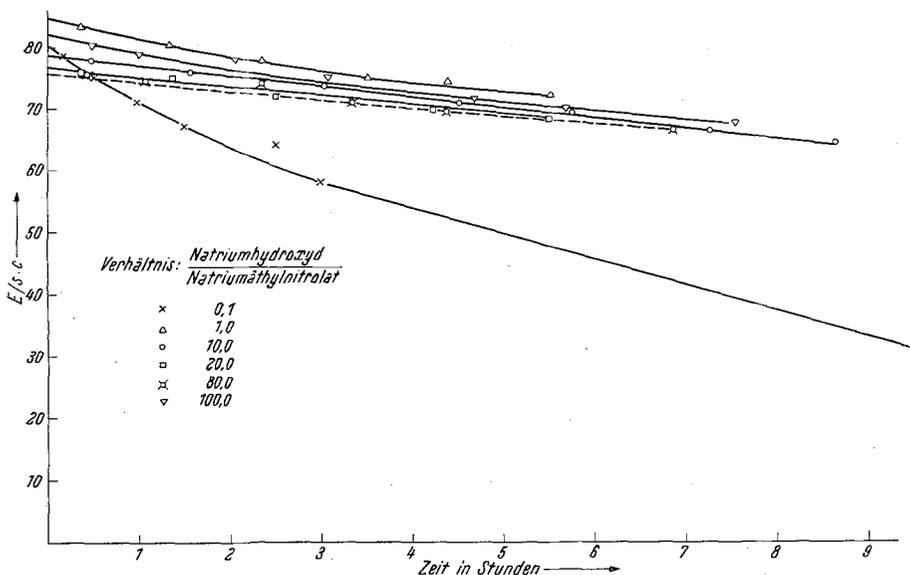


Abb. 1. Abnahme der Extinktion wässriger Natriumäthylnitrolatlösungen (0,01 Mol/Liter) mit der Zeit bei verschiedenen Laugenkonzentrationen (25° C).

Alkali zu versetzen und die roten Nitrolatlösungen zu photometrieren. Wie Vorversuche ergaben, sind aber diese Nitrolatlösungen im allgemeinen weniger stabil als reine wässrige Nitrolsäurelösungen. Nach *O. Graul* und *A. Hantzsch*⁶ ist die Instabilität der Nitrolatlösungen in erster

⁵ In der Einleitung zu Band II des Beilstein-Handbuches (Berlin 1920)

ist die Verbindung mit der Formel $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NOH} \end{array}$ als *Methylnitrolsäure* be-

zeichnet, was von der seit *V. Meyer* in der organisch-chemischen Literatur üblichen und in allen anderen Teilen des Beilstein-Handbuches auch gebrauchten Nomenklatur abweicht. Die Redaktion der Monatshefte für Chemie hat sich wegen dieser Diskrepanz mit der Redaktion des Beilstein-Handbuches in Verbindung gesetzt.

⁶ Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 2854 (1899).

Linie auf den Übergang der gefärbten Salze in farblose (leukonitrolsaure) Salze zurückzuführen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Bedingungen ermittelt, unter welchen die Nitrolatlösungen so stabil sind, daß die photometrische Methode zur Bestimmung der Konzentration von Natriumäthylnitrolat bzw. von Äthylnitrolsäure einwandfreie Resultate liefert.

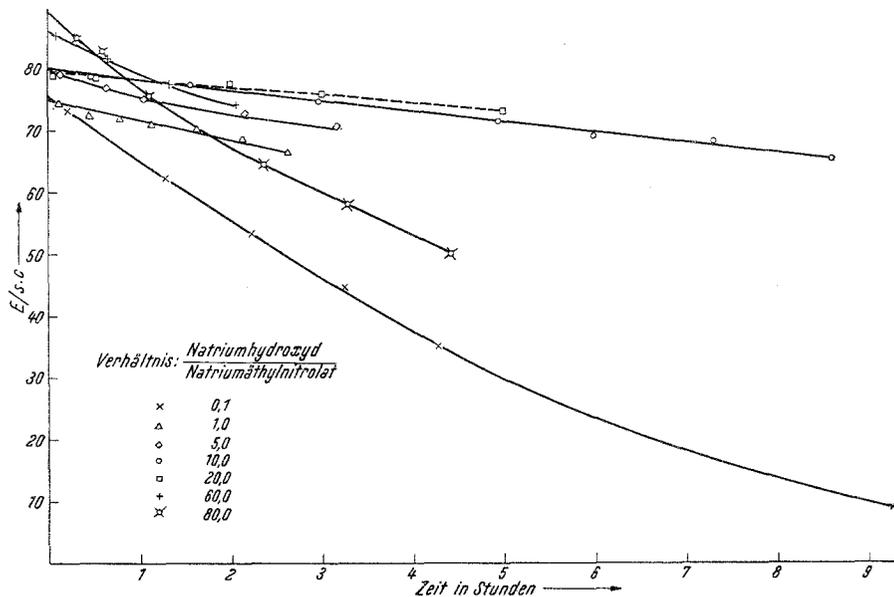


Abb. 2. Abnahme der Extinktion wäßriger Natriumäthylnitrolatlösungen (0,1 Mol/Liter) mit der Zeit bei verschiedenen Laugenkonzentrationen (25° C).

Die Untersuchungen wurden in folgender Weise durchgeführt:

Ein Meßkolben wurde mit einer gewogenen Menge jeweils frisch bereiteter Äthylnitrolsäure, mit Wasser und einem gemessenen Überschuß an Natronlauge besetzt. Alle Lösungen hatten eine Temperatur von 25° C. Da keine merkliche Wärmetönung auftrat und in einem thermokonstanten Raume von 25° C gearbeitet wurde, besaßen alle Reaktionsmischungen von Anfang an die Temperatur von 25° C, so daß sie schon unmittelbar nach ihrer Herstellung photometriert werden konnten. Im Verlaufe der folgenden 10 Stdn. wurden weitere Proben entnommen und photometriert.

Für die photometrischen Messungen wurde das Zeiss'sche Stufenphotometer nach Pulfrich verwendet. Alle Messungen stellen das Mittel aus sechs Ablesungen dar, wobei nach jeweils drei Ablesungen die Küvetten, von denen die eine die Lösung, die andere Wasser enthielt, vertauscht wurden. Unter Verwendung von zwölf Zeiss'schen S-Filtern wurde die Extinktion des Natriumäthylnitrolats bei verschiedenen Konzentrationen (0,0086 bis 0,2771 Mol/Liter Lösung) in Gegenwart von jeweils 10% freiem Alkali (bezogen auf die Nitrolatkonzentration) bei 25° C ermittelt. Da sich die Extinktion im sichtbaren Spektralbereiche im Violett am größten erwies, wurden alle weiteren Messun-

gen mit Hilfe des Filters S 43,4/20 durchgeführt. Bei den untersuchten Lösungen waren die Konzentrationen des Natriumäthylnitrolats 0,01 und 0,1 Mol/Liter Lösung; das Verhältnis von freiem Natriumhydroxyd zu Natriumäthylnitrolat variierte von 0,1 bis 100. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse eines Versuches als Beispiel wiedergegeben.

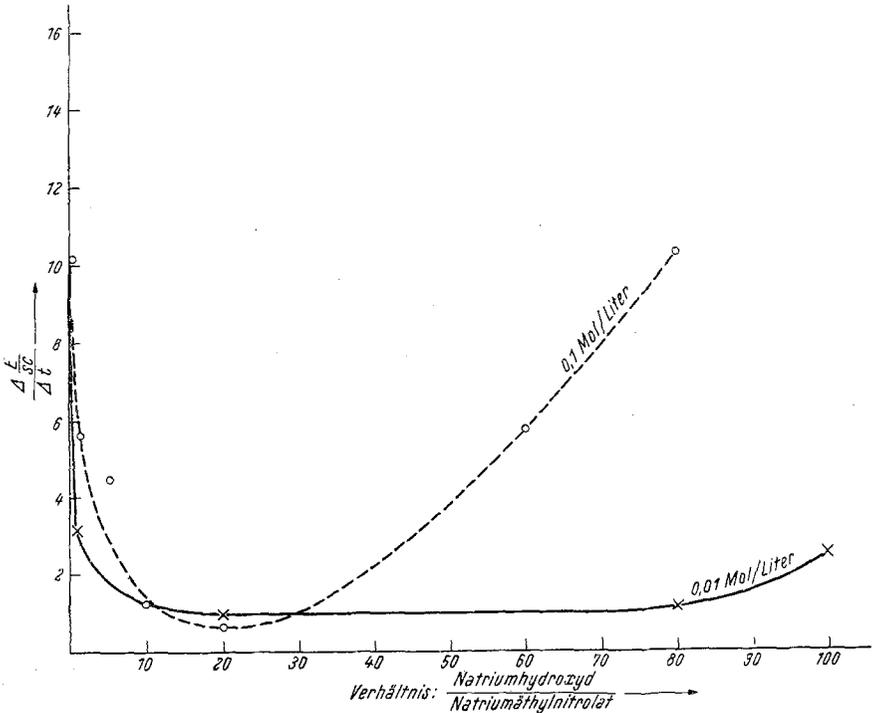


Abb. 3. Zersetzlichkeit wäßriger Natriumäthylnitrolatlösungen (0,1 und 0,01 Mol/Liter) in Abhängigkeit vom Laugenüberschuß (25° C).

Tabelle 1. Änderung der Extinktion E einer Natriumäthylnitrolatlösung ($c = 0,111$ Mol/Liter) mit der Zeit bei 25° C; Konzentration des überschüssigen Natriumhydroxyds 0,0111 Mol/Liter; Schichtdicke $s = 0,103$ cm.

Zeit	E	E/s	$E/(s \cdot c)$
14 Min.	0,84	8,2	73,4
1 Std. 16 "	0,71	6,9	62,1
2 Stdn. 14 "	0,61	5,9	53,1
3 " 14 "	0,51	5,0	44,7
4 " 15 "	0,40	3,9	34,7
9 " 15 "	0,11	1,0	9,2

In den Abb. 1 und 2 ist von einer Anzahl von Versuchen die Größe $E/(s \cdot c)$ als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Extrapolationen dieser Werte auf die Zeit 0, die den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε ergeben, liefern Zahlen, die um den Wert $\varepsilon = 80$ streuen. Bei niedrigen Alkalikonzentrationen sind die Streuungen geringer als bei höheren. Bis zu 20fachen Überschuß an Natronlauge erhält man

für die Natriumäthylnitrolatkonzentrationen $c = 0,01$ und $0,1$ annähernd den gleichen Wert, im Mittel $\varepsilon = 78 \pm 4$ (*Zeiss*-Filter S 43,4/20, Schichtdicke in cm). In diesem Konzentrationsbereiche gilt somit das *Beersche* Gesetz. Aus der Neigung der Kurven läßt sich ein Bild über die Instabilität der Natriumäthylnitrolatlösungen bei verschiedenen Laugenkonzentrationen gewinnen.

In besonders übersichtlicher Weise zeigt Abb. 3 die Stabilitätsverhältnisse der alkalischen Natriumäthylnitrolatlösungen. Die Abnahme des jeweiligen Wertes $E/(s \cdot c)$ in der 1. Std. ist als Maß für die Veränderlichkeit des Nitrolats gegen den entsprechenden Laugenüberschuß aufgetragen. Man erkennt, daß Lösungen mit zirka 20fachem Laugenüberschuß am beständigsten sind. Demnach können in Zersetzung begriffene Äthylnitrolsäurelösungen mit Lauge praktisch gestoppt und photometriert werden, wenn dafür gesorgt wird, daß die Konzentration des Natriumäthylnitrolats etwa $0,01$ Mol/Liter und das Verhältnis des Salzes zum freien Alkali ungefähr $1 : 20$ beträgt. Unter diesen Bedingungen nimmt die Konzentration des Salzes pro Std. um weniger als 1% ab.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Abhängigkeit der Stabilität alkalischer Natriumäthylnitrolatlösungen von der Konzentration der überschüssigen Lauge mit Hilfe des *Zeiss*schen Stufenphotometers nach *Pulfrich* untersucht.
2. Es werden die Bedingungen ermittelt, unter welchen die Zersetzung von Äthylnitrolsäurelösungen durch Lauge praktisch gestoppt wird und der jeweilige Gehalt an Äthylnitrolsäure photometrisch ermittelt werden kann.
3. Für Natriumäthylnitrolatlösungen von den Konzentrationen $0,01$ bis $0,1$ Mol/Liter wurde bis zu 20fachem Überschuß an Natronlauge (bezogen auf die Nitrolatkonzentration) die Gültigkeit des *Beerschen* Gesetzes nachgewiesen.