

Binz zweite Frage lautet: „Warum lassen sich die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd-Bisulfit und Aminen durch Cyankalium in Sulfit und Nitrile spalten, während die analoge Reaktion mit den entsprechenden Sulfoxylverbindungen nicht oder höchstens spurenweise eintritt?“ Antwort: Aus demselben Grunde, aus dem sich wohl die freie Oxy-methan-sulfinsäure, nicht aber die freie Oxy-methan-sulfonsäure rein darstellen läßt, weil nämlich die Sulfonsäure-Gruppe viel größere Neigung hat sich abzuspalten als die Sulfinsäure-Gruppe. Bazlen schreibt: „Sehr viel fester ist die C-S-Bindung in den Aldehyd-Sulfinsäuren. . . . gegen Alkali sind die Salze der Oxy-methan-sulfinsäure beständig, selbst beim Erhitzen.“

Zum dritten fragt Binz: „Warum sind Formaldehyd-sulfoxylsäure und Benzaldehyd-sulfoxylsäure zweibasisch?“ Binz hat früher selbst geglaubt, daß die zweite saure Gruppe die Hydroxylgruppe sei, und es ist nicht einzusehen, warum das nicht der Fall sein sollte. Dafür sprechen die von Bazlen angeführten Tatsachen, daß die sekundären Salze keine Aminverbindungen, und umgekehrt die Aminverbindungen, in denen also die Hydroxylgruppe substituiert ist, nur primäre Salze geben.

Damit sind die drei Fragen von Binz befriedigend beantwortet, und es finden sich auch im Gebiete der Sulfoxyl-Chemie nur noch zugunsten unserer Formel sprechende Beobachtungen, was Bazlen zur vollen Anerkennung der neuen Anschauung veranlaßt.

Und auch von einem ganz außerhalb dieses Gebietes arbeitenden Forscher her kam uns eine Bestätigung unserer Ansicht. Stelling⁶⁾ in Lund hatte eine Reihe von schwefel-haltigen Körpern auf die Lage der durch den Schwefel verursachten Absorptionskante im Röntgen-Spektrum untersucht und dabei charakteristische Unterschiede zwischen den Schwefligsäure-estern einerseits und den Sulfonsäuren andererseits gefunden. Er untersuchte nun auch Aceton-Natriumbisulfit, also α -oxyisopropyl-sulfonsaures Natrium, und Formaldehyd-Natriumbisulfit, also α -oxy-methan-sulfonsaures Natrium, und fand für die Absorptionskante beider die mit der der Sulfonsäuren übereinstimmende Wellenlänge 4992.0 X.E. Er faßt seine Ergebnisse in den Worten zusammen: „Es resultiert also als die einzige mit den röntgen-spektroskopischen Resultaten vereinbare Formel $R \cdot CH(OH) \cdot SO_2 \cdot OMe$. Die Aldehyd- und Keton-Bisulfitverbindungen sind also Oxy-sulfonsäuren.“

28. E. Zintl und O. Kohn: Über radikal-artige Alkalisalze einer neuen Stickstoff-Sauerstoff-Säure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

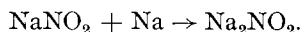
(Eingegangen am 10. Dezember 1927.)

Untersuchungen über die Lösungen der Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak führten uns u. a. dazu, die Reduktion von Nitraten und Nitriten in diesem Lösungsmittel zu studieren. Es stellte sich heraus, daß unter diesen Umständen die Reduktion rasch nur bis zu einer dem Stickoxyd entsprechenden Stufe verläuft.

⁶⁾ Otto Stelling: Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgen-Absorptionsspektren, Lund Gleerupska Universitets-Bokhandel, S. 168 [1927].

Reduktion von Alkalinitriten in flüssigem Ammoniak.

Versetzt man eine Lösung von Natriumnitrit in flüssigem Ammoniak mit der blauen ammoniakalischen Lösung von Natrium, so verschwindet die Blaufärbung augenblicklich, und es bildet sich ein flockiger, intensiv gelber Niederschlag. Seine Analyse ergibt eine Zusammensetzung, die der Formel Na_2NO_2 entspricht. Da bei der Reaktion keine Gasentwicklung eintritt und die überstehende Lösung selbst nachweislich keine Reduktionsprodukte, sondern nur noch Natriumnitrit enthält, so erfolgt also der Umsatz nach der Gleichung:



1 Molekül Nitrit addiert 1 Atom Natrium.

Auf dem gleichen Weg lassen sich die entsprechenden Verbindungen der übrigen Alkalimetalle darstellen. Wir bezeichnen diese neuen Verbindungen als Alkali-hydrinitrite und betrachten sie als Salze der unbekanntenen „hydro-salpetrigen Säure“ H_2NO_2 .

Die Alkali-hydrinitrite sind außerordentlich reaktionsfähig; Luft, Feuchtigkeit, Kohlendioxyd wirken heftig ein und können schon in kleiner Menge manchmal zu starken Explosionen führen. Die Untersuchung kann nur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit im Vakuum oder in einer Atmosphäre reinen Stickstoffs vorgenommen werden.

Verwendet man bei der Darstellung der Hydro-nitrite auf 1 Mol. Nitrit etwas mehr als 1 Atom Alkalimetall, so bleibt die Blaufärbung zunächst bestehen, und nur allmählich tritt weitergehende Reduktion ein. Reines Hydro-nitrit wird nur erhalten, wenn eine verdünnte Metall-Lösung unter gutem Rühren langsam zu überschüssiger Nitrit-Lösung gegeben und der Niederschlag durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak von Nitrit befreit wird. Arbeitet man mit konzentrierten Lösungen und größerem Metall-Überschuß, so bleiben nach dem Abdestillieren des Ammoniaks tiefblaue Massen zurück, die vielleicht eine Art fester Lösung von Metall in Hydro-nitrit darstellen und außerordentlich explosiv sind; das überschüssige Metall läßt sich mit Ammoniak auswaschen.

Die Alkali-hydrinitrite entstehen auch bei kathodischer Reduktion von Alkalinitrit-Lösungen in flüssigem Ammoniak unter Verwendung eines Diaphragmas. Im Kathodenraum muß gerührt werden, weil sich sonst die Lösung des zuerst entstehenden Alkalimetalls mit einer Hülle von Hydro-nitrit umgibt und schlauchartige Gebilde zur Anode wachsen, die die Stromleitung übernehmen.

Natriumnitrit reagiert beispielsweise auch mit metallischem Lithium oder Kalium. Wir konnten durch Reduktion von Kaliumnitrit mit Natrium einerseits und von Natriumnitrit mit Kalium andererseits bis jetzt nicht entscheiden, ob bei diesen Umsetzungen gemischte Salze oder nur Gemische entstehen. Metallisches Calcium reduziert nach unseren bisherigen Beobachtungen Nitrite in flüssigem Ammoniak nur langsam.

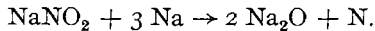
Natrium- und Kalium-hydrinitrit sind in reinem Zustand von tief gelber Farbe. Das durch Reduktion von Natriumnitrit mit Lithium erhaltene Produkt wies etwas hellere Gelbfärbung auf. Alle unsere Präparate waren äußerst feine Pulver, die infolge ihrer großen Oberfläche Ammoniak stark adsorbieren. Die röntgenographische Prüfung soll noch entscheiden, ob sie kristallinischer Natur sind.

Thermische Zersetzung der Alkali-hydrinitrite.

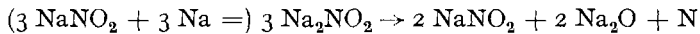
In reinem Zustand sind die Alkali-hydrinitrite auch bei gelindem Erwärmen anscheinend ganz beständig, wenn sie im Vakuum oder unter Stickstoff aufbewahrt werden. Zwischen 100° und 130° tritt jedoch heftige Zer-

setzung ein; dabei entwickelt sich unter Sprühen und Feuer-Erscheinung Stickstoff, und es hinterbleibt eine geschmolzene Masse, die zuerst in der Hitze rötlichbraun, nach dem Abkühlen citronengelb gefärbt ist. Sie löst sich in Wasser, meist unter geringfügiger Gasentwicklung; die Lösung enthält Alkalihydroxyd, Nitrit und etwas Nitrat, aber kein Wasserstoffperoxyd, wie die Farbe des Zersetzungs-Rückstandes vielleicht vermuten ließe.

Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik¹⁾ zur Darstellung von Alkalioxyden verläuft die Einwirkung von Natrium auf Natriumnitrit nach der summarischen Gleichung:



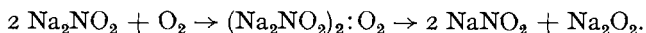
Die entsprechende Gleichung für die thermische Zersetzung des Hydro-nitrits:



trifft jedoch nicht zu; statt 33.3% des gesamten Stickstoffs der Substanz wurden bei unseren Versuchen zwischen 40 und 51% wechselnde Mengen als Gas entbunden, und die Lösung des Rückstandes enthielt, außer kleinen Mengen Nitrat, entsprechend mehr Natriumhydroxyd. Divers²⁾ gibt an, daß beim Erhitzen von Natrium-hyponitrit Stickstoff entweicht, während Natriumnitrit, Natriumoxyd und etwas Natriumnitrat zurückbleiben. Wir stellten fest, daß dieser Zersetzungs-Rückstand wie jener des Hydro-nitrits gelb gefärbt ist; beide liefern beim Lösen in Wasser die gleichen Produkte, nur wird im Fall des Hydro-nitrits relativ mehr Nitrit gefunden. Dies legt die Vermutung nahe, daß bei der Zersetzung des Hydro-nitrits zuerst eine Dismutation zu Nitrit und Hyponitrit eintritt. Unerklärt bleibt noch die gelbe Farbe des Zersetzungs-Rückstandes.

Autoxydation der Hydro-nitrite.

Sauerstoff reagiert äußerst heftig mit Hydro-nitrit; die Wärme-Entwicklung ist dabei so bedeutend, daß schon durch ganz geringe Mengen Sauerstoff plötzliche thermische Zersetzung des Hydro-nitrits ausgelöst wird. Läßt man aber Sauerstoff unter sehr geringem Druck langsam auf Hydro-nitrit einwirken, so gelingt es, die thermische Zersetzung zu vermeiden. Pro Mol Na_2NO_2 wird dann genau 1 Grammatom Sauerstoff aufgenommen unter Bildung eines bräunlichen Pulvers, das sich mit der Zeit heller färbt und in Wasser unter Sauerstoff-Entwicklung löst. Die Lösung enthält Nitrit, Natriumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd. Der Sauerstoff wird also peroxydisch gebunden, und zwar allem Anschein nach zunächst unter Bildung eines instabilen Peroxyds, dem die bräunliche Farbe zuzuschreiben wäre. Würden sofort Natriumperoxyd und Natriumnitrit entstehen, so müßte das Produkt schwach gelb gefärbt sein und das Nitrit sich mit flüssigem Ammoniak vollkommen auswaschen lassen. Nach unseren Versuchen wird aber aus frischen Präparaten nur ein Teil des Nitrits an Ammoniak abgegeben, was im Zusammenhang mit dem allmählichen Verblässen der Farbe auf eine langsame Zersetzung des Peroxyds schließen läßt:



¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 141974 und 144243.

²⁾ E. Divers, Journ. chem. Soc. London **75**, 102 [1899].

Addition von Jod durch Hydro-nitrit.

Mit den Halogenen setzt sich Hydro-nitrit energisch um; ohne besondere Vorsichtsmaßregeln tritt hier wie bei den meisten Reaktionen der Hydro-nitrite infolge der großen Reaktionswärme hauptsächlich thermische Zersetzung ein.

Aus ätherischer Jod-Lösung nimmt 1 Mol Na_2NO_2 bei längerem Schütteln 1 Grammatom Jod auf. Zuerst entsteht ein schwarzes Additionsprodukt, das aber rasch in Natriumjodid und Natriumnitrit zerfällt:



Verhalten von Hydro-nitrit gegen Stickoxyd und Kohlendioxyd.

Hydro-nitrit reagiert mit Stickoxyd selbst bei Drucken unter 1 mm so heftig, daß es uns bis jetzt nicht gelungen ist, die thermische Zersetzung auszuschalten. Ähnlich verhält sich trocknes Kohlendioxyd.

Umsetzung von Hydro-nitrit mit Wasser.

Wasserdampf entfärbt Hydro-nitrit unter Erwärmung und Bildung von Stickoxydul und Stickstoff. Der weiße Rückstand enthält Alkali-hydroxyd, Nitrit, Hypo-nitrit und etwas Nitrat. Die Reaktion verläuft aber nicht ganz einheitlich, vielmehr ändert sich das Mengenverhältnis der Produkte mit den Bedingungen. Läßt man Wasserdampf sehr vorsichtig unter Kühlung einwirken, so wird etwa die Hälfte des gesamten Stickstoffs der Substanz als Nitrit gefunden. Die gleichzeitige Anwesenheit von Nitrit und Hypo-nitrit im Rückstand macht es sehr wahrscheinlich, daß bei der Einwirkung von Wasser zunächst Dismutation eintritt; es ist aber unwahrscheinlich, daß dabei sofort Hypo-nitrit entsteht, weil dieses unter den Bedingungen der Reaktion einigermaßen stabil wäre und nicht in so weitgehendem Maß unter Bildung von Stickoxydul und Stickstoff zerfallen würde. Man wird vielmehr annehmen, daß die hydro-salpetrige Säure sich zuerst zu salpetriger Säure und Dioxy-ammoniak bzw. Nitroxyl disproportioniert: $2 \text{H}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HN}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$. Nitroxyl liefert dann, wie bekannt, teils untersalpetrige Säure: $2 \text{NOH} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, teils zerfällt es in Stickoxydul und Wasser: $2 \text{NOH} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Die Bildung von Stickstoff und geringen Mengen Salpetersäure wäre komplizierteren Umsetzungen des Nitroxyls zuzuschreiben, über deren Mechanismus sich auf Grund unserer Analysen-Daten weiter nichts aussagen läßt. Auf solche Reaktionen des Nitroxyls, die experimentell noch nicht untersucht sind, hat schon Angeli³⁾ hingewiesen, Bodenstein und Andrussow⁴⁾ haben solche zur Erklärung der katalytischen Ammoniak-Verbrennung herangezogen.

Verhalten der Hydro-nitrite gegen Lösungsmittel.

Es ist uns nicht gelungen, die Alkali-hydronitrite unzersetzt in Lösung zu bringen; wir haben eine große Reihe von Lösungsmitteln aus den verschiedensten Körperklassen ohne Erfolg geprüft. Flüssiges Ammoniak löst

³⁾ A. Angeli, Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. 13, S. 43 [1908].

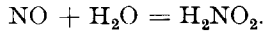
⁴⁾ M. Bodenstein, Ztschr. angew. Chem. 40, 174 [1927]. — L. Andrussow, B. 59, 458 [1926], 60, 536 [1927]; Ztschr. angew. Chem. 39, 321 [1926], 40, 166 [1927]. — Vergl. auch K. A. Hofmann, B. 60, 1190 [1927]; F. Raschig, Ztschr. angew. Chem. 40, 1183 [1927].

nicht merklich, Kohlenwasserstoffe und Äther sind ohne Einwirkung, mit Alkoholen, Aceton, Chloroform u. a. erfolgt explosions-artige Reaktion unter Feuer-Erscheinung. Pyridin liefert ein rotes, rasch wieder zerfallendes Additionsprodukt. Versuche zur Einführung von Alkyl verliefen resultatlos. Eine Molekulargewichts-Bestimmung war infolgedessen nicht möglich.

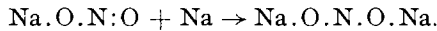
Der Radikal-Charakter der Hydro-nitrite.

Die Hydro-nitrite sind ungesättigter Natur: Sie addieren Halogen, addieren Sauerstoff zu einem Peroxyd und reagieren mit Stickoxyd. Sie erleiden leicht Dismutation und sind auffallend gefärbt. Alle diese Eigenschaften sind charakteristisch für freie Radikale. Wir stehen daher nicht an, die Hydro-nitrite als Radikale zu betrachten, wenn auch die Bestimmung des Molekulargewichts noch nicht möglich war⁵⁾.

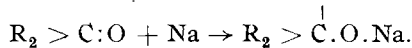
Die hydro-salpetrige Säure leitet sich ihrer Zusammensetzung nach vom Stickoxyd als Anhydrid ab, dessen Radikal-Eigenschaften sich in ihr wiederfinden:



Was die Konstitution der Hydro-nitrite anlangt, so ist die Addition des Alkalimetalls an den Sauerstoff des Nitrits wahrscheinlicher als die an den Stickstoff:

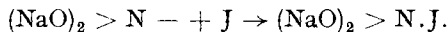


Die Hydro-nitrite stehen damit in Analogie zu den Metallketylen von Schlenk⁶⁾:

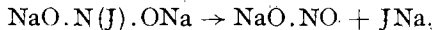


Die Ähnlichkeit beider Körperklassen kommt bei der Addition von Jod und molekularem Sauerstoff⁷⁾ mit nachfolgender Abspaltung von Natriumjodid bzw. Natriumperoxyd zum Ausdruck.

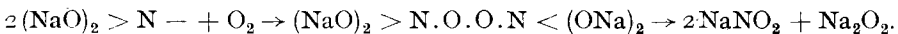
Die Aufnahme von Jod durch Hydro-nitrit geht wahrscheinlich so vor sich, daß das Jod zunächst an die freie Valenz des Stickstoffs addiert wird:



Diesem Natriumsalz eines Dioxy-jod-stickstoffs wäre die bei der Reaktion zuerst auftretende Schwarzfärbung zuzuschreiben (vergl. die Farbe der Jod-Stickstoff-Verbindungen). Weiterhin spaltet sich Natriumjodid ab unter Regenerierung des Nitrits:



Die bei der Autoxydation zu beobachtende Braunfärbung käme einem labilen Pernitrit zu:

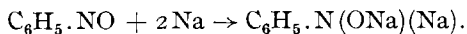


⁵⁾ Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität wird möglicherweise einen Schluß auf die Molekulargröße zulassen. Die Salze der hydro-salpetrigen Säure H_2NO_2 müßten gleich ihrem Anhydrid, dem Stickoxyd, als Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl paramagnetisch sein; vergl. G. N. Lewis, Chem. Rev. 1, 231 [1924].

⁶⁾ E. Beckmann und Th. Paul, A. 266, 1 [1891]. — W. Schlenk und T. Weicel, B. 44, 1182 [1911]. — W. Schlenk und A. Thal, B. 46, 2840 [1913].

⁷⁾ vergl. hierzu auch H. Wieland und F. G. Fischer, B. 59, 1190, Fußnote [1926].

Während Nitrit nach unserem Befund in flüssigem Ammoniak 1 Atom Natrium aufnimmt, haben White und Knight⁸⁾ gefunden, daß Nitrosobenzol unter diesen Umständen 2 Atome Natrium addiert und Dinatriumphenylhydroxylamin bildet:



Daß die Reduktion des Nitrits schon auf der ersten Stufe stehen bleibt, dürfte seinen Grund in der Unlöslichkeit des Hydro-nitrits in flüssigem Ammoniak haben. Tatsächlich geht ja die Reduktion auch beim Hydro-nitrit mit einem Überschuß von Natrium weiter, jedoch nur außerordentlich langsam.

Es liegt nahe, die bei Einwirkung des Stickoxyds auf Wasser oder Basen eintretende Disproportionierung mit der hydro-salpetrigen Säure in Zusammenhang zu bringen. Nach den Untersuchungen von Emich⁹⁾ und von Zimmermann¹⁰⁾ verlaufen jene Reaktionen unter Bildung wechselnder Mengen Stickstoff, Stickoxydul und salpetriger Säure, also der gleichen Produkte, wie sie bei der Einwirkung von Wasser auf Hydro-nitrit entstehen; Zimmermann schließt sogar aus Leitfähigkeitsmessungen, daß zuerst salpetrige und untersalpetrige Säure gebildet werden. Offenbar hydratisiert sich Stickoxyd erst zu hydro-salpetriger Säure, die dann in der oben geschilderten Weise zerfällt.

Würde der Radikal-Charakter nicht für die einfachste Formel sprechen, so könnten die Hydro-nitrite als Salze des hypothetischen Tetraoxy-hydrazins¹¹⁾ $(\text{HO})_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{OH})_2$ aufgefaßt werden. Thum¹²⁾, sowie Raschig¹³⁾ nehmen Tetraoxy-hydrazin, bzw. das um 1 Mol. Wasser ärmere „Azoxyhydroxyl“ $\text{HO}\cdot\text{N}\text{---}\text{O}\text{---}\text{N}\cdot\text{OH}$ als Zwischenprodukt der Oxydation von Hydroxylamin und untersalpetriger Säure an. Die Hydro-nitrite können nicht etwa äquimolekulare Gemische der Salze des Azoxyhydroxyls mit Alkalioxyd sein, wie es ihrer Zusammensetzung entsprechen würde, da nach E. F. White¹⁴⁾ Natriumoxyd in flüssigem Ammoniak rasch Ammonolyse unter Bildung von Natriumhydroxyd und Natriumamid erleidet; beim Auswaschen des Hydro-nitrits mit Ammoniak müßte sich das lösliche Natriumamid im Filtrat finden, was nicht der Fall war.

Reduktion von Nitraten in flüssigem Ammoniak.

Die Reduktion von Alkalinitraten mit Alkalimetall in Ammoniak bleibt nicht bei der dem NO_2 entsprechenden Stufe stehen, sondern führt unter Abspaltung von Natriumoxyd sofort zum Nitrit; sobald alles Nitrat verbraucht ist, entsteht Hydro-nitrit. Ganz entsprechend wird nach J. Schmidt¹⁵⁾, sowie White und Knight¹⁶⁾, Nitrobenzol durch Natrium über Nitrosobenzol zum Hydroxylamin-Derivat reduziert.

⁸⁾ G. F. White und K. H. Knight, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1786 [1923].

⁹⁾ F. Emich, Monatsh. Chem. **13**, 90 [1892].

¹⁰⁾ S. Zimmermann, Monatsh. Chem. **26**, 1286 [1905].

¹¹⁾ Über Versuche zur Darstellung von Oxy-hydrazin vergl. H. Wieland und Fressel, B. **44**, 898 [1911].

¹²⁾ A. Thum, Monatsh. Chem. **14**, 307 [1893].

¹³⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, Verlag Chemie [1924], S. 105.

¹⁴⁾ E. F. White, Notiz bei G. F. White und K. H. Knight, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1781, Fußnote [1923].

¹⁵⁾ J. Schmidt, B. **32**, 2911 [1899].

¹⁶⁾ G. F. White und K. H. Knight, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1780 [1923].

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Alkali-hydronitrit.

Zur Darstellung der Alkali-hydronitrite dienen die in Fig. 1, 2 und 3 skizzierten Apparate. Das eigentliche Reaktionsgefäß (Fig. 1) ist ein H-Rohr mit weiten Schenkeln A und B. B wird mit 1—2 g durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigten und sorgfältig getrockneten Nitrits beschickt und bei C abgeschmolzen. In den Schenkel A bringt man etwa $\frac{3}{4}$ der auf das Nitrit berechneten Menge Alkalimetall und setzt den Schliff D auf, der durch einen längeren Vakuum-Schlauch mit dem Ansatz 7 der Apparatur in Fig. 2 verbunden ist. Dann wird der ganze Apparat von Hahn 1 bis 9 durch den Ansatz 6 evakuiert.

Das Ammoniak wird aus einer Bombe bei 1 in die Apparatur geleitet und zunächst durch das mit Quecksilber gefüllte Manometer-Ventil 3 geschickt, um die zwischen Bomben-Ventil und Hahn 1 befindliche Luft zu verdrängen. Das aus dem Manometer-Ventil entweichende Gas wird durch einen Trichter in die Wasserstrahl-Pumpe abgesaugt. Die aus der Zeichnung ersichtliche Konstruktion des Ventils verhindert das Überspritzen von Quecksilber auch bei heftigem Gasstrom. Nach Umstellung der Hähne 4 und 2 wird Ammoniak mit gekühltem Aceton in 5 über metallischem Natrium kondensiert. Einen Teil des Kondensats läßt man durch Ventil 3 wieder absieden, um nicht kondensierbare Verunreinigungen zu entfernen. Hierauf wird das Ammoniak in die beiden Schenkel des Reaktionsgefäßes destilliert (auf 1 g Na in jeden Schenkel etwa 50 ccm NH_3). E. C. Franklin und Ch. A. Kraus¹⁵⁾ haben gezeigt, daß Ammoniak durch einmalige Destillation über Natrium den Reinheitsgrad von Leitfähigkeits-Wasser erhält. Nachdem durch Schütteln Metall und Nitrit in Lösung gebracht sind, läßt man durch Neigen des H-Rohrs die Metall-Lösung durch E zur Nitrit-Lösung fließen; das Verbindungsrohr F dient zum Ausgleich des Drucks. In E befindet sich ein Bausch getrockneter Watte, der das durch oberflächliche Oxydation des Metalls gebildete und in Ammoniak unlösliche Alkalihydroxyd oder -carbonat zurückhält. Das H-Rohr muß vorher weit über E hinaus gekühlt werden, damit beim Übergießen der Lösung das Ammoniak nicht

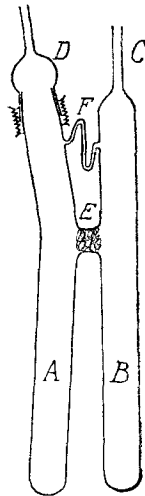


Fig. 1.

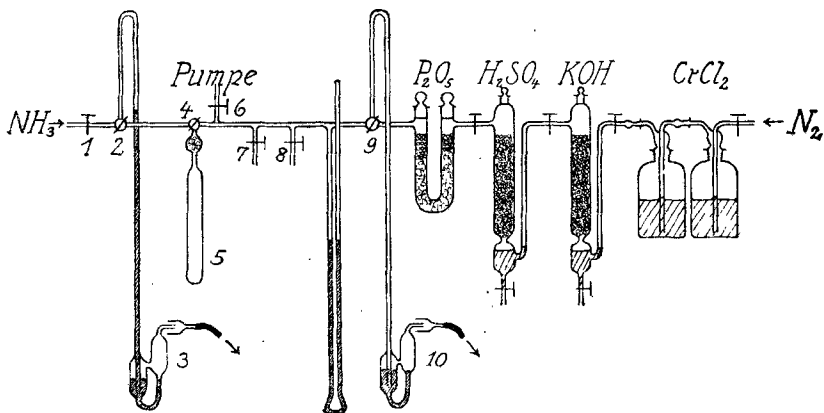


Fig. 2.

¹⁵⁾ E. C. Franklin und C. A. Kraus, Amer. chem. Journ. **23**, 277 [1900].

ins Sieden gerät. Die Umsetzung verläuft nur glatt, wenn beide Lösungen nicht zu konzentriert sind.

Nach Beendigung der Reaktion läßt man das Ammoniak durch 3 abdestillieren, evakuiert und kühlt den das Reaktionsprodukt enthaltenden Schenkel B des H-Rohres mit flüssiger Luft, wodurch die Substanzkrusten von der Rohrwandung abspringen. Dann wird durch den Hahn 9 Stickstoff eingeleitet, der mit Chromchlorür von Sauerstoff befreit, mit Lauge gewaschen, mit Schwefelsäure und Phosphorpenoxyd getrocknet ist. Durch das Quecksilber-Ventil 10 kann der Stickstoff beim Schließen des Hahnes 9 in die Atmosphäre austreten. Man schneidet jetzt die Spitze bei C am H-Rohr ab, führt einen Glasstab ein und pulvert damit das Reaktionsprodukt im Schenkel B. Der durch C ausströmende Stickstoff hält Luft und Feuchtigkeit ab.

Inzwischen hat man das in Fig. 3 abgebildete, im wesentlichen von Stock und Hoffmann¹⁸⁾ angegebene Waschrohr vorbereitet, das zur Extraktion des überschüssigen Nitrits dient; in der Einschnürung befindet sich eine Schicht getrockneter Watte mit einem etwa 3 mm weiten Röhrchen von der gezeichneten Form. Durch das untere Ansatzrohr wird mit Hilfe eines längeren Schlauches Stickstoff geleitet, der wie oben gereinigt und getrocknet ist. Kurz vor dem Eintritt in das Waschrohr muß das Gas nochmals ein Phosphorpenoxyd-Röhrchen passieren, weil auch getrocknete Schläuche an Gasströme immer etwas Wasserdampf abgeben. Das Waschrohr wird unter Durchleiten von Stickstoff und Erwärmen sorgfältig ausgetrocknet. Man führt dann den Ansatz C des Reaktionsgefäßes in die obere Öffnung a des Waschrohres ein und schüttet die Substanz in das Waschrohr, während durch C und a Stickstoff auströmt. Hierauf wird a unter ständigem Durchleiten von Stickstoff mit einem Handgebläse zu der daneben abgebildeten Form ausgezogen. Man schließt Hahn 7, verbindet den oberen Schlauchansatz des Waschrohres durch Hahn 8 mit der Vakuum-Apparatur, unterbricht den Stickstoffstrom durch das Waschrohr und schmilzt an der Capillare e ab, nachdem man durch kurzes Öffnen von Hahn 7 wieder Atmosphärendruck hergestellt hat. Nun wird evakuiert, in dem unteren Teil des Waschrohres reines Ammoniak kondensiert und die Capillare d abgeschmolzen. Der im Reaktionsgefäß verbliebene Substanzrest wird zweckmäßig durch Eingießen von Benzol und tropfenweisen Zusatz von Alkohol unschädlich gemacht.

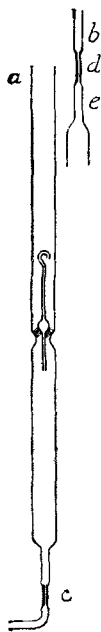


Fig. 3.

Wenn das Waschrohr Zimmer-Temperatur angenommen hat (Schutzscheibe, Brille!), kühlt man seinen oberen Teil mit Eis und erwärmt das Ammoniak im Wasserbad auf 40°. Durch das Einsatzröhrchen destilliert Ammoniak nach oben, wird dort kondensiert und extrahiert beim Zurücklaufen das überschüssige Nitrit aus der Substanz. Das Hydro-nitrit darf im Waschrohr höchstens einen Tag lang mit Ammoniak in Berührung bleiben, weil im Laufe mehrerer Tage bereits merkliche Zersetzung eintritt, wobei die Farbe verblaßt und der Stickstoffgehalt abnimmt.

Um das Rohr zu öffnen, kühlt man wieder auf -70° , verbindet den Schlauch-Ansatz e durch einen Schlauch mit Hahn 8 der Apparatur, evakuiert und bricht die vorher angeritzte Capillare d des Waschrohres unter dem Schlauch ab. Wenn das Ammoniak durch das Manometer-Ventil abdestilliert ist, füllt man mit Stickstoff, schneidet den unteren Ansatz c des Waschrohres ab (der austretende Stickstoffstrom hält die Luft fern), schiebt einen Schlauch darüber, aus dem ebenfalls reiner Stickstoff strömt und zieht den oberen Schlauch ab. Nun wird die Substanz im Stickstoffstrom mit einem Platindraht etwas aufgelockert, in stickstoff-durchströmte, tarierte Wägegäschchen eingefüllt und nach dem Evakuieren gewogen.

¹⁸⁾ A. Stock und B. Hoffmann, B. 36, 895 [1903].

Die in der unteren Hälfte des Waschrohrs an der Wand haftende Salzkruste enthielt bei einer Darstellung von Natrium-hydronitrit 99,9 % NaNO_2 , ein Beweis, daß bei der Darstellung keine Nebenreaktionen eintreten.

Analyse.

Zur Stickstoff-Bestimmung werden die Hydro-nitrite in dünnwandige Glas-kugeln eingeschmolzen; hierzu dient die in Fig. 4 gezeichnete Vorrichtung. Man verschließt bei α mit einem Stopfen, evakuiert durch β und füllt mit Stickstoff. Das Kügelchen wird im Stickstoffstrom durch α aus dem Waschrohr mit Substanz gefüllt und bei γ nach dem Evakuieren abgeschmolzen. Das Gesamtgewicht beider Glasteile abzüglich des vor der Füllung bestimmten Gewichtes ergibt das Substanzgewicht (Korrektur für den Auftrieb der luftleeren Kugel).

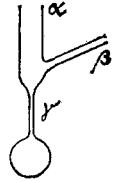


Fig. 4.

Die Substanz wird mit Kaliumbichromat im Kohlensäurestrom geschmolzen; die entweichenden Gase passieren erhitzte Kupferspiralen, der Stickstoff wird in bekannter Weise gemessen.

Das Verbrennungsrohr (Jenaer Supraxglas hat sich dabei sehr gut bewährt) ist, wie aus Fig. 5 ersichtlich, am vorderen Ende V-förmig gebogen. Die Kugel mit dem Hydro-nitrit wird unter entwässertem Kaliumbichromat mit einem luftdicht eingeführten Glasstab zertrümmert und dann mit dem Bichromat geschmolzen.

0,8382 g Sbst.: 119,1 ccm N ($18,5^\circ$, 709,5 mm). — 0,6750 g Sbst.: 95,1 ccm N ($17,5^\circ$, 713,5 mm).

Na_2NO_2 . Ber. N 15,2. Gef. N 15,5, 15,5.

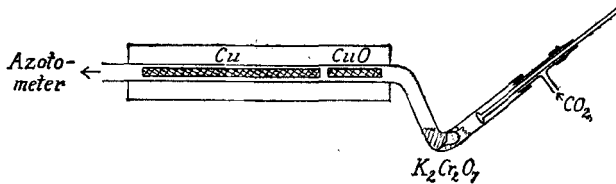


Fig. 5.

Der geringe Mehrgehalt an Stickstoff rührt von hartnäckig festgehaltenem Ammoniak her.

Zur Alkali-Bestimmung wird die Substanz in der weiter unten beschriebenen Weise vorsichtig mit Wasserdampf zersetzt und mit Schwefelsäure abgeraucht.

0,2807 g Sbst.: 0,4415 g Na_2SO_4 . — 0,7684 g Sbst.: 1,1766 g Na_2SO_4 .

Na_2NO_2 . Ber. Na 50,0. Gef. Na 50,9, 49,6.

0,8113 g Sbst.: 1,1468 g K_2SO_4 . — K_2NO_2 . Ber. K 63,0. Gef. K 63,4.

Reaktionen der Hydro-nitrite.

Zur Untersuchung der Reaktionen der Hydro-nitrite wurde das Wägegäschen (S) mit gewogener Substanzmenge an die in Fig. 6 wiedergegebene Vakuum-Apparatur angeschlossen.

Das beim Erhitzen von S auf 130° entstandene Gas wurde mit Hilfe der Antropoff-Pumpe A in der Bürette B₂ gesammelt, gemessen und durch Analyse als reiner Stickstoff identifiziert. Der feste Rückstand wurde in Wasser gelöst, freies Alkali mit Säure und Phenol-phthalein, Nitrit mit Permanganat titriert. Die alkalische Lösung verbrauchte kein Permanganat, enthielt also kein Hypo-nitrit, gab aber deutliche Nitrat-Reaktion. Wir

sehen davon ab, das Zahlenmaterial hier wiederzugeben, weil das Mengenverhältnis der Produkte von Versuch zu Versuch stark schwankte.

Abgemessene Mengen trocknen Sauerstoffs wurden aus der Bürette B_1 zur Substanz in die Apparatur eingeführt, und zwar äußerst langsam, um thermische Zersetzung zu vermeiden. Der Sauerstoff wurde sofort verbraucht, anfänglich sogar bei -180° . Die Oxydation von etwa 0.5 g Na_2NO_2 nahm auf diese Weise mehrere Tage in Anspruch. Da die Reaktion gegen Ende langsam verläuft, wurde schließlich ein Überschuß von Sauerstoff eingeführt, nach einiger Zeit, wenn keine Druckänderung mehr eintrat, wieder abgepumpt und zurückgemessen.

0.6432 g Na_2NO_2 verbrauchten z. B. 87.9 ccm O (24° , 717 mm).

Ber. für $(\text{Na}_2\text{NO}_2)_2\text{O}_2$ 90.3 ccm O (24° , 717 mm).

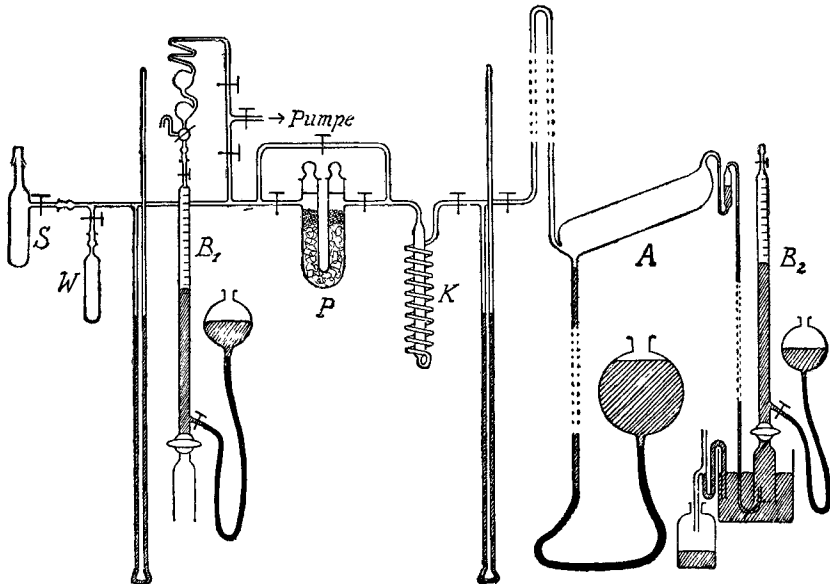


Fig. 6.

Die Zersetzung des Peroxyds mit Wasser wurde so ausgeführt, daß das Rohr W mit etwas Wasser beschickt, mit flüssiger Luft gekühlt und evakuiert wurde; das Wasser wurde dann langsam auf die gekühlte Substanz destilliert, der entwickelte Sauerstoff durch das Phosphorperoxyd-Rohr P in die Bürette B_2 gepumpt und als solcher durch Analyse identifiziert.

Natrium-hydrnitrit wurde mit gereinigtem und getrocknetem Äther und einer gewogenen Menge Jod unter Stickstoff in ein Rohr eingeschlossen. Nach eintägigem Schütteln wurde das freie Jod zurücktitriert.

0.422 g Na_2NO_2 verbrauchten 0.618 g Jod (für $\text{Na}_2\text{NO}_2\text{J}$ ber. 0.581 g J).

Die Umsetzung des Hydro-nitrits mit Wasser wurde wie die des Peroxyds ausgeführt. Die entwickelten Gase durchströmten beim Abpumpen zuerst das Phosphorperoxyd-Rohr P, dann das auf -180° gekühlte Kondensationsrohr K, in dem Stickoxydul zurückgehalten wurde, das bei

dieser Temperatur nur mehr einen sehr geringen Dampfdruck hat. Das nicht kondensierte Gas erwies sich bei der Analyse als reiner Stickstoff. Schließlich wurde noch das Stickoxydul abgepumpt, gemessen und identifiziert. Stickoxyd ist in den Gasen nicht enthalten.

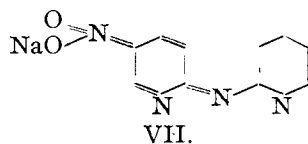
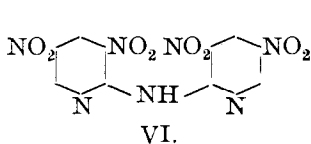
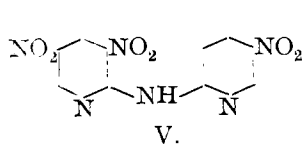
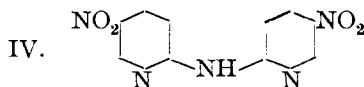
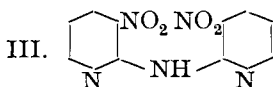
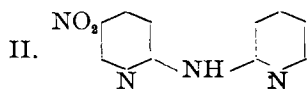
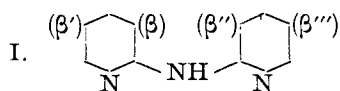
Nach Thum¹⁹⁾ und nach Raschig²⁰⁾ verbraucht untersalpetrige Säure bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung 4 Äquivalente; wird aber die Oxydation in alkalischer Lösung begonnen und nach Ansäuern zu Ende geführt, so sind 8 Äquivalente erforderlich. Die Differenz im Permanganat-Verbrauch für Hypo-nitrit nach beiden Methoden erlaubt die Bestimmung von Nitrit und Hypo-nitrit nebeneinander, allerdings nur mit mäßiger Genauigkeit. Wir haben auf diese Weise den Rückstand des Hydro-nitrits bei der Zersetzung mit Wasser analysiert. Das Mengenverhältnis der Produkte wechselt mit den Bedingungen. In einem Versuch wurden beispielsweise 9.9% des Stickstoffs als freier Stickstoff, 11.9% als Stickoxydul, 50.7% als Nitrit und 22.7% als Hypo-nitrit gefunden; die Lösung gab außerdem Nitrat-Reaktion und enthielt 57.3% des Natriums als freies Alkali.

Wir sind der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung von Mitteln, Hrn. Prof. Hönigschmid für die Überlassung von Apparaten und der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Werk Höllriegelskreuth, für die kostenlose Lieferung flüssiger Luft zu großem Dank verpflichtet.

29. A. E. Tschitschibabin und W. A. Preobraschensky: Di- α -pyridylamin und seine Nitroderivate.

(Eingegangen am 9. Dezember 1927.)

Das Di- α -pyridylamin (I) wurde zum erstenmal von Tschitschibabin und Seide¹⁾ durch Einwirkung von α -Chlor-pyridin auf α -Amino-pyridin bei Gegenwart von Zinkchlorid dargestellt. Etwas später haben Steinhäuser und Diepolder²⁾ es durch Erwärmen derselben Ausgangsprodukte mit Bariumoxyd gewonnen. Tschitschibabin und Seide beschrieben



¹⁹⁾ A. Thum, l. c.

²⁰⁾ F. Raschig, l. c., S. 97.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1235 [1914].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **93**, 387 [1916].