

Kolorimetrische Bestimmung von Nitroparaffinen

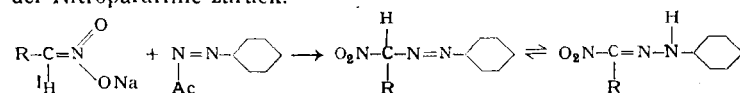
Von Doz. Dr. F. TURBA, Bad Ems, KWI für Arbeitsphysiologie und Doz. Dr. R. HAUL, Chemisches Staatsinstitut Hamburg

Versuche unter Mitarbeit von G. UHLEN

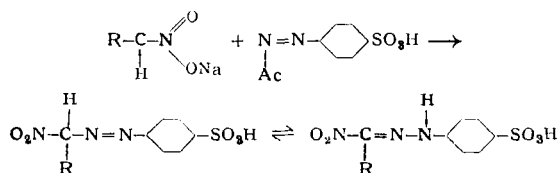
Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die chromatographische Trennung von Nitroparaffinen waren geeignete, vor allem hinreichend empfindliche, kolorimetrische Analysemethoden erforderlich. Bekanntlich zeigen die aliphatischen Nitro-Verbindungen einige sehr charakteristische Farbreaktionen. Die von V. Meyer¹⁾ aufgefundene Reaktion der salpetrigen Säure auf primäre und sekundäre Nitroparaffine, bei der rote bzw. gelbe Alkalisalze der Nitrosäuren und blau gefärbte Lösungen der Pseudonitrole entstehen, wurde bisher jedoch nicht zu quantitativen Bestimmungen herangezogen. Dagegen haben kürzlich E. W. Scott und J. F. Treon²⁾ die bekannte Rotfärbung der Nitroalkane mit Eisen(III)-chlorid zu einer kolorimetrischen Methode ausgearbeitet. Diese ist allerdings nicht auf Nitromethan anwendbar und ihre Empfindlichkeit reichte für unsere Zwecke nicht aus. Zur kolorimetrischen Bestimmung primärer Nitroparaffine haben wir daher eine neue, allgemeiner anwendbare und empfindlichere Methode entwickelt und haben die Pseudonitrol-Reaktion zur quantitativen analytischen Bestimmung sekundärer aliphatischer Nitro-Verbindungen erweitert. Die von P. K. Bose³⁾ beschriebene Farbreaktion mit dem Griess-Ilosvay-Reagens beruht auf dem Nachweis von salpetriger Säure, die durch Alkalien aus den Nitroparaffinen abgespalten wird. Für eine quantitative Bestimmung dürfte diese Reaktion nicht in Betracht kommen. C. D. Manzoff⁴⁾ hat eine spezifische und empfindliche Farbreaktion des Nitromethans mit Vanillin in Gegenwart von Ammoniak angegeben, die vermutlich quantitativ ausgewertet werden könnte.

1. Kolorimetrische Bestimmung primärer Nitroparaffine mit Diazoniumsalzen

Wir griffen auf die von V. Meyer und G. Ambühl⁵⁾ angegebene Kupplungsreaktion von Diazoniumsalzen mit den Alkalisalzen der Nitroparaffine zurück.



Hierbei entstehen Azo-Verbindungen, die durch Umlagerung in Phenylhydrazonen von Nitro-Aldehyden übergehen. Nachdem wir zur Charakterisierung und Abscheidung der Nitroparaffine aus ihren Lösungen die bisher zu diesem Zweck nicht verwendeten schwerlöslichen Naphthylidiazoniumsalze benutzt hatten⁶⁾, war es andererseits naheliegend durch Einführung einer Sulfo-Gruppe den Farbstoff für eine kolorimetrische Bestimmung hinreichend wasserlöslich zu machen. Wir verwendeten deshalb diazotierte Sulfanilsäure.



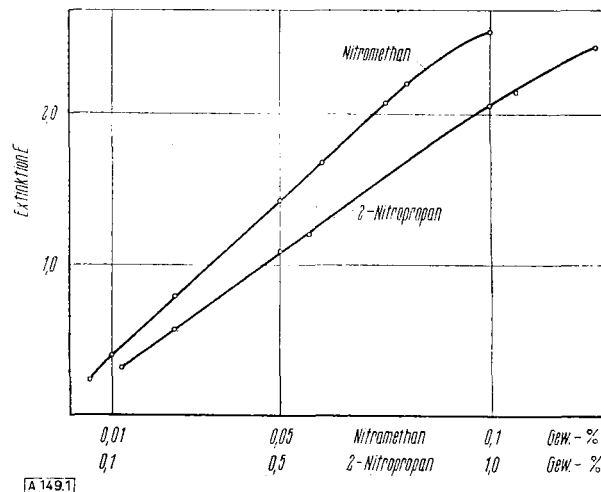
Die bei dieser Reaktion entstehende Färbung zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert, der offenbar das Umlagerungsgleichgewicht beeinflusst.

pH: 1 7 14
Farbe: farbl. rot gelb

Die größte Farbtiefe entsteht in sodaalkalischer Lösung, wobei Nitromethan eine blutrote, Nitroäthan eine kirschrote und 1-Nitropropan eine orangerote Färbung gibt. Für den qualitativen Nachweis sind diese Bedingungen die empfindlichsten; so kann man z. B. die Anwesenheit von 0.001 mg Nitromethan bzw. von 0,005 mg 1-Nitropropan pro cm³ eindeutig nachweisen.

Für die quantitative Bestimmung erwiesen sich jedoch die so erhaltenen Farbtöne als nicht hinreichend beständig. In zahlreichen Versuchen variierten wir deshalb die Konzentration der Lösungen sowie die Reihenfolge und die Art des Zusammen gießens der Reagenzien, bis es uns schließlich gelang, bei einem durch Pufferung eingestellten p_H von etwa 6 ausreichend stabile Farbtöne zu erzielen. Für die quantitativen Bestimmungen wurde daher dieser p_H-Wert eingehalten, wobei Nitromethan eine kirschrote Färbung, Nitroäthan und 1-Nitropropan einen gelben Farbton liefern. Dadurch ist es möglich, Nitromethan bei Verwendung eines geeigneten Grünfilters spezifisch in Gegenwart der übrigen Nitroparaffine zu bestimmen. In dem in Betracht kommenden Konzentrationsbereich sind die Extinktionen gleichmolarer Lösungen von Nitroäthan und 1-Nitropropan etwa gleich und der Farbton derselbe. Es ist daher möglich, die Summe dieser beiden Nitroparaffine mit etwa 10% Genauigkeit kolorimetrisch zu bestimmen⁷⁾.

Sekundäre Nitroparaffine und Alkylnitrite stören diese Farb-reaktion nicht. Sämtliche Färbungen sind etwa 15 min beständig; danach erfolgt allmählich beim Nitroäthan eine Farbvertiefung, beim Nitromethan und 1-Nitropropan eine Aufhellung. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion ist beispielsweise für Nitromethan in Bild 1 veranschaulicht, aus dem die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in dem für die analytischen Bestimmungen gewählten Konzentrationsbereich ersichtlich ist. Zur Kennzeichnung der Genauigkeit der Methode sind in Tabelle 1 die mittleren Fehler der Einzelmessungen angegeben



Nitroparaffin	Filter	Konzentrationsbereich Gew.-Proz. Nitroparaffin	Mittl. Fehler der Einzelmessungen in %
Nitromethan	S 55/37	0,1 – 0,01	1 bis 4
Nitroäthan	K 7/37 S 43	0,25 – 0,01 0,025 – 0,005	1 bis 3 1 bis 5
1-Nitropropan	K 7/37 S 43	0,25 – 0,02 0,0025 – 0,0005	1 bis 3 1 bis 4

Arbeitsvorschrift:

Verwendete Lösungen:

- 9,0 g Natriumnitrit (p. a.) in 1000 cm³ dest. Wasser;
- 7,2 g reinste (!) Sulfanilsäure (Sehering DAB 6) und 18 cm³ konz. Salzsäure (1,19) in 1000 cm³ dest. Wasser;

⁷⁾ Während die spezifische Bestimmung des Nitromethans auch neben Nitroäthan und Nitropropan gelingt, können die beiden letzteren in Gegenwart von Nitromethan weder einzeln noch als Summe nach dieser Methode erfaßt werden. Es ist jedoch wenig aussichtsreich eine spezifische Farbreaktion zur Bestimmung von Nitroäthan und Nitropropan aufzusuchen, da sich zwar Nitromethan als Anfangsglied der homologen Reihe bei einigen Reaktionen abweichend verhält, bei den übrigen Gliedern etwaige Unterschiede sich mit zunehmender Kettenlänge immer mehr verwischen. Immerhin kann man nach der Methode von Scott und Treon wenigstens annähernd die Summe von Nitroäthan und 1-Nitropropan auch in Anwesenheit von Nitromethan bestimmen. Die Extinktion liegt beim 1-Nitropropan um etwa 15% höher als bei einer gleichkonzentrierten Nitroäthan-Lösung, wie wir in Übereinstimmung mit den amerikanischen Autoren festgestellt haben.

¹⁾ V. Meyer u. J. Locher, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 670 [1874].
²⁾ E. W. Scott u. J. F. Treon, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 12, 189 [1940].
³⁾ P. K. Bose, Analyst 56, 504 [1931].
⁴⁾ C. D. Manzoff, Z. Nahr. u. Genußm. 27, 469 [1941].
⁵⁾ V. Meyer u. G. Ambühl, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 751, 1973 [1875].
⁶⁾ Die Kondensationsprodukte von Nitroparaffinen mit Diazobenzol oder Diazotoluol erwiesen sich für die Chromatographie der an sich farblosen aliphatischen Nitro-Verbindungen als besonders geeignet, da die Trennung in gefärbte Zonen erkennbar ist.

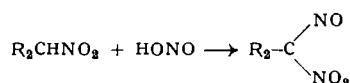
3. 15,01 g Glykokoll (Merck) und 11,70 g Natriumchlorid (p. a.) in 1000 cm³ Wasser, davon 20 cm³ zu 80 cm³ 1/6 n Kalilauge;
4. Nitroparaffin in 10 % wäbrigem Methanol.

In einem Reagenzglas werden 1 cm³ der zu untersuchenden Nitroparaffin-Lösung (4) mit 2 cm³ der Pufferlösung (3) gemischt, dazu läßt man aus einer 5 cm³-Pipette unter dauerndem, kräftigen Schütteln des Reagenzglases in einem gleichmäßigen Strahl eine Diazonium-Lösung einfließen, die durch Vermischen gleicher Teile der Lösungen (1) und (2) hergestellt wurde. Die Extinktionsmessungen erfolgen unmittelbar anschließend im *Pulfrich*-Photometer in Küvetten von 1 cm Schichtdicke mit den in Tab. 1 angegebenen Filtern.

Wir erwähnen noch eine weitere Möglichkeit zur spezifischen, kolorimetrischen Nitromethan-Bestimmung, die auf der Erfassung der durch die Nitrogruppe beweglich gemachten Wasserstoffatome durch eine Kondensationsreaktion beruht. Die Kondensation mit Aldehyden ist zur Bestimmung der Nitroparaffine zwar vorgeschlagen⁸⁾, unseres Wissens aber nicht zu einer quantitativen Methode entwickelt worden. Eigene Versuche in dieser Richtung waren insofern aussichtsreich, als sich Nitromethan in alkalischer Lösung mit 1,2-naphthochinon-4-sulfosaurem Natrium zu einem tief violett-roten Farbstoff kondensieren läßt, während Nitroäthan und Nitropropan unter gleichen Bedingungen nur ganzschwache Gelbfärbungen ergeben.

2. Kolorimetrische Bestimmung sekundärer Nitroparaffine mit der Pseudonitrolreaktion

Die bei der Umsetzung sekundärer Nitroparaffine mit salpetriger Säure



entstehenden Pseudonitrole sind in Wasser, Säuren und Laugen unlösliche und farblose Substanzen. Sie lösen sich bekanntlich in organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe. Für eine kolorimetrische Methode kam es nun darauf an, ein geeignetes und hinreichend schwerflüchtiges Lösungsmittel zu finden. Es erschien uns zweckmäßig, ebenso wie beim qualitativen Nachweis, bei dem man meist mit Äther ausschüttelt, ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel zu wählen, um einerseits Färbungen der wäßrigen Schicht nicht mitzuerfassen und andererseits die Reaktion empfindlicher zu machen. Nach unseren Erfahrungen bewährt sich Toluol besonders gut und ist vorteilhafter als z. B. Amylalkohol.

Die beim qualitativen Nachweis auch in großer Verdünnung

⁸⁾ W. F. Machte, E. W. Scott, J. F. Treon, J. ind. Hyg. Toxicol. 22, 315–32 [1940].

Zuschrift

Die Stalin-Prämie

Von J. von MICKWITZ, Ahrensböck in Holstein.

1939 begründete die Sowjetregierung aus Anlaß des 60sten Geburtstages Josef Wissarionowitsch Stalins die sogenannte *Stalin-Prämie*. Diese Prämie, die in zwei Stufen verliehen wird, gilt als Preis für besonders hervorragende russische Arbeiten auf allen Gebieten der Wissenschaften, Technik und Kunst und soll den Nobelpreis ersetzen, den die Russen für sich ablehnen. Die in Betracht kommenden Arbeiten eines Jahres werden von einer Kommission, die sich aus bekannten russischen Wissenschaftlern, Wirtschaftsführern und Persönlichkeiten des öffentlichen Lebens zusammensetzt, bewertet und die für eine Prämierung würdig befundenen der Regierung vorgeschlagen. Die alljährlich einmal vom Ministerrat der UdSSR verliehene Prämie gilt als höchste Ehrung, wobei der Preisträger in der ersten Stufe 200000, in der zweiten Stufe 100000 Rubel erhält. Namen, Bild und Verdienste der Träger der Prämie werden in der sowjetamtlichen Presse veröffentlicht.

Von den 1946 verliehenen Preisen sind folgende hervorzuheben: 5 Prämien für die Ausarbeitung neuer Forschungsmethoden auf dem Gebiet der analytischen Chemie seltener Metalle; 3 Prämien für Verfahren zur Gewinnung pharmazeutischer Präparate aus sibirischen Arzneipflanzen; 5 Prämien für eine neue Methode zur Gewinnung von Essigsäure aus Holz-Generatorgas; 5 Prämien für die Entwicklung und die technische Verwirklichung neuer Verfahren zur Erzeugung synthetischer Harze, Öle und Lacke; 4 Prämien für die Ausarbeitung neuer Oxydationsverfahren in der Erdölchemie; 2 Prämien, von denen die Veröffentlichung nur „die Ausarbeitung einer neuen Methode zur Gewinnung eines chemischen Produktes“ erwähnt, wobei hier darauf hingewiesen werden muß, daß die beiden Preisträger, F. A. Toropow und M. D. Kraschemikow, schon seit Jahren wiederholt durch Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Silicat-Chemie in Erscheinung getreten sind; auf dem Sprengstoffgebiet wurden 5 Prämien, für chemisch-technische Ausarbeitungen eine ganze Reihe weiterer ausgeteilt. Eine größere Anzahl von Preisträgern hat sich bei der Erforschung und Nutzbarmachung von Bodenschätzen aller Art einen Namen gemacht. Zuletzt seien noch A. A. Lebedjew und seine Mitarbeiter W. N. Wernzer und N. G. Sandin erwähnt, die sich durch die Entwicklung eines Elektronen-Mikroskopes hervorgerufen haben.

Die von dem Ministerrat für 1947 verliehenen *Stalin-Prämien* wurden in der „Prawda“ und der „Iswestija“ am 30. Mai veröffentlicht. Den Vorsitz

mit bloßem Auge noch wahrnehmbare Blaufärbung gibt jedoch selbst mit den günstigsten zum *Pulfrich*-Photometer gelieferten Filtern eine für genaue Messungen zu geringe Extinktion. Man ist daher auf Messungen von Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,25 bis 1,25 Gewichtsprozent angewiesen. Der mittlere Fehler der Einzelmessungen beträgt dann höchstens 6%. Die Gültigkeit des *Lambert-Beerschen* Gesetzes geht aus der in Bild 1 ersichtlichen Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion hervor. Die Färbung bleibt innerhalb der ersten Viertelstunde praktisch konstant, hellt sich dann langsam auf und erreicht nach mehreren Stunden einen Endwert.

Die Farbreaktion wird nicht gestört durch: primäre Nitroparaffine (Nitromethan, Nitroäthan), 1,1-Dinitropropan und Alkylinitrite.

Arbeitsvorschrift:

Zu 10 cm³ einer Lösung von 25 bis 125 mg 2-Nitropropan in wäbr. 40 % Methanol wurden 5 cm³ einer frisch bereiteten 10 % Natrium-nitrit-Lösung hinzugefügt und 3 min in Eis gekühlt. Hierauf wurde mit 15 cm³ Toluol versetzt und 2 cm³ einer 5 n Schwefelsäure unter Umschütteln zugeetropt. Nun wurde die Flüssigkeit bis zur Entfärbung der wäßrigen Schicht geschüttelt, die Toluol-Schicht im Scheidetrichter abgetrennt, durch ein trockenes Filter filtriert und in Küvetten von 3 cm Schichtdicke mit dem Filter S 61 im *Pulfrich*-Photometer innerhalb der ersten 10 min gemessen.

Kolorimetrische Bestimmung von Dinitroparaffinen⁹⁾

Die von uns am Beispiel des 1,1-Dinitropropan entwickelte Methode beruht darauf, daß dessen Alkalisalze intensiv kanariengelb gefärbt sind. Die farblosen Salze der Mono-Nitroparaffine beeinflussen diese Bestimmung nicht. Erwähnenswert ist, daß sich die Salzbildung des 1,1-Dinitropropan bereits bei pH 7 vollzieht, während die Mononitroparaffine bei diesem pH noch nicht als Salze vorliegen. Letztere können unter diesen Bedingungen daher durch erschöpfendes Ausschütteln, z. B. mit Chloroform vom Dinitroparaffin getrennt werden.

Zu 3 cm³ einer 0,003 bis 0,2proz. Lösung von 1,1-Dinitropropan in 50 % Methanol wurden 2 cm³ 1 n Natronlauge zugefügt und mit dem Filter S 43 in 1 cm-Küvetten im *Pulfrich*-Photometer gemessen.

Vorliegende Untersuchung wurde 1944 im KWI für Physikalische Chemie und Elektrochemie ausgeführt. Eingeg. am 17. Juni 1948. [A 149].

⁹⁾ Bei der Gasphasennitrierung des Propan (Hass u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. 33, 1138 [1941]) könnten grundsätzlich folgende Dinitroparaffine entstehen: 1,1-, 2,2-, 1,2- und 1,3-Dinitropropan. Davon scheidet auf Grund seiner großen Zersetzlichkeit das 1,3-Dinitropropan mit ziemlicher Sicherheit aus (Keppler u. V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1710 [1892]). Die Existenz des 1,2-Dinitropropan ist bisher noch nicht sicher erwiesen. Zur Bestimmung des 2,2-Dinitropropan haben wir bisher noch keine Methode aufgefunden, da es infolge seines Charakters als tertiäre Nitro-Verbindung, d. h. wegen des Fehlens eines aktiven Wasserstoffatoms nach den von uns geprüften Methoden nicht erfaßt werden kann.

der Gutachterkommission führte der Akademiker A. N. Nessmejanow, Mitglieder waren der Akademiker S. I. Wawilow, Vorsitzender der Akademie der Wissenschaften der UdSSR; die Akademiker S. L. Ssoblew, K. I. Ssatpajew, M. W. Kirpitschew; die Professoren I. G. Kljaskin, M. A. Ssawerin; der Minister für höheres Bildungswesen S. W. Kaflanow; der Minister der Kohlenwirtschaft in den Westgebieten A. F. Sassadjko; der Minister für die Nahrungsmittel-Industrie W. P. Solow u. a. m.

Eröffnet wird die Liste der sogenannten „Laureaten“ mit den Prämierten für Arbeiten auf dem Gebiet der Physikalisch-Mathematischen Wissenschaften. Die Hauptprämie wurde dem Akademiker A. I. Alichanow und dem aktiven Mitglied der armenischen Akademie der Wissenschaften und Direktor des physikalischen Instituts Armeniens A. I. Alichanjan für eine von beiden gemeinsam im Zeitraum von fünf Jahren durchgeführte Arbeit zur Erforschung der kosmischen Strahlen verliehen. Die Ergebnisse ihrer Forschungen waren 1945–1947 unter folgenden Titeln veröffentlicht worden: „Die Zusammensetzung der weichen Komponente kosmischer Strahlen in einer Höhe von 3250 m über dem Meeresspiegel“, „Über die Existenz von Teilchen, deren Masse zwischen der Masse des Mesotrons und des Protons liegt“ und „Spektrum der Massen der Varitronen“.

Einen Preis der zweiten Stufe für Physik erhielt das korrespondierende Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR und Laboratoriumsleiter beim Institut für physikalische Probleme bei der Akademie, A. I. Schalnikow. Seine Arbeiten waren unter der Überschrift: „Struktur von Supraleitern im Zwischenstadium“ und „Oberflächenerscheinungen bei Supraleitern im Zwischenstadium“ veröffentlicht worden, in denen vor allem die Elektroleitfähigkeit von Metallen bei verschiedenen Temperaturen, bis zum absoluten Nullpunkt behandelt wird.

Als Mathematiker werden der Professor N. G. Tschebotarew für „fundamentale Erforschung der Theorie algebraischer Gleichungen“, der Professor an der Universität Leningrad, W. I. Ssmirnow, für seinen „Kursus der höheren Mathematik“ und der Professor bei dem gleichen Institut, G. M. Golusin, für die Entwicklung seiner Theorien über Funktionen die in der Aero- und der Hydrodynamik eine Rolle spielen, mit der Prämie der ersten bzw. der zweiten Stufe ausgezeichnet.