

**POLAROMETRISCHE ERGEBNISSE ÜBER DIE KINETIK
UND DAS GLEICHGEWICHT ZWISCHEN NITRO - FORM
UND ACI - IONEN VON NITROPARAFFINEN**

von

D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS und P. G. MAVRIDIS

POLAROMETRISCHE ERGEBNISSE ÜBER DIE KINETIK UND DAS GLEICHGEWICHT ZWISCHEN NITRO - FORM UND ACI - IONEN VON NITROPARAFFINEN

von

D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS und P. G. MAVRIDIS

(Physikalisch - chemisches Laboratorium der Universität Thessaloniki)

Zusammenfassung: Die Kinetik der Umwandlung der Nitro - Form von verschiedenen einfachen aliphatischen Nitroparaffinen in die entsprechenden aci - Ionen wird in alkalischen gepufferten Wasser - Methanol - Lösungen durch die polarometrische Methode untersucht. Die Geschwindigkeit, mit der das System den Gleichgewichtszustand erreicht, hängt hauptsächlich vom pH der Lösung ab und ist in Glycinpufferlösungen fast dreimal so hoch wie in Boratpufferlösungen von dem gleichen pH - Wert.

Bei primären normalen Nitroparaffinen ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) der selben Größenordnung gefunden. Im Falle des 2 - Nitropropanes ist die RGK um eine Zehnerpotenz kleiner als diejenige des 1 - Nitropropanes unter gleichen Bedingungen von pH und Temperatur.

Es wurde festgestellt, dass die Änderung der Ionenstärke wie auch des Methanol - Gehaltes der Lösung, bis zu einem Gehalt von 40% v/v an MeOH, keinen wesentlichen Einfluss auf die RGK hat.

Das thermodynamische Gleichgewicht, das sich zwischen der Nitro - Form und den aci - Ionen der aliphatischen Nitroparaffine einstellt, wurde auch untersucht und seine Konstante (pK_N) durch die polarometrischen Ergebnisse in alkalischen gepufferten Lösungen ermittelt. Die pK_N - Werte sind unabhängig von der Art des Puffersystems, vergrössern sich schrittweise vom Nitroäthan zum 1 - Nitrohexan und neigen zu einem Grenzwert. Unter den selben Bedingungen ist das pK_N des

2 - Nitropropans wesentlich kleiner desjenigen des 1 - Nitropropans.

Abstract: The kinetics of transformation of some simple nitroalkanes from nitro-form into corresponding nitronate anions (aci-ions) in basic buffered aqueous methanol solutions is studied polarometrically. The rate with which the system approaches to the equilibrium depends mainly on the pH-value of the solution and in glycinate buffers is almost three times greater than in borate of the same pH.

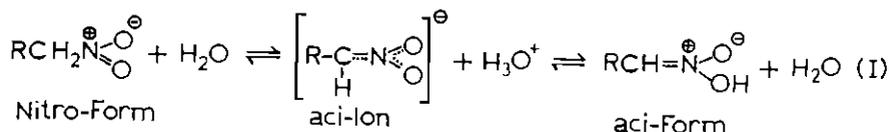
Primary normal nitroalkanes have rate constants of the same order. 2-nitropropan has a rate constant of almost ten times lower than that of 1-nitropropane under the same pH-value and temperature.

It was ascertained that the change of the ionic strength as well as the variation of methanol up to 40% v/v have not any remarkable influence on the rate constant.

The thermodynamic equilibrium that is established between the nitro-form and aci-ions of nitroalkanes is also studied and its constant is calculated from the polarometric results in basic buffered solutions. The values of pK_N are independent of the nature of the buffer and increase from nitroethane to 1-nitrohexane tending to a limiting value. The pK_N of 2-nitropropane is under the same conditions quite smaller than that of 1-nitropropane.

Bekanntlich bilden primäre und sekundäre Nitroparaffine in alkalischen wäßrigen Lösungen mit einer für echte Säuren ungewöhnlich kleinen Reaktionsgeschwindigkeit salzartige Verbindungen.

Das Gleichgewicht der Ionisation dieser Nitroverbindungen in wäßrigen Lösungen kan durch folgende protolytische Reaktion wiedergegeben werden ¹.



Dieses Reaktionsschema steht mit der Ansicht von Belikow und seinen Mitarbeitern im Einklang ². Im Gegensatz zum von Turnbull

und Maron angenommenen Mechanismus³, nach dem sich ein Gleichgewicht zwischen den Anionen der Nitro- und den der aci-Form einstellt, kamen Belikow und seine Mitarbeiter zur Schlußfolgerung, daß die Tautomerisierung über die Dissoziation der Nitro- und aci-Form zu einem einzigen Anion erfolgt².

Das mesomere aci-Ion bildet sich aus der Nitro-Form mit viel kleinerer Geschwindigkeit als aus der aci-Form. Dementsprechend ist die Neutralisierung der Nitro-Form mit NaOH eine langsame Reaktion, die zur Bildung des entsprechenden Natriumsalzes führt. Wenn dagegen in dem Natriumsalz eine Säure zugesetzt wird, verbindet sich das mesomere Ion mit einem Proton an der Stelle des Sauerstoff-Atoms und gibt die aci-Form viel schneller als bei der Wiedervereinigung an der Stelle des Kohlenstoff-Atoms zur Bildung der Nitro-Form⁴. Aus diesem Grund gibt der Zusatz von Säure in dem Salz des Nitroparaffins zunächst fast quantitativ die aci-Form, welche viel instabiler als die Nitro-Form ist. Im Verlauf der Zeit verwandelt sich die aci-Form in die stabilere Nitro-Form⁵. Gleichzeitig bilden sich noch Carbonylverbindungen (Nef'sche Reaktion) und andere Nebenprodukte⁶, besonders wenn die zugesetzte Säure stark ist.

Für das Gleichgewicht zwischen Nitro-Form und aci-Ionen haben wir also

$$K_N = \frac{[\text{aci-Ion}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Nitro-Form}]}, \quad (1)$$

während für das Gleichgewicht zwischen der aci-Form und den aci-Ionen das Verhältnis

$$K_{\text{aci}} = \frac{[\text{aci-Ion}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{aci-Form}]} \quad (2)$$

gilt.

Aus der Kombination dieser Gleichungen ergibt sich die Gleichgewichtskonstante der Tautomerisierung, K_T :

$$\frac{K_N}{K_{\text{aci}}} = K_T = \frac{[\text{aci-Form}]}{[\text{Nitro-Form}]} \quad (3)$$

Turnbull und Maron³ erhielten durch potentiometrische Messungen für das Nitroäthan in wäßrigen Lösungen bei 25°C die Werte: $K_N = 3,50 \cdot 10^{-9}$ ($pK_N = 8,45$), $K_{\text{aci}} = 3,93 \cdot 10^{-5}$ ($pK_{\text{aci}} = 4,40$) und $K_T = 8,91 \cdot 10^{-5}$. Wheland und Farr⁷ fanden durch die gleiche Methode von Turnbull und Maron in wäßrigen Lösungen bei 25°C die pK_N -

Werte 8,60 und 8,98 für das Nitroäthan und das 1 - Nitropropan entsprechend. Für die letzte Verbindung wurden von Belikow und seinen Mitarbeitern in wäßrigen Lösungen die Werte $K_N = 2.10^{-9}$ ($pK_N = 8,70$) und $K_{aci} = 2,5.10^{-5}$ ($pK_N = 4,6$) gefunden^{2,8}. Es ist also ersichtlich, daß die aci - Form viel mehr sauer als die Nitro - Form ist, was auch im Falle des 2 - Nitropropan geschieht ($pK_N = 7,67$ und $pK_{aci} = 5,11$)³.

Wir haben dadurch in den alkalischen Lösungen von Nitroparaffinen hauptsächlich ein Gleichgewicht zwischen der Nitro - Form und den aci - Ionen. Die Menge der aci - Form in den alkalischen Lösungen ($pH > 8$) ist wegen des verhältnismäßig großen Wertes der Ionisationskonstante (K_{aci}) unbedeutend.

Andererseits wurde festgestellt, daß die polarographische Grenzstromstärke der primären und sekundären aliphatischen Nitroparaffinen^{9,10}, wie auch der arylaliphatischen und hydraromatischen Nitro - Verbindungen¹¹ in den alkalischen Lösungen bei Erhöhung des pH - Wertes regelmäßig verringert wird, wegen der Umwandlung der Nitro - Form in die aci - Ionen, welche polarographisch inaktiv sind. Auf Grund dieser Tatsache haben Miller, Arnold und Astle die Kinetik der Umwandlung der Nitro - Form des Nitroäthans in alkalischen Pufferlösungen bei 25°C polarographisch untersucht¹². Sie haben angenommen, daß die Reaktion dieser Umwandlung pseudomonomolekular verläuft, da die Konzentration der OH - Ionen in gepufferten Lösungen konstant bleibt.

In einer früheren polarographischen Arbeit über das Gleichgewicht zwischen Nitro - Form und aci - Ionen von Nitroäthan in wäßrigen, Methanol - Wasser - und Dioxan - Wasser - Lösungen haben wir bemerkt¹³, daß die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht in den wäßrigen alkalischen Pufferlösungen (bei 25°C) einstellt, kleiner ist als die von Miller, Arnold und Astle gefundene. Diese Tatsache gab Anlaß zu einer systematischen Untersuchung des Einflusses der Natur des Puffersystems auf die Kinetik der Umwandlung von Nitroäthan¹. So wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit bei gleichem pH - Wert nicht einheitlich ist, sondern von der Natur des Puffersystems abhängt. Die Diskrepanz zwischen unseren Ergebnissen und denjenigen von Miller und Mitarbeitern lag darin, daß sie Glycinpuffersysteme wogegen wir Boratpuffersysteme benutzt haben. Als wir auch Glycinpuffersysteme verwendeten, stimmten die von uns erhaltenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) mit den von ihnen gefundenen bei gleichem pH - Wert gut überein. Die

größere Geschwindigkeit, die bei Verwendung von Glycin als Puffersystem beobachtet wird, wurde auf die katalytische Wirkung des Glycins zurückgeführt¹. Folglich hängt die RGK der Umwandlung der Nitroparaffine in ihre aci-Ionen sogar für das gleiche pH von der Art des verwendeten Puffersystems ab, was auch mit den Beobachtungen von anderen Forschern in Einklang ist^{2,14}. Es muß jedenfalls betont werden, daß die Gleichgewichtslage zwischen den Molekeln der Nitro-Form und den aci-Ionen bei gleichem pH vollkommen unabhängig von der Art des Puffersystems ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine systematische und vergleichende Untersuchung der Kinetik der Umwandlung und des Gleichgewichts zwischen Nitro-Form und aci-Ionen der einfachen Nitroparaffine (Nitroäthan, 1-Nitropropan, 2-Nitropropan, 1-Nitrobutan, 1-Nitropentan und 1-Nitrohexan) unternommen. Das Nitromethan ist für derartige Untersuchungen nicht geeignet, wegen seiner weiteren Umwandlung teilweise in Metbazonat-Ionen^{1,15,16}. Sowohl die Untersuchung der Kinetik der Umwandlung der Nitro-Form in die aci-Ionen wie auch des sich zwischen ihnen eingestellten Gleichgewichts erfolgte durch polarometrische Messungen.

Experimentelles: Die verwendeten Meßgeräte und die übrige experimentelle Details wurden in anderen Stellen beschrieben^{1,13}.

Nitroäthan, 1-Nitropropan und 2-Nitropropan «puriss p.a.» wurden von der Firma Ferak Berlin geliefert. Die übrigen Nitroverbindungen, Reinheitsgrad «pulum» der Firma Fluka A. G., wurden vor der Benutzung durch Destillation in einer 50-cm-Säule unter reduziertem Druck gereinigt.

Wegen der geringen Löslichkeit der höheren Nitroparaffinen im Wasser wurde durchweg der Untersuchung ein Wasser-Methanol-Gemisch (5% v/v an MeOH) als Lösungsmittel benutzt, damit wir vergleichbare Ergebnisse bekommen konnten.

Ergebnisse und Diskussion: In Tab. I werden, als Beispiel, die Werte des Diffusionsgrenzstroms des 1-Nitropropan in Borat-Pufferlösungen von pH = 9,02, Ionenstärke 0,1 und Temperatur $25 \pm 0,1^\circ$ C bei verschiedenen Zeiten aufgeführt. Aus diesen Werten kann man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) ermitteln. In alkalischen gepufferten Lösungen soll die Konzentration der aci-Form unbedeutend sein und die Konzentration der Hydroxyl-Ionen konstant bleiben. Dementsprechend wird die Reaktion der Umwandlung

der Nitro - Form in die aci - Ionen als pseudomonomolekulare angenommen. Da aber die Reaktion nach beiden Richtungen verläuft, gilt für ihre Kinetik die kinetische Gleichung der entgegengesetzten Reaktionen erster Ordnung. Durch das Einsetzen der polarometrischen Größen nimmt sie dann die folgende Form ^{1,13}:

$$k = \frac{(ia)_o - (ia)_G}{(ia)_o \cdot t} \cdot 2,303 \log \frac{(ia)_o - (ia)_G}{(ia)_t - (ia)_G} \quad (4)$$

worin $k = \text{RGK}$, $t = \text{Zeit}$, $(ia)_o$, $(ia)_t$ und $(ia)_G = \text{Höhe der Stufe}$, d.h. der Diffusionsstrom, zur Zeit Null und t und im Gleichgewichtszustand entsprechend bedeuten. Auf Grund der Werte des Diffusionsstroms und der Gl. (4) wurden die RGK - Werte bei der Umwandlung des 1 - Nitropropans in die entsprechenden aci - Ionen berechnet, die in der letzten Spalte der Tab. I angegeben werden.

TABELLE I

Werte des Diffusionsstroms und der RGK von 1-Nitropropan ($C_o = 10^{-3}M$) in boratalkalischer Pufferlösung $pH = 9,02$, $I = 0,1$ bei $25^\circ C$, $(ia)_G = 6,8\mu A$.

Zeit t [min]	Diffusionsstrom $(ia)_t$ [μA]	RGK [$k \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$]
0	18,7	—
18	16,9	5,8
30	15,9	5,7
45	15,0	5,3
60	13,9	5,5
88	12,4	5,4
115	11,1	5,6
150	10,0	5,6
180	9,3	5,5
240	8,2	5,7
300	7,6	5,7
360	7,3	5,6

Aus den Tabellenwerten ergibt sich für die RGK der vorliegenden Umwandlung ein Mittelwert von $k_B = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Bei der Verwendung einer Glycinpufferlösung von ähnlichen pH - Wert ($pH = 9,03$) wurde der Mittelwert $k_G = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ für die RGK des 1 - Nitropropans erhalten.

Das Verhältniss zwischen k_G und k_B ist also:

$$\frac{k_G}{k_B} = \frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{5,6 \cdot 10^{-3}} = 2,9 \quad .$$

In Abb. 1 wird die zeitliche Verminderung des Diffusionsstroms während der Umwandlung des 1 - Nitropropans in die entsprechenden aci - Ionen bei pH - Werten 8,7 und 9,0 und bei Verwendung sowohl von Boratpuffer - wie auch Glycinpufferlösungen bei 25°C dargestellt.

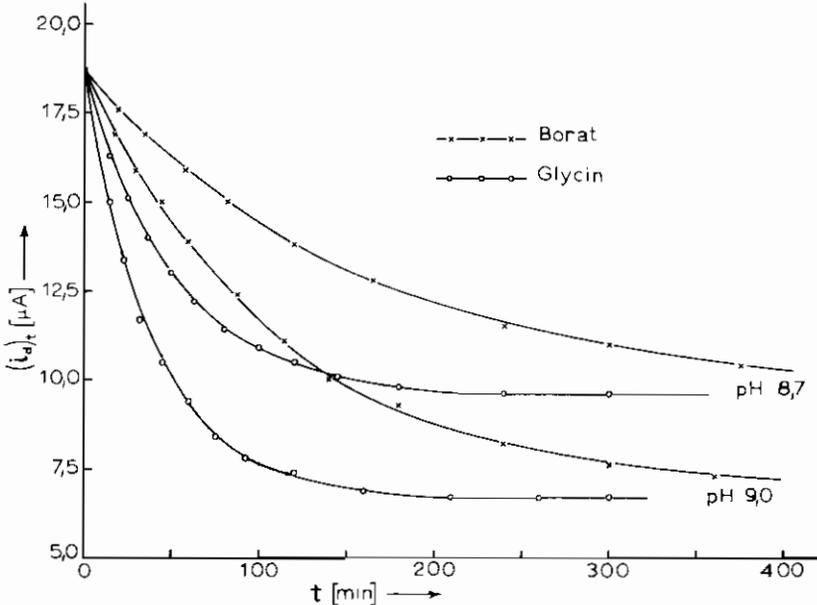


Abb. 1

Ebenso ist aus dieser Abb. ersichtlich, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung bei gleichen pH - Werten tatsächlich größer im Falle des Glycinpuffersystems ist. Die katalytische Wirksamkeit des Glycinpuffersystems ist also deutlicher als die des Boratpuffersystems, da die Reaktion der Protonenentfernung der allgemeinen Säure - Basekatalyse unterworfen ist.

Der Quotient der RGK von Glycinsystem, k_G , und von Boratsystem, k_B , hat fast den gleichen Wert bei $\text{pH} = 8,7$ wie bei $\text{pH} = 9,0$.

$$\text{Bei } \text{pH} = 8,7 : \quad \frac{k_G}{k_B} = \frac{9,7 \cdot 10^{-3}}{3,1 \cdot 10^{-2}} = 3,1 \quad .$$

Fast gleiches Verhältniss wird auch im Falle des Nitroäthans in wäßrigen Lösungen beobachtet. In diesem Falle sind die RGK - Werte bei verschiedenen pH - Werten wie folglich gefunden worden:

$$\begin{aligned} \text{pH} = 8,8 & : k_B = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ und } k_G = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \\ \text{pH} = 9,2 & : k_B = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ und } k_G = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

Davon erhalten wir für das Verhältniss $\frac{k_G}{k_B}$:

$$\text{Bei pH} = 8,8 : \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{5,2 \cdot 10^{-3}} = 2,9 \text{ und bei pH} = 9,2 : \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{9,4 \cdot 10^{-3}} = 3,0 .$$

Aus der Gl. (4) geht hervor, daß der Logarithmus der Differenz $(i_d)_t - (i_d)_G$ eine lineare Funktion der Zeit ist. Diese Abhängigkeit wird graphisch in Abb. 2 im Falle des 2 - Nitropropans bei zwei pH - Werten aufgetragen, die einerseits durch Boratpuffer - und andererseits durch Glycinpufferlösungen hergestellt wurden.

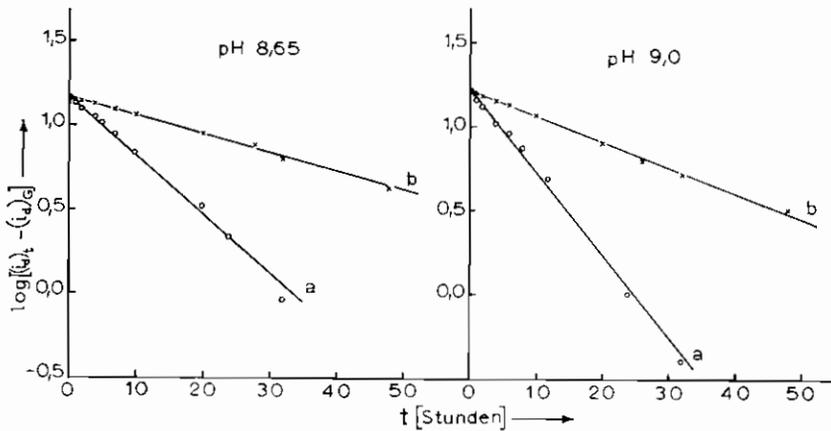


Abb. 2

Aus den Neigungen der graphischen Darstellung wurden die folgenden RGK - Werte für die Umwandlung des 2 - Nitropropans in die entsprechenden aci - Ionen ermittelt.

$$\text{pH} = 8,65 : k_B = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ und } k_G = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} .$$

$$\text{pH} = 9,0 : k_B = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ und } k_G = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} .$$

Ebenso im Falle des 2 - Nitropropans hat der Quotient $\frac{k_G}{k_B}$ beim gleichen pH - Wert fast denselben Wert, wie im Falle des Nitroäthans und des 1 - Nitropropans:

$$\text{Bei pH} = 8,65 : \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{3,5 \cdot 10^{-4}} = 3,1 \text{ und bei pH} = 9,0 : \frac{1,7 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-4}} = 3,1 .$$

Bei Verwendung also von Glycin als Puffersystem ist die Geschwindigkeit der Umwandlung der Nitroparaffine in die entsprechenden aci - Ionen dreimal größer als die entsprechende Geschwindigkeit

bei der Verwendung von Borat als Puffersystem des gleichen pH - Werts, was auf die größere katalytische Wirksamkeit des Glyeins auf die Protonenentfernung zurückgeführt wird.

In der Tab. II werden die RGK - Werte der Umwandlung der untersuchten Nitroparaffine in die entsprechenden aci - Ionen in Boratpufferlösungen (5% v/v an MeOH) von pH = 9,02 zusammengefasst. Diese Werte wurden durch beide Verfahren, graphisch bzw. rechnerisch, ermittelt.

TABELLE II

RGK-Werte der Umwandlung von Nitroparaffinen bei boratalkalischer Pufferlösung von pH = 9,02. I = 0,1, 5% v/v MeOH bei 25°C.

Nitroparaffine	RGK-Wert
Nitroäthan	$8,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
1-Nitropropan	$5,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
1-Nitrobutan	$8,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
1-Nitropentan	$6,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
1-Nitrohexan	$5,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
2-Nitropropan	$5,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

Es muß betont werden, daß die RGK des sekundären Nitropropan um eine Zehnerpotenz kleiner ist als die des primären Nitropropan, während die der normalen primären Nitroparaffine der gleichen Größenordnung ist. Das gleiche Verhältniss gilt auch bei anderen pH - Werten, gleichgültig ob Boratpuffer - oder Glycinpufferlösungen benutzt werden.

Unter Veränderung der Ionenstärke von 0,05 bis 0,3 bei gleichem pH wurde keine wesentliche Änderung der RGK - Werte gefunden, wie auch im Falle des Nitroäthans in wäßrigen Lösungen¹. Dies kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Reaktion zwischen neutralen Molekeln und Ionen stattfindet. Aus der Kombination der Debye - Hückel - Theorie und der Theorie des Übergangszustandes geht für den Einfluß der Ionenstärke, I, auf die RGK hervor, daß bei Ionenreaktionen, bei denen auch der aktivierte Komplex Ionencharakter hat, die folgende Beziehung gilt¹⁷:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{2z_A z_B A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (5)$$

wobei k_0 die RGK bei idealem Verhalten der Lösung, also bei unend-

licher Verdünnung, z_A und z_B die Valenzwerte der reagierenden Partner, A und B Konstanten, die vom Lösungsmittel und der Temperatur abhängig sind, und α einen Mittelwert für die Ionenradien bedeuten. Wenn ein neutrales Molekül mit einem Ion reagiert (also $z_A = 0$), ist nach der Beziehung (5) — wenigstens in verdünnten Lösungen — kein Einfluß der Ionenstärke zu erwarten.

Die Zugabe von Methanol, also die Änderung der Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels, hat ebenfalls praktisch keine deutliche Wirkung auf die RGK der Umwandlung wenigstens bis zu einem Methanolgehalt von 40% v/v. Dies kann durch folgende Nachdenken eine Erklärung finden.

Die freie Enthalpie für die Aufladung eines Ions vom Radius r in einem kontinuierlichen Medium, dessen Dielektrizitätskonstante D ist, wird durch die bekannte Born'sche Gleichung angegeben:

$$\Delta G_{el} = \frac{z^2 e^2}{2Dr} \quad (6)$$

Für die Bildung des aktivierten Komplexes aus einem Ion gilt für den elektrostatischen Anteil der freien Enthalpie der Aktivierung

$$\Delta G_{el}^* = \frac{z^2 e^2}{2D} \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (7)$$

wobei r^* und r die Radien des Komplexes und des Ions entsprechend bedeuten. Durch Kombination dieser Gleichung mit der Eyring'schen Gleichung des aktivierten Komplexes folgt für die RGK

$$\ln k = \ln k'_0 + \frac{Nz^2 e^2}{2DRT} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^*} \right) \quad (8)$$

worin k'_0 die RGK im Medium mit unendlicher DK darstellt¹⁷. Da aber im vorliegenden Falle die Änderung der DK des Mediums praktisch keine Wirkung auf die RGK hat, führt dies zu der Annahme, daß zwischen den Radien des solvatisierten Ions und des aktivierten Komplexes kein großer Unterschied existieren soll.

In alkalischen gepufferten Lösungen der Nitroparaffine stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Nitro-Form und den aci-Ionen ein. Nachdem das System den Gleichgewichtszustand erreicht hat, bleibt der Diffusionsgrenzstrom unverändert. Die Höhe der polarographischen Welle, also der Grenzstrom $(i_d)_G$, hängt dann nur von der Temperatur und dem pH-Wert der Lösung ab und ist der Konzentration der Nitro-Form proportional. Die Differenz des Grenzstroms, $(i_d)_0$, zur Zeit Null oder in stark saurer Lösung ($\text{pH} < 1$) und des

Grenzstroms, $(i_d)_G$, nach der Einstellung des Gleichgewichts ist dann das Maß der Konzentration der aci - Ionen in der Lösung im Gleichgewichtszustand. Da im Zustand des Gleichgewichts die Gleichung (1) gilt, ergibt sich die Beziehung

$$K_N = \frac{[(i_d)_o - (i_d)_G] [H_3O^+]}{(i_d)_G} \quad (9)$$

Daraus folgt:

$$pK_N = pH - \log \frac{(i_d)_o - (i_d)_G}{(i_d)_G} \quad (10)$$

Auf Grund dieser Gleichung wurden die pK_N - Werte durch Messungen des $(i_d)_G$ bei verschiedenen pH - Werten berechnet. Die Werte des $(i_d)_G$ wurden bei kathodischem Potential von - 1,4 Volt (vs. G. K. E.) nach 24 - stündiger Aufbewahrung der Lösungen im Thermostaten bei $25 \pm 0,1^\circ C$ bestimmt. Im Falle des 2 - Nitropropans wurde die Aufbewahrung der Lösungen im Thermostaten bis zu 90 Stunden expandiert.

In der Tab. III werden, als Beispiel, die erhaltenen experimentellen Daten und die daraus berechneten pK_N - Werte im Falle des 1 - Nitropropans in Wasser - Methanol - Lösungen (5% v/v an MeOH) wiedergegeben.

TABELLE III

$(i_d)_G$ bei verschiedenen pH-Werten und pK_N -Werte des 1-Nitropropans bei $25^\circ C$. $(i_d)_o = 18,7 \mu A$, $I = 0,1$.

Boratpuffer			Glycinpuffer		
pH	$(i_d)_G$ [μA]	pK_N	pH	$(i_d)_G$ [μA]	pK_N
7,96	15,9	8,71	7,90	16,2	8,71
8,23	14,1	8,72	8,12	14,9	8,71
8,39	12,8	8,73	8,41	12,6	8,73
8,54	11,4	8,73	8,55	11,3	8,73
8,67	9,8	8,71	8,79	8,9	8,75
8,79	8,8	8,74	8,85	8,4	8,74
8,90	7,7	8,75	9,03	6,7	8,78
9,02	6,8	8,78	9,18	5,2	8,77
9,12	5,6	8,75			

Aus der Tabellenwerten ergibt sich der Mittelwert 8,74 für das pK_N des 1 - Nitropropans. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von

Belikow und Mitarbeitern gefundenen pK_N -Wert (8,70 in wäßrigen Lösungen²⁾ überein. Die Verwendung also 5% v/v MeOH - Wasser als Lösungsmittel hat nur geringen Einfluß auf den pK_N -Wert.

Die auf diese Weise erhaltenen pK_N -Werte für die einfachen Nitroparaffine sind: 8,52 für das Nitroäthan, 8,74 für das 1 - Nitropropan, 8,76 für das 1 - Nitrohutan, 8,78 für das 1 - Nitropentan, 8,78 für das 1 - Nitrohexan und 7,98 für das 2 - Nitropropan.

Es ist ersichtlich, daß sich der pK_N -Wert bei normalen Nitroparaffinen von Nitroäthan zum 1 - Nitrohexan vergrößert und bei höheren Mitgliedern zu einem Grenzwert neigt. Der Unterschied zwischen Nitroäthan und 1 - Nitropropan wird auf die Änderung des sich in α -Stellung von Nitrogruppe befindenen Substituenten zurückgeführt. Die weitere Einführung von CH_2 -Gruppen hat keinen wesentlichen Einfluß auf den pK_N -Wert.

Was noch merkwürdig ist, ist der Unterschied zwischen dem 1 - Nitropropan und dem 2 - Nitropropan und der wesentlich kleinere pK_N -Wert des 2 - Nitropropans. Dieser Unterschied kann nicht durch die Induktiveneffekte allein erklärt werden.

Die Unregelmäßigkeit, die bei dem thermodynamischen Verhalten der Ionisierung beobachtet wird, existiert nicht bei dem kinetischen Verhalten der zwei isomeren Nitroverbindungen, wo die RGK des 2 - Nitropropans tatsächlich unter gleichen Bedingungen um eine Zehnerpotenz kleiner ist. Noch weitere experimentellen Daten sind nötig, damit das Verhalten der sekundären Nitroparaffine gegen desjenigen der primären, was das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Nitro - Form und aci - Ionen betrifft, eine vernünftige Erklärung finden kann.

Abb. 1. Zeitliche Abhängigkeit des Diffusionsstroms des 1 - Nitropropans bei pH 8,7 und 9,0.

Abb. 2. Abhängigkeit des Logarithmus von $(i_d)_t - (i_d)_G$ des 2 - Nitropropans von der Zeit bei pH 8,65 und 9,0. a) Glycinpuffer- und b) Boratpufferlösungen.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

ΠΟΛΑΡΟΜΕΤΡΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΙ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΜΕΤΑΞΥ ΝΙΤΡΟΜΟΡΦΗΣ ΚΑΙ ΑΚΥ-ΙΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΝΙΤΡΟΠΑΡΑΦΙΝΩΝ

Υπό

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ, Γ. ΣΤΑΛΙΔΗ και Π. Γ. ΜΑΥΡΙΔΗ

(Έργαστήριο Φυσικής Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης).

Μελετάται η κινητική της μετατροπής της νιτρομορφής μερικών άπλων νιτροπαραφινών προς τα αντίστοιχα αὐτῶν άκυ - ίόντα εἰς άλκαλικά ρυθμιστικά ύδατομεθανολικά διαλύματα. Ὡς ρυθμιστικά συστήματα χρησιμοποιούνται βορικά και γλυκινικά τοιαύτα προς έπιβεβαίωσιν της έπιδράσεως της φύσεως τοῦ ρυθμιστικοῦ συστήματος έπί της κινητικῆς της άνωτέρω μετατροπῆς. Διαπιστοῦται ότι η ταχύτης, μετά της όποίας τὸ σύστημα άγεται εἰς τήν κατάστασιν της ίσορροπίας έξαρτάται, διά τήν αὐτήν θερμοκρασίαν, κυρίως έκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος και έκ της φύσεως τοῦ ρυθμιστικοῦ συστήματος. Εἰς διαλύματα με τὸ αὐτὸ pH ή σταθερὰ ταχύτητος αντίδράσεως κατά τήν χρησιμοποίησιν ρυθμιστικῶν συστημάτων γλυκίνης έχει σχεδόν εἰς όλας τὰς περιπτώσεις τριπλασίαν τιμὴν άπό ό,τι όταν ως ρυθμιστικά συστήματα χρησιμοποιούνται τὰ βορικά. Ἡ αντίδρασις της μετατροπῆς εἶναι άμφίδρομος και άκολουθεῖ τήν έξίσωσιν τῶν αντίδράσεων πρώτης τάξεως.

Ἡ σταθερὰ ταχύτητος αντίδράσεως τῶν μελετωμένων κανονικῶν πρωτοταγῶν νιτροπαραφινῶν υπό τὰς αὐτὰς συνθήκας εἶναι της αὐτῆς τάξεως, ένῶ ή τοῦ 2 - νιτροπροπανίου εἶναι δέκα περίπου φοράς μικρότερα της τοῦ 1 - νιτροπροπανίου.

Διαπιστοῦται ότι η μεταβολή της ίονικῆς ίσχύος καθὼς έπίσης και ή μεταβολή της περιεκτικότητας τοῦ διαλύτου εἰς μεθανόλην μέχρι περιεκτικότητας 40% κατ' όγκον οὐδεμίαν σημαντικὴν επίδρασιν έχουν έπί της σταθερᾶς ταχύτητος αντίδράσεως.

Διερευνάται άκόμη ή θερμοδυναμική ίσορροπία, ή όποία άποκαθίσταται μεταξὺ της νιτρομορφῆς και τῶν άκυ - ίόντων τῶν νιτροπαραφινῶν και καθορίζεται ή σταθερὰ της ίσορροπίας (pK_N) έκ τῶν πολαρομετρικῶν αποτελεσμάτων εἰς τὰ άλκαλικά ρυθμιστικά διαλύματα.

Ἡ τιμὴ τοῦ pK_N ἐκάστης τῶν μελετωμένων νιτροπαραφινῶν δὲν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς φύσεως τοῦ χρησιμοποιουμένου ρυθμιστικοῦ συστήματος καὶ βαίνει ἀξανομένη ἐκ τοῦ νιτροαιθανίου πρὸς τὸ 1 - νιτροεξάνιον, διὰ τὰ ἀνώτερα δὲ μέλη τείνει πρὸς μίαν ὀρικὴν τιμὴν. Ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας τὸ pK_N τοῦ 2 - νιτροπροπανίου εἶναι σημαντικῶς μικρότερον ἐκείνου τοῦ 1 - νιτροπροπανίου, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον σημαίνει ὅτι τὸ 2 - νιτροπροπάνιον ἰονίζεται εἰς μεγαλυτέραν ἔκτασιν ἀπὸ ὅ,τι τὸ 1 - νιτροπροπάνιον. Ἡ συμπεριφορὰ αὕτη δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξηγηθῇ ἀπλῶς καὶ μόνον διὰ τῶν γνωστῶν ἐπαγωγικῶν φαινομένων.

L I T E R A T U R

1. D. JANNAKOUDAKIS und P. G. MAVRIDIS: Z. Naturforsch. 24b, 206 (1969).
2. W. M. BELIKOW, S. G. MAIRANOWSKI, Z. B. KORTSCHEMNAYA und S. S. NOWIKOW: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 605 (1962)
3. D. TURNBULL und S. H. MARON: J. Amer. Chem. Soc. 65, 212 (1943).
4. A. T. NIELSEN im «The chemistry of the nitro and nitroso groups» part I herausgegeben bei H. Feuer, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York - London - Sydney - Toronto, 8. (1969), S. 377.
5. W. J. BAKER: «Electronic theories of Organic Chemistry», Oxford University Press, London (1958), S. 148.
6. J. ARMAND: Bull. Soc. Chim. France, 3246 (1965).
7. G. W. WHELAND und J. FARR: J. Amer. Chem. Soc. 65, 1433 (1943).
8. W. M. BELIKOW, Z. B. KORTSCHEMNAYA, S. G. MAIRANOWSKI und S. S. NOWIKOW: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1599 (1964); Chem. Abstr. 61, 15953 (1964).
9. T. de VRIES und R. IWETT: Ind. Engig. Chem. Analyt. Edit. 13, 339 (1941).
10. F. PETRU: Collect. czechoslov. chem. Commun. 12, 620 (1947).
11. D. JANNAKOUDAKIS: Naturwissensch. 49, 57 (1962); Habil. Arbeit, Universität Thessaloniki (1962).
12. E. W. MILLER, A. P. ARNOLD und M. J. ASTLE: J. Amer. Chem. Soc. 70, 3971 (1949).
13. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS und P. G. MAVRIDIS: Chim. Chron. 31A, 11 (1966).
14. M. J. GREGORY und T. C. BRUCE: J. Amer. Chem. Soc. 89, 2327 (1967).
15. G. KORTÜM: Z. physik. Chem. Abt. B43, 271 (1939).
16. C. M. DREW, J. R. McNESBY und A. S. GORDON: J. Amer. Chem. Soc. 77, 2622 (1955).
17. A. A. FROST und R. G. PEARSON: «Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen», Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim, Bergstr. (1964), S. 139,140.

CONTENTS

ELIE S. SAPOUNDJIS: Sur un affleurement cuprifère dans la région de Karya en Olympe Grèce	3 - 16
ALEXANDROS PAPADAKIS: About the chemismus of the andesitic occurrence of Bousala, Drama (Greece)	17 - 26
ALEXANDROS PAPADAKIS: About the chemismus of the rhyolitic occurrence of Sidiroucron, Drama, Greece	27 - 38
GEORGE C. LIVADAS and APOSTOLOS S. CAROULIAS: Contribution on precipitation measurements by normal rain-gages equipped with Grunow fog-catchers	39 - 57
D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS and E. C. PAPAGEORGIOU: Über die inhibierende Wirkung des Triphenylphosphinoxids auf das polarographische Verhalten von Nitroäthan, Nitrobenzol und Nitronaphthalin in Wasser-Methanol-Lösungen	59 - 76
J. STOEMENOS and N. A. ECONOMOU: On the electron diffraction diffuse streak pattern observed in GeTe	77 - 90
HELLI COUCOLI and CHR. PAPOGLOU: Occurrence of supernumerary chromosomes in <i>Aegilops speltoides</i> TAUSCH	91 - 106
G. C. LIVADAS and A. A. FLOCAS: Sunshine duration in Thessaloniki - Greece	107 - 146
D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS and P. G. MAVRIDIS: Polarometrische Ergebnisse über die Kinetik und das Gleichgewicht zwischen Nitro-Form und aci-Ionen von Nitroparaffinen	147 - 163

