

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON ALKYLNITRATEN

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
ERNST SIGG, DIPL. INGENIEUR-CHEMIKER
VON OSSINGEN

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

1951

Buchdruckerei P. Leuenberger & Co., Zürich-Oerlikon

Leer - Vide - Empty

Dem Andenken meiner lieben Eltern

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. GUYER

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde,
möchte ich an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge und
sein stetes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung	10
Allgemeiner Teil	11
1. Veresterung im Allgemeinen	11
2. Konstitution der Salpetersäure	12
3. Reaktionsmechanismus	14
4. Verhalten der Alkohole gegen Oxydationsmittel	16
5. Darstellung der Alkylnitrate	17
6. Eigenschaften und Verwendung	18
Spezieller Teil	21
A. Nitrierung mit Mischsäure	21
1. Literatur	21
2. Die Mischsäure	21
3. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches	26
4. Analysemethoden	28
a) Bestimmung der Alkylnitrate	28
b) Bestimmung der Alkylnitrite	30
c) Bestimmung der Aldehyde	33
d) Bestimmung der Alkohole	34
e) Bestimmung der Carbonsäuren	34
5. Apparatur	35
6. Ausgangsstoffe	36
7. Berechnung der Mischsäure	36
8. Arbeitsweise	38
9. Versuchsergebnisse	39
I. Nitrierung von n-Butylalkohol	40
a) Einfluss der Temperatur	40
b) Einfluss des Verhältnisses von Wasser zu Schwefel- säure	42
c) Einfluss des Verhältnisses von Salpetersäure zu Schwefelsäure	44
d) Einfluss des Salpetersäure-Ueberschusses	47
e) Einfluss der Reaktionszeit	47
f) Ersatz der Schwefelsäure durch Flussäure	48
g) Einzelversuch	49
II. Nitrierung von Aethyl-, Hexyl- und Laurylalkohol	50
a) Einfluss der Temperatur	50

b) Einfluss des Verhältnisses von Wasser zu Schwefelsäure	54
c) Einfluss des Verhältnisses von Salpetersäure zu Schwefelsäure	57
d) Einfluss des Salpetersäure-Ueberschusses	58
e) Ersatz von Schwefelsäure durch Phosphorsäure	60
10. Löslichkeit von Aethyl- und Butylnitrat in Mischsäure	61
11. Schlussfolgerungen	62
B. Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure in flüssiger Phase	62
1. Literatur	62
2. Partialdrucke von wässriger Salpetersäure, Dampfdrucke von Aethyl- und Butylalkohol, Aethyl- und Butylnitrat	63
3. Apparatur	67
4. Arbeitsweise	67
5. Versuchsergebnisse	69
1. Nitrierung von n-Butylalkohol	69
a) Einfluss der Salpetersäurekonzentration	69
b) Einfluss des verminderten Druckes	72
c) Einfluss des Salpetersäure-Ueberschusses	72
d) Einfluss der Harnstoffzugabe	73
II. Nitrierung von Aethylalkohol	74
6. Löslichkeit von Butylnitrat in Salpetersäure	75
7. Schlussfolgerungen	76
C. Nitrierung von n-Butylalkohol in der Gasphase	76
1. Allgemeines	76
2. Energetik	76
3. Vorversuche	78
4. Apparatur	80
5. Arbeitsweise	80
6. Thermische Zersetzung der Salpetersäure	82
7. Versuchsergebnisse	83
a) Versuche ohne Katalysator	84
b) Versuche mit Titanoxyd als Katalysator	85
8. Schlussfolgerungen	88
D. Vergleich der drei Nitrierungsmethoden	88
E. Bestimmung der Verbrennungswärmen von n-Butyl- und Hexylnitrat und des Siedepunktes von Laurylnitrat	89
1. Verbrennungswärmen von n-Butyl- und Hexylnitrat	89
2. Siedepunkt von Laurylnitrat	91
F. Zusammenfassung	91

Einleitung

In der technisch-organischen Chemie gehört zu den wichtigen Operationen die Nitrierung. Prinzipiell zerfällt sie in zwei Gruppen: die Substitution und die Esterifizierung. Die Substitution führt zu den eigentlichen Nitroverbindungen, während bei der Esterifizierung die Salpetersäureester, die man auch als Nitrate bezeichnet, gebildet werden.

Die Alkylnitrate entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die aliphatischen Alkohole. Infolge der stark oxydierenden Kraft der Salpetersäure werden aber teilweise auch die Alkohole oxydiert. Die dabei entstehende salpetrige Säure wirkt ihrerseits als Oxydationskatalysator, sodass sich die Oxydation zu explosionsartiger Heftigkeit steigern kann. Die Darstellung im Grossen ist daher nicht ungefährlich.

Das Bekanntwerden der hochexplosiven Eigenschaften der Nitrocellulose und des Nitroglycerins in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts weckte allgemein das Interesse für organische Nitrate. In der Folge wurden dann auch verschiedene Alkylnitrate dargestellt. Sie erlangten damals jedoch keine grössere Bedeutung und ihre Darstellung wurde nicht weiter untersucht. Erst ihre Verwendung zur Verbesserung von flüssigen Treibstoffen, insbesondere des Dieselöls, liess sie in jüngster Zeit zu einem auch technisch interessanten Produkte werden.

In der Folge wurden zwei Verfahren für ihre Darstellung patentiert. Nach dem einem Prinzip werden die aliphatischen Alkohole mit Gemischen von Salpetersäure und Schwefelsäure, nach dem andern mit relativ verdünnter Salpetersäure in der Wärme bei vermindertem Druck verestert. Da in den erwähnten Patenten nur die optimalen Reaktionsbedingungen angegeben werden, vermögen sie kein vollständiges Bild der Veresterung zu vermitteln.

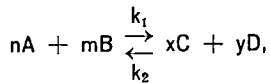
In der vorliegenden Arbeit sollen nun diese beiden Darstellungsmethoden näher untersucht und miteinander verglichen werden. Dabei sollen die verschiedenen Einflüsse, wie Temperatur, Säurekonzentration, Druck etc. beobachtet und auch einige chemische Eigenschaften und physikalische Daten von Nitraten bestimmt werden. Ferner soll versucht werden, die Veresterung der aliphatischen Alkohole mit Salpetersäure auch in der Gasphase durchzuführen.

Leer - Vide - Empty

Allgemeiner Teil

1. Veresterung im Allgemeinen.

Reagieren zwei Stoffe A und B nach der Gleichung

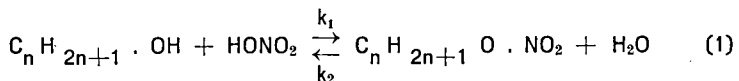


so setzen sie sich nicht vollständig in C und D um, sondern der Vorgang strebt einem dynamischen Gleichgewichtszustand zu, bei dem alle vier Stoffe nebeneinander vorhanden sind. Diese Gleichgewichtslage wird auch erreicht, wenn man von den beiden Stoffen C und D ausgeht. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$K_c = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[A]^n \cdot [B]^m}{[C]^x \cdot [D]^y}$$

Diese Gleichung besagt, dass im Gleichgewichtszustand das Verhältnis aus dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe und dem Produkt der Konzentrationen der Endstoffe für eine bestimmte Temperatur konstant ist.

Den unter Wasseraustritt zwischen Alkohol und Säure sich abspielenden Prozess nennt man Veresterung. Diese ist eine Zeitreaktion, da die Alkohole nur äusserst wenig ionisiert sind. Der Veresterung entgegen wirkt die Verseifung, eine Zerlegung des gebildeten Esters durch das Wasser. Die Bildung der Alkylnitrate aus Alkohol und Salpetersäure lässt sich daher wie folgt formulieren:



Diese Umsetzung unterliegt dem Massenwirkungsgesetz und es gilt demnach, da $(n+m) - (x+y) = 0$

$$K_c = K_p = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[C_n H_{2n+1} \cdot OH] [HONO_2]}{[C_n H_{2n+1} O \cdot NO_2] [H_2O]}$$

wobei k_1 die Geschwindigkeit bedeutet, mit welcher sich der Alkohol und die Säure umsetzen und k_2 die Geschwindigkeit angibt, mit der der Ester und das Wasser reagieren.

Jeder Gleichgewichtszustand kann dadurch verschoben werden, dass man die Konzentration eines der Gleichgewichtsteilnehmer verändert. Es herrscht die Tendenz, dieses Produkt neu zu bilden und die Reaktion muss nach jener Richtung weiter gehen, aus der die Störung kam. Aus diesen Tatsachen folgt, dass bei gleicher Konzentration an Alkohol die Menge an Ester umso beträchtlicher wird, je grösser die Konzentration an Säure ist und je vollständiger man das Wasser bzw. den Ester aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

2. Konstitution der Salpetersäure.

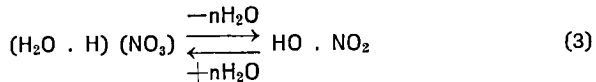
Da die Salpetersäure in wässriger Lösung ein starker Elektrolyt ist, wird ihr auf Grund der Koordinationslehre von *Werner* und der Theorie der komplexen Verbindungen, die Formel



zugeschrieben.

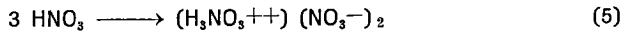
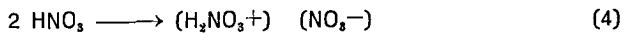
Die obige Formulierung (2) gibt kein vollständiges Bild der Salpetersäure, denn wie *Schäfer*¹⁾ zeigte, besitzen wässrige und konzentrierte Salpetersäure im ultravioletten Licht ein verschiedenes Absorptionsspektrum. Das der wässrigen Säure ist ähnlich demjenigen ihrer Salze, das der konzentrierten Säure ähnlich demjenigen ihrer Ester. Der Grund für diesen Wechsel in den Absorptionsspektren liegt nach *Hantzsch*²⁾ in einer intramolekularen Aenderung der Salpetersäure, nämlich der Umwandlung der echten Säure in die Pseudoform.

-
- 1) Schäfer, Ztschr.wissensch.Photogr. **8**, 212 (1910)
 Ztschr.anal.Chem. **97**, 285 (1916)
 Ztschr.anal.Chem. **98**, 70 (1916)
 Ztschr.wissensch.Photogr. **17**, 193 (1918)
- 2) Hantzsch, B. **58**, 941 (1925)

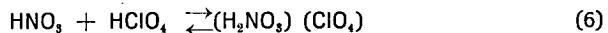


Dadieu und Kohlrausch³⁾, sowie Médard und Petitpas⁴⁾ beobachteten in den Ramanspektren der Salpetersäure das OH-Band, was als Beweis für die Existenz der Pseudoform angesehen werden darf.

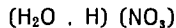
Aus dem Ansteigen der elektrolytischen Leitfähigkeit von Salpetersäure mit zunehmender Konzentration folgerte Hantzsch⁵⁾, dass die Säure einen Elektrolyten, Nitroniumnitrat, enthalten müsse, der durch Wanderung eines oder zweier Wasserstoffatome gebildet werde.



Der Nachweis für die Existenz eines von der Salpetersäure herrührenden Kations wurde durch Elektrolyse von Nitroniumperchlorat erbracht, bei der das Wandern des Nitroniumions zur Kathode beobachtet wurde. In der Folge gelang es Hantzsch⁶⁾, das Nitroniumperchlorat



als kristallisiertes Salz zu erhalten. Aus diesen Resultaten schloss er, dass nahezu absolute Salpetersäure aus Pseudosäure und Nitroniumnitrat, die miteinander im Gleichgewicht sind, bestehe. Durch Zugabe von 1 Mol Wasser wird dieses Gleichgewicht vollständig zu Gunsten der Pseudosäure verschoben. Von dieser Konzentration (77 %) an abwärts verschwindet die Pseudosäure allmählich, und bei einer 30 % igen Säure ist praktisch nur noch die echte Säure vorhanden. Letztere formuliert Hantzsch⁷⁾ als Hydroxoniumnitrat.



Das Strukturbild der Salpetersäure von verschiedener Konzentration kann demnach wie folgt dargestellt werden:

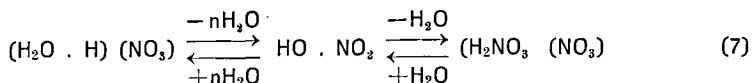
3) Dadieu und Kohlrausch, M. 58, 428 (1931)

4) Médard und Petitpas, C.r. 197, 1221 (1933); 198, 88 (1934)

5) Hantzsch, loc.cit.2)

6) Hantzsch, loc.cit.2)

7) Hantzsch, loc.cit.2)



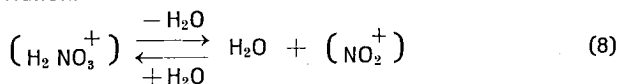
In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der Salpetersäure von verschiedenen Konzentrationen zusammengestellt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Salpetersäure von verschiedenen Konzentrationen

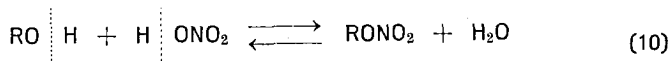
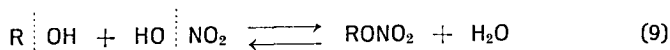
Gehalt an Salpetersäure %	Mol H ₂ O pro Mol HNO ₃	Nitronium-nitrat %	Pseudo-form %	Echte Säure	
				undissoziiert %	dissoziiert %
98,6	0,04	20	80	0	0
77,3	1,0	0	70	25	5
48,3	3,75	0	50	32	18
31,6	7,5	0	2	60	38

Ingold und Mitarbeiter⁸⁾ bestätigen die Anwesenheit von Kationen in hochkonzentrierter Salpetersäure. Nach diesen Autoren handelt es sich jedoch nur um einwertige Kationen, die in absoluter Säure in Wasser und Nitroniumionen zerfallen.



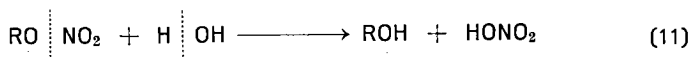
3. Reaktionsmechanismus.

Ob bei der Bildung von Alkylnitrat aus Alkohol und Salpetersäure die Reaktion nach Gleichung (9) oder (10) erfolgt, ist nicht erwiesen.

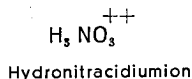
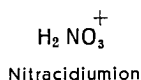


⁸⁾ Ingold und Mitarbeiter, Nature 158, 480 (1946)

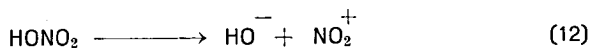
Es kann jedoch in Analogie der Veresterung von Benzoesäure mit Methylalkohol — eine Reaktion, die mit Hilfe des Sauerstoffisotopen O^{18} untersucht wurde — ein Reaktionsverlauf nach Gleichung (9) angenommen werden und bei der Verseifung des Esters ein solcher, bei dem die Hydroxylgruppe nach Gleichung (11) in das saure Hydrolysenprodukt eintritt.



Nach Hantzsch⁹⁾ können die Säuren am leichtesten in ihre Ester überführt werden, wenn sie in der Pseudof orm vorliegen. Demzufolge ist die Veresterung eine Funktion der Pseudof orm bzw. der Umwandlungsgeschwindigkeit der echten Säure in die Pseudosäure. Die wirksamen Nitrierverbindungen sind nach obigem Autor die Kationen Nitracidium und Hydronitracidium,



nach Brewin und Turner¹⁰⁾ das Hydrat des Nitracidiumions. Als erster postulierte Euler¹¹⁾ das Nitroniumion NO_2^+ als eine für die Nitrierung wesentliche Grösse. Diese Auffassung wurde seither öfters wiederholt^{12, 13, 14)}, in jüngster Zeit auch von Ingold und Mitarbeitern¹⁵⁾ auf Grund von Untersuchungen über die Reaktionskinetik der Nitrierung aromatischer Verbindungen. Danach erfährt die nahezu absolute Salpetersäure bei der Nitrierung infolge Wanderung eines Protons eine Heterolyse, die für die Geschwindigkeit der Nitrierreaktion bestimmend ist. Dieser Vorgang wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



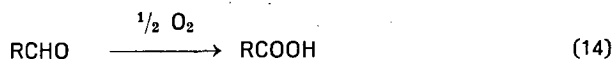
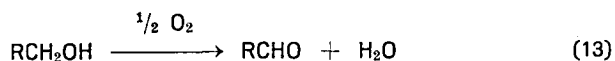
- 9) Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. **29**, 221 (1923)
 10) Brewin und Turner, J. **1928** 334 (1928)
 11) Euler, Ztschr. angew. Chem. **37**, 580 (1922)
 12) Walder, Ztschr. angew. Chem. **37**, 390 (1924)
 13) Ri und Eyring, J. chem. Phys. **8**, 433 (1940)
 14) Price, Chem. Rev. **29**, 51 (1941)
 15) Ingold, Nature **158**, 448, 480, 514 (1946)

Nach Ingold¹⁶⁾ ist demnach in fast absoluter Salpetersäure nur das Nitroniumion für die Nitrierung wirksam, während es in wässrigem Medium das Nitracidiumion ist.

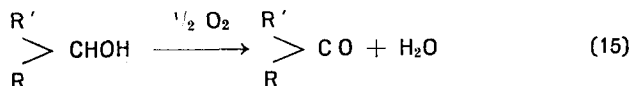
Die obigen Auffassungen beruhen zum grössten Teil auf Beobachtungen, die bei der Nitrierung aromatischer Verbindungen gemacht wurden. Es ist daher fraglich, ob diese Thesen auch für die reversible Reaktion der Veresterung aliphatischer Alkohole mit Salpetersäure Gültigkeit besitzen.

4. Verhalten der Alkohole gegen Oxydationsmittel.

Bei der Oxydation werden primäre und sekundäre Alkohole stets an dem Kohlenstoffatom angegriffen, das die Hydroxylgruppe trägt. Primäre Alkohole werden dabei in erster Stufe zu Aldehyden und diese nachher zur entsprechenden Carbonsäure oxydiert. Die zweite Stufe verläuft meist leichter als die erste.



Aus sekundären Alkoholen entsteht bei der Oxydation ein Keton mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome.



Tertiäre Alkohole setzen der Oxydation meist grösseren Widerstand entgegen. Werden sie angegriffen, so erfolgt Zerfall der Kohlenstoffkette unter Bildung von Carbonsäuren oder Ketonen.

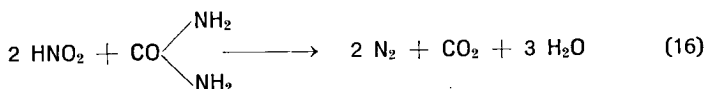
Salpetersäure ist als starkes Oxydationsmittel bekannt. Bei ihrer Einwirkung auf die aliphatischen Alkohole sind daher nicht nur Ester, sondern auch Oxydationsprodukte zu erwarten. Die niederen aliphatischen Alkohole werden von Salpetersäure bereits bei Zimmertemperatur oxydiert. Die dabei auftretende salpetrige Säure wirkt ihrerseits als Oxydationskatalysator, sodass sich die Oxydation bis zu explosionsartiger Heftig-

¹⁶⁾ Ingold, loc.cit.¹⁵⁾

keit steigern kann. Nach Bouveault und Wahl¹⁷⁾ bilden die primären Alkohole mit Salpetersäure Alkylnitrate, die sekundären Alkohole Ketone, während die tertiären zerstört werden. Allgemein nimmt mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette die Beständigkeit gegen Oxydation zu¹⁸⁾.

5. Darstellung der Alkylnitrate.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf aliphatische Alkohole unter Bildung von Alkylestern ist bekannt. Die in der Literatur beschriebenen Bildungs- und Darstellungsmethoden, die auf dieser Reaktion beruhen, beschränken sich auf drei Ausführungsarten. Die älteste arbeitet mit Salpetersäure in der Wärme. Es wird ein Gemisch, bestehend aus Alkohol, Salpetersäure und Harnstoff, destilliert. Letzterer setzt sich dabei mit der bei der Oxydation gebildeten salpetrigen Säure unter Bildung von Stickstoff, Kohlensäure und Wasser um.



Auf diese Weise erhielt Millon¹⁹⁾ als erster Aethylnitrat. Auf dieselbe Art wurden später Methyl-, Propyl- und Butylnitrat dargestellt^{20, 21, 22)}. Zu dieser Ausführungsart kann auch das Schweizer Patent 237619 (1945) der Sharples Chemical Inc. gezählt werden. Nach diesem werden Alkylnitrate mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme, jedoch bei vermindertem Druck, erhalten. Auf diese Methode wird später noch ausführlicher eingegangen werden.

Ein zweites Verfahren benützt ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, auch Misch- oder Nitriersäure genannt. Diese Ausführungsart wurde für die Veresterung aliphatischer Alkohole erstmals von Champion²³⁾ versucht. Eine genauere Ausführungsvorschrift gibt Deléphine²⁴⁾. Eine Mischsäure, hergestellt aus 100 ccm Schwefelsäure und

17) Bouveault und Wahl, C.r. **136**, 1563 (1903)

18) Sémichon und Flancy, C.r. **195**, 2054 (1932)

19) Millon, A. **47**, 373 (1843)

20) Lea, J. **1862**, 387 (1862)

21) Wallach und Schulze, B. **14**, 421 (1881)

22) Bertoni, G. **20**, 374 (1876)

23) Champion, J.r. **78**, 1151 (1874)

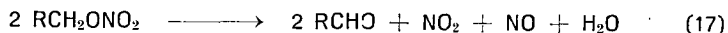
24) Deléphine, Bl.Soc.chim.France **13**, 1044 (1905)

150 ccm reiner Salpetersäure, wird allmählich zu einer Lösung, bestehend aus 150 ccm Methanol und 50 ccm Schwefelsäure, unterhalb 15° C zugegeben. Hierauf werden in einem Guss 100ccm Schwefelsäure zugeschüttet und der gebildete Ester abgetrennt. In der Folge war es dieses Verfahren, das zur Darstellung im Grossen herangezogen wurde. Eine detaillierte Besprechung der diesbezüglichen Patente findet sich auf Seite 21.

Nur präparative Bedeutung hat die Durchführung der Veresterung mit höchstkonzentrierter Salpetersäure in der Kälte erlangt^{25, 26)}. Dasselbe gilt für die Bereitung der Alkylnitate der Salpetersäure durch Umsetzung der Alkylhalogenide mit Silbernitrat²⁷⁾. Auch durch Anlagerung von Salpetersäure an Olefine gelingt es, Salpetersäureester zu bilden^{28, 29, 30)}.

6. Eigenschaften und Verwendung.

Die Alkylnitate sind gegen saure wie alkalische Verseifung gut beständig³¹⁾. Die niederen Glieder zersetzen sich bei Schlag und Ueberhitzung mit explosionsartiger Heftigkeit. Dabei treten neben nitrosen Gasen die Aldehyde der entsprechenden Nitrate auf³²⁾.



Mit primären Aminen reagieren die Alkylnitate unter Bildung von Aminnitrat und Alkylamin³³⁾. Durch alkalische Reduktionsmittel, z. B. alkalische Natriumarseniatlösung, werden sie zu den entsprechenden Nitriten reduziert³⁴⁾. Auf Grund der alkalischen Verseifung wurden die Alkylester der Salpetersäure für Peroxyde gehalten³⁵⁾. Diese Ansicht wurde bereits von G a m b i³⁶⁾ bezweifelt und kann durch die bei den Untersuchungen mit Ramanspektren erhaltenen Ergebnisse als widerlegt gelten³⁷⁾. Die

25) Bouveault und Wahl, loc.cit.17)

26) Michael und Carlson, Am.Soc. 57, 1268 (1935)

27) Biron, C. 1901 I, 365

28) Standard Oil Development Co., A.P. 2 543 571 (1941)

29) Standard Alcohol Co., A.P. 2 243 991 (1941)

30) Sharples Chemicals Inc., A.P. 2 249 829 (1941)

31) Michael und Carlson, B. 40, 4191 (1907)

32) Denigès, C r. 202, 1998 (1936)

33) Rayan und Casey, C. 1929 II, 1913

34) Clason und Carlson, B. 40, 4183 (1907)

35) Gutmann, Ztschr.anal.Chem. 66, 224 (1925)

36) Gambi, C. 1909 II, 693

37) Wittek, Ztschr.physik.Chem. B. 52, 153 (1942)

niederen Glieder der Alkylnitrate sind klare, leicht bewegliche und leicht flüchtige Flüssigkeiten von angenehm süßlichem Geruch. In Wasser sind sie schwer löslich und besitzen durchwegs einen etwas höheren Siedepunkt als die entsprechenden Alkohole.

Tabelle 2

Siedepunkte, Dichten und Löslichkeiten in Wasser von einigen Alkylnitraten.

Nitrat	Siedepunkt bei 760 mm Hg °C	Löslichkeit g in 100 g Wasser	Dichte
Aethylnitrat	88,7 (1) 86,5 (3)	1,3 ⁵⁵ (4)	1,105 $\frac{20}{4}$ (5)
Propylnitrat	100,5 (5)	—	1,058 $\frac{20}{4}$ (5)
Butylnitrat	136 (2)	—	1,048 $\frac{0}{4}$ (2)
Hexylnitrat	171 (6)	—	0,983 $\frac{20}{4}$ (6)
Laurylnitrat	—	—	—

(1) Perkin, Soc. **55**, 682 (1865)

(2) Bertoni, G. **20**, 374 (1890)

(3) Schneider, J. Phys.Chem. **22**, 233

(4) Biron, C. **1901** I, 365

(5) Handbook of Chemistry and Physics 29. Aufl. (1945)

(6) Schweizer Patent 237 619 (1945)

Die wichtigste Eigenschaft der Alkylnitrate ist jedoch ihre Fähigkeit, Treibstoffe, insbesondere Dieselöle, bedeutend zu verbessern^{38, 39, 40, 41}). Dabei erhöhen sie die Zündwilligkeit, Octanzahl und Zündbeschleunigung einerseits und erniedrigen den Flammpunkt der betreffenden Kraftstoffe andererseits.

38) ICI, E.P. 404 682 (1934)

39) Standard Oil, F.P. 861 942 (1941)

40) Jost und Rogener, Z.elektrochem.angew.physikal.Chem. **47**, 317 (1941)

41) Huber und Egloff, C. **1938** I, 3729

Tabelle 3

Erhöhung der Octanzahl von Dieselöl bei Zugabe von Alkylnitraten.

Nitrat	Erhöhung der Octanzahl bei Zugabe von Alkylnitraten (Volumenprozent)		
	1 %	2 %	4 %
Aethylnitrat	10	17	27
Butylnitrat	10	18	26
Laurylnitrat	10	13	25
Cetylnitrat	7	16	25

Ihre wichtigste Verwendung finden sie daher in der Treibstoffindustrie. Auch für spezielle Nitrierungen, wie z. B. für die Herstellung von Mononitrotoluol, werden sie häufig gebraucht. Ferner benützt man sie in der präparativen organischen Chemie.

Spezieller Teil

A. Nitrierung mit Mischsäure.

1. Literatur.

Wie früher erwähnt, hat als erster C h a m p i o n⁴²⁾ Alkylnitrate durch Nitrieren aliphatischer Alkohole mit Mischsäuren dargestellt. Nach diesem Verfahren arbeiten sowohl die Standard Oil Development Co.⁴³⁾ als auch die Trojan Powder Co.⁴⁴⁾. Danach wird die Reaktion bei Temperaturen unter 20 ° C, vorzüglich bei minus 10 ° C durchgeführt. Die Mischsäure soll eine solche Zusammensetzung besitzen, dass am Ende der Reaktion ihre Konzentration nicht unter ein molares Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure von 1,8 : 1 sinkt. Zusätze von Phosphorsäure oder löslichen Fettsäuren zur Mischsäure beschleunigen die Umsetzung. Der Alkohol wird unter starkem Rühren in feinverteilter Form in die Nitriersäure eingeführt. Zu beachten ist ferner, dass das gebildete Nitrat schnell entfernt werden muss. Zum Beispiel werden zu 65 Teilen 70 % iger Salpetersäure und 112 Teilen 95 % iger Schwefelsäure langsam 26,4 Teile sekundärer Amylalkohol zugegeben. Nach einer Rührzeit von 25 Minuten werden 88 Teile Wasser zugefügt, die Schichten abgetrennt, der Ester mit Soda-lösung gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Die Fraktionierung des rohen Esters erfolgt vorzugsweise bei vermindertem Druck, um eine Zersetzung zu verhüten⁴⁵⁾.

2. Die Mischsäure.

Für die Beurteilung der Veresterungsreaktionen mit Gemischen von Salpetersäure und Schwefelsäure ist die Kenntnis der Mischsäure von grundlegender Bedeutung.

42) Champion, loc.cit.²³⁾

43) Standard Oil Development Co., It.P. 367 606 (1938) A.P. 2 225 893 (1939)

44) Trojan Powder Co., A.P. 2 105 802 (1938)

45) Sharples Solvents Corp., A.P. 2 237 626 (1941)

Der Schwefelsäure wird allgemein bei Veresterungen mit Mischsäure die Funktion zugeschrieben, das entstehende Reaktionswasser zu binden, um so eine Vervollständigung der Esterifizierung zu erreichen. Nach Saposchnikow⁴⁶⁾ besteht ihre Hauptaufgabe darin, durch Wasserentzug die Salpetersäure in die absolute Form überzuführen. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist zu erwarten, dass der Grad der Veresterung desto höher ist, je vollständiger der Wasserentzug bei der Reaktion, das heisst je konzentrierter die Mischsäure ist. Lunge und Weintraub⁴⁷⁾, Saposchnikow⁴⁸⁾, Rassow und Bonge⁴⁹⁾ fanden jedoch die maximale Nitrierwirkung der Mischsäure bei der Veresterung von Cellulose bei einem Wassergehalt von ca. 10^{0/100}. Soddy⁵⁰⁾ fand ebenfalls, dass der Ertrag an Nitroglycerin mit der Konzentration des Säuregemisches wächst, allerdings nur bis zu einer gewissen Grenze, jenseits welcher die Ausbeute wieder fällt. Dass bei der Veresterung der Cellulose, selbst mit hochkonzentrierter Mischsäure, nie der maximale Stickstoffgehalt erreicht werden kann, führen Berl und Klaye⁵¹⁾ auf die gleichzeitig verseifende Wirkung der Schwefelsäure zurück.

Bereits Saposchnikow⁵²⁾ versuchte, das Verhalten der Mischsäure auf physikalisch-chemischem Wege zu ergründen. Er stellte, entgegen den Erwartungen, eine Abnahme des Dampfdruckes der Salpetersäure in hochkonzentrierter Mischsäure fest. Dieses Verhalten führte er, wie später auch Walden⁵³⁾, Halban und Eisenbrand⁵⁴⁾, auf die Bildung von Salpetersäureanhydrid zurück. Ausgedehnte Untersuchungen über den Verlauf des Dampfdruckes von Mischsäuren führten Berl, Andress und Escales⁵⁵⁾ aus.

Sie fanden, dass der Dampfdruck von Salpetersäure in Mischsäure so lange ansteigt, bis ein molares Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure gleich eins erreicht ist. Mit zunehmender Konzentration des Säuregemisches sinkt der Dampfdruck der Salpetersäure indessen wieder trotz Zunahme der Konzentration dieser Säure, was die letztgenannten Auto-

46) Saposchnikow, Z.physikal.Chem. **49**, 697 (1904)

47) Lunge und Weintraub, Z.angew.Chem. **12**, 467 (1899)

48) Saposchnikow, Z.physikal.Chem. **53**, 225 (1905)

Z.ges.Schiess- und Sprengstoffw. **1**, 453 (1906); **4**, 462 (1909)

49) Rassow und Bonge, Z.angew.Chem. **21**, 732 (1908)

50) Soddy, Arms and Explosives 1911 Nr. 222;

Z.ges.Schiess- und Sprengstoffw. **6**, 408 (1911)

51) Berl und Klaye, Z.ges. Schiess- u. Sprengstoffw. **2**, 403 (1907)

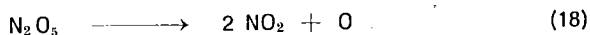
52) Saposchnikow, loc.cit.⁴⁶⁾; **51**, 609 (1905); **53**, 225 (1905);

53) Walden, Z.angew.Chem. **37**, 390 (1924)

54) Halban und Eisenbrand, Z.physikal.Chem. **132**, 453 (1928)

55) Berl, Andress und Escales, Kunststoffe **27**, 23 (1928)

ren ebenfalls auf eine Dehydratation der Salpetersäure zurückführen. Das so gebildete Anhydrid geht mit der noch vorhandenen Salpetersäure eine Additionsverbindung ein bis die Zusammensetzung $(\text{HNO}_3)_x \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ erreicht ist. Dass eine solche Additionsverbindung gebildet werde, schlossen *Berl, A n d r e s s* und *E s c a l e s*⁵⁶⁾ aus den von *Berl* und *S ä n g e r*⁵⁷⁾ gemessenen Dampfdrucken von Stickstoffpentoxyd in Salpetersäure. Aus eben diesen Resultaten geht auch hervor, dass diese Additionsverbindung nur bis zu einer Temperatur von 15 °C beständig ist. Das Salpetersäureanhydrid zerfällt nach *Berl, A n d r e s s* und *E s c a l e s*⁵⁸⁾ unter dem Einfluss des Tageslichtes in Stickstoffdioxid und Sauerstoff:



Bei Steigerung der Temperatur sowie bei Anwesenheit von Spuren organischer Substanzen erfährt diese Zersetzung eine unkontrollierbare Beschleunigung.

Durch Vergleich der Dampfdrucke von Salpetersäure in Mischsäure von verschiedenen Konzentrationen mit dem Stickstoffgehalt der darin enthaltenen Nitrocellulose fand *S a p o s c h n i k o w*⁵⁹⁾, dass die Höchstgrenze der Veresterung in derjenigen Mischsäure erreicht wird, die den maximalen Dampfdruck aufweist. Letzterer ist innerhalb eines bestimmten Gebietes zunächst eine Funktion des Wassergehaltes, d. h. die Veresterung ist eine Funktion des Wassergehaltes. Da aber mit zunehmender Konzentration der Partialdruck der Salpetersäure wieder abfällt, darf das Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure nicht zu klein werden, indem sonst Salpetersäureanhydrid gebildet wird. Dieses ist für die Veresterung unwirksam und entzieht dem Nitriergemisch einen Teil der für die Esterbildung bestimmten Salpetersäure.

In den Ausführungen von *Berl, A n d r e s s* und *E s c a l e s*⁶⁰⁾ findet sich kein Hinweis auf die Untersuchung von *H a n t z s c h*⁶¹⁾ über die Konstitution der Salpetersäure und ihr Verhalten in der Mischsäure. Auf Grund optischer Untersuchungen bewies er, dass in Gemischen von Salpetersäure-Schwefelsäure kein Salpetersäureanhydrid gebildet wird. Die Funktion der Schwefelsäure in diesen Säuregemischen besteht darin, die Pseudoform der Salpetersäure zu bilden. Bei Erhöhung des Schwefel-

56) *Berl, A n d r e s s* und *E s c a l e s*, loc.cit.⁵⁵⁾

57) *Berl* und *S ä n g e r*, M. 55, 1038 (1929)

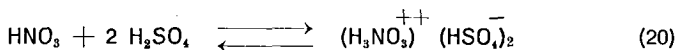
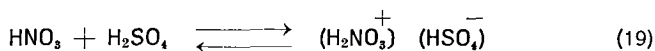
58) *Berl, A n d r e s s* und *E s c a l e s*, loc.cit.⁵⁵⁾

59) *Saposchnikow*, Z.ges.Schiess- und Sprengstoffw. 4, 441, 462 (1909)

60) *Berl, A n d r e s s* und *E s c a l e s*, loc.cit.⁵⁵⁾

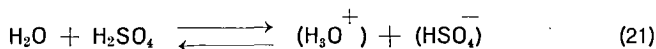
61) *Hantzsch*, B. 58, 941 (1925)

säuregehaltenes wird durch Abgabe von Wasserstoffionen an die Salpetersäure Nitroniumsulfat gebildet, das jedoch bei höheren Temperaturen unbeständig ist.

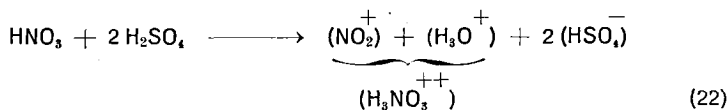


Nach Hantzsch⁶²⁾ rührt daher die Verminderung des Dampfdruckes in hochkonzentrierter Mischsäure nicht von der Bildung von Salpetersäureanhydrid her, sondern von der Entstehung von Nitroniumsulfaten. Dieselbe Auffassung vertritt auch Farner⁶³⁾. Dass ferner mit Mischsäure vor allem Nitrate und keine Sulfate gebildet werden, erklärt letzterer damit, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit von der echten in die Pseudof orm bei der Schwefelsäure kleiner ist als bei der Salpetersäure.

Nach Lanz⁶⁴⁾ hat die konzentrierte Schwefelsäure insofern einen Einfluss auf die Nitrierung, als sie alle daran beteiligten Stoffe wesentlich verändert. Er bestätigt die Annahme von Hantzsch, welche in Gleichung (20) dargestellt ist. Ingold und Mitarbeiter⁶⁵⁾ sowie Bennett⁶⁶⁾ vertreten die Ansicht, dass das in der Mischsäure anwesende Wasser vollständig mit der Schwefelsäure nach nachstehender Gleichung reagiere:



Die noch verbleibende Schwefelsäure reagiert weiter mit der Salpetersäure, wobei in höchstkonzentrierten Gemischen nicht die von Hantzsch⁶⁷⁾ vorgeschlagenen Nitroniumsulfate gebildet werden, sondern sich folgende Reaktion abspielt:



62) Hantzsch, loc.cit.2)

63) Farner, J. Soc.chem.Ind. 50, 75 (1931)

64) Lanz, Bull.Soc.chim.France,Mém. (5) 6, 302 (1939)

65) Ingold und Mitarbeiter, loc.cit.15)

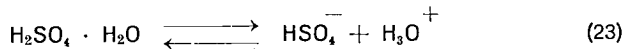
66) Bennett, Chem.and.Ind. 25, 59 (1947)

67) Hantzsch, loc.cit.2)

Ferner zeigten Ingold, Millon und Poole⁶⁸⁾, dass in den Raman-spektren von Mischsäuren die Linie, die Chédin⁶⁹⁾ dem Salpetersäureanhydrid zugeschrieben hatte, in Wirklichkeit dem Nitroniumion zukommt. Das findet seine Erklärung darin, dass das Anhydrid der Salpetersäure die Ionenstruktur $(\text{NO}_2^+)(\text{NO}_3^-)$ besitzt.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass Mischsäuren für die Esterifizierung einen nicht zu geringen Wassergehalt besitzen dürfen. Die Auffassung von Saposchnikow⁷⁰⁾, Berl, Andress und Escalles⁷¹⁾ dass der Grund für die Abnahme des Veresterungsgrades in hochkonzentrierten Säuregemischen in einer Dehydratation der Salpetersäure durch die Schwefelsäure liege, darf durch die Arbeiten von Hantzsch⁷²⁾, Lanz⁷³⁾, Ingold⁷⁴⁾ und Mitarbeitern als widerlegt gelten. Hingegen darf die Bildung von zweiwertigen Kationen, wie sie Hantzsch⁷⁵⁾ als erster vorschlug, als gesichert angesehen werden, wobei sich der Zerfall derselben erst in extremkonzentrierten Säuregemischen bemerkbar machen wird. Eventuell findet das schwache Wiederansteigen des Partialdruckes der Salpetersäure in den eben erwähnten Säuregemischen darin eine Erklärung.

Nach Mashkin⁷⁶⁾ besteht die Mischsäure aus mehreren Hydraten, die gegenseitig miteinander reagieren. Neben der reinen Salpetersäure existieren noch die Mesosalpetersäure (Monohydrat) und die Orthosalpetersäure (Dihydrat). Nur die reine Salpetersäure wirkt veresternd, während die Mesosalpetersäure, sowie höhere Hydrate Oxydation hervorrufen. Von der Schwefelsäure bestehen neben der reinen Form alle Hydratstufen von 1-5, wobei nach neuerer Auffassung die Hydrate in Gleichgewichten gemäss Gleichung (23) vorliegen^{77, 78, 79)}.



68) Ingold, Millon und Poole, Nature **158**, 481 (1946)

69) Chédin, C.A. **40**, 5981 (1946)

70) Saposchnikow, loc.cit.⁵⁸⁾

71) Berl, Andress und Escalles, loc.cit.⁵⁸⁾

72) Hantzsch, loc.cit.²⁾

73) Lanz, loc.cit.⁶⁴⁾

74) Ingold und Mitarbeiter, loc.cit. 15, 68)

75) Hantzsch, loc.cit.²⁾

76) Mashkin, C.A. **22**, 3391 (1928)

77) Heterington und Masson, Soc. **33**, 105 (1933)

78) Lanz, loc.cit.⁶⁴⁾

79) Bennett, loc.cit.⁶⁸⁾

Aus den Ergebnissen von Messungen der Mischungswärmen von Salpetersäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen folgerten Berl, Andress und Escalles⁸⁰⁾, dass sich die Verteilung des Wassers in der Mischsäure im Gebiet der molaren Zusammensetzung von Wasser zu Schwefelsäure grösser als eins wie folgt ausdrücken lässt:



Wird das molare Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure gleich oder kleiner als eins, so ist alles Wasser an die Schwefelsäure gebunden, wobei nicht feststeht, ob Halbhydrate gebildet werden. Von Interesse sind noch die Angaben von Sendo⁸¹⁾, der auf Grund von Nitrierungen von Cellulose mit verschiedenen Mischsäuren zur Annahme gelangt, dass die Veresterung eine Funktion der freien Energie der Mischsäure sei.

3. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

Bei Einwirkung von Salpetersäure bzw. Mischsäure auf die aliphatischen Alkohole sind je nach den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger Oxydationsprodukte zu erwarten. Die bei der oxydativen Nebenreaktion entstehende salpetrige Säure wird bei Nitrierungen mit Mischsäure von der Schwefelsäure aufgenommen. Bei Nitrierungen mit Salpetersäure allein reagiert die salpetrige Säure mit dem Alkohol unter Bildung von Alkylnitrit. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Reaktion ist sehr gross, die Verseifung in saurem Medium fast momentan und quantitativ. Gegen Basen sind die Salpetersäureester recht gut beständig^{82, 83)}. Bei Veresterungen primärer Alkohole können im Reaktionsprodukt neben der Mischsäure Alkylnitrat, unveränderter Alkohol, die entsprechende Carbonsäure und wenig Aldehyd auftreten. Saure Schwefelsäureester sind hingegen weniger zu erwarten.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte beruht auf ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser und Aether. In Aether sind sie durchwegs sehr gut löslich. Ueber die Löslichkeit in Wasser orientiert Tabelle 4 (Nitrate siehe Tabelle 2).

⁸⁰⁾ Berl, Andress und Escalles, *Kunststoffe* **27**, 124 (1937)

⁸¹⁾ Sendo, *Cel.Ind.Tokio* **8**, 290 (1932)

⁸²⁾ Fischer, *Z.physikal.Chem.* **65**, 61 (1908)

⁸³⁾ Skrabal, Zahorka und Weinmann, *A.* **185**, 345 (1939)

Tabelle 4

Löslichkeit von Alkoholen, der entsprechenden Carbonsäuren, Nitrite und Aldehyde in Wasser; g gelöste Substanz in 100 g Lösungsmittel.

	Alkohol normal	Aldehyd normal	Carbonsäure normal	Alkylnitrit normal
C ₂	beliebig	beliebig	beliebig	sehr wenig
C ₄	7,9 ²⁰	3,7	5,6 ⁻¹	—
C ₆	0,59 ²⁰	unlöslich	0,4	unlöslich
C ₁₂	unlöslich	unlöslich	unlöslich	—

Die Alkylnitrate sind in Wasser, und wie sich zeigte, auch in Mischsäure wenig löslich. Sie trennen sich von letzterer nach kurzem Stehen. Zwischen den beiden im Reaktionsgefäß auftretenden Schichten bildet sich ein Verteilungsgleichgewicht aus, sodass die Reaktionsprodukte in den beiden Schichten, wenn auch in stark verschiedener Konzentration, vorliegen. Infolge des von Versuch zu Versuch unterschiedlichen Veresterungsgrades sowie der meist variierenden Konzentration und Menge der Mischsäure und der damit sich ändernden Löslichkeitsverhältnisse ist die Verteilung der Produkte in den beiden Schichten für jede Reaktion verschieden. Für exakte Bestimmungen sind daher beide Schichten zu untersuchen.

Für die Aufarbeitung der mit primären Alkoholen mit vier und mehr Kohlenstoffatomen im Molekül bei der Veresterung mit Mischsäure anfallenden Reaktionsgemische bewährte sich folgender Arbeitsgang.

Zuerst wurde die Säureschicht in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen, auf Eis gestellt und hierauf der Ester in einen Scheidetrichter abgelassen. Zur Verhinderung einer Zersetzung des Esters erfolgte sofort eine Zugabe von Eiswasser. Sodann spülte man das Reaktionsgefäß zweimal mit Aether und einmal mit Wasser aus. Der Aether wurde zum Ester in den Scheidetrichter, das Spülwasser zum Säuregemisch geschüttet. Es folgte die Abtrennung des Wassers in der ätherischen Lösung und ein zweimaliges Waschen des Esters mit wenig Eiswasser. Das Waschwasser wurde dem Säuregemisch zugefügt, letzteres unter energischer Kühlung mit Eis verdünnt und durch tropfenweise Zugabe von konzentrierter Natronlauge auf einen pH-Wert von 1 bis 2 gebracht. Die so erhaltene konzentrierte Lösung an Natriumsulfat und Natriumnitrat schüttelte man zur

Gewinnung der Carbonsäure in einem Scheidetrichter zweimal mit Aether. Die Lösung wurde alsdann auf einen pH-Wert von 7 gebracht und die letzten Reste der Reaktionsprodukte sowie des unveränderten Alkohols durch Extraktion mit Aether herausgeholt. Die Aetherauszüge gab man zum Ester und trennte die Carbonsäure durch dreimaliges Ausschütteln mit 1n-Sodalösung ab. Um dabei eine teilweise Verseifung des Esters zu verhindern, wurde jeweils etwas Eis zugegeben. Die ätherische Lösung wurde mit wenig Wasser neutral gewaschen, während 24 Stunden über Chlorcalcium zum Trocknen stehen gelassen und der Aether vorsichtig abdestilliert. Zur Gewinnung der freien Carbonsäure wurde die Sodalösung angesäuert und dreimal mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung der Carbonsäure wurde gewaschen, getrocknet und der Aether auf dem Wasserbad entfernt. Um ein Mitreißen des Esters tunlichst zu vermeiden, erfolgte das Abdestillieren des Aethers mit Hilfe eines mit Raschigringen gefüllten Fraktionieraufsatzes. Die Temperatur der übergehenden Dämpfe wurde mittels eines Thermometers kontrolliert.

Beim wiederholten Waschen und Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Alkali und Wasser waren diese Mengen klein und möglichst konstant zu halten.

Für die Versuche mit Aethylalkohol musste wegen der Löslichkeit des letzteren sowie der Essigsäure in Wasser der oben erwähnte Trennungsgang wie folgt modifiziert werden. Aus der Esterschicht wurde der Hauptteil des Aethylalkohols mit Wasser ausgewaschen und zum Säuregemisch gegeben. Von letzterem wurde ein aliquoter Teil abgetrennt und der Rest auf pH 7 gebracht. Der durch zweimaliges Extrahieren mit Aether aus der gesättigten Salzlösung abgeschiedene Ester wurde zur Hauptmenge des Esters zugefügt. Der aliquote Teil des Säuregemisches wurde neutralisiert und destilliert. Aus dem auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Destillat ermittelte man den Aethylalkohol. Das bei der Destillation zurückgebliebene Salzgemisch wurde in Wasser aufgenommen und mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Die Abtrennung der Essigsäure aus diesem Säuregemisch erfolgte durch eine Wasserdampfdestillation. Im Destillat wurde hierauf die Essigsäure bestimmt.

4. Analysenmethoden.

Da es sich in der vorliegenden Arbeit um Serienuntersuchungen handelte, musste neben der Genauigkeit der Methoden auch auf einfache und rasche Ausführung geachtet werden. Von den für die einzelnen Produkte zur Verfügung stehenden Verfahren wurden mehrere auf ihre Brauchbarkeit untersucht.

a) Bestimmung der Alkylnitrate.

Die quantitative Ermittlung der Salpetersäureester beruht auf der Bestimmung des Stickstoffes. Prinzipiell gibt es dafür zwei Methoden, die Reduktion zum Stickstoffmonoxyd oder zum Ammoniak. Für jede dieser Hauptmethoden stehen eine ganze Anzahl von Verfahren zur Verfügung. Für die Bestimmung der Alkylnitrate ist deren Auswahl wegen der Unlöslichkeit der Ester in Wasser jedoch beschränkt. Die von Kessler, Rohn und Lutz⁸⁴⁾ für die Bestimmung der Nitrate mehrwertiger Alkohole angewandte Methode — alkalische Verseifung und Ermittlung des Stickstoffes als Ammoniak nach Devarda — ergab infolge der schlechten Verseifung der Alkylnitrate keine brauchbaren Resultate.

Tabelle 5
Analysenwerte der Stickstoffbestimmung von
Alkylnitrat in Nitrometer.

Nitrat	Reinheit durch Mikro-	Reinheit		
	analyse bestimmt	im Nitrometer bestimmt		
	%	%		
Aethylnitrat	99,3	98,7	98,1	
Butylnitrat	98,7	98,0	99,2	
Hexylnitrat	97,5 berechnet	98,0	—	
Butylnitrat*	68,8	67,7	66,9	
	49,6	44,8	45,1	
	48,6	44,1	44,5	
Aethylnitrat**		92,8	92,9	92,4
		86,5	86,0	85,8

*Für diese Bestimmungen wurde der Ester von bekanntem Gehalt (Mikroanalyse) mit reinem Butylalkohol verdünnt. Wie die Resultate zeigen, nimmt mit der Verdünnung durch Alkohol die Genauigkeit der Methode ab, indem zu niedere Werte erhalten werden.

**Diese Werte zeigen die Reproduzierbarkeit der Methode. In diesem Fall wurde das Aethylnitrat in einer Ampulle eingewogen und diese in gekühlter Schwefelsäure zerdrückt.

⁸⁴⁾ Kessler, Rohn und Lutz, Z. angew. Chem. 35, 145 (1924)

Die Methode von Lunge wurde von den soeben erwähnten Autoren für die mehrwertigen aliphatischen Nitrate wegen deren Unlöslichkeit in Schwefelsäure nicht empfohlen. Angaben über die Genauigkeit der Bestimmung der Alkylnitrate nach der Nitrometermethode wurden in der Literatur nicht gefunden. Eine Prüfung dieser Methode ergab aber brauchbare Werte. Sie erfolgte mit Salpetersäureestern, deren Stickstoffgehalt mittels Mikroanalyse sichergestellt worden war. In Tabelle 5 sind einige Analysenresultate zusammengestellt. Die Werte sind auf die Reinheit des Esters, theoretischer Stickstoffgehalt gleich 100 %, bezogen. Die Schwankungen der einzelnen Bestimmungen sind durch die Technik der Ausführung bedingt. Sie können vermieden werden, indem die Zersetzung der Alkylnitrate nicht im Nitrometer selbst, sondern in einem separaten Zersetzungsgefäß durchgeführt wird.

In der Folge wurde zur Analyse der niederen Glieder der Alkylnitrate die Stickstoffbestimmungsmethode von Lunge⁸⁵⁾ angewandt.

Für die Durchführung der Bestimmung wurde ein Nitrometer nach Lunge⁸⁶⁾ benützt. Die Einwaage der leichtflüchtigen Ester erfolgte mittels eines 5 ccm fassenden Erlenmeyerkolbens, der mit einem Saugheber versehen war und der kurz vor und nach der Entnahme gewogen wurde.

Für die Bestimmung der höheren Salpetersäureester, wie Lauryl- und Cetylnitrat, eignete sich die Ausführung im Nitrometer wegen starker und langanhaltender Schaumbildung nicht gut. In den Estern dieser Alkohole wurde der Stickstoffgehalt nach der Methode von Kjeldahl⁸⁷⁾ ermittelt.

b) Bestimmung der Alkylnitrite.

Die Bestimmung der Alkylnitrite beruht auf deren sehr grossen Verseifungsgeschwindigkeit in saurem Medium und der Ermittlung der dabei freiwerdenden salpetrigen Säure auf titrimetrischem oder volumetrischem Wege. Die Bestimmung nach Coade und Werner⁸⁸⁾ stützt sich auf die Umsetzung von Thioharnstoff mit der entstehenden salpetrigen Säure in schwachsaurer Lösung nach Gleichung (25).



⁸⁵⁾ Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 8. Aufl. II, 555

⁸⁶⁾ Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 8. Aufl. II, 609 und 613.

⁸⁷⁾ Treadwell, Lehrbuch der anal. Chem. 11. Aufl. II, 55 (1941)

⁸⁸⁾ Coade und Werner, Soc. 103, 1222 (1913)

Der dabei entstehende Stickstoff ist ein Mass für den Gehalt der Probe an Alkylnitrit.

Die Ausführung wurde im Nitrometer vorgenommen. Eine gewogene Menge Alkylnitrit wurde in das Nitrometer eingesogen und 2 ccm einer 10%igen Thioharnstofflösung zugegeben. Hierauf fügte man 2 ccm 20%ige Essigsäure zu und schüttelte bis zur Volumenkonstanz. Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet und die Methode ist sehr genau.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkylnitrat und Alkylnitrit wurde demnach erwartet, dass nach Lunge der Gehalt an Nitrat und Nitrit zusammen und hierauf nach der obigen Methode der Nitritgehalt für sich bestimmt werden könne. Diese Erwartungen trafen indessen nicht zu, da, wie Versuche ergaben, die Bestimmung von Alkylnitrit nach der üblichen Methode von Lunge — Reduktion mit ca. 90%iger Schwefelsäure — keine brauchbaren Werte lieferte. Die erhaltenen Resultate waren immer zu niedrig. Es war anzunehmen, dass die Reaktion infolge ihrer Heftigkeit zu energisch war, sodass dabei Stickoxydul entstand. Diese Vermutung konnte durch Analyse des bei der Reaktion von Nitrit mit 90%iger Schwefelsäure im Nitrometer enthaltenen Gasgemisches bestätigt werden⁸⁹⁾. In der Folge wurde versucht, die Alkylnitrate im Nitrometer mit Schwefelsäure von niedriger Konzentration zu bestimmen. Eine Konzentration von 60% ergab mit den von C o a d e und W e r n e r⁹⁰⁾ gefundenen Werten recht gut übereinstimmende Resultate. Hingegen wurden die Alkylnitrate auch bei langem Schütteln mit 60%iger Schwefelsäure im Nitrometer nicht reduziert. Es war somit eine Methode gefunden worden, die gestattete, sowohl Alkylnitrate als auch Alkylnitrite nebeneinander in der gleichen Probe im Nitrometer zu bestimmen.

Die im Nitrometer eingewogene Probe wurde zunächst mit 60%iger Schwefelsäure versetzt und solange geschüttelt, bis sich kein Stickoxyd mehr entwickelte. Das Volumen V_1 wurde abgelesen und durch Zugabe von Monohydrat die Schwefelsäure im Nitrometer auf einen Gehalt von 90% gebracht. Durch kräftiges Schütteln wurde dann die Reduktion des Alkylnitrates ausgelöst. Nach Erreichung der Volumenkonstanz wurde die entwickelte Gasmenge V_2 abgelesen. Die Differenz aus $V_2 - V_1$ entspricht dem vom Alkylnitrat entwickelten Gasvolumen. V_1 und V_2 wurden nach Gleichung (a)

$$V_o = \frac{V.B. \cdot 273}{760 \cdot T} \quad (a)$$

⁸⁹⁾ Treadwell, Lehrbuch der anal. Chem. 11. Aufl. II, 709 (1941)

⁹⁰⁾ Coade und Werner, loc.cit.⁸⁹⁾

auf Normalbedingungen umgerechnet und daraus der Gehalt an Alkyl-
nitrit bzw. Alkylnitrat nach Gleichung (b) ermittelt.

$$\text{Gehalt in \%} = \frac{V_0 \cdot 100 \cdot M}{22,414 \cdot a} \quad (b)$$

B = Barometerstand in mm Hg

T = Temperatur in Grad Kelvin

M = Molekulargewicht des Alkylnitrites bzw. Alkylnitrites

a = Einwaage in mg

Die folgenden Werte belegen die obigen Ausführungen.

Tabelle 6

Bestimmung von Butylnitrit mit Schwefelsäure
von verschiedener Konzentration.

Konzentration der Schwefelsäure %	Reinheit			Sollwerte nach Coade und Werner ⁹¹⁾
	%			%
90	63,3	62,4	62,0	78,1
80	61,1	63,7	62,2	78,0
70	68,3	69,5	67,5	
60	78,0	77,8	78,1	77,8

Tabelle 7

Bestimmung von Butylnitrat mit Schwefelsäure
von 90 bzw. 60%.

Konzentration der Schwefelsäure %	Reinheit	
	%	
90	92,2	92,5
60	0	0

⁹¹⁾ Coade und Werner, loc.cit.⁸⁸⁾

Tabelle 8

Analysenwerte eines Gemisches aus Butylnitrat und Butylnitrit.

Nitrat			Nitrit		
berechnet	gefunden*		berechnet	gefunden**	
g	g		g	g	
0,220	0,225	0,218	0,110	0,110	—
0,218	0,217	—	0,188	0,186	0,190

* bestimmt im Nitrometer mit 90%iger Schwefelsäure

** bestimmt im Nitrometer mit 60%iger Schwefelsäure

c) Bestimmung der Aldehyde.

Die quantitative Bestimmung der Aldehyde beruht einerseits auf deren Oxydierbarkeit und andererseits auf deren Additionsfähigkeit. Die Aldehyde setzen sich mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Bildung eines Aldoxims wie folgt um:



Die dabei freiwerdende Salzsäure ist ein Maß für die Menge an Aldehyd. Die Ausführung dieser Methode gestaltete sich wie folgt. 5 ccm einer methylalkoholischen Lösung des Aldehyds wurden mit einer 0,2n Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Diese beiden Lösungen wurden vorgängig auf Bromphenolblau eingestellt. Nach kurzem Stehen und Umschwenken des Reaktionsgemisches titrierte man die gebildete Salzsäure mit 1/10n Natronlauge unter Verwendung von Bromphenolblau als Indikator zurück. Diese Methode ist, speziell bei der Bestimmung von höheren Aldehyden, derjenigen von Ripper⁹³⁾, die nur bei genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen brauchbare Werte liefert, vorzuziehen.

In Gegenwart von Alkylnitrit versagt die oben beschriebene Methode wegen der verseifenden Wirkung der bei der Reaktion gebildeten

⁹³⁾ Ripper, M. 21, 1079 (1900)

Salzsäure. In diesem Falle wurde bei Analyse auf Aldehyd die Probe während drei Stunden mit Bisulfit geschüttelt, die wässerige Schicht abgetrennt und durch Zugabe einer konzentrierten Pottaschelösung der Aldehyd wieder freigesetzt. Hierauf wurde dieser in Aether aufgenommen, die aetherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Methylalkohol versetzt und die Bestimmung in der so erhaltenen Lösung, wie oben angegeben, ausgeführt.

d) Bestimmung der Alkohole.

Bei den Versuchen mit Alkoholen mit vier und mehr Kohlenstoffatomen im Molekül wurde — nachdem in der Probe der Gehalt an Nitrat, Nitrit und Aldehyd bestimmt worden war — die Menge des nicht umgesetzten Alkohols als Ergänzung zu 100 % ermittelt. Aethylalkohol konnte infolge seiner Löslichkeit in Wasser auf diese Weise nicht bestimmt werden. Zu seiner quantitativen Erfassung in der stark verdünnten wässerigen Lösung wurde die Oxydation mit schwefelsaurem, Kaliumbichromat gewählt⁹⁴⁾. Um Verluste durch Verflüchtigungen von intermediär gebildetem Acetaldehyd zu vermeiden, wurden die Bestimmungen in Messkolben vorgenommen. In einer Vorprobe wurde zunächst der ungefähre Alkoholgehalt bzw. die benötigte Menge an 1/10n Kaliumbichromatlösung ermittelt. Zu diesem Zwecke wurde ein schwefelsaurer, heisser, aliquoter Teil der zu untersuchenden Probe solange mit 1/10n Kaliumbichromatlösung versetzt, bis die gelbe Farbe eben bestehen blieb. Für die nun folgende quantitative Bestimmung wurde eine gemessene Probe der wässerigen Alkohollösung in den Messkolben eingefüllt und die in der Vorprobe bestimmte Menge an 1/10n Bichromatlösung zuzüglich einem Ueberschuss von 10 ccm zugegeben. Hierauf unterschichtete man mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und verschloss den Kolben ohne ihn zu erschüttern. Bei dem nun folgenden Umschwenken musste infolge des entstandenen Druckes der Stopfen gut zugehalten werden. Man liess die Lösung 5 Minuten stehen und bestimmte auf jodometrischem Wege das nicht verbrauchte Bichromat. Mit dieser Arbeitsweise wurden zuverlässige Resultate erhalten.

e) Bestimmung der Carbonsäuren.

Bei Versuchen mit Alkoholen von vier oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül wurden die Carbonsäuren, wie sie bei der Aufarbeitung erhal-

⁹⁴⁾ Kolthoff, Massanalyse II, 533, (1931)

ten worden waren, als solche gewogen. War Essigsäure zu erwarten, so musste infolge ihrer Löslichkeit in Wasser eine andere Bestimmungsart gewählt werden.

Zufolge der leichten Wasserdampflichkeit der aliphatischen Monocarbonsäuren konnte die Essigsäure aus dem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure durch eine Wasserdampfdestillation abgetrennt werden. Im Destillat, das neben der Essigsäure noch etwas mitgerissene Salpetersäure enthielt, konnte die erstere nach zwei Verfahren bestimmt werden.

- 1) Ermittlung der Gesamtacidität und Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak nach der Methode von Devarda.
- 2) Titration der Essigsäure neben der Salpetersäure auf Grund ihrer verschiedenen starken Dissoziation.

Die Titration kann sowohl potentiometrisch als auch massanalytisch erfolgen. Versuche zeigten, dass die massanalytische Bestimmung ebenso genaue Werte ergibt, wie die potentiometrische mit einem Radiometer. In der Folge wurde die massanalytische Titration unter Verwendung von Bromphenolblau und Phenolphthalein als Indikatoren angewandt. Da die im Destillat auftretende salpetrige Säure wegen ihrer Zwischenstellung zwischen Essigsäure und Salpetersäure bei der Titration störend gewirkt hätte, wurde sie vorgängig derselben durch Oxydation mit Permanganat in Salpetersäure überführt. Um in der nun salpetersauren Lösung vom ersten auf den zweiten Farbumschlag zu gelangen, wurden 0,4 ccm 1/10n Natronlauge benötigt, die von den für die Essigsäure gefundenen Werten in Abzug gebracht wurden. Die Methode ergibt, wie folgende Werte zeigen, selbst für kleine Mengen gute Resultate.

berechnet: 0,0054 g	gefunden: 0,0054 g
0,0108 g	0,0107 g

5. Apparatur.

Als Nitriergefäß diente ein Vierhalsrundkolben von 500 ccm Inhalt. An dessen tiefster Stelle war ein Glasrohr mit Hahn angeschmolzen, sodass das Reaktionsgefäß gleichzeitig als Scheidetrichter verwendet werden konnte. Durch den mittleren Hals führte ein durch einen Elektromotor angetriebener Blangey-Rührer, dessen Wirksamkeit durch Porzellanflügel verstärkt wurde. Ebenfalls im mittleren Hals wurde das Zulaufrohr für den Alkohol angebracht, und zwar so, dass der zutropfende Alkohol direkt in den Wirkungsbereich der Porzellanflügel geriet. Durch einen der seitlichen Hälse konnte mittels einer kalibrierten Bürette mit Tropfenzähler die Nitriersäure zugegeben werden. Ein Pentanthermometer, das gestat-

tete, Temperaturen von plus 50°C bis minus 50°C mit einer Genauigkeit von 1/4°C abzulesen, wurde durch einen zweiten der seitlichen Hälse eingeführt. Ein dritter Hals diente als Druckausgleich und war mit einem Chlorcalciumrohr versehen.

Das Reaktionsgefäß tauchte zu drei Vierteln in ein Kältebad, das ebenfalls mit Rührer und Thermometer versehen war. Als Bad diente Aethylalkohol, der mit fester Kohlensäure gekühlt wurde.

6. Ausgangsstoffe.

- a) **Alkohole.** Für die Versuche standen sowohl chemisch als auch technisch reine Alkohole zur Verfügung. Die letzteren wurden durch fraktionierte Destillation weiter gereinigt. Der Laurylalkohol entstammte einem Gemisch höherer aliphatischer Alkohole, das seinerseits aus hydriertem Cocosnussoel gewonnen worden war. Der Wassergehalt der niederen Homologen wurde durch Titration mit K. Fischer-Reagens⁹⁵⁾ bestimmt.
- b) **Säuren.** Die verwendeten Schwefel-, Phosphor-, Fluss- und Salpetersäuren waren je nach Konzentration sowohl technisch als auch chemisch rein. Ihre Konzentrationen wurden durch Titration mit Lauge ermittelt. Die Salpetersäure wurde zur Entfernung der darin gelösten Stickoxyde bzw. salpetrigen Säure mit trockener Luft ausgeblasen. Mit Ausnahme der höchstkonzentrierten Säure konnte sie so farblos erhalten werden.

7. Berechnung der Mischsäure.

Da sich, wie früher erwähnt, in der Mischsäure je nach der Konzentration Gleichgewichte zwischen den Hydraten, den echten und Pseudoformen der Säuren sowie auch zwischen den Ionen einstellen, ist es gleichgültig, ob das für die gewünschte Konzentration der Mischsäure nötige Wasser sich in der Schwefelsäure oder Salpetersäure befindet, oder ob es als reines Wasser zugegeben wird. Infolge der Hydratbildung ist für die Beurteilung der Nitrierung die Angabe der Zusammensetzung der Mischsäure in Molprozenten derjenigen in Gewichtsprozenten vorzuziehen.

⁹⁵⁾ K. Fischer, Z. angew. Chem. **48**, 776 (1935)
Smith und Breyant, Am. Soc. **61**, 2407 (1939)

Die Mischsäure ist durch die Verhältnisse von Salpetersäure zu Schwefelsäure und Wasser zu Schwefelsäure in der Zusammensetzung eindeutig bestimmt und durch das Verhältnis von Alkohol zu Salpetersäure bei Nitrierung einer bekannten Menge Alkohol auch mengenmässig festgelegt. Ist ferner die Konzentration der Schwefelsäure bekannt, so ist damit die Mindestkonzentration der Salpetersäure gegeben und umgekehrt.

Im folgenden wird das Verhältnis von Alkohol zu Salpetersäure als prozentualer Ueberschuss der Salpetersäure, theoretisch benötigte Menge 100 %, angegeben. Das Verhältnis von Salpetersäure zu Schwefelsäure ist auf die Zusammensetzung der Mischsäure zu Beginn der Reaktion bezogen. Dasjenige von Wasser zu Schwefelsäure ist ein Mass für den Wassergehalt der Mischsäure und auf das Ende der Reaktion unter Annahme einer 100%igen Umsetzung des Alkohols in Nitrat bezogen.

Das am Ende der Nitrierung im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser setzt sich zusammen aus dem Wasser der Reaktion, dem Wasser aus dem Alkohol und dem Wasser in der Mischsäure zu Beginn der Reaktion. Dieses letztere kann sich wieder zusammensetzen aus dem Wasser in der Salpetersäure, dem Wasser in der Schwefelsäure und demjenigen, das nötigenfalls zur Mischsäure hatte zugegeben werden müssen.

Wenn

a = Ueberschuss der Salpetersäure in %

b = Quotient aus Mol Salpetersäure zu Mol Schwefelsäure

d = Quotient von Mol Wasser zu Mol Schwefelsäure

e = Anzahl Mole Alkohol,

so ergeben sich für die Berechnung:

$$n = \text{Anzahl Mole Salpetersäure} = e \left(1 + \frac{a}{100} \right)$$

$$m = \text{Anzahl Mole Schwefelsäure} = \frac{e}{b} \left(1 + \frac{a}{100} \right)$$

$$p = \text{Anzahl Mole Wasser} = \frac{d \cdot e}{b} \left(1 + \frac{a}{100} \right)$$

Sind weiter

C₁ = Gehalt der Salpetersäure in %

C₂ = Gehalt der Schwefelsäure in %

C₃ = Gehalt des Alkohols in %

M = Molekulargewicht des Alkohols

W = Gramm Wasser, das zur Mischsäure zugegeben werden muss,

so ergibt sich für die Zusammensetzung der Mischsäure am Ende der Reaktion folgende Gleichung:

$$p = \frac{\frac{63 \cdot n}{100} (100 - c_1) + \frac{98 \cdot m}{100} (100 - c_2) + \frac{e \cdot M}{100} (100 - c_3) + 18e + W}{18}$$

Wird W negativ, so sind die Konzentrationen der verwendeten Säuren zu niedrig.

Damit während der Dauer der Reaktion die Bedingungen konstant bleiben, müssen die Mischsäure und der Alkohol in prozentualem Verhältnis zugegeben werden. Die ersten zutropfenden 10 ccm der Reaktionsteilnehmer konnten vom Rührer nicht erfasst werden. Die Kühlung war daher zu Beginn der Reaktion mangelhaft und es trat Oxydation ein. Um diese zu umgehen, wurde die Mischsäure zum Teil vorgelegt und zum Teil zutropfen gelassen. Damit der Ueberschuss an Salpetersäure und das Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure während der Reaktion konstant blieben, musste im vorzulegenden Teil der Mischsäure der Gehalt an Salpetersäure gleich a sein. Waren m_1 und n_1 die Anzahl Mole Schwefelsäure bzw. Salpetersäure im vorgelegten und m_2 und n_2 die Anzahl Mole Schwefelsäure bzw. Salpetersäure im zutropfenden Anteil der Mischsäure, so ergaben sich folgende Gleichungen:

$$m_1 = \frac{\frac{63 \cdot n_1}{100} (100 - c_1) + \frac{98 \cdot m_1}{100} (100 - c_2) + W}{18 \cdot d}$$

$$m_2 = \frac{\frac{63 \cdot n_2}{100} (100 - c_1) + \frac{98 \cdot m_2}{100} (100 - c_2) + \frac{2 \cdot M}{100} (100 - c_3) + 18e}{18 \cdot d}$$

$$n_1 = \frac{e \cdot a}{100}$$

$$m = m_1 + m_2$$

$$n = n_1 + n_2$$

Durch einfache Umrechnung können aus m_1 , m_2 bzw. n_1 , n_2 die entsprechenden ccm der benötigten Säuren ermittelt werden.

8. Arbeitsweise.

Zur Bereitung des Nitriergemisches wurden die berechneten Mengen an Schwefelsäure und Salpetersäure unter Kühlung zusammengegeben. Hierauf wurde der vorzulegende Teil der Mischsäure in das Reaktions-

gefäss eingefüllt und auf die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt. Sodann liess man den Alkohol und den restlichen Teil der Mischsäure im entsprechenden Verhältnis zutropfen. Während des Zutropfens und nach beendigter Reaktion wurde bis zur Erreichung einer konstanten Reaktionszeit kräftig gerührt und nach erfolgter Schichtenbildung die Mischsäure und der Ester abgetrennt.

9. Versuchsergebnisse.

Die Nitrierung aliphatischer Alkohole mit Mischsäure wurde mit vier Homologen, nämlich Aethyl-, Butyl-, Hexyl- und Laurylalkohol durchgeführt. Die ausführlichsten Untersuchungen wurden mit Butylalkohol vorgenommen. Ausser dem Alkohol waren fünf variable Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen, und zwar die Reaktionstemperatur, das Verhältnis von Alkohol zu Salpetersäure, das Verhältnis von Salpetersäure zu Schwefelsäure, das Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure und die Reaktionszeit. Bei einigen Nitrierungen ersetzte man die Schwefelsäure durch Phosphorsäure bzw. Flussäure. Die Versuche wurden je nach dem zu untersuchenden Alkohol mit Mengen von $1/2$, $1/3$, $1/4$ und $1/10$ des Molekulargewichtes ausgeführt.

Die Resultate und wichtigsten Versuchsdaten sind tabellarisch zusammengestellt und zum Teil graphisch dargestellt. In den Tabellen sind die jeweils konstanten Reaktionsbedingungen oberhalb der Tabelle angegeben. In der Rubrik für nichtumgesetzten Alkohol sind unter «direkt bestimmt» die Werte aufgeführt, die durch fraktionierte Destillation erhalten wurden, unter «indirekt bestimmt» diejenigen, die man durch Ergänzungen zu 100 erhielt. Für die Versuche, bei denen der nichtumgesetzte Alkohol direkt ermittelt wurde, ist der Gehalt an Nitrat sowohl in Bezug auf den angewandten als auch auf den umgesetzten Alkohol angegeben. Für die Aldehyde wurden nie grössere Mengen als 0,4% erhalten, und meist lagen die Werte innerhalb der Fehlergrenze. In den Tabellen wurde deshalb auf eine spezielle Spalte für die Aldehyde verzichtet.

Die Zusammensetzung der Mischsäure ist, wie früher erwähnt, in molaren Verhältnissen angegeben, wobei das Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure auf das Ende der Reaktion unter Annahme einer 100%igen Umsetzung von Alkohol in Nitrat berechnet wurde.

I. Nitrierung von n-Butylalkohol.

a) Einfluss der Temperatur.

Zunächst wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht, da wegen der leichten Oxydierbarkeit der Alkohole vermutet werden musste, dass der Gang der Nitrierung stark von letzterer abhängt. Für die Mischsäure wurde eine Zusammensetzung gewählt, die sich bei einer Reihe von Vorversuchen als geeignet erwiesen hatte. Die Resultate sind in Tabelle 9 zusammengestellt (vgl. Fig. 1).

Tabelle 9

Einfluss der Reaktionstemperatur

HNO₃-Ueberschuss: 50% der theoretischen Menge

Mol H₂O : Mol H₂SO₄ = 1,6 : 1

Mol HNO₃ : Mol H₂SO₄ = 1 : 2

Reaktionszeit : 60 Minuten

Versuch Nr.	Reaktionstemperatur °C	Ausbeute, bezogen auf den angewandten Alkohol		Nicht umgesetzter Alkohol		Butylnitrat, bezogen auf den umgesetzten Alkohol %
		Butylnitrat %	Buttersäure %	direkt bestimmt %	indirekt bestimmt %	
1	-16,5	83,5	0	13		96
2	-10	89,8	0	8		97,7
3	0	86,5	1,0	10,5		96,6
4	10	83,2	1,5	9,9		92,5
5	10	84,0	1,0	10,8		94,0
6	20	71,5	2,3		18,8	
7	20	70,3	3,5		24,0	
8	20	65,5	5,1		25,3	
9	30	0,5	86,0		3,2	
36	28	31,0	11,7	53,5		63,0

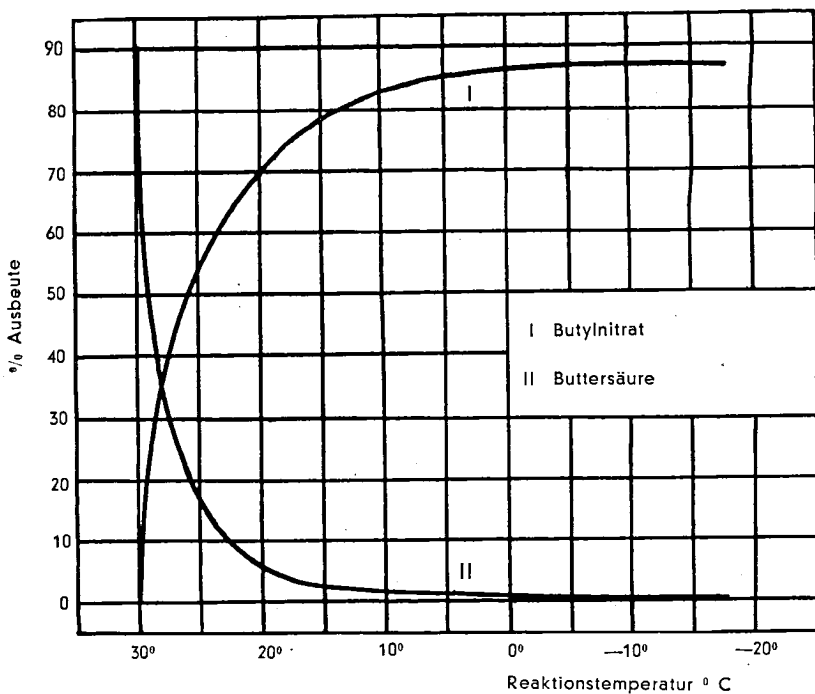


Fig. 1 Einfluss der Temperatur.

Die Nitrierung von n-Butylalkohol mit Mischsäure ist nur innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches möglich. Mit sinkender Reaktionstemperatur verschiebt sich das Veresterungsgleichgewicht zugunsten des Esters, um bei Temperaturen unter 0°C einem konstanten Wert zuzustreben. Bei Temperaturen unter -15°C lässt sich die Reaktion nicht mehr sicher verfolgen, da die Mischsäure erstarzt. Die Oxydation zu Buttersäure tritt erst bei einer Temperatur von $+20^{\circ}\text{C}$ in Erscheinung, nimmt dann auf Kosten der Esterbildung rasch zu und ist bei 30°C bereits alleinige Reaktion.

Um die Beurteilung der Veresterung, die im Temperaturbereich der Oxydation von dieser Reaktion beeinflusst wird, zu ermöglichen, wurden bei Versuch 36 zur Verhinderung der Oxydation im Laufe der Reaktion 5 g Harnstoff (bei Anwendung von 13 g Butylalkohol) zugefügt. Aus dem

erhaltenen Resultat kann geschlossen werden, dass neben der Unbeständigkeit des Nitrates bei dieser Säurekonzentration und Temperatur die Verseifung zunimmt.

b) Einfluss des Verhältnisses von Wasser zu Schwefelsäure.

Nachdem man die Reaktionstemperaturen, bei denen keine Nebenreaktion zu befürchten war, kannte, wurde der Einfluss der Konzentration der Mischsäure untersucht (Tabelle 10, Fig. 2).

Tabelle 10

Einfluss des Verhältnisses von Wasser zu Schwefelsäure.

Temperatur: 0°C

HNO₃-Ueberschuss: 50 % der theoretischen Menge

Mol HNO₃-Mol H₂SO₄ = 1 : 2

Reaktionszeit: 60 Minuten

Versuch Nr.	Mol H ₂ O pro Mol H ₂ SO ₄	Ausbeute, bezogen auf den angewandten Alkohol		Nicht umgesetzter Alkohol		Butylnitrat, bezogen auf den umgesetzten Alkohol %
		Butylnitrat %	Buttersäure %	direkt bestimmt %	indirekt bestimmt %	
10	0,6	86,5	—		14,0	
11	0,76	87,0	—		12,0	
12	0,9	88,0	—		10,4	
13	1,3	87,0	0,5	10,0		93,2
14	1,52	86,0	1,0		11,0	
3	1,6	86,5	1,0	10,5		96,6
15	1,9	64,0	6,1		25,2	
16	2,3	45,0	16,0	30,0		64,3

Mit abnehmendem Quotienten, gebildet aus Mol Wasser und Mol Schwefelsäure, verschiebt sich in Uebereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz das Veresterungsgleichgewicht zugunsten der Bildung von Butylnitrat. Bereits bei einem Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure

von 1,6 : 1 wird in Bezug auf die Veresterung ein konstanter Wert erhalten. Dies besagt, dass bei diesem Verhältnis genügend Schwefelsäure vorhanden ist, um das Reaktionswasser gut zu binden, was aber nur deshalb möglich ist, weil die Pseudoform der Salpetersäure als die für die

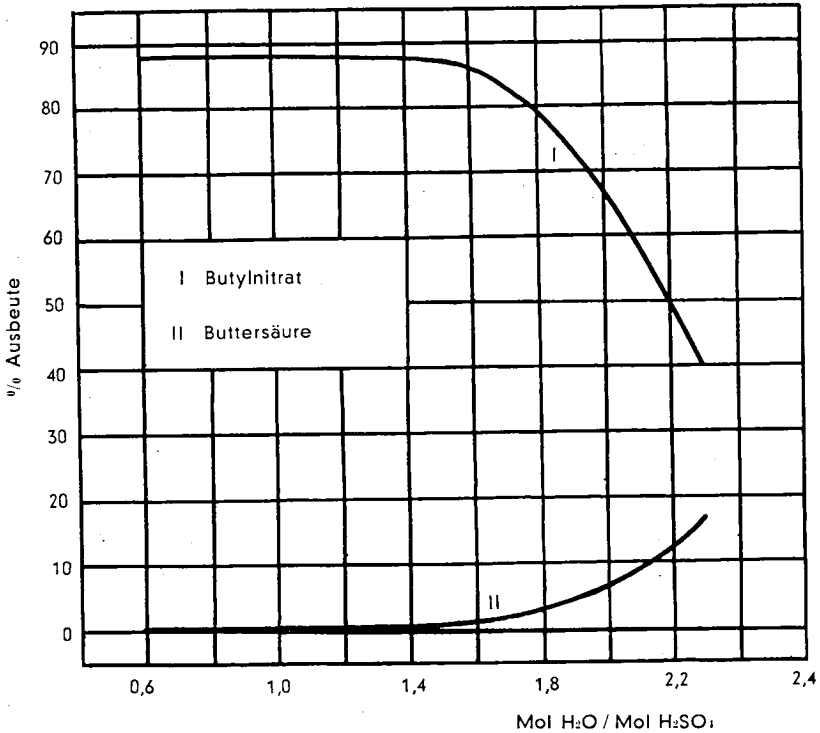


Fig. 2 Einfluss des Verhältnisses von Wasser zu Schwefelsäure.

Veresterung wirksame Komponente bereits bei einem relativ hohen Wassergehalt gebildet wird (siehe Tabelle 1).

Dass der Veresterungsgrad mit zunehmender Konzentration der Mischsäure nicht weiter ansteigt, findet seine Erklärung in einer beginnenden Bildung von Nitroniumsulfat. In Bezug auf die Nitrierung ergibt sich kein Unterschied, ob mit hochkonzentrierter oder etwas verdünnter Mischsäure nitriert wird, insofern man eine bestimmte Konzentrationsgrenze nicht unterschreitet.

Eine Oxydation des Alkohols ist bis zu einem Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure von 1,6 : 1 nicht zu bemerken; sie beginnt erst oberhalb einem solchen von 2 : 1 merklich zu werden.

c) Einfluss des Verhältnisses von Salpetersäure zu Schwefelsäure.

Inwiefern das Verhältnis von Salpetersäure zu Schwefelsäure in der Mischsäure einen Einfluss auf die Ausbeute an Butylnitrat hat, wurde in folgenden Versuchen festgestellt (Tabelle 11, Fig. 3).

Tabelle 11

Einfluss des Verhältnisses von Salpetersäure zu Schwefelsäure.

Reaktionstemperatur: 0°C

HNO₃-Ueberschuss: 50 % der theoretischen Menge

Mol H₂O : Mol H₂SO₄ = 1,3 : 1

Reaktionszeit: 45 Minuten

Versuch Nr.	Mol H ₂ SO ₄ pro Mol HNO ₃	Ausbeute, bezogen auf den angewandten Alkohol		Nicht umgesetzter Alkohol	Butylnitrat, bezogen auf den umgesetzten Alkohol
		Butylnitrat %	Buttersäure %	direkt bestimmt %	%
17	0,8	88,0	0,4	9,8	97,5
18	1,5	92,0	0,5	6,0	98,6
12	2,0	87,0	0,5	10,0	96,6
19	2,75	93,8	1,1	4,2	98,0
20	5,0	88,5	1,6	9,5	98,7

Aus den Resultaten geht hervor, dass die Schwefelsäure vor allem als wasserentziehendes Mittel wirkt und auf die Reaktion in diesem Konzentrationsgebiet keinen Einfluss ausübt. Die Schwefelsäure kann hier bei gleichbleibender Konzentration der Mischsäure als Lösungsmittel angesehen werden. Ihr Einfluss könnte demnach nur in einer Beschleunigung oder Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber in einer Verschiebung des Veresterungsgleichgewichtes gesucht werden. Es ergibt sich weiter, dass bei diesem Molverhältnis von Wasser zu Schwefelsäure noch keine merkliche Nitroniumsulfatbildung auftritt.

Aus den Resultaten von Tabelle 10 wurde bei hoher Konzentration der Mischsäure auf eine Nitroniumsulfatbildung geschlossen. Trifft diese Annahme zu, so vermitteln die Resultate in den Tabellen 10 und 11 kein vollständiges Bild des Einflusses der Zusammensetzung der Mischsäure



Fig. 2 Einfluss des Verhältnisses von Salpetersäure zu Schwefelsäure.

auf die Nitrierung. Wird nämlich der Quotient, gebildet aus Mol Wasser und Mol Schwefelsäure, kleiner als 1, so ist demnach mit steigendem Schwefelsäuregehalt eine geringere Ausbeute an Butylnitrat zu erwarten (Tabelle 12).

Die Resultate in Tabelle 12 bestätigen die obige Annahme.

Das Fehlen von nichtumgesetztem Alkohol, insbesondere bei Versuch 23, liess vermuten, dass ein Teil des Alkohols bei diesen Bedingungen in den gut wasserlöslichen schwefelsauren Ester übergeführt wurde. Durch alkalische Verseifung des vorher mit Aether ausgeschüttelten neutralen Mineralsäuregemisches und Extraktion des dabei freigegebenen Butylalkohols mit Aether konnte diese Vermutung bestätigt werden. Unter Berücksichtigung, dass die Salpetersäureester leichter als die entsprechenden Schwefelsäureester gebildet werden, darf man für obige Reaktion annehmen, dass primär Nitroniumsulfat gebildet wird, wodurch ein Teil der Salpetersäure für die Veresterung verloren geht, und erst sekundär durch die verbleibende, relativ grosse Menge konzentrierter Schwefelsäure das schwefelsaure Butylsulfat entsteht.

Tabelle 12

Einfluss des Verhältnisses von Salpetersäure zu Schwefelsäure.
 Reaktionstemperatur: 0°C
 HNO₃-Überschuss: 50 % der theoretischen Menge
 Reaktionszeit: 60 Minuten

Versuch Nr.	Mol H ₂ O pro Mol H ₂ SO ₄	Mol H ₂ SO ₄ pro Mol HNO ₃	Ausbeute, bezogen auf den angewandten Alkohol		Schwefelsaures Butylsulfat %
			Butylnitrat %	Buttersäure %	
20	1,5	5,0	88,5	1,6	0
21	0,9	4,5	74,5	0,5	2
22	0,6	4,5	66,3	—	8
10	0,6	2,0	86,5	—	0
22	0,6	4,5	66,3	—	8
23	0,6	8,0	61,0	0,3	18
24*	1,0	2,0	88,0	—	—
25	1,0	3,3	83,0	0,2	—

*Dieser Wert wurde aus Fig. 2 extrapoliert.

Aus den Resultaten von Tabellen 10, 11 und 12 ergibt sich demnach für den Einfluss der Zusammensetzung der Mischsäure auf die Nitrierung folgendes Bild. Dem Verhältnis von Salpetersäure zu Schwefelsäure kommt, sofern der Quotient aus Schwefelsäure und Salpetersäure den Wert von 2 nicht übersteigt, für die Nitrierung keine grössere Bedeutung zu. Wird dieser Wert überschritten, so bedingt dies innerhalb eines Konzentrationsgebietes der Mischsäure, dessen obere Grenze durch den Quotienten von Wasser zu Schwefelsäure von 1,3 gegeben ist, eine Verminderung der Ausbeute an Nitrat.

Oberhalb dieser Konzentrationsgrenze hat auch ein grosser Wert des Quotienten von Schwefelsäure zu Salpetersäure keinen Einfluss auf die Reaktion. Aus dem Gesagten folgt, dass von den beiden genannten Verhältnissen demjenigen von Wasser zu Schwefelsäure die primäre Bedeutung zukommt.

d) Einfluss des Salpetersäure-Ueberschusses.

Wie weit die Veresterung des Alkohols bei Anwendung von verschiedenen Ueberschüssen an Salpetersäure vervollständigt werden kann, zeigen die Resultate, die in Tabelle 13 zusammengestellt sind.

Tabelle 13

Einfluss des Salpetersäure-Ueberschusses.

Reaktionstemperatur: 0°C

Mol H₂O : Mol H₂SO₄ = 1,6 : 1

Reaktionszeit: 60 Minuten

Versuch Nr.	Mol HNO ₃ pro Mol Alkohol	Ausbeute, bezogen auf den angewandten Alkohol		Nicht umgesetzter Alkohol		Butylnitrat, bezogen auf den umgesetzten Alkohol %
		Butylnitrat %	Buttersäure %	direkt bestimmt %	indirekt bestimmt %	
26	1	80,0	0,5		14,4	
3	1,5	86,5	1,0	10,5		94,5
27	2	89,0	1,5	8,3		97,0
28	3	84,0	1,2		15,0	

Wie nach dem Massenwirkungsgesetz erwartet werden kann, nimmt der Grad der Veresterung mit zunehmendem Ueberschuss an Salpetersäure zu, um nachher eher wieder etwas zu sinken. Die Steigerung der Ausbeute an Butylnitrat ist jedoch nicht sehr gross.

e) Einfluss der Reaktionszeit.

Inwiefern die Reaktionszeit einen Einfluss auf die Nitrierung hat, ist aus den Resultaten in Tabelle 14 ersichtlich.

Die konstanten Werte an Butylnitrat bei den verschiedenen Reaktionszeiten zeigen, dass die Veresterungsgeschwindigkeit sehr gross ist, und dass schon nach kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die rasche Einstellung dieses Gleichgewichtszustandes findet eine Erklärung darin, dass der gebildete Ester im Reaktionsgemisch praktisch unlöslich ist und daher das entstandene Nitrat der Einwirkung auf das

Gleichgewicht weitgehend entzogen wird. Diese Tatsache gibt auch eine Erklärung für den an sich hohen Veresterungsgrad. Ferner ergibt sich daraus, dass aus den bei der Veresterung im Endzustand erhaltenen Werten nicht die Gleichgewichtskonstante der Reaktion errechnet werden darf, da das Reaktionsgemisch nicht homogen ist.

Tabelle 14

Einfluss der Reaktionszeit auf die Nitrierung von
n-Butylalkohol

Reaktionstemperatur: 0°C

Mol H₂O : Mol H₂SO₄ = 1,6 : 1

Mol HNO₃ : Mol H₂SO₄ = 0,5 : 1

HNO₃-Ueberschuss: 50 % der theoretischen Menge

Versuch Nr.	Reaktionszeit min.	Ausbeute, bezogen auf den angewandten Alkohol		Nicht umgesetzt Alkohol	Butylnitrat, bezogen auf den umgesetzten Alkohol
		Butylnitrat %	Buttersäure %	direkt bestimmt %	%
29	15	88,0	0,2	8,4	96,0
30	45	86,7	0,6	11,0	97,3
3	60	86,5	1,0	10,5	96,6
31	120	88,0	1,0	8,0	96,6

f) Ersatz der Schwefelsäure durch Flussäure.

In Analogie zur katalytischen Wirkung der Salzsäure bei Veresterungen war es von Interesse, die Wirkung der Flussäure als Ersatz für die Schwefelsäure bei der Nitrierung zu erfahren. In der Folge wurden einige orientierende Versuche in dieser Richtung ausgeführt. Die hochkonzentrierte Flussäure wurde durch Erhitzen von 65% iger technischer Flussäure und Kondensation der Dämpfe gewonnen. Diese Operation wurde in einer Apparatur aus massivem Kupfer vorgenommen, während die Nitrierversuche selbst in paraffinierten Glasgefäßen zur Ausführung gelangten.

Tabelle 15

Ersatz der Schwefelsäure durch Flussäure.

Versuch Nr.	Temperatur °C	Mol HNO ₃ pro Mol Alkohol	Mol H ₂ O pro Mol HF	Mol HF pro Mol HNO ₃	Reaktionszeit min.	Butylnitrat %
32	-20	1,5	1,5	1 8	60	0
33	-20	1,5	1 0	3,8	45	0
34	-10	2	0,8	2 6	45	40
35	-10	2	0,5	1 4	45	57,3

Die Resultate ergeben, dass die Nitrierung mit Salpetersäure-Flussäuregemischen möglich ist. Damit jedoch eine Veresterung noch stattfand, musste, wie zu erwarten war, das Verhältnis von Wasser zu Flussäure kleiner gewählt werden, als dasjenige von Wasser zu Schwefelsäure in der Mischsäure war. Der Grund dafür liegt darin, dass die Flussäure eine geringere Affinität zu Wasser hat als die Schwefelsäure. Dem Molverhältnis von Salpetersäure zu Flussäure scheint für die Nitrierung keine größere Bedeutung zuzukommen. Oberhalb eines molaren Verhältnisses von Wasser zu Flussäure von 1 : 1 ist eine Nitrierung nicht mehr möglich. Der Alkohol wird dabei oxydiert unter Bildung von Buttersäure und Butylnitrit. Die Nitrierung mit Flussäure ist dann von Interesse, wenn es sich darum handelt, bei sehr tiefen Temperaturen zu arbeiten (bis -40°), bei denen Nitriergemische mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure erstarren.

g) Einzelversuch.

Um zu beweisen, dass bei der Nitrierung mit Mischsäure nie Nitrit auftritt, wurde bei Versuch 37 dem Alkohol 11 % Butylnitrit zugegeben. Auch bei diesem Versuch konnte kein Nitrit nachgewiesen werden, weil dieses durch die hochkonzentrierte Schwefelsäure zersetzt wurde.

II. Nitrierung von Aethyl-, Hexyl- und Laurylalkohol.

Um zu erfahren, wie weit die bei der Nitrierung von n-Butylalkohol erhaltenen Resultate für die Veresterung aliphatischer Alkohole allgemein gültig sind, wurden mit einigen Homologen analoge Untersuchungen durchgeführt

a) Einfluss der Temperatur.

Tabelle 16

Einfluss der Temperatur bei der Nitrierung von Aethylalkohol.

HNO₃-Ueberschuss: 100 % der theoretischen Menge

Mol HNO₃ : Mol H₂SO₄ = 1 : 2

Mol H₂O : Mol H₂SO₄ = 1,6 : 1

Reaktionszeit: 60 Minuten

Versuch Nr.	Temperatur °C	Aethylnitrat %	Essigsäure %	Versuch Nr.	Temperatur °C	Aethylnitrat %
36	-20	60	0	41	-15	78
37	-12,5	61	0,3	42	-10	76
38	0	61	2,0	43	0	74
39	10	52	5,5	44	10	62

Die Versuche 36 bis 40 wurden mit denaturiertem, 41 bis 45 mit reinem Aethylalkohol ausgeführt. Es zeigte sich, dass mit letzterem höhere Gehalte an Nitrat erhalten werden konnten.

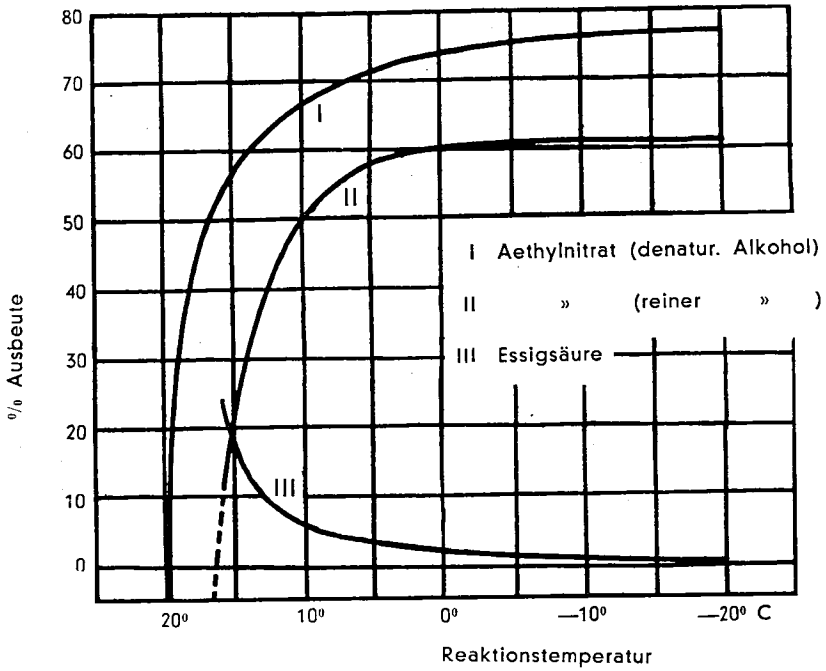


Fig. 4 Einfluss der Temperatur bei der Nitrierung von Aethylalkohol.

Tabelle 17

Einfluss der Temperatur bei der Nitrierung von n-Hexylalkohol.

HNO₃-Ueberschuss: 100 % der theoretischen MengeMol H₂O : Mol H₂SO₄ = 1,3 : 1Mol HNO₃ : Mol H₂SO₄ = 1 : 2

Reaktionszeit: 50 Minuten

Versuch Nr.	Temperatur °C	Hexylnitrat %	Capronsäure %	Nicht umgesetzt Alkohol indirekt bestimmt %
46	-10	86,2	0	13,1
47	0	87,8	0,3	9,4
48	0	88,0	0,5	11,0
49	15	86,1	1,5	10,9
50	27	70,3	4,3	19,0
51	30	62,0	8,1	23,3

Tabelle 18

Einfluss der Temperatur bei der Nitrierung von Laurylalkohol.

HNO₃-Ueberschuss: 150 % der theoretischen MengeMol H₂O : Mol H₂SO₄ = 3 : 5Mol HNO₃ : Mol H₂SO₄ = 4 : 5

Reaktionszeit: 45 Minuten

Versuch Nr.	Temperatur °C	Laurylnitrat %	Laurinsäure %	Nicht umgesetzt Alkohol indirekt bestimmt %
52	-15	68	0	26
53	0	66,9	0,6	28,6
54	15	64,2	1,0	29,0
55	30	58,2	2,0	33,7
56	45	46,1	5,6	44,8

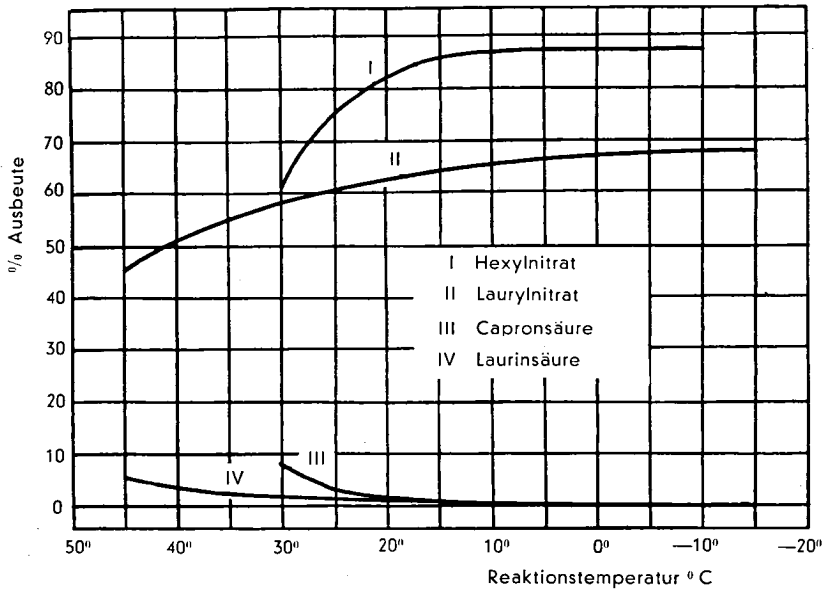


Fig. 5 Einfluss der Temperatur bei der Nitrierung von Hexyl- und Laurylalkohol.

Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette nimmt die Temperaturempfindlichkeit der Alkohole bei der Nitrierung ab. Während Laurylalkohol bis zu 45° C noch recht gut nitriert werden kann, ist der Temperaturbereich für eine relativ sichere Veresterung von Aethylalkohol mit Mischsäure schon ziemlich klein. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in der leichteren Oxydierbarkeit der niederen Alkohole. Eine Analyse der anfallenden Oxydationsprodukte bei Hexyl- und Laurylalkohol ergab, dass bei den angewandten Bedingungen die Kohlenstoffkette durch die Oxydationsreaktion nicht angegriffen wurde.

b) Einfluss des Verhältnisses von Wasser zu Schwefelsäure.

Tabelle 19

Einfluss des Verhältnisses von Wasser zu Schwefelsäure
bei der Nitrierung von Hexylalkohol

HNO₃-Ueberschuss: 100 % der theoretischen Menge

Mol HNO₃ : Mol H₂SO₄ = 1 : 2

Reaktionszeit: 50 Minuten

Versuch Nr.	Mol H ₂ O pro Mol H ₂ SO ₄	Hexylnitrat %	Capronsäure %	Nicht umgesetzter Alkohol indirekt bestimmt %
57	2,2	44,9	9,6	41,0
58	1,7	78,0	3,3	15,5
47	1,3	87,8	0,3	9,4
48	1,3	88,0	0,5	11,0
59	0,9	88,7	0	7,4
60	0,6	89,0	0	8,6

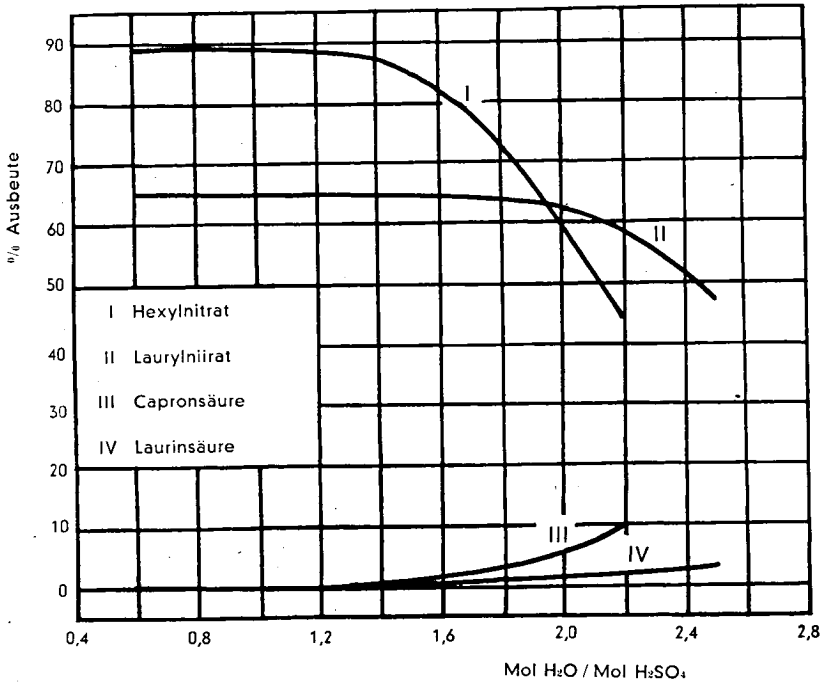


Fig. 6 Einfluss des Verhältnisses von Wasser zu Schwefelsäure bei der Nitrierung von Hexyl- und Laurylalkohol.

Tabelle 20

Einfluss des Verhältnisses von Wasser zu Schwefelsäure
bei der Nitrierung von Laurylalkohol.

Reaktionstemperatur: 15° C

HNO₃-Ueberschuss: 150 % der theoretischen Menge

Mol HNO₃ : Mol H₂SO₄ = 4 : 5

Reaktionszeit: 45 Minuten

Versuch Nr.	Mol H ₂ O pro Mol H ₂ SO ₄	Laurylnitrat %	Laurinsäure %	Nicht umgesetzter Alkohol indirekt bestimmt %
61	2,5	47,0	3,0	46,4
62	2,0	63,0	1,8	33,7
54	1,5	64,2	1,0	29,0
63	1,0	65,0	0,6	26,0
64	0,6	64,8	0	27,8

Es ergaben sich, wie zu erwarten war, analoge Verhältnisse, wie sie für Butylalkohol gefunden und besprochen worden sind.

c) Einfluss des Verhältnisses von Salpetersäure zu Schwefelsäure.

Tabelle 21

Einfluss des Verhältnisses von Salpetersäure zu Schwefelsäure bei der Nitrierung von Aethyl-, Hexyl- und Laurylalkohol.

Versuch Nr.	Alkohol	Mol H ₂ O pro Mol H ₂ SO ₄	Mol HNO ₃ pro Mol H ₂ SO ₄	Reaktionszeit min.	Mol HNO ₃ pro Mol Alkohol	Temperatur °C	Nitrat %
65	Aethyl	1,6	0,6	60	2	-10	75,2
66	Aethyl	1,6	1,0	60	2	-10	76,0
42	Aethyl	1,6	2,0	60	2	-10	76,0
67	Aethyl	1,6	5,0	60	2	-10	74,3
60	Hexyl	0,6	2,0	50	2	0	89,0
68	Hexyl	0,6	8,0	50	2	0	74,9
64	Lauryl	0,6	1,25	45	2,5	15	64,8
69	Lauryl	0,6	3,5	45	2,5	15	49,0

Auch für diese Alkohole lassen sich dieselben Verhältnisse erkennen wie sie für den n-Butylalkohol gefunden wurden.

d) Einfluss des Salpetersäure-Ueberschusses.

Tabelle 22

Einfluss des Salpetersäure-Ueberschusses bei der Nitrierung von Hexyl- und Laurylalkohol.

Reaktionstemperatur: 0° C bzw. 15° C

Mol HNO₃ : Mol H₂SO₄ = 1 : 2 bzw. 4 : 5

Mol H₂O : Mol H₂SO₄ = 1,4 : 1 bzw. 2 : 1

Reaktionszeit: 50 bzw. 45 Minuten

Versuch Nr.	HNO ₃ -Ueberschuss, % der theoretischen Menge %	Hexylnitrat %	Versuch Nr.	HNO ₃ -Ueberschuss, % der theoretischen Menge %	Laurylnitrat %	Laurinsäure %
70	0	67,0	74	50	54,7	1,1
71	50	82,2	62	150	63,0	1,8
72	100	86,4	75	300	51,7	2,9
73	200	83,0				

Wie zu erwarten war, stimmen die Verhältnisse bei diesen Homologen mit denjenigen von Butylalkohol überein.

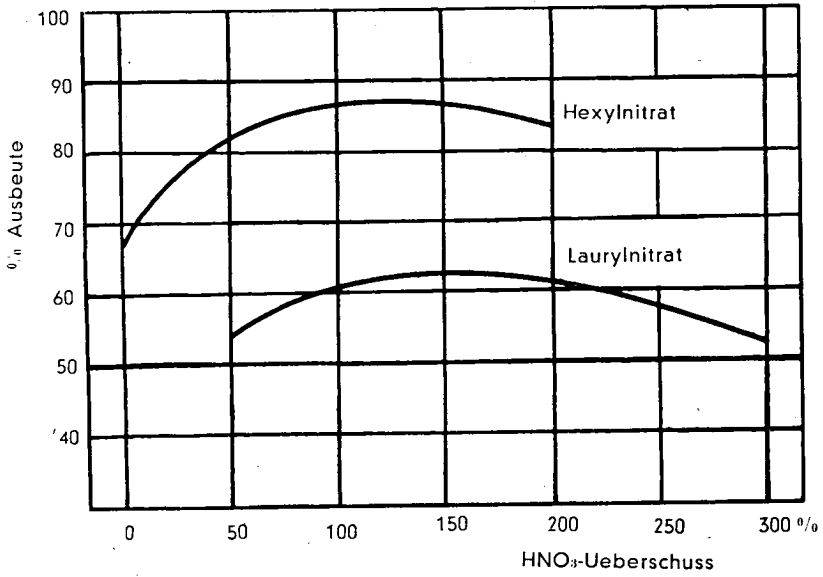


Fig. 7 Einfluss des Salpetersäureüberschusses bei der Nitrierung von Hexyl- und Laurylalkohol.

e) Ersatz von Schwefelsäure durch Phosphorsäure.

Tabelle 23

Ersatz von Schwefelsäure durch Phosphorsäure bei der
Nitrierung von Aethylalkohol.

Reaktionstemperatur: -10° C

HNO₃-Ueberschuss: 100 % der theoretischen Menge

Mol H₂O : Mol (H₂SO₄ + H₃PO₄) = 1,5 : 1

Mol HNO₃ : Mol (H₂SO₄ + H₃PO₄) = 1 : 2,5

Reaktionszeit: 60 Minuten

Versuch Nr.	Mole H ₃ PO ₄ bezogen auf Gesamt-Mole H ₂ SO ₄ %	Aethylnitrat %	Versuch Nr.	Mole H ₃ PO ₄ bezogen auf Gesamt-Mole H ₂ SO ₄ %	Aethylnitrat %
76	0	73,0	80	20	60,0
77	2,5	70,0	81	20	62,6
78	5,0	67,5	82	40	60,5
79	10,0	64,2	83	80	0

Bei teilweisem Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure sinkt die Ausbeute an Nitrat bis 10 %. Versuch 83 bestätigt die Eigenschaft der Salpetersäure-Phosphorsäure-Gemische, sich schon bei relativ tiefer Temperatur gerne zu zersetzen. Für die praktische Nitrierung wird dem Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure wegen des höheren Preises der letzteren keine grössere Bedeutung zukommen.

Die für Butylalkohol abgeleiteten Bedingungen gelten prinzipiell auch für die oxydative Nebenreaktion und für den Umsetzungsgrad, die beide mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette des Alkohols abnehmen. Zu bemerken ist ferner, dass die niederen Homologen gegen Aenderungen der Reaktionsbedingungen empfindlicher sind, als die höheren. Bei scheinbar gleichen Reaktionsbedingungen wurden bei der Nitrierung von Aethylalkohol oft stark variierende Resultate erhalten.

10. Löslichkeit von Aethyl- und Butylnitrat in Mischsäure.

Da bei der Nitrierung mit Mischsäure der gebildete Ester vom Säuregemisch abgetrennt wird, ist es von Interesse, die Löslichkeit der Alkyl-nitrate zu kennen. Im Folgenden wurde daher die Löslichkeit von Aethyl- und Butylnitrat in der Mischsäure ermittelt.

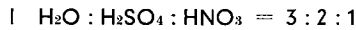
Eine exakte Bestimmung nach der synthetischen Methode von Alexejew⁹⁶⁾ und Rotmund⁹⁷⁾ konnte wegen der Verseifung bzw. Zersetzung der Ester im Säuregemisch nicht durchgeführt werden. Die Zersetzung erfolgte bei Zimmertemperatur mit eingeschmolzenen Proben bereits mit explosionsartiger Heftigkeit.

Tabelle 24

Löslichkeit von Aethyl- und Butylnitrat in Mischsäure.

Nitrat %	Mischsäure	Temperatur °C	Zeit min.	g gelöstes Nitrat in 100 g Mischsäure g	Verseifung bzw. Zersetzung %
Aethyl	I	0	15	2,3	—
Butyl	I	—10	15	2,2	3,4
Butyl	I	—10	60	2,1	4,5
Butyl	II	— 8	60	2,0	6,5

Die verwendeten Mischsäuren entsprechen der molaren Zusammensetzung von



Für die Löslichkeit ergibt sich bei Erhöhung der Konzentration der Mischsäure keine merkliche Aenderung.

Für die Löslichkeitsbestimmung wurde folgende Ausführung gewählt. In einem Scheidetrichter wurde Mischsäure bekannter Zusammensetzung

⁹⁶⁾ Alexejew, Wied. Ann. **28**, 305 (1886)

⁹⁷⁾ Rotmund, Z. physikal. Chem. **26**, 443 (1898)

mit Aethylnitrat während einer bestimmten Zeit kräftig geschüttelt. Es wurde soviel Ester zugegeben, dass am Ende noch ungelöstes Alkylnitrat auf der Mischsäure zurückblieb. Nachdem sich die beiden Schichten klar getrennt hatten, wurde die Mischsäure abgeschieden, der Ester in Aether aufgenommen, mit Wasser und Soda gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, der Aether vorsichtig abgedampft und das Nitrat zurückbestimmt. Hierauf wurde die abgetrennte Mischsäure unter Eiskühlung neutralisiert, das in ihr gelöste Alkylnitrat mit Aether extrahiert und, wie oben beschrieben, bestimmt. Auf diese Weise konnte neben der Löslichkeit des Esters auch ein Anhaltspunkt für dessen Verseifung bezw. Zersetzung in der Mischsäure erhalten werden.

11. **Schlussfolgerungen.**

Die Darstellung von Alkylnitraten mit Mischsäure ist in befriedigender Ausbeute möglich. Die obere Temperaturgrenze für eine sichere Nitrierung primärer aliphatischer Alkohole liegt bei 0° C. Da bei Veresterungen mit Mischsäure für den Quotienten aus Schwefelsäure und Salpetersäure praktisch keine grösseren Werte als 2 in Betracht kommen, spielt dieses Verhältnis eine untergeordnete Rolle. Die Tatsache, dass hohe Nitratgehalte schon bei einem Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure von 1,6 zu 1 erreicht werden, lässt das Arbeiten mit relativ verdünnten Säuren zu.

B. Nitrierungen mit verdünnter Salpetersäure in flüssiger Phase.

1. **Literatur.**

Das älteste Verfahren zur Darstellung von Alkylnitraten, das auf der Umsetzung von Alkohol mit Salpetersäure beruht, besteht darin, dass ein Gemisch, bestehend aus Alkohol, konzentrierter Salpetersäure und Harnstoff, destilliert wird. Diese Ausführungsweise eignet sich besonders zur

Darstellung der niederen aliphatischen Nitrate. Bei den Alkoholen mit mehr als drei Kohlenstoffatomen im Molekül lässt sich die oxydative Nebenreaktion auch durch Zugabe von Harnstoff nicht in genügendem Masse einschränken. Deshalb arbeiten die Sharples Solvents Corp.⁹⁸⁾ und die Sharples Chemicals Inc.⁹⁹⁾ mit verdünnter Salpetersäure und bei vermindertem Druck. Nach den Patentangaben beträgt die Konzentration der angewandten Salpetersäure 30 — 68 %, während die Drucke zwischen 50 und 650 mm Hg variieren. Das sich bildende Nitrat destilliert zusammen mit dem Reaktionswasser, unverändertem Alkohol und etwas Salpetersäure fortwährend aus dem Reaktionsgemisch ab. Dadurch werden die unerwünschten Nebenreaktionen eingeschränkt und das Verfahren kontinuierlich gestaltet. Der Verbrauch an Harnstoff, der zur Verhinderung der Oxydation als 50 % ige Lösung periodisch zugegeben wird, ist klein. Es sollen so Alkohole mit mindestens drei und höchstens acht Kohlenstoffatomen im Molekül in guter Ausbeute nitriert werden können. Z. B. werden zu 10 Mol 50%iger Salpetersäure bei einem Druck von 400 mm Hg und einer Reaktionstemperatur von 97° C 20 Mol n-Butylalkohol und 22 Mol 70 %ige Salpetersäure gegeben. Der Harnstoffverbrauch beträgt 1/3 Mol und die Ausbeute an Butylnitrat, bezogen auf den verbrauchten Alkohol, 92,2 %. Ueber den Einfluss der Konzentration der Salpetersäure und des Druckes ist aus den Patenten nichts zu entnehmen. Ebenso fehlen Angaben darüber, weshalb der niedrigste anwendbare Alkohol mindestens drei Kohlenstoffatome im Molekül enthalten soll. Im Folgenden sollen daher diese Punkte näher untersucht werden.

2. Partialdrucke von wässriger Salpetersäure, Dampfdrucke von Äthyl- und Butylalkohol, Äthyl- und Butylnitrat.

Da bei der erwähnten Nitrierungsweise die Reaktionsprodukte fortwährend aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden, ist es von Interesse, die Partialdrucke von wässriger Salpetersäure sowie die Dampfdrucke der einzelnen Stoffe zu kennen.

⁹⁸⁾ Sharples Solvents Corp. A.P. 2 243 471 (1941); Belg.P. 440 425 (1942)

⁹⁹⁾ Sharples Chemicals Inc., Schweiz.P. 237 619 (1945)

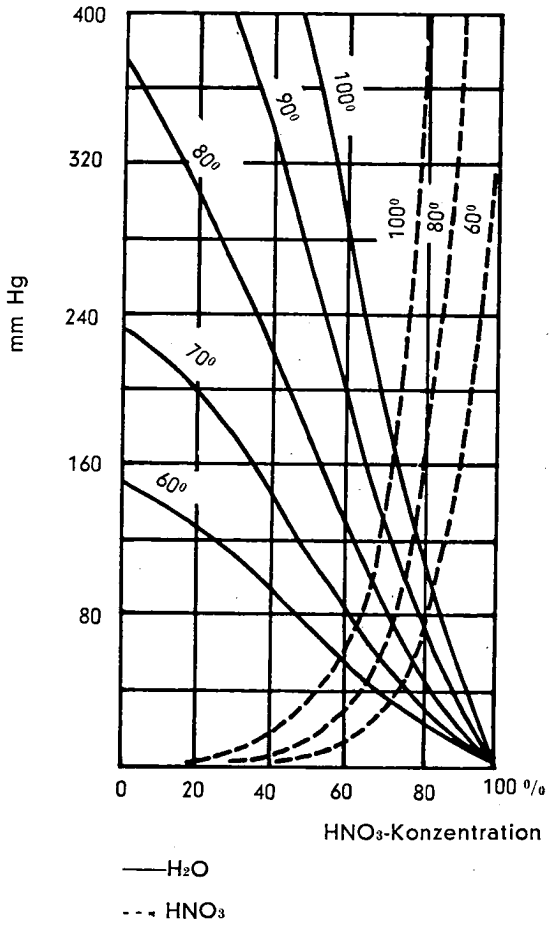


Fig. 8 Partialdrucke von wässriger Salpetersäure

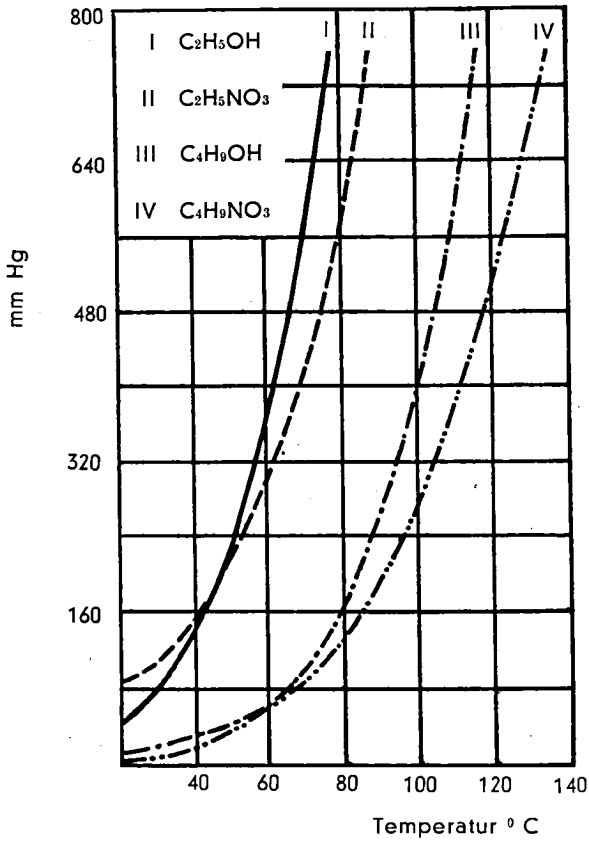


Fig. 9 Dampdrücke von Aethyl- und Butylalkohol, Aethyl- und Butylnitrat.

Die Werte für die wässrige Salpetersäure, Aethyl- und Butylalkohol wurden dem Chemical Engineers' Handbook¹⁰⁰⁾ entnommen. Die Dampfdrucke von Aethyl- und Butylnitrat wurden mit Hilfe von Gleichung (a) berechnet,

$$\ln p = \frac{21,5}{R} \left(1 - \frac{T_s}{T} \right) \quad (a)$$

worin p den Dampfdruck, T die diesem Dampfdruck entsprechende Temperatur in Grad Kelvin, R die Gaskonstante und T_s die Siedetemperatur bei einer Atmosphäre in Grad Kelvin bedeuten. Diese Gleichung erhielt man aus derjenigen von Clausius-Clapeyron:

$$d \ln p = \frac{L}{RT^2} dT \quad (b)$$

unter Berücksichtigung der weitgehenden Temperaturunabhängigkeit der molaren Verdampfungswärme L in kleinen Temperaturintervallen und, da L nicht bekannt war, unter Anwendung der Regel von P i c t e t und T r o u t o n, wonach die molare Verdampfungsentropie S_{T_s} beim Siedepunkt bei 1 at. für die meisten Stoffe annähernd den Wert 21,5 cal/Grad aufweist.

$$S_{T_s} = \frac{L}{T_s} = 21,5 \text{ cal/Grad} \quad (c)$$

Bei Nitrierungen mit verdünnter Salpetersäure muss nach dem Massenwirkungsgesetz zur Erreichung einer guten Umsetzung von Alkohol in Nitrat der gebildete Alkylester möglichst rasch und vollständig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Wie früher erwähnt (vgl. Tabelle 2) besitzen die Nitrate einen durchwegs höheren Siedepunkt als die entsprechenden Alkohole. Daher kommen bei Nitrierungen von n-Butylalkohol und der höheren Homologen von den im Reaktionsgemisch vorhandenen Stoffen neben den in kleinen Mengen gebildeten Carbonsäuren den Nitraten die höchsten Siedetemperaturen zu. Es ist daher zu erwarten, dass eher die angewandte Salpetersäure abdestilliert als die Nitrate. Da letztere jedoch, wie folgender Versuch zeigt, leicht wasserdampflich sind, gelingt deren Entfernung aus dem Reaktionsgefäß mit dem abdestillierenden Wasser bzw. bei der Siedetemperatur der Salpetersäure.

¹⁰⁰⁾ Chemical Engineer's Handbook, II. Aufl. 377, 379, 401 (1941)

Versuch. 20 ccm Butylnitrat vom Siedepunkt 133° C wurden zusammen mit 40 ccm Wasser auf 90° C erhitzt, durch das Gemisch ein Strom von Wasserdampf durchgeleitet und das übergehende Destillat über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. Mit 6 ccm Wasser destillierten 14 ccm Nitrat über, und nach 5 Minuten war aller Ester übergetrieben.

3. Apparatur.

Die Nitrierversuche mit verdünnter Salpetersäure wurden in der Apparatur gemäss Fig. 10 durchgeführt. Als Nitriergefäss diente ein Vierhalsrundkolben von 250 ccm Inhalt, der in einem Wärmebad aus Schwefelsäure stand. Durch den mittleren Hals führte ein Vakuumrührer A sowie ein Reagensglas B mit Hahn, aus dem man nach Bedarf 50% ige Harnstofflösung zutropfen lassen konnte. Die Salpetersäure und der Alkohol wurden aus den beiden mit Tropfenzählern versehenen Büretten C und D zugegeben. An letztere war ein Glasrohr angeschmolzen, sodass der Alkohol an der tiefsten Stelle des Reaktionsgefässes austrat. Die entweichenden gasförmigen Reaktionsprodukte wurden in einem Energiekühler kondensiert und in einem gekühlten Vorstoss mit Hahn aufgefangen. Für die Erhaltung der benötigten verminderten Drucke sorgte der skizzierte Druckregler. In das mit Quecksilber gefüllte Glasrohr E ragte ein Kapillarrohr K, das durch das T-Rohr F, dessen einer Schenkel mit der Wulff'schen Flasche verbunden war, eingeführt war. Sank der Druck in der Apparatur, so wurde Luft durch K nachgesaugt und perlte durch das Quecksilber. Da durch E pro Zeiteinheit nicht zu viel Luft durchgesaugt werden konnte, wurde die grobe Einstellung des Druckes mittels eines Quetschhahns bewerkstelligt. Mit Hilfe des Niveaufässes N konnte die Höhe der Quecksilbersäule bequem variiert werden. Die jeweiligen Drucke wurden am Manometer M abgelesen und blieben, einmal eingestellt, auf ± 1 mm Hg konstant.

4. Arbeitsweise.

Für die Durchführung der Versuche wurde die Hälfte der angewandten Menge der Salpetersäure zusammen mit etwas Harnstoff in das Reaktionsgefäss gebracht und das gesamte System unter verminderten Druck gesetzt. Nachdem im Reaktionskolben die gewünschte Temperatur erreicht

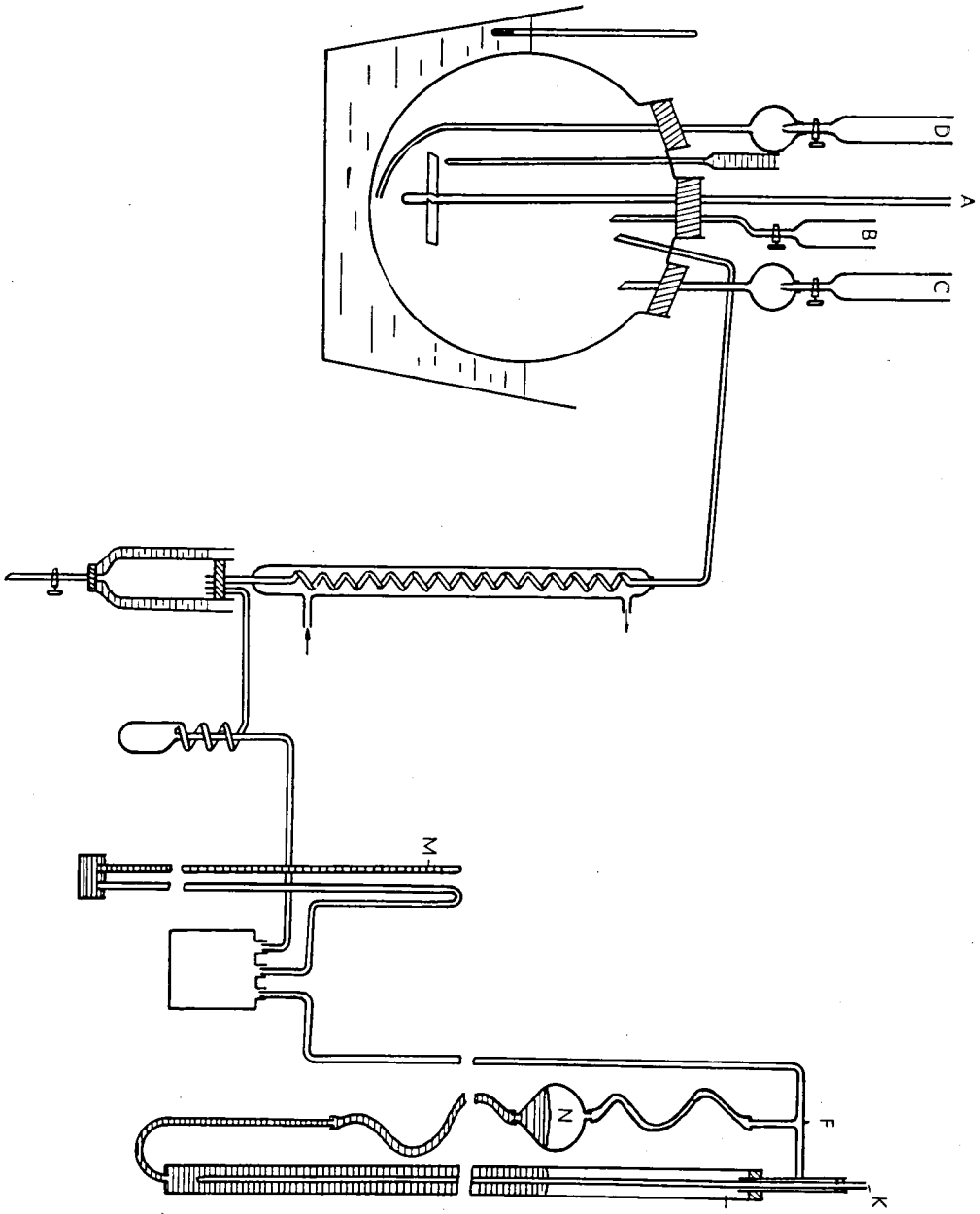


Fig. 10 Apparatur zur Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure.

worden war, liess man den Alkohol und den restlichen Teil der Salpetersäure im entsprechenden Verhältnis zutropfen. Vorgelegte und zuge-tropfte Salpetersäure waren von der gleichen Konzentration. Periodisch wurde auch etwas 50 % ige Harnstofflösung zugefügt. Nach beendigter Zugabe wurde noch während 15 Minuten weiter erhitzt und hierauf das erhaltene Reaktionsprodukt analog wie bei den Versuchen mit Misch-säure aufgearbeitet und analysiert.

5. Versuchsergebnisse.

Die Nitrierung aliphatischer Alkohole mit verdünnter Salpetersäure wurde mit Aethyl- und Butylalkohol durchgeführt. Ausser dem Alkohol waren drei variable Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen, und zwar die Konzentration der Salpetersäure, die Reaktionstemperatur bezw. der Druck und das Mengenverhältnis von Alkohol zu Salpetersäure. Die Reaktionszeit ist durch die vom Alkohol zu passierende Schichthöhe an Salpetersäure bedingt, d. h. für eine bestimmte Menge vorgelegter Salpetersäure ist sie von Form und Grösse des Reaktionsgefässes abhängig. Die Versuche wurden je nach dem zu untersuchenden Alkohol mit Mengen von $1/2$ bezw. $2/5$ des Molekulargewichtes ausgeführt. Die Resultate und wichtigsten Versuchsdaten sind tabellarisch zusammengestellt und zum Teil graphisch aufgetragen. Für die Aldehyde wurden nie grössere Mengen als 0,3 % erhalten und meist lagen die Werte innerhalb der Fehlergrenze. In den Tabellen wurde deshalb auf eine spezielle Spalte für Aldehyde verzichtet. Auch Alkylnitrite wurden nie in messbaren Mengen gefunden.

I. Nitrierung von n-Butylalkohol.

a) Einfluss der Konzentration der Salpetersäure.

Zunächst wurde der Einfluss der Salpetersäurekonzentration untersucht, da dieser Variablen die grösste Bedeutung zugemessen wurde. Als Reaktionsbedingungen wurden Verhältnisse gewählt, die sich bei einer Reihe von Vorversuchen als geeignet erwiesen hatten.

Tabelle 25

Einfluss der Konzentration der Salpetersäure.

Druck: 330 mm Hg

HNO₃-Ueberschuss: 250% der theoretischen Menge

Harnstoffzugabe: 10 g/Mol Alkohol

Versuch Nr.	HNO ₃ - Konzentration %	Ausbeute, bezogen auf den angewandten Alkohol		Nicht umgesetzt Alkohol %	Butylnitrat, bezogen auf den umgesetzten Alkohol %
		Butylnitrat %	Buttersäure %		
84	30	19,7	0,6	71,5	69,2
85	40	46,0	0,3	48,0	88,5
86	50	70,2	0,6	23,7	91,6
87	66	76,0	0,7	18,8	93,5
88	80	64,5	18,0	—	—
89	85	60,1	2,9	28,2	84,7
90	90	0	—	—	0

Mit zunehmender Konzentration der Salpetersäure nimmt in Uebereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz die Ausbeute an Nitrat zu, um jedoch im Konzentrationsgebiet zwischen 60% und 70% ein Maximum zu überschreiten. Die Abnahme der Esterausbeute bei höherer Salpetersäurekonzentration, die scheinbar im Widerspruch zum Massenwirkungsgesetz steht, findet ihre Erklärung darin, dass bei dieser Konzentration, wie aus Fig. 10 hervorgeht, der Partialdruck von Wasser in der Salpetersäure stark abnimmt und dass daher zu wenig Wasser aus dem Reaktionsgefäß abdestilliert, um ein genügendes Mitreissen des gebildeten Nitrates zu gewährleisten. Dieses reichert sich daher im Reaktionsgemisch an und bewirkt dadurch, dass das Veresterungsgleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe verschoben wird. Bei noch höherer Konzentration der Salpetersäure verbleiben Nitrat und Alkohol zu lange in der Salpetersäure und werden daher zersetzt bzw. oxydiert. Dass eine Veresterung mit stark verdünnter Salpetersäure noch möglich ist, kann darauf zurückgeführt werden, dass das gebildete Nitrat sehr rasch abdestilliert wird.

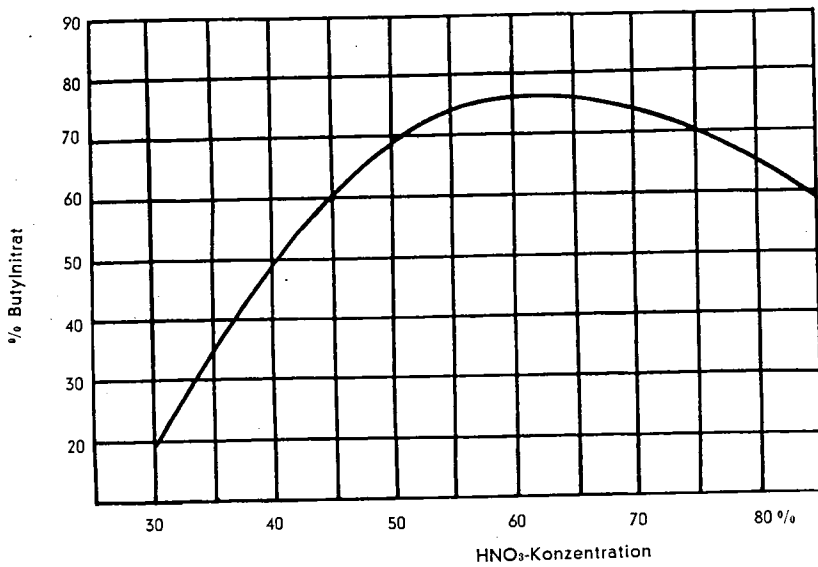


Fig. 11 Einfluss der Konzentration der Salpetersäure.

Bei den Versuchen 84 bis 90 schwankten die Reaktionstemperaturen zwischen 87 ° C und 100 ° C.

b) Einfluss des verminderten Druckes.

Tabelle 26

Einfluss des verminderten Druckes.

HNO₃-Konzentration: 66 %

HNO₃-Ueberschuss: 250 % der theoretischen Menge

Harnstoffzugabe: 10 g/Mol Alkohol

Versuch Nr.	Druck mm Hg	Reaktions- temperatur °C	Ausbeute, bezogen auf den angewandten Alkohol		Nicht umgesetzter Alkohol %	Butylnitrat, bezogen auf den umgesetzten Alkohol %
			Butylnitrat %	Buttersäure %		
91	70	65	70,8	1,4	18,0	86,5
87	330	94	76,0	0,7	18,8	93,5
92	660	105	78,2	0,7	13,5	91,4

Dem Einfluss des verminderten Druckes kommt keine grössere Bedeutung zu. Es ändert sich dadurch lediglich die Reaktionstemperatur, was, solange die Oxydationsreaktion durch Harnstoff genügend unterbunden wird, innerhalb jenes Temperaturbereiches, in dem das Nitrat in saurem Medium keine merkliche Zersetzung erfährt, keinen Einfluss auf die Nitrierung hat.

c) Einfluss des Salpetersäure-Ueberschusses.

Dem Einfluss des Mengenverhältnisses von Alkohol zu Salpetersäure kommt keine prinzipielle Bedeutung zu. Denn, wie früher erwähnt, muss eine Mindestmenge von Salpetersäure, in die der Alkohol eingeleitet wird, zugegen sein, damit eine genügende Reaktionszeit gewährleistet ist. Demzufolge kommt dem genannten Einfluss auch die Bedeutung zu, diejenige Menge an Salpetersäure zu bestimmen, bei der eine konstante Veresterung erreicht wird.

Tabelle 27

Einfluss des Salpetersäure-Ueberschusses.

HNO₃-Konzentration: 60 %

Druck: 400 mm Hg

Harnstoffzugabe: 10 g/Mol Alkohol

Versuch Nr.	HNO ₃ -Ueberschuss in % der theoretischen Menge %	Butylnitrat %	Versuch Nr.	HNO ₃ -Ueberschuss in % der theoretischen Menge %	Butylnitrat %
93	50	39,6	95	200	74,0
94	100	53,5	96	500	74,5

d) Einfluss der Harnstoff-Zugabe.

Wie früher erwähnt, wird die Oxydationsreaktion durch Harnstoff weitgehend verhindert, indem sich dieser mit der salpetrigen Säure, die oxydationsbeschleunigend wirkt, unter Bildung von Kohlendioxyd, Stickstoff und Wasser umsetzt. Bei Versuch 97 (Tabelle 28), bei dem zur Kontrolle kein Harnstoff zugegeben wurde, erfolgte stürmische Oxydation unter Entwicklung von nitrosen Gasen, sodass der Versuch vorzeitig abgebrochen werden musste.

Tabelle 28

Einfluss der Harnstoff-Zugabe.

HNO₃-Konzentration: 66 %

Druck: 330 mm Hg

HNO₃-Ueberschuss: 250 % der theoretischen Menge

Versuch Nr.	g Harnstoff pro Mol Alkohol g	Butylnitrat %	Buttersäure %
97	0	3	34,1
87	10	76,0	0,7
98	20	74,3	0,4

Die Grösse der Harnstoffzugabe ist, sofern eine bestimmte Mindestmenge nicht unterschritten wird, ohne Einfluss. Diese Mindestmenge wurde für die vorliegenden Verhältnisse in einem weiteren Versuch bestimmt, indem man das im Reaktionsgefäss zurückbleibende Gemisch am Vakuum abdestillierte, wobei der nicht umgesetzte Harnstoff als Harnstoffnitrat zurückblieb. Es ergab sich ein Harnstoffverbrauch von 2,4 g/Mol Butylalkohol

II. Nitrierung von Aethylalkohol.

Nach den früher erwähnten Patenten ¹⁰⁾ sollen nur Alkohole mit mindestens drei Kohlenstoffatomen im Molekül nach diesem Ausführungsprinzip nitriert werden können. Angaben, warum die niederen Alkohole nicht angewandt werden können, fehlen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es deshalb von Interesse, dieses Ausführungsprinzip auch auf Aethylalkohol anzuwenden.

Tabelle 29

Nitrierung von Aethylalkohol.

HNO₃-Ueberschuss: 500 % der theoretischen Menge

Harnstoff-Zugabe: 10 g/Mol Alkohol

Versuch Nr.	Druck mm Hg	Reaktions- temperatur °C	HNO ₃ -Kon- zentration %	Ausbeute, bezogen auf den angewandten Alkohol		Nicht umge- setzter Alkohol %	Aethylnitrat, bezogen auf d. umgesetz- ten Alkohol %
				Aethylnitrat %	Essigsäure %		
100	60	60	40	0	0	—	—
101	150	80	60	23,6	0,2	69,9	79,0
102	170	85	60	24,4	0	72,0	37,2
103	70	80	85	16,4	0,1	—	—
102	170	85	60	24,4	0	72,0	87,2
104	50	70	60	25,1	2,1	64,1	70,0

¹⁰⁾ loc. cit. ^{98, 99)}

Wie die Resultate zeigen, ergibt sich für Aethylalkohol bei durchwegs bedeutend kleineren Umsetzungsgraden in Bezug auf den angewandten Alkohol ein prinzipiell gleiches Bild wie für Butylalkohol. Die kleinen Ausbeuten an Nitrat müssen — da weder erhöhte Oxydation, unvollständiges Abdestillieren des Nitrates noch geringere Reaktionsfähigkeit des Aethylalkohols in Frage stehen — auf eine verkürzte Reaktionszeit, d. h. bei Anwendung relativ grosser Salpetersäure-Ueberschüsse, auf ein zu rasches Abdestillieren des Alkohols zurückgeführt werden. Während bei Nitrierungen von n-Butylalkohol der Alkohol meist eine ebenso hohe Siedetemperatur besitzt wie die angewandte Salpetersäure, trifft dies bei Versuchen mit Aethylalkohol nicht mehr zu. Daher darf wohl gesagt werden, dass Alkohole, die einen höheren Dampfdruck als die angewandte Salpetersäure besitzen, sich für Veresterungen nach diesem Ausführungsprinzip nicht gut eignen.

Untersuchungen mit höheren Homologen wurden nicht durchgeführt, da nach den bei der Nitrierung von n-Butylalkohol gezogenen Schlussfolgerungen keine prinzipiellen Aenderungen des Gesamtbildes zu erwarten waren.

6. Löslichkeit von Butylnitrat in Salpetersäure.

Beim Nitrieren mit verdünnter Salpetersäure und bei vermindertem Druck destilliert je nach der angewandten Konzentration der Salpetersäure auch ein Teil der Säure zusammen mit dem Nitrat aus dem Reaktionsgefäss ab. Da aus diesem übergegangenen Gemisch der Ester nach eingetretener Schichtbildung abgetrennt wird, ist es von Interesse, die Löslichkeit der Alkyl-nitrate in Salpetersäure zu kennen. Im Folgenden wurde daher die Löslichkeit von Butylnitrat in der genannten Säure bestimmt. Die Ausführung gestaltete sich analog wie bei der Löslichkeitsbestimmung der Nitrats in Mischsäure.

Tabelle 30

Löslichkeit von n-Butylnitrat in Salpetersäure.

HNO ₃ -Konzentration %	Temperatur °C	Zeit min.	g gelöstes Nitrat in 100 g HNO ₃ g	Verseifung bezw. Zersetzung %
40,8	— 10	15	2,3	0,5
64,8	— 8	15	2,6	4,7

7. Schlussfolgerungen.

Die Darstellung von Alkylnitratem durch Umsetzung von Alkoholen mit verdünnter Salpetersäure bei vermindertem Druck ist für bestimmte Alkohole in guter Ausbeute möglich. Alkohole, die einen höheren Dampfdruck als die angewandte Salpetersäure besitzen, eignen sich für dieses Ausführungsprinzip nicht gut. Bei Verwendung von nicht zu hochkonzentrierter Salpetersäure und unter Zugabe von genügend Harnstoff, lässt sich die Reaktion ohne Gefahr durchführen.

C. Nitrierung in der Gasphase.

1. Allgemeines.

Die Durchführung von Reaktionen in der Gasphase besitzt gegenüber derjenigen in flüssiger Phase mehrere Vorzüge, z. B. kontinuierliches Arbeiten, Anwendung von Katalysatoren, leichtere Berechnung etc. Oefters wird deshalb die Ausführung in der Gasphase derjenigen in der flüssigen vorgezogen.

Die Nitrierung der niederen aliphatischen Alkohole in der Dampfphase zum Zwecke der Darstellung der Alkylnitate ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden. Im Folgenden wurde daher am Beispiel des n-Butylalkohols untersucht, ob die Darstellung der Nitate nach diesem Ausführungsprinzip möglich sei.

2. Energetik.

Vorerst wurde versucht, auf thermodynamischem Wege durch approximative Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten etwas über den voraussichtlichen Verlauf der Reaktion zu erfahren.

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten einer Reaktion dient Gleichung (a).

$$\ln k_p = \frac{-\Delta F_T^\circ}{RT} \quad (a)$$

wobei

$$F_T^\circ = H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (b)$$

ist. Dabei bedeuten

k_p = Gleichgewichtskonstante beim Druck $p = 1$ at

F = Aenderung der freien Reaktionsenergie

H = Enthalpieänderung der Reaktion (= negative Reaktionswärme)

S = Entropieänderung der Reaktion

Index \circ (hoch geschrieben) bezeichnet den Normalzustand, d. h. Partialdruck = 1 at für jeden Reaktionsteilnehmer.

Index T (tief geschrieben) bezeichnet die für die Reaktionstemperatur geltenden Werte.

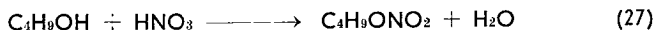
Die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie berechnen sich additiv aus den Bildungswärmen bezw. Teilentropien der entstehenden und verschwindenden Stoffe. Diese Werte ihrerseits können mit Hilfe des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik erhalten werden, vorausgesetzt, dass man die dafür benötigten Daten — spezifische Wärmen bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes, sowie Umwandlungswärmen an den Schmelz- und Siedepunkten — kennt. Oft können die benötigten Werte auch aus spektroskopischen Daten errechnet werden.

Sind die erwähnten Angaben zur Berechnung von ΔF nicht bekannt, so darf in erster Näherung für Reaktionen, die ganz in der Gasphase durchgeführt werden und bei denen die Anzahl der Mole der Edukte, vermindert um die Anzahl der Produkte gleich Null ist, ΔS gleich Null gesetzt werden. Gleichung (a) nimmt somit folgende Form an:

$$\log k_p = \frac{-\Delta H_T^\circ}{4,57 T} \quad (c)$$

Diese Formel ergibt sich unter obigen Bedingungen auch aus der Näherungsformel von N e r n s t. In weiterer guter Näherung kann nach M e i s s n e r¹⁰²⁾ zur Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten auch ΔH_{298}° als temperaturunabhängig angenommen werden.

In der Folge wurde daher die Reaktionswärme der Umsetzung



zu minus 14,5 Cal ermittelt. Zu diesem Zwecke wurde die Verbrennungswärme von n-Butylnitrat in der Berthelot'schen Bombe bestimmt, woraus dann die Bildungswärme des Nitrates als Differenz zwischen den Bildungswärmen der Produkte und der Verbrennungswärme der Verbindung erhalten wurde. Mit Hilfe von Gleichung (c) erkennt man sofort,

102) Meissner, Ind.Eng.Chem. 40, 904 (1948)

dass für $\log k_p$ negative Werte erhalten werden, die mit steigender Temperatur langsam gegen Null streben. Daraus folgt, dass einerseits keine grossen Ausbeuten an Butylnitrat zu erwarten sind und andererseits durch Temperatursteigerung sich die Nitratmenge etwas erhöhen lässt. Temperaturerhöhung bewirkt aber auch gleichzeitig erhöhte Zersetzung des gebildeten Nitrates. Wird die Reaktion so geleitet, dass der gebildete Ester in der Reaktionszone kondensiert, so gelten die nach Gleichung (c) erhaltenen Werte für die Gleichgewichtskonstante nicht mehr, da in diesem Fall ΔS nicht gleich Null gesetzt werden darf. Bei einer solchen Reaktionsführung wird, da dem ΔS_{298}° der Reaktion — nach einer Näherungsformel von Meissner¹⁰³⁾ bestimmt — ein positiver Betrag (+7,4 Cl) zukommt, das Gleichgewicht zugunsten der Bildung von Butylnitrat verschoben.

Neben der Nitratbildung ist auch eine Oxydation des Butylalkohols zum Aldehyd bzw. zur Buttersäure zu erwarten. Diese Nebenreaktion kann einerseits von aktivem Sauerstoff, herrührend von einer thermischen Zersetzung der Salpetersäure, andererseits durch die Salpetersäure selbst bewirkt werden. Da die Oxydationsreaktion durch Temperaturerhöhung begünstigt wird, dürfen keine zu hohen Reaktionstemperaturen angewandt werden.

Ueber die Kinetik der einzelnen Reaktionen kann nichts ausgesagt werden, da die Aktivierungsenergien nicht bekannt sind.

3. Vorversuche.

Um einen Einblick in die in der Gasphase durchzuführende Reaktion zu erhalten, wurde zunächst eine Anzahl von Vorversuchen durchgeführt. Der Alkohol bzw. die Salpetersäure tropften aus zwei Büretten in zwei etwas Quarzsand enthaltende Rundkolben, die in einem Heizbad standen. Hierauf passierten die Dämpfe die Reaktionszone, die mit Raschigerringen gefüllt war, und wurden anschliessend kondensiert und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Um ein konstantes Zutropfen zu erreichen, wurde auf die Flüssigkeit in den Büretten ein Ueberdruck von 300 mm Hg gegeben.

Bei diesen Vorversuchen ergaben sich folgende Resultate. Butylnitrat wird bei Anwendung hochkonzentrierter Salpetersäure in Mengen bis

103) Meissner, loc.cit.102)

gegen 10 % in Bezug auf den angewandten Alkohol gebildet. Gleichzeitig entsteht aber auch Butylnitrit, dessen Menge sich beim Arbeiten ohne Harnstoffzugabe vergrößert. Bei Anwendung von 66 %iger Salpetersäure entsteht praktisch kein Nitrat. Die Oxydation von Alkohol zu Buttersäure ist relativ klein. Butyraldehyd und Butyrbutyrat konnten nicht nachgewiesen werden. Eine explosionsartige Heftigkeit der Reaktion trat nie ein. Der Harnstoff wurde in fester Form auf die Raschigringe im Reaktionsrohr gegeben. In Tabelle 31 sind einige Vorversuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 31

Nitrierung von n-Butylalkohol in der Gasphase.

Vorversuche.

Reaktionstemperatur: 135—140° C

HNO₃-Überschuss: 50 % der theoretischen Menge

Versuch Nr.	HNO ₃ -Konzentration %	Zusatzstoff (HNO ₂ -Vernichter)	Butylnitrat %	Butylnitrit %	Buttersäure %
105	94	Harnstoff	7,7	4,6	4,1
106	94	—	4,6	10,7	9,5
107	66	Harnstoff	0	—	—
108	94	Hydrazinhydrat	7,1	6,3	4,7

Die Vorversuche wurden alle bei Atmosphärendruck durchgeführt, was, wenn die Reaktion in der Gasphase ausgeführt werden soll, eine Reaktionstemperatur von mindestens 135° C bedingt. Da jedoch bei höherer Temperatur die Nebenreaktionen begünstigt werden, wurde für die folgenden Versuche die Anwendung von vermindertem Druck bzw. niedrigerer Reaktionstemperatur vorgesehen. Bei der angewandten Verdampfungsart — Auftropfen der Flüssigkeiten auf erhitzten Quarzsand — wurde, abgesehen von einer stossweisen Verdampfung, ein Teil der Salpetersäure zersetzt. Um diese thermische Zersetzung zu vermindern, wurde die im Folgenden beschriebene Verdampfungsart gewählt.

4. Apparatur.

Auf Grund der bei den Vorversuchen gemachten Erfahrungen wurde die in Fig. 12 dargestellte Apparatur entwickelt, die gestattet, auch bei verminderten Drucken zu arbeiten. Der Alkohol bzw. die Salpetersäure tropften aus den mit Tropfenzählern versehenen Büretten B_1 und B_2 in die Verdampfer V_1 und V_2 . Diese bestanden aus zwei Glasröhren, die einen Neigungswinkel von $6'$ aufwiesen und mit den elektrischen Oefen O_1 und O_2 geheizt wurden. Der Heizdraht war derart gewickelt, dass die Zahl der Windungen pro cm von oben nach unten zunahm. Auf diese Weise erreichte man ein stetes Verdampfen ohne Ueberhitzung. Ferner konnte noch ein Strom von Stickstoff in die Verdampfer eingeleitet werden. Nach Passieren des Vorwärmers gelangten die Dämpfe in das Reaktionsrohr R , das eine Länge von 250 mm und eine lichte Weite von 28 mm aufwies. Nach 60 mm bzw. 160 mm waren daran zwei Stutzen zur Zugabe von festem Harnstoff angebracht, oberhalb welchen einspringende Glaszapfen in das Reaktionsrohr eingelassen waren, die die Raschigringe bzw. den Katalysator zurückstauten und so den für den Harnstoff nötigen Raum freiließen. Das Reaktionsrohr wurde mit dem elektrischen Ofen O_4 geheizt und war, um eine gute Beobachtung der Reaktion zu ermöglichen, nicht isoliert. Gleich nach dem Verlassen der Reaktionszone wurden die Dämpfe kondensiert und in einer gekühlten Vorlage L aufgefangen. Aus der Bürette B_3 konnte Wasser zugegeben werden, um einerseits allfällig im Laufe der Reaktion mitgerissenen Harnstoff aus dem Kühler K auszuspülen und andererseits die nicht umgesetzte Salpetersäure zu verdünnen. Ein analoger Regler, wie er in Fig. 12 dargestellt ist, diente zur Einstellung von Unterdrucken. Die Apparatur, die in allen Punkten befriedigte, bestand aus Pyrexglas, war vakuumdicht und so gebaut, dass die Salpetersäure nicht mit oxydierbaren Stoffen in Berührung kam.

5. Arbeitsweise.

Vor Beginn der Reaktion wurde bei den seitlichen Stutzen der Harnstoff eingebracht, die Apparatur mit Stickstoff gespült, aufgeheizt und je nach den Versuchsbedingungen evakuiert. Hierauf wurden der Alkohol und die Salpetersäure im entsprechenden Verhältnis aus den Büretten in die Verdampfer getropft, wobei die Temperatur in denselben $8-10^\circ \text{C}$ über den eigentlichen Siedepunkten gehalten wurde. Die Kühlflüssigkeit um den Kühler wurde auf ca. -3°C , diejenige der Vorlage auf -20°C gehalten. Nach beendeter Reaktion liess man die Apparatur abkühlen und spülte sie mit Aether gut aus. Nicht verbrauchter Harnstoff wurde darnach mit warmem Wasser ausgespült.

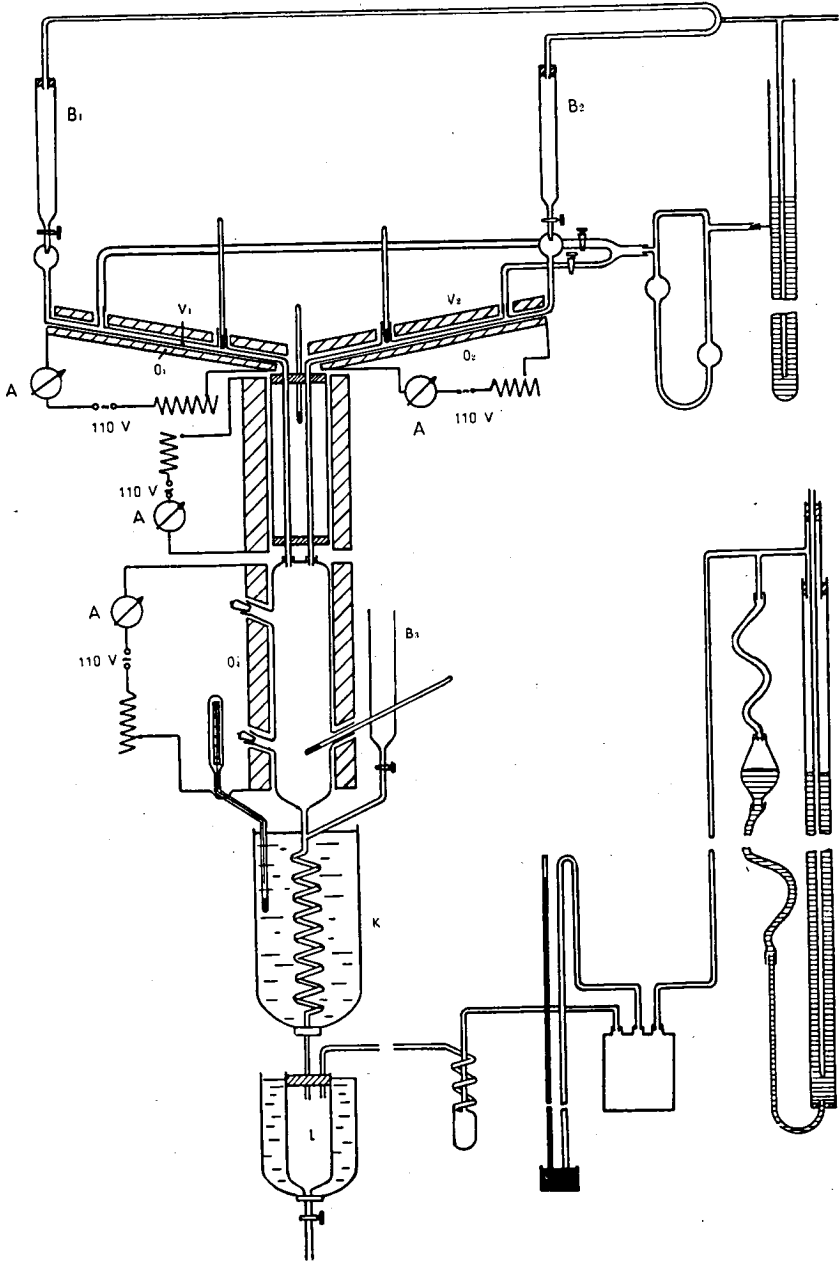
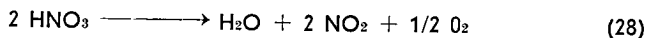


Fig. 12 Apparatur zur Nitrierung in der Gasphase.

Bei der Analyse wurde, im Gegensatz zu den früheren Versuchen, infolge der kleinen Nitratgehalte, sowie vor allem wegen der Anwesenheit von Butylnitrit (Siedepunkt 75°C), kein Wert auf vollständiges Abdestillieren des Aethers aus dem zu analysierenden Reaktionsgemisch gelegt, sodass infolge dessen die direkte Bestimmung des nicht umgesetzten Alkohols nicht vorzunehmen war.

6. Thermische Zersetzung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure und ihre Dämpfe zerfallen beim Erhitzen zu einem Teil nach folgender Gleichung.



Angaben über die Grösse des Zerfalls beim Verdampfen konzentrierter Säure sind in der Literatur nicht angegeben. Aston und Ramsay¹⁰⁴⁾ sowie Pascal¹⁰⁵⁾ erwähnen, dass es sehr schwierig sei, konzentrierte Salpetersäure zum Sieden zu bringen, ohne dass eine partielle Zersetzung eintrete. Aus diesem Grunde werden nach dem letztgenannten Autor für die höchstkonzentrierte Säure immer etwas zu tiefe Siedetemperaturen gemessen. Für 100 %ige Salpetersäure betragen die Differenzen zwischen gemessener und richtiger Siedetemperatur bei 760 mm Hg $4,5^{\circ}\text{C}$, bei 450 mm Hg $5,0^{\circ}\text{C}$ und bei 116 mm Hg $0,4^{\circ}\text{C}$. Der Zerfall der Dämpfe von Salpetersäure ($D = 1,48$) wird von Braham und Gatehouse¹⁰⁶⁾ bei 240°C zu 2,4 % und bei heller Rotglut zu 82,4 % angegeben. Ein Zerfall des Stickstoffdioxides in Stickstoffoxyd und Sauerstoff ist beim Verdampfen nicht zu befürchten, da dieser nach Bodenstein und Linder¹⁰⁷⁾ erst oberhalb 150°C einsetzt.

Bei der Nitrierung von n-Butylalkohol in der Gasphase ist es aus Gründen der oxydativen Nebenreaktion von Interesse, das Ausmass der thermischen Zersetzung der Salpetersäure nach Gleichung (28) zu kennen. Infolgedessen wurde unter analogen Bedingungen, wie sie bei den Versuchen angewandt wurden, jedoch ohne Verwendung eines Katalysators, die Zersetzung von 97,5 %iger Salpetersäure in der beschriebenen Appa-

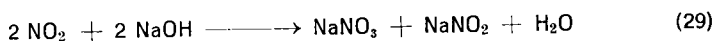
¹⁰⁴⁾ Aston und Ramsay, Soc. **65**, 167 T (1894)

¹⁰⁵⁾ Pascal, Chem.met.Eng. **25**, 1103 (1921)

¹⁰⁶⁾ Braham und Gatehouse, Jber. **1874**, 223 (1874)

¹⁰⁷⁾ Bodenstein und Linder, Z.physikal.Chem. **100**, 82 (1922)

ratur untersucht. Hierzu leitete man die kondensierte Salpetersäure und deren Dämpfe in Alkali ein, wobei das Stickstoffdioxid wie folgt reagiert:



Aus der Menge des gebildeten Nitrits, bestimmt durch Titration mit schwefelsaurem Permanganat, ergibt sich das Ausmass der Zersetzung.

Tabelle 32

Thermische Zersetzung der Salpetersäure.

HNO_3 -Konzentration: 97,5 %

Temperatur im Verdampfer °C	Temperatur im Reaktionsrohr °C	Druck mm Hg	Strömungsgeschwindigkeit l/h	Zersetzung %	Verlust an HNO_3 %	Entwicklung nitroser Gase in der Reaktionszone
50	75	100	84	0,56	3,9	keine
100	125	720	21	1,90	2,2	keine

Die thermische Zersetzung der Salpetersäure beim Verdampfen in der oben beschriebenen Apparatur ist, insbesondere bei Anwendung von vermindertem Druck, klein. Infolgedessen kann bei der Nitrierung von Alkohol als Folgereaktion dieser Zersetzung nur eine geringe Oxydation des Alkohols auftreten.

Um zu erfahren, ob das gebildete Butylnitrat in der hochkonzentrierten Salpetersäure in der Vorlage zersetzt werde, wurden 26 ccm Butylnitrat und 26 ccm 97,5 %ige Salpetersäure durch die seitliche Bürette B_3 in die gekühlte Vorlage eintropfen gelassen. Periodisch wurden noch 40 ccm Wasser dazugegeben und das Gemisch während 80 Minuten bei -20°C belassen. Es ergab sich ein Verlust an Butylnitrat von 3 %.

7. Versuchsergebnisse.

Die Nitrierungen von n-Butylalkohol in der Gasphase wurden mit Mengen von 1/5 Mol Alkohol durchgeführt. Dabei waren neben dem Katalysator drei variable Reaktionsbedingungen zu berücksichtigen, und zwar die Reaktionstemperatur, das Verhältnis von Alkohol zu Salpetersäure und die Strömungsgeschwindigkeit. Letztere wird mit der pro Zeiteinheit durchgeströmten Gasmenge angegeben.

a) Versuche ohne Katalysator.

Ueber diese Versuchsreihe, bei der das Reaktionsrohr mit Raschigringen gefüllt war, orientiert Tabelle 33.

Tabelle 33

Nitrierung von n-Butylalkohol ohne Katalysator.

HNO₃-Konzentration: 97,5 %
Harnstoff-Zugabe: 4 g/Mol HNO₃

Versuch Nr.	Temperatur °C	Druck mm Hg	Mol HNO ₃ pro Mol Alkohol	Strömungsgeschwindigkeit l/h	Butylnitrat %	Butylnitrit %	Buttersäure %	Entwicklung nitroser Gase in der Reaktionszone
112	90	80	1,5	106	7,8	2,6	3,3	keine
113	125	80	1,5	106	9,2	6,8	3,5	keine
114	125	720	1,5	15,6	13,0	8,5	3,5	starke
115	125	720	1,5	35,1*	14,1	5,5	3,9	wenig
113	125	80	1,5	106	9,2	6,8	3,5	keine
112	90	80	1,5	106	7,8	2,6	3,3	keine
116	90	80	4,0	106	32,0	4,3	4,5	keine

* Dieser Wert setzt sich zusammen aus der Strömungsgeschwindigkeit von 12,6 l/h für Alkohol und Salpetersäure, und 22,5 l/h für Stickstoff als Spülgas.

Aus obigen Resultaten ergibt sich, dass höhere Reaktionstemperatur in Uebereinstimmung mit dem bei der Betrachtung der Gleichgewichtskonstanten Gesagten, die Nitratbildung nur unwesentlich begünstigt, wogegen dadurch die anfallende Menge an Butylnitrit merklich erhöht wird. Das Ansteigen der Nitratausbeute mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit findet eine Erklärung in der dadurch bedingten längeren Reak-

tionszeit. Diese darf jedoch wegen einer Zersetzung des Esters nicht zu gross gewählt werden. An der starken Entwicklung nitroser Gase in Versuch 114 erkennt man, dass bei diesen Reaktionsbedingungen bereits Grenzbedingungen erreicht worden sind. Bei dem genannten Versuch musste, um die Reaktion beenden zu können, zweimal Harnstoff nachgefüllt werden. Die Erhöhung der Nitratmenge bei Anwendung eines Ueberschusses an Salpetersäure ist aus dem Massenwirkungsgesetz ohne weiteres verständlich. Dass die Bildung von Butylnitrit nicht verhindert werden kann, ist damit zu erklären, dass der Harnstoff in fester Form und nicht über die ganze Reaktionszone verteilt vorhanden ist.

Da bei niedrigem Estergehalt die Nitratbestimmung nach Lunge zu kleine Werte ergibt (vgl. Tabelle 5), wurde im Folgenden, um diesen Fehler zu vermindern, durchwegs mit einem grösseren Ueberschuss an Salpetersäure gearbeitet.

b) Versuche mit Titanoxyd als Katalysator.

Für die Veresterung von Aethylalkohol mit organischen Säuren schlägt Mailhe¹⁰⁸⁾ Zirkon- und Thoriumoxyd als Katalysatoren vor. Nach Vernon und Brown¹⁰⁹⁾ eignen sich auch auf Trägersubstanzen aufgetragene Metalloxyde. Für die Herstellung von Benzoessäureaethylester in der Dampfphase erhielten die genannten Autoren mit Titanoxyd auf Sillcagel die besten Resultate.

Für die nachstehenden Nitrierversuche wurde auf Bimsstein aufgetragenes Titanoxyd als Katalysator gewählt.

Darstellung des Katalysators. 200 ccm Bimsstein von einer Korngrösse von ca. 4 mm wurden mit 40 ccm reinem Titan-tetrachlorid getränkt, mit destilliertem Wasser besprengt und unter stetem Umrühren durch gelindes Erwärmen getrocknet. Vor Gebrauch wurde der Katalysator im Reaktionsrohr mehrere Stunden bei 120° C und 80 mm Hg in einem trockenen Luftstrom belassen.

Mit dem so erhaltenen Katalysator wurde eine Anzahl von Versuchen durchgeführt (vgl. Tabellen 34 und 35).

¹⁰⁸⁾ Mailhe, C. 1921 I, 488

¹⁰⁹⁾ Vernon und Brown, Ind.Eng.Chem. 32, 534 (1940)

Tabelle 34

Nitrierung von n-Butylalkohol mit Titanoxyd als Katalysator

HNO₃-Konzentration: 97,5 %HNO₃-Ueberschuss: 300 % der theoretischen MengeHarnstoff-Zugabe: 4 g/Mol HNO₃

Versuch Nr.	Temperatur °C	Druck mm Hg	Strömungs- geschwindigkeit l/h	Butylnitrat %	Butylnitrit %	Buttersäure %	Entwicklung nitroser Gase in der Reaktionszone
117	90	80	117	38,5	0,6	2,4	keine
118	125	80	118	30,5	0,6	2,4	keine
119	70	80	104	66,3	0	1,6	keine
120	125	720	15,8	—	—	—	starke
118	125	80	118	30,5	0,6	2,4	keine

Aus den Resultaten ersieht man, dass bei Verwendung von Titanoxyd als Katalysator die Menge des Butylnitrates merklich zunimmt, während diejenigen von Buttersäure und insbesondere Butylnitrit abnehmen. Im Gegensatz zum analogen Versuch ohne Katalysator setzte bei Ansatz 120 nach kurzer Reaktionszeit unter Auftreten einer Stichflamme im Reaktionsrohr eine Explosion ein, die auf eine Zersetzung des gebildeten Nitrates zurückgeführt werden muss. Der Unterschied zwischen den beiden Versuchen 114 und 120 kann wohl damit erklärt werden, dass, da schwere Moleküle an Katalysatoren leichter absorbiert werden als leichtere, am Katalysator eine erhöhte Konzentration an Butylnitrat vorhanden war, wodurch bei der relativ kleinen Strömungsgeschwindigkeit und hohen Reaktionstemperatur die explosionsartige Zersetzung des Nitrates hervorgerufen wurde. Damit findet auch die Abnahme der Nitratausbeute bei Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Erklärung.

Wie bei der Betrachtung der approximativen Gleichgewichtskonstanten ersehen wurde, soll die Menge an Butylnitrat dadurch erhöht werden können, indem die Versuchsbedingungen so gewählt werden, dass der Ester in der Reaktionszone kondensiert. Dass dies zutrifft, geht aus den

Resultaten von Versuch 119 eindeutig hervor. Berücksichtigt man, dass, wie früher erwähnt, neben Butylnitrit und Buttersäure keine anderen Nebenprodukte in bestimmbarer Menge gebildet werden, so ergibt sich für Versuch 119 unter Einrechnung eines 4%igen Alkoholverlustes eine Nitratausbeute von über 90%, bezogen auf den umgesetzten Alkohol.

Tabelle 35

Nitrierung von n-Butylalkohol mit Titanoxyd als Katalysator.
Einfluss der Harnstoffzugabe.

HNO₃-Konzentration: 97,5 %
Reaktionstemperatur: 90° C
Druck: 80 mm Hg

Versuch Nr.	Mol HNO ₃ pro Mol Alkohol	g Harnstoff pro Mol HNO ₃ g	Strömungsgeschwindigkeit l/h	Butylnitrat %	Butylnitrit %	Buttersäure %	Entwicklung nitroser Gase in der Reaktionszone
121	2,5	3	124	29,6	0,5	2,2	keine
117	4,0	4	117	38,5	0,6	2,4	keine
122	4,0	0	181	41,6	6,1	2,7	wenig

Aus den Resultaten von Versuch 122 ersieht man, dass sich die Nitrierung in der Gasphase auch ohne Harnstoffzugabe gut durchführen lässt und dass letzterer lediglich eine Verminderung der Butylnitritbildung bewirkt. Dass die salpetrige Säure und deren Zerfallsprodukte bei diesem Ausführungsprinzip keinen Einfluss auf die Oxydationsreaktion ausüben, kann wohl mit der geringen molaren Konzentration und der kurzen Reaktionszeit erklärt werden. Die noch höhere Nitratausbeute in Abwesenheit von Harnstoff ist darauf zurückzuführen, dass letzterer einen Teil des Katalysators bedeckt, wodurch dessen Adsorptionsfähigkeit vermindert wird. An Stelle von Harnstoff oder Harnstoffnitrat können auch andere Verbindungen, die sich mit salpetriger Säure leicht umsetzen, zur Verhinderung der Nitritbildung angewandt werden. Es kommen dafür vor allem Hydrazinderivate in Betracht, doch ist ihre Anwendung wegen der möglichen Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure gefährlich. Deshalb wurde in dieser Richtung unter Zugabe von Hydrazin-

hydrat nur ein Vorversuch durchgeführt. Es ist hier noch zu erwähnen, dass bei den katalytischen Versuchen der vorgelegte Harnstoff nie vollständig verbraucht wurde.

Nach Pearce und Alvarado¹¹⁰⁾ besteht die Wirkung von Katalysatoren bei der Veresterung auf einer bevorzugten Adsorbierbarkeit des Wassers. Träfe dies zu, so würde dadurch eine grössere Konzentration an Wasser, als in Wirklichkeit vorhanden, vorgetäuscht und demzufolge nach dem Massenwirkungsgesetz das Gleichgewicht zugunsten der Edukte verschoben. Die Wirkung der Veresterungskatalysatoren muss vielmehr in ihrer Fähigkeit, den Alkohol oder die Säure bevorzugt zu adsorbieren, sowie in einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die Veresterung und damit in einer Beschleunigung der Reaktion gesucht werden.

Für die Darstellung der Alkylnitrate soll der Katalysator vor allem den Alkohol, als das teurere der Edukte, gut adsorbieren und gleichzeitig neben der Beschleunigung der Nitratbildung die Nebenreaktionen — Oxydation des Alkohols, Nitritbildung, Zersetzung des Esters und der Salpetersäure — nicht aktivieren. Dass Titanoxyd auf Bimsstein aufgetragen diese Forderungen zum Teil erfüllt, zeigen die obigen Versuchsergebnisse.

8. Schlussfolgerungen.

Die Darstellung von Butylnitrat in der Gasphase ist möglich. Die oxydative Nebenreaktion des Alkohols zum Butyraldehyd bzw. zur Buttersäure ist relativ klein. Infolge Zersetzung der Alkylnitrate in saurem Medium bei Temperaturen von über 140° C können Alkohole mit kleinen Dampfdrücken nach diesem Ausführungsprinzip nicht verestert werden. Die Methode eignet sich daher nur für die niederen Homologen. Bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen lässt sich die Reaktion ohne Gefahr durchführen.

D. Vergleich der drei Nitrierungsmethoden.

Die drei besprochenen Methoden — Nitrierung mit Mischsäure, verdünnter Salpetersäure bei vermindertem Druck und konzentrierter Salpeter-

¹¹⁰⁾ Pearce und Alvarado, J.physikal.Chem. 29, 256 (1925)

säure in der Gasphase — weisen entsprechend ihrer verschiedenen Ausführungsarten verschiedene Reaktionsbedingungen auf. Während die beiden letzteren Verfahren bei Temperaturen um 100°C arbeiten, liegen die optimalen Reaktionstemperaturen beim Nitrieren mit Mischsäuren bei -10°C . Die zulässigen oberen Grenzen der Reaktionstemperaturen für eine sichere Nitrierung steigen dabei mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette der Alkohole. Beim Arbeiten mit Gemischen von Salpetersäure-Phosphorsäure wird das Reaktionswasser durch die Schwefelsäure bzw. die Phosphorsäure gebunden, wogegen es beim zweiten Verfahren durch Verdampfen dem Reaktionsgemisch entzogen wird und gleichzeitig zur Entfernung der gebildeten Nitrate dient. Die Säurekonzentration soll beim erstgenannten Ausführungsprinzip, ausgedrückt als molares Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure, berechnet am Ende der Reaktion auf 100 %igen Umsatz des Alkohols in Nitrat, den Wert von 1,6 zu 1 nicht überschreiten. Bei der zweiten Methode werden die höchsten Nitratmengen bei Verwendung von ca. 60 %iger Salpetersäure erhalten. Beim Arbeiten in der Gasphase muss die verwendete Säure höchstkonzentriert sein. Mit Mischsäure lässt sich die ganze Reihe der primären aliphatischen Alkohole nitrieren. Dagegen eignet sich das Verfahren mit verdünnter Salpetersäure bei vermindertem Druck vor allem für die Nitrierung der Alkohole, die vier bis acht Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, die Nitrierung in der Gasphase nur für die niederen Homologen. Alle drei Verfahren lassen sich unter genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen ohne Gefahr durchführen.

E. Bestimmung der Verbrennungswärmen von n-Butyl- und Hexylnitrat und des Siedepunktes von Laurylnitrat.

1. Verbrennungswärmen von n-Butylnitrat und Hexylnitrat.

Die Bestimmung der Verbrennungswärmen von Butyl- und Hexylnitrat wurde im Zusammenhang mit den Nitrierversuchen in der Gasphase durchgeführt. Sie erfolgte in der üblichen Weise in einer Berthelot'schen Bombe. Die beiden Nitrate wurden zuvor durch fraktionierte Destillation gereinigt, Butylnitrat in einer Stehma-Kolonnen, Hexylnitrat in einem Brassel-Kolben am Vakuum. Die Mikroanalyse der so gereinigten Substanzen ergab folgende Werte.

	Butylnitrat		Hexylnitrat	
	C	H	C	H
	%	%	%	%
ber.:	40,44	7,62	48,96	8,90
gef.:	40,86	7,66	49,60	8,99

Um bei der Bestimmung Verluste durch Verdampfen der Nitrats zu vermeiden, wurden die Proben für die Verbrennung in kleine, dünnwandige Glaskugeln eingeschmolzen. Letztere fassten 1 - 1,5 ccm und bestanden aus gewöhnlichem Thüringer Geräteglas, dessen spezifische Wärme 0,1895 cal/g beträgt. In diese Kugeln wurden die Proben durch eine Kapillare eingefüllt und letztere hierauf abgeschmolzen. In der Kalorimeterbombe wurden die Glaskugeln durch die bei der Entzündung der in kleiner Menge beigegebenen Eichsubstanz entstandene Wärme aufgeschmolzen. Um ein Platzen der Kugeln zu vermeiden, durften letztere nur bis 2/3 des Volumens gefüllt werden.

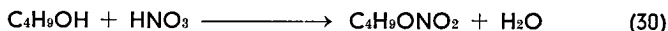
Für die Verbrennungswärmen von Butyl- und Hexylnitrat wurden folgende Werte erhalten.

Butylnitrat: 645,5 Kcal/Mol bei 20° C
 Hexylnitrat: 957,4 Kcal/Mol bei 20° C

Daraus ergeben sich die Bildungswärmen — Differenz zwischen der Verbrennungswärme der Verbindung und den Verbrennungswärmen der Komponenten — zu

—38,1 Kcal/Mol für Butylnitrat und
 —50,7 Kcal/Mol für Hexylnitrat.

Für die Umsetzung



ergibt sich, da die Verbrennungswärme von n-Butylalkohol 639,0 Kcal/Mol¹¹¹⁾, die Bildungswärmen von Salpetersäure flüssig 41,4 Kcal/Mol¹¹²⁾ und diejenige von Wasser flüssig 68,38 Kcal/Mol¹¹³⁾ betragen, der Wert — 14,5 Kcal/Mol.

¹¹¹⁾ Swientoslawski, Am.Soc. **42**, 1904 (1920)

¹¹²⁾ Berthelot, A.chim.phys. (5) **6**, 151 (1875)

¹¹³⁾ Roth, Z.elektrochem. **26**, 1 (1920)

2. Der Siedepunkt von Laurylnitrat.

Der Siedepunkt von Laurylnitrat wurde, da dieser in der Literatur nicht angegeben ist, bestimmt. Das Nitrat wurde vorgängig durch mehrfache fraktionierte Destillation gereinigt. Eine Mikroanalyse des Esters ergab den Wert

ber.: N₂ 6,06 %

gef.: N₂ 5,89 %

Für den Siedepunkt wurde der Wert

88,8 — 90° C_{unk.} bei 0,09 mm Hg

gefunden.

F. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Literatur über die Mischsäure (Schwefelsäure-Salpetersäure - Gemisch) im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Darstellung von organischen Nitraten besprochen.
2. Die Nitrometermethode von Lunge wurde für die Bestimmung der niederen Alkylnitratre angewandt und eine Methode entwickelt, die es gestattet, aliphatische Nitrate und Nitrite nebeneinander in der gleichen Probe auf volumetrischem Wege zu bestimmen.
3. Es wurde die Nitrierung von Aethyl-, Butyl-, Hexyl- und Laurylalkohol mit Mischsäure durchgeführt und dabei der Einfluss der verschiedenen Reaktionsbedingungen systematisch untersucht. Die Schwefelsäure in der Nitriersäure wurde durch Phosphorsäure und Flussäure ersetzt.
4. Es wurde die Nitrierung von Aethyl- und n-Butylalkohol mit verdünnter Salpetersäure bei vermindertem Druck systematisch untersucht.
5. Am Beispiel des n-Butylalkohols wurde erstmals versucht, die Darstellung von Alkylnitraten in der Gasphase durchzuführen. Nach Ausbildung einer geeigneten Apparatur gelang die Nitrierung unter Verwendung von Titanoxyd als Katalysator in Uebereinstimmung mit der Theorie in befriedigender Weise.
6. Es wurden die Verbrennungswärmen von n-Butyl- und n-Hexylnitrat bestimmt, ferner die Löslichkeit von Butylnitrat in Mischsäure und Salpetersäure, sowie der Siedepunkt von Laurylnitrat.

Leer - Vide - Empty

CURRICULUM VITAE.

Ich wurde am 28. November 1919 als Bürger von Ossingen in Ossingen geboren. Hier besuchte ich die Primar- und die Sekundarschule und arbeitete hierauf zweieinhalb Jahre auf dem väterlichen Hof. Vom Herbst 1936 bis Herbst 1937 besuchte ich die Handelsschule in Neuenburg und trat anschliessend in das Institut Minerva in Zürich ein. Nach zweijähriger Vorbereitungszeit bestand ich im Herbst 1939 die Eidg. Maturität, Typus B. Alsdann trat ich in die Chemische Abteilung der E.T.H. ein und erwarb nach wiederholten, längeren Unterbrüchen wegen Militärdienstes im Herbst 1945 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seit November 1945 arbeitete ich an der vorliegenden Arbeit und war gleichzeitig während 2 Jahren als Unterrichtsassistent am Techn.-Chemischen Laboratorium der E.T.H. tätig.

Zürich, August 1948.