

30. Heinz Gehlen: Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Stickoxyd und metallischem Natrium.

(Aus Berlin eingegangen am 16. Dezember 1938.)

Über die Einwirkung von Stickoxyd auf Natrium finden sich im Schrifttum bisher nur zwei kurze Angaben. Nach W. Holt u. W. E. Sims¹⁾ entstehen beim Erhitzen von Natrium in Stickoxyd auf 200°, je nach den Versuchsbedingungen, wechselnd zusammengesetzte Gemische von Nitrit und Nitrat. A. Hantzsch u. L. Kaufmann²⁾ untersuchten, ob bei der Reaktion gemäß der Gleichung $2\text{Na} + 2\text{NO} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Hyponitrit gebildet wird. Sie leiteten trocknes Stickoxyd in flüssiges Natrium- bzw. Kaliumamalgam ein, konnten aber nicht die geringste Reaktion beobachten. Nach A. Joannis³⁾ und E. Weitz u. W. Vollmer⁴⁾ tritt die Bildung von Hyponitrit durch Addition von Stickoxyd an Natrium dann ein, wenn das Natrium nicht in metallischer Form, sondern in Ammoniak oder Pyridin gelöst angewandt wird. Die so dargestellten Produkte liefern zwar eine wäßrige Lösung, die Hyponitrit enthält, bei der Auflösung findet aber, im Gegensatz zu den eigentlichen Hyponitriten, eine Entwicklung beträchtlicher Mengen von Stickstoffoxydul statt, und schon F. Ephraim⁵⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, daß aus diesem Grunde die Identität der aus Stickoxyd und in Ammoniak gelöstem Natrium erhaltenen Verbindung mit Hyponitrit noch zu beweisen ist. E. Zintl u. A. Harder⁶⁾ haben nun das aus Stickoxyd und in Ammoniak gelöstem Natrium erhaltene Produkt erneut untersucht, ebenfalls die Entwicklung von Stickstoffoxydul beim Lösen in Wasser beobachtet und die Zusammensetzung gemäß der Formel $(\text{NaNO})_x$ gefunden. Die röntgenographische Untersuchung ergab aber für dieses Produkt und für Natriumhyponitrit ganz verschiedene Debye-Scherrer-Diagramme. E. Zintl u. A. Harder (l. c.) vermuten deshalb, daß es sich bei der aus Stickoxyd und in Ammoniak gelöstem Natrium entstehenden Verbindung um das Nitrosynatrium handelt.

Die vorliegende Untersuchung zeigt nun, daß unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln auch die direkte Addition des Stickoxyds an metallisches Natrium unter Bildung von Nitrosynatrium durchführbar ist. Versuche ergaben, daß Natrium mit reinem Stickoxyd⁷⁾ bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagiert, daß aber beim Erhitzen in einem langsamen Stickoxydstrom auf 150—160° eine heftige Reaktion unter Entzündung eintritt, wobei das zuerst entstehende braune Reaktionsprodukt unter langsamer Gasentwicklung hellgelb wird. Die wäßrige Lösung des braunen Produktes zeigt die Reaktion eines Gemisches von Nitrit und Hyponitrit. Um den Verlauf der Reaktion zu mildern und das primäre Produkt rein zu erhalten, wurde nun nicht reines Stickoxyd verwendet, sondern ein Stickstoff-Stickoxyd-Gemisch mit 18—20% Stickoxyd.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **65**, 441 [1894].

²⁾ A. **292**, 320 [1896].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **118**, 713 [1894]; Ann. Chim. [8] **7**, 100 [1906].

⁴⁾ B. **57**, 1015 [1924].

⁵⁾ „Anorganische Chemie“, Dresden-Leipzig 1922, S. 550.

⁶⁾ B. **66**, 760 [1933].

⁷⁾ Das Stickoxyd wurde aus festem Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure im Kippschen Apparat hergestellt und mit 4-n. Kalilauge gewaschen.

In ein Supremaxrohr, das in einem Luftpantel erhitzt werden kann, bringt man ein Porzellanschiffchen mit 1 g Natrium und ein Thermometer, dessen Kugel sich dicht am Schiffchen befindet. Das mit CaCl_2 getrocknete Gasgemisch leitet man in langsamem Strom (2—3 Blasen in der Sek.) darüber und erhitzt das den Luftpantel bildende Glasrohr sehr vorsichtig, so daß die Temperatur nur äußerst langsam steigt. Nachdem das Natrium bei etwa 60 — 70° blaugrau geworden ist, beginnt, meistens zwischen 150° und 170° , in seltenen Fällen bei etwas höherer Temperatur, die Reaktion, indem sich das Natrium allmählich mit einer hellgelben Kruste bedeckt. Wird nun das Erhitzen, ohne die Temperatur zu steigern, fortgesetzt, so bläht sich das Natrium an dem der Eintrittsöffnung des Gases entgegengesetzten Ende beginnend langsam zu einer grauschwarzen schwammigen Masse auf, zwischen der man ab und zu glänzendes metallisches Natrium hervorragen sieht. Die grauschwarze Masse erfüllt schließlich beinahe den ganzen Rohrquerschnitt und wird ganz allmählich hellgelb, manchmal fast weiß. Wenn dieser Punkt erreicht ist, kann langsam auf 180° erhitzt und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases erhöht werden. Tritt hierbei keine weitere Veränderung mehr ein, so läßt man im Gasstrom erkalten und verdrängt dann das Gasgemisch durch Stickstoff oder Wasserstoff. Ein Versuch dauert bei einer Natriummenge von etwa 1 g 3—4 Stunden. Natriumbestimmungen des Reaktionsproduktes ergeben Werte, die genau auf die Formel $(\text{NaNO})_x$ stimmen. Der Stoff löst sich in Eiswasser unter Entwicklung von Stickstoffoxydul. Die Lösung reagiert alkalisch und gibt, nach dem Neutralisieren mit Essigsäure, mit Silbernitrat einen starken gelben Niederschlag von Silberhyponitrit. Außerdem lassen sich in der Lösung beträchtliche Mengen Nitrit nachweisen. Eine quantitative Bestimmung des Nitrit- und Hyponitritgehaltes⁸⁾ ergab bei den einzelnen Versuchen verschiedene Mengen, und zwar schwankte das Verhältnis Hyponitrit : Nitrit zwischen 1:2 und 1:3. Die Natriummenge, die sich aus dem gefundenen Nitrit- und Hyponitritgehalt der Lösung des Reaktionsproduktes berechnen läßt, ist wesentlich kleiner als die Mengen, die bei einer Bestimmung des Gesamtnatriumgehaltes des Reaktionsproduktes gefunden werden. Der Unterschied betrug bei den einzelnen Versuchen 22—38 % des Gesamtnatriumgehaltes.

In der Lösung des Reaktionsproduktes, das bei der direkten Einwirkung von Stickoxyd auf metallisches Natrium entsteht, ist also zweifellos Hyponitrit vorhanden. Das Reaktionsprodukt selbst enthält zwar die dem Hyponitrit bzw. Nitrosynatrium entsprechende Natriummenge, unterscheidet sich aber vom Hyponitrit durch die beim Lösen in Wasser auftretende Stickstoffoxydul-Entwicklung und vom Nitrosynatrium von E. Zintl u. A. Harder (l. c.) dadurch, daß seine wäßrige Lösung beträchtliche Mengen Nitrit enthält, während sich in der Lösung des Nitrosynatriums von E. Zintl und A. Harder (l. c.) Nitrit nur spurenweise nachweisen läßt.

⁸⁾ Die Bestimmung des Nitrits und Hyponitrits nebeneinander wurde nach der Methode von E. Zintl u. H. H. v. Baumbach (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **198**, 99 [1931]) ausgeführt.