

250. K. A. Hofmann und Gustav Buhk: Reaktionen von Salzen der salpetrigen Säure mit schwachen Basen.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1920.)

Wie kürzlich¹⁾ berichtet wurde, beruht die elektromotorische Betätigung des Kohlenoxydes im Element von K. A. Hofmann auf der Beladung der Kupferelektrode mit nascentem, d. h. atomistischem Wasserstoff, der infolge der katalytischen Wirksamkeit des Kupfers aus Kohlenoxyd und Alkalilauge schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt wird. Ein solcher Kupferkontakt reduziert demgemäß auch in charakteristischer Weise z. B. Nitro-benzol oder Pikrat in alkalischer Flüssigkeit (loc. cit.).

Als wir dieses Verfahren auf Alkalinitrit anwendeten, beobachteten wir einige auffällige Erscheinungen, die sich schließlich auf die Wirkungen niedrig konzentrierter salpetriger Säure zurückführen ließen, wie solche aus Nitriten durch Hydrolyse in mit dem Verbrauch wachsender Menge abgespalten wird.

Zunächst zeigte sich die Aufnahme von Kohlenoxyd an einem mit stark ätzalkalischer Alkalinitrit-Lösung benetzten Kupferkontakt äußerst träge, so daß sich gegen die Erwartung eine Reduktion des Nitrits vorerst nicht nachweisen ließ. Auch nach Ersatz der Alkalilauge durch verdünntes Ammoniakwasser wurde das Kohlenoxyd anfangs nur sehr langsam absorbiert; aber in dem Maße wie sich am Kupfernetz Kupferoxydul bildete, stieg die Absorptionsgeschwindigkeit schnell an, und anstelle des Kohlenoxyds trat ein Gasmisch mit etwa 65 % N_2O , 5 % NO , 30 % N_2 , während in der Flüssigkeit schließlich große Mengen von Carbonat und Kupferoxydul vorhanden waren.

Diese Oxydation von Kohlenoxyd einerseits und die Reduktion von Nitrit andererseits spricht zwar für die Betätigung des Kohlenoxyd-Kupfer-Kontaktes im eingangs erwähnten Sinne, aber das auffallend schnelle Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit nach verhältnismäßig langer Zeit ließ auf einen sekundären, schließlich weit überwiegenden Vorgang schließen, der durch die Carbonatbildung ausgelöst wurde.

In der Tat läßt sich die Reduktion von Nitrit durch Kupfer auch ohne Kohlenoxyd bewirken, wie W. Peters²⁾ im oben bezeichneten Laboratorium gefunden hat, aber dieser Vorgang verläuft bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam; leitet man andauernd

¹⁾ B. 53, 919 [1920].

²⁾ Z. a. Ch. 107, 313.

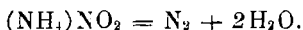
Kohlendioxyd ein, so werden, wie wir fanden, aus einer Lösung von 30 g NaNO_2 und 250 ccm Wasser an einem Kupferdrahtnetz von 100 qcm bei 20° täglich nur etwa 5—10 ccm eines Gases entwickelt, das neben Stickoxyd geringe Mengen von N_2O und N_2 enthält.

Als wir aber in Anlehnung an unseren Anfangsversuch 1) 15 g NaNO_2 , 30 g $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ in 250 ccm Wasser verwendeten, erwies sich diese bei gewöhnlicher Temperatur beständige Lösung in Berührung mit blankem Kupfer sehr reaktionsfähig. Es treten sofort blaue Schlieren aus der Metallfläche heraus und schon nach 10 Min. sind bei 100 qcm Kupfernetz mehr als 100 ccm eines Gases entwickelt, das anfangs aus fast reinem Stickoxydul besteht, später aber zunehmend auch Stickstoff enthält, nämlich gegen das Ende der Reaktion 34.5 % N_2O und 64.9 % N_2 . Stickoxyd wird stets nur in geringen Mengen entwickelt. Um nach diesem Verfahren einen für die meisten präparativen Zwecke genügend reinen, gleichmäßigen Gasstrom von Stickoxydul herzustellen, läßt man z. B. in einem Kippschen Apparat oder dergl. die obige Lösung nach Bedarf zum Kupfer treten. Etwaige Spuren von Stickoxyd absorbiert man durch Waschen des Gases mit angesäuerter Eisenvitriol-Lösung.

Da, wie oben erwähnt wurde, das Alkalinitrit auch in Gegenwart von Ammoniak bei 20° nur sehr langsam auf das Kupfer einwirkt, desgleichen Alkalinitrit und Kohlensäure gegen Kupfer nur träge reagieren, beruht die lebhafte Reaktion 1. auf der Gegenwart von Ammoniumnitrit, das durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumnitrit und Ammoniumcarbonat entsteht nach:



Diese Bildung von Ammoniumnitrit läßt sich auch nachweisen an der allerdings langsamen Entwicklung von Stickstoff, die sich zeigt, wenn man eine Lösung von Alkalinitrit und Ammoniumcarbonat mit Kohlensäure sättigt. Der Stickstoff kann hier nur aus dem bekannten Zerfall von Ammoniumnitrit stammen:



Ist diese Folgerung richtig, dann müssen Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat anstelle von Ammoniumbicarbonat in gleicher Weise auf Alkalinitrit und Kupfer wirken, weil auch hier durch doppelte Umsetzung Ammoniumnitrit entsteht. Dies wird durch die folgenden Versuche vollauf bestätigt, die zudem den Vorgang der Stickoxydul-Bildung aus Nitrit und Ammoniumsalz aufklären, indem sie ihn als Folge der Abspaltung von salpetriger Säure aus dem Ammoniumnitrit unter Reduktion dieser Säure durch Kupfer und Cuprosalz erscheinen lassen.

Äquimolekulare Mengen von Natriumnitrit und Salmiak, nämlich 14 g NaNO_2 , 11 g $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ in 200 ccm Wasser, geben bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam N_2 ; beiläufig 142 ccm N_2 in 63 Tagen.

2a. Dasselbe in einer Hempel-Pipette mit blanken Kupferdrahtnetzrollen gibt sofort Gasentwicklung unter Bildung blauer Schlieren am Kupfer. Allmählich entfärbt sich die blaue Flüssigkeit wieder unter Bildung von ammoniakalischer Cuprosalz-Lösung. Die anfangs neutrale Lösung wird zunehmend ammoniak-alkalisch.

Gas- menge	Entwick- lungsdauer	Zusammensetzung des Gases in Vol.-Proz.		
		NO	N_2O	N_2
100	3.5 Stdn.	66.8	26.4	6.8
100		—	—	—
100		25.7	66.9	7.4
100		—	—	—
100	2 »	3.8	86.7	9.5
100		2.0	88.0	10.0
100		3.0	76.0	21.0
100		1.2	59.0	39.8
100	22 »	1.0	45.3	53.7
3.5		1.0	36.0	63.0

Summe: 935 ccm mit 164 ccm NO, 583 ccm N_2O , 182 ccm N_2 .

2b. Wird bei diesem Versuch das Ammoniumchlorid durch die äquivalente Menge Ammoniumsulfat ersetzt, so verläuft die Reaktion ziemlich genau mit derselben Geschwindigkeit und in derselben Richtung, nur wird in Gegenwart von Kupfer in den ersten Stunden verhältnismäßig mehr NO und weniger N_2O gebildet:

nach den ersten 3.5 Stdn. 100 ccm mit 82.5 % NO 12.3 % N_2O 5.2 % N_2
 » » dritten » » » 46.4 » » 47.3 » » 6.3 » »
 weiterhin überwiegt zunächst wie bei 2a das N_2O , und zuletzt enthält das Gas 0.2 % NO, 17.8 % N_2O , 82.0 % N_2 .

Merklich schneller und mit besserer Ausbeute an Stickoxydul verläuft die Reaktion mit Kupfer, wenn man nicht, wie vorhin 1 Mol. NaNO_2 auf 1 Mol. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ wirken läßt, sondern von letzterem die doppelte Menge anwendet. Nimmt man das Stickoxyd mit angesäuerter Eisenvitriol-Lösung fort, so ist das entwickelte Stickoxydul, abgesehen von seinem Stickstoffgehalt, für die meisten Reaktionen brauchbar.

14 g NaNO_2 , 22 g $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ in 200 ccm Wasser geben bei gewöhnlicher Temperatur langsam N_2 ; beiläufig 192 ccm N_2 in 42 Tagen.

3. Dasselbe in Hempel-Pipette mit blanken Kupferdrahtnetzrollen qualitativ dieselben Erscheinungen wie bei 2a.

Gasmenge ccm	Entwick- lungsdauer	Zusammensetzung des Gases in Vol.-Proz		
		NO	N ₂ O	N ₂
100	2.5 Stdn.	24.8	62.4	12.8
100		12.8	78.4	8.8
100		6.6	86.8	6.6
100		5.7	82.0	12.3
100		6.1	86.4	6.5
100		5.6	86.6	7.8
100		5.6	86.5	7.9
100	2 »	5.7	85.2	9.1
100		4.0	85.9	10.1
100		3.3	85.5	11.2
24	12 Tage	1.2	79.5	19.3

Summe: 1025 ccm Gas mit 81 ccm NO, 845 ccm N₂O, 99 ccm N₂.

Weil die Ionen der salpetrigen Säure, wie aus dem Verhalten von Kalium- oder Natriumnitrit gegen Kupfer folgt, sich hiergegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder doch nur äußerst träge betätigen, kann obiger Effekt nur von der nicht dissoziierten salpetrigen Säure herrühren, wobei es zunächst dahingestellt bleiben mag, ob diese durch Hydrolyse aus dem Ammoniumnitrit frei wird oder erst infolge der Ammoniakbindung von seiten des oxydierten Kupfers daraus hervorgeht.

Keinesfalls beteiligt sich das Ammoniak an der Bildung von Stickoxyd oder Stickoxydul, weil diese Gase nicht unter gleichzeitiger Oxydation des Kupfers¹⁾, wie sie hier erfolgt, aus dem Ammoniumnitrit entstehen können; denn dieses enthält nur soviel Sauerstoff, als ausreicht, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden, wobei Stickstoff frei wird. Dieser Selbstzerfall von Ammoniumnitrit verläuft nebenher und zwar, wie obige Zahlen beweisen, in untergeordnetem Maße.

Dafür, daß die hydrolytische Abspaltung von salpetriger Säure²⁾ aus dem Ammoniumnitrit der Wirkung auf das Kupfer zugrunde liegt, spricht die außerordentliche Trägheit, die Ammoniumnitrat anstelle von Ammoniumnitrit unter obigen Bedingungen zeigt; denn die Salpetersäure ist eine viel stärkere Säure als die salpetrige Säure,

¹⁾ Weil hier das Kupfer als Reduktionsmittel wirkt, kann es nicht durch Kupfer(2)-Verbindungen ersetzt werden. So ergab auch ein Kontrollversuch, daß die Salmiak-Natriumnitrit-Lösung nach Zugabe von Kupfercarbonat, wenn auch in beschleunigtem Tempo, so doch nur unter Bildung von Stickstoff zerfällt.

²⁾ Über die Hydrolyse und den Zerfall von Ammoniumnitrit siehe Kurt Arndt, Ph. Ch. 39, 64, sowie Biltz und Gahl, Abeggs Handbuch III, 3, 307.

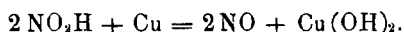
und ihr Ammoniumsalz unterliegt in weit geringerem Maße der Hydrolyse als das Ammoniumnitrit. Auch das allmähliche Erlahmen der Reaktion, noch bevor alles zu erwartende Gas entwickelt ist, spricht zugunsten der Annahme, daß nur die hydrolytisch frei gewordene salpetrige Säure hier wirksam sei.

Dieses vorzeitige Aufhören der Gasentwicklung wird durch die im Verlauf der Reaktion zunehmende Alkalität der Lösung bewirkt. Denn aus dem Ammoniumnitrit wird nur die salpetrige Säure verbraucht, das Ammoniak aber häuft sich unter Bildung blauer Kupferamine an. Hierdurch wird die Hydrolyse des Ammoniumnitrits mehr und mehr zurückgedrängt und die Reaktion zum Stillstand gebracht. Leitet man nachträglich Kohlensäure ein, so tritt neuerdings die Gasentwicklung auf.

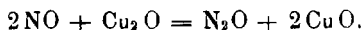
Sehr auffällig ist die oben ersichtliche Tatsache, daß anfangs beträchtliche Mengen Stickoxyd auftreten, die später zurücktreten, wogegen das Stickoxydul umgekehrt in allmählich steigendem Verhältnis erscheint.

Dieses Verhalten erklärt sich aus der Wirksamkeit zweier sich zeitlich folgender Reaktionen:

Zunächst wirkt die salpetrige Säure auf das Kupfer¹⁾ unter Bildung von Stickoxyd und Cuprioxyd:



Das Cuprioxyd tritt sichtbar aus der Kupferfläche als blaues Ammin heraus, wird aber später vom Kupfer zu farblosem Cuproammin reduziert, und dieses reduziert seinerseits das Stickoxyd zu Stickoxydul:



Diese Wirkung von Stickoxyd auf alkalische Kupferoxydul Lösung wurde nachgewiesen durch folgende Versuche:

Das aus Kupferspänen mit 30-proz. Salpetersäure bei etwa 20° entwickelte Gasmisch blieb mehrere Stunden lang in einer mit Kupfer und ammoniakalischer Kupfercarbonat-Lösung gefüllten Hempel-Pipette, deren Inhalt sich allmählich unter Cuprosalzbildung entfärbte.

Es entstanden aus 78 ccm NO + 10.5 ccm N₂O + 62.5 ccm N₂ schließlich 0.9 ccm NO + 20.8 ccm N₂O + 62.6 ccm N₂, d. h. das Stickoxyd war

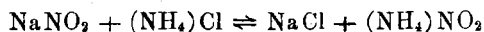
¹⁾ Daß Kupfer hier reduzierend wirkt und das Stickoxyd nicht aus dem Selbstzerfall der salpetrigen Säure stammt, folgt aus Kontrollversuchen, in denen ohne Kupfergegenwart die Ammonnitrit enthaltende Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert wurde. Hierdurch wird zwar die Stickstoff Entwicklung aus (NH₄)NO₂ wesentlich beschleunigt (Arndt, loc. cit.), aber es treten nur wenige Prozente Stickoxyd auf.

ohne Stickstoffbildung zu Stickoxydul reduziert worden, doch konnte dieses natürlich nicht in voller Ausbeute erhalten werden, weil sich Stickoxydul in wäßrigen Flüssigkeiten in beträchtlichem Maße auflöst. Nachdem die Pipette mit Stickoxydul gesättigt war, ergab der Versuch aus 99.6 ccm NO + 0.0 ccm N₂O + 50.4 ccm N₂ als Gasrest 0.2 ccm NO + 26.2 ccm N₂O + 49.9 ccm N₂, also wesentlich mehr Stickoxydul.

Im selben Sinne, aber beträchtlich langsamer wirkt Fehling'sche Lösung in Gegenwart von metallischem Kupfer auf das Stickoxyd, wobei viel Kupferoxydul auftritt. Weil dieses von der alkalischen Tartratlösung kaum gelöst wird, ist hier seine reduzierende Wirksamkeit zeitlich verringert.

Aus diesem Grunde nimmt auch beim Ersatz von Ammoniumchlorid durch Ammoniumsulfat im Versuch 2b die Geschwindigkeit der Stickoxydul-Bildung ab, indem Chlorid sich besser zur Bildung löslicher Kupfer(1)-Verbindungen eignet, als Sulfat.

Ein Überschuß von Salmiak (Versuch 3) befördert demgemäß die Reduktion von NO zu N₂O, wie der Vergleich von Versuch 3 mit 2a lehrt, weil die Bildung von ammoniakalischer Cuprochlorid-Lösung hierdurch begünstigt wird. Außerdem steigt durch den Salmiak-Überschuß die Geschwindigkeit der gesamten Gasentwicklung erheblich an, weil die Umsetzung:



zugunsten der Bildung von Ammoniumnitrit verschoben und damit die Menge der aus diesem Salz verfügbaren salpetrigen Säure gesteigert wird.

Nach dem Vorhergehenden wirkt in dem System Natriumnitrit, Ammoniumsalz (-Chlorid, -Sulfat oder -Bicarbonat) und Kupfer die hydrolytisch freigewordene salpetrige Säure auf das Kupfermetall unter Bildung von Cupriammin-Salz und Stickoxyd. Dieses wird von dem weiterhin entstandenen Cuproammin zu Stickoxydul reduziert.

Ein entsprechender Reaktionsverlauf ist zu erwarten, wenn anstelle von Ammoniumsalz bzw. von Ammoniumnitrit ein Magnesiumsalz¹⁾ verwendet wird, weil auch das Magnesiumnitrit zu hydrolytischer Spaltung neigt. Zwar ist diese im Gleichgewicht jedenfalls nur gering, weil eine Lösung von 14 g Natriumnitrit und 80 g wasserhaltigem Magnesiumchlorid in 200 ccm Wasser neutral reagiert und auch innerhalb zwei Monaten bei gewöhnlicher Temperatur kein Gas entwickelt. Wird aber die im hydrolytischen Gleichgewicht auftretende

¹⁾ Über die auf diesem Prinzip beruhende Beschleunigung von Oxydationsvorgängen durch Magnesiumsalze siehe K. A. Hofmann, B. 47, 1991 [1914].

salpetrige Säure von einem Acceptor, wie z. B. von Kupfermetall¹⁾, verbraucht, so muß trotz der jeweils sehr geringen Konzentration an freier salpetriger Säure schließlich doch das Nitrit in beträchtlichem Umfange zerstört werden, zumal das infolge der Hydrolyse frei werdende Magnesiumhydroxyd in Wasser so schwer löslich ist, daß die Alkalität der Flüssigkeit gering bleibt.

Der folgende Versuch bestätigt diese Voraussicht vollkommen.

14 g NaNO_2 , 80 g $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in 200 ccm Wasser in einer Hempel-Pipette mit Kupfernetzrollen:

Gasmenge ccm	Entwick- lungsdauer	Zusammensetzung des Gases in Vol.-Proz.		
		NO	N_2O	N_2
100	5 Tage	57.9	40.1	2.0
100	6 »	57.4	38.9	3.7
155	10 »	50.0	44.0	6.0
100	11 »	54.8	38.0	7.2
97	5 »	44.0	50.0	6.0
100	7 »	44.0	50.0	6.0
107	9 »	25.6	70.0	4.4

Allerdings verläuft diese Reaktion etwa 60-mallangsam als die unter 2) und 3) beschriebene, weil die Hydrolyse des Magnesiumnitrits wohl erheblich geringer sein mag, als die des Ammoniumnitrits, und besonders auch deswegen, weil die reagierende Kupferfläche von Magnesiumhydroxyd oder basischem Magnesium- und Kupfersalz teilweise bedeckt wird.

Die hier im Vergleich mit Versuch 2 und 3 höhere und bis zum Schluß ziemlich gleichbleibende Konzentration an Stickoxyd erklärt sich aus der im Verhältnis zu den Ammoniumsalzen viel geringeren Fähigkeit des Magnesiumchlorids, die Bildung von Cuprosalz zu vermitteln, durch das die Reduktion von NO zu N_2O bewirkt wird.

Über diese Versuche hinausgehend, erschien uns die Verwendung von Natriumnitrit-Magnesiumchlorid-Lösungen geeignet, um freie, salpetrige Säure von zwar geringer Konzentration, aber schließlich in großer, gesamter Wirkungs menge bei fast neutraler Reaktion und niedriger Temperatur zur Reaktion zu bringen. Außer gegen Harnstoff und ähnliche Amide erwies sich dieses Reagens (zumal unter gleichzeitiger Neutralisation des austretenden Magnesiumhydroxyds durch Kohlensäure) als brauchbar zur Diazotierung von Arylaminen und zur Darstellung der hieraus weiter hervorgehenden Umsetzungsprodukte.

Hierüber soll später ausführlich berichtet werden.

¹⁾ Auch auf Kaliumjodid wirkt die Natriumnitrit-Magnesiumchlorid-Lösung in die-
sem Sinne unter zeitlich fortschreitender Jod-Ausscheidung, wie später ausführlich gezeigt werden wird.