

9. Die Bildung von Distickoxyd bei der Oxydation von Ammoniumsalzen mit Natriumhypobromit

von Klaus Clusius und Georg Rechnitz.

(20. XI. 52.)

1. Das Verfahren von *Knop*, Ammoniak gasvolumenometrisch durch Oxydation von Ammoniumsalzen mit Natriumhypobromitlauge zu bestimmen, dient heute vielfach zur präparativen Darstellung von Stickstoff für die massenspektroskopische Analyse. Dazu wird die organische, mit ^{15}N markierte Substanz der *Kjeldahl*-Reaktion unterworfen und das erhaltene Ammoniumchlorid zu Stickstoff umgesetzt. Man nimmt dabei an, dass bei einem Überschuss von Hypobromit die Bruttoreaktion



quantitativ abläuft, zum mindesten, dass gasförmige Nebenprodukte fehlen, die den Stickstoff verunreinigen¹). Dies ist für eine zuverlässige Massenanalyse nötig, und *O. Nier* betont ausdrücklich, dass zur Vermeidung von Irrtümern der Stickstoff für die ^{15}N -Analyse rein sein muss²). Selbstverständlich ist Luft auszuschliessen, aber auch Stickoxyde sollten fehlen, denn sie bilden unter anderem das Ion $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ von der Masse 30, das analytisch als $^{15}\text{N}_2^+$ angesprochen wird. Nur der Umstand, dass die meisten bisher behandelten Probleme mit niedrigen Gehalten von ^{15}N bearbeitet wurden und dass daher die Masse 30 selten zur Charakterisierung der ^{15}N -Konzentration herangezogen wurde, scheint systematische Fehler bei der ^{15}N -Bestimmung verhindert zu haben.

Denn der bei der erwähnten Reaktion entwickelte Stickstoff ist unrein; er enthält nämlich stets einige Procente Distickoxyd. Diese Tatsache wurde bei der Füllung unserer Trennrohranlage mit Stickstoff gefunden³), der aus Ammoniumchlorid und der für analytische Zwecke gebräuchlichen Hypobromitlauge entwickelt und mit festem Kohlendioxyd bei -80° getrocknet wurde. Der Heizdraht des Endtrennröhrs auf der schweren Seite glühte wenige Std. nach dem Einschalten des Stromes heller als in den übrigen Rohrabschnitten, wodurch sich die Anwesenheit eines Gases von schlechterer Wärmeleitfähigkeit, als sie Stickstoff hat, verriet. Das Gas liess sich mit flüssiger Luft leicht kondensieren, und es wurde im Hochspannungs-

¹) Siehe z. B. *D. Rittenberg*, Preparation and measurement of isotopic tracers. *J. W. Edwards*, Ann Arbor (Michigan) 1947, S. 34.

²) *O. Nier*, ebenda S. 22.

³) *K. Clusius*, *Helv.* **33**, 2144 (1950).

lichtbogen zu Stickstoff und nitrosen Gasen zersetzt. Es schmolz bei der Untersuchung seines Tripelpunktes nach der Methode von *Clusius & Frank* scharf bei einem Dampfdruck von 660 mm Hg¹⁾. Durch diese Messung war es bereits äusserst wahrscheinlich, dass es sich um Distickoxyd handelte, dem ein Tripelpunktendruck von 659,2 mm Hg zukommt. Gasdichtebestimmungen mit der Schwebewaage gaben volle Gewissheit, als das Molgewicht der Verunreinigung bei zwei späteren Versuchen zu 44,022 bzw. 43,980 gefunden wurde; denn reines N₂O hat ein theoretisches Molgewicht von 44,016.

2. Die Feststellung der N₂O-Bildung erklärt die Notwendigkeit, bei der gasanalytischen Bestimmung des Ammoniaks mit einem empirischen Faktor zu arbeiten, da die entwickelte Stickstoffmenge stets hinter der theoretischen zurückbleibt. Dies liegt vorwiegend an der rund 40mal grösseren Löslichkeit, die N₂O im Vergleich mit N₂ aufweist. Erhitzt man die Lösung mehrfach zum Sieden, so entweicht Distickoxyd, und dann ergibt sich sehr nahe der theoretische Analysenwert, worauf schon *Treadwell* hingewiesen hat²⁾.

3. Um die Entstehungsbedingungen des Distickoxyds näher kennenzulernen, benutzten wir die in Fig. 1 wiedergegebene Anordnung. Die zu zersetzenden Salze befinden sich im Rundkolben R, in den die alkalische Hypohalogenitlauge durch die Füllkörpersäule F zuläuft. Die entwickelten Gase streichen an der zufließenden Lauge vorbei,

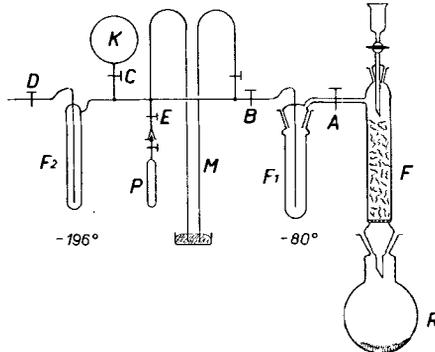


Fig. 1.

Anordnung zur Bestimmung des N₂O-Gehalts im Stickstoff, der aus Ammoniumsalzen von Hypohalogenitlösungen entwickelt wird.

wodurch mitgerissener Ammoniak noch umgesetzt wird. Die Ausfrierfäse F₁ hält Wasserdampf bei -80° fest, während das Distickoxyd bei -196° in der Tasche F₂ verbleibt, da sein Dampfdruck bei dieser Temperatur unter 10⁻⁵ mm Hg liegt. Nach beendeter Entwicklung wird der Gasinhalt von R bis zum Aufsieden abgesaugt, um noch das in Lösung befindliche Gas zu erfassen, der Hahn A geschlossen und auf Entladefreiheit evakuiert. Darauf wird das Kondensat bei geschlossenen Hähnen B, C, D, E verdampft und der Enddruck bei Zimmertemperatur am Manometer M abgelesen. Das Apparatevolumen ist durch Expansionsmessungen mit dem Kolben K bekannten Inhalts vorher

1) *K. Clusius & A. Frank*, Z. physikal. Ch. (B) **34**, 422 (1936); *K. Clusius & L. Stavelley*, Z. physikal. Ch. (B) **49**, 1 (1941).

2) *F. P. & W. D. Treadwell*, Quantitative Analyse, Wien 1943, S. 724/25.

ermittelt worden. Zur Bestimmung des Molgewichts wird das Gas in der Pipette P gesammelt, worauf man es nach einer nochmaligen sorgfältigen Sublimation in der Schwebewaage misst¹⁾.

Zur Herstellung der Hypobromitlösung werden 80 g NaOH in Wasser gelöst, auf 1000 cm³ aufgefüllt und nach dem Abkühlen 25 cm³ Brom unterhalb von 5° eingetragen. Die Lösung ist an NaOBr etwa 0,5-n., an Alkali etwa 1-n., und 1 Liter von ihr vermag nach *Treadwell* etwa 2 g Ammoniak, d. h. 0,118 Mole zu oxydieren. Sie wird also stets in reichlichem Überschuss angewendet. Das Ende der Zersetzung wird einmal daran erkannt, dass die NaOBr-Lauge nur noch eine geringe Stickstoffentwicklung auslöst, sowie daran, dass die sich bildende Ammoniumsazlölösung die gelbliche Färbung der Hypobromitlösung annimmt, während letztere vorher beim Einfließen spontan entfärbt wird.

Gewöhnlich wurde die Reaktion bei Zimmertemperatur eingeleitet. Gegen Ende der Entwicklung war die Temperatur meist auf 35–40° gestiegen.

4. Zunächst stellten wir nach Tab. 1 fest, dass Ammoniumsazle mit verschiedenen Anionen etwa den gleichen Prozentsatz N₂O liefern. Weiter ist es gleichgültig, ob die Zersetzung in Luft oder in Stickstoff oder im Vakuum vorgenommen wird und ob man sie langsam oder schnell verlaufen lässt; im Mittel werden immer etwa 1,7% N₂O gebildet. Dieser Wert ist insofern eine untere Grenze, als sich schon bei diesen Versuchen zeigte, dass einmaliges Auskochen der Lösung im Vakuum nicht alles N₂O frei macht. Man erhielt vielmehr den Eindruck, dass in der Lösung ein Zwischenkörper in winziger Konzentration existiert, der langsam zerfällt und noch eine Zeitlang Gas nachliefert.

Tabelle 1.

Oxydation von Ammoniumsazlen mit Natriumhypobromitlösung bei Zimmertemperatur.

Versuchs-Nr.	Verbindung	Menge in Mol	Oxydationsdauer in Min.	Anfängliche Atmosphäre i.d.Apparatur	N ₂ O% des vorgelegten Stickstoffs
1	NH ₄ Cl	0,047	–	Luft	1,2
2	NH ₄ Cl	0,093	–	Luft	1,4
7	NH ₄ Cl	0,18	–	Stickstoff	2,2
9	NH ₄ Cl	0,10	–	Stickstoff	1,6
10	NH ₄ Cl	0,10	70	Stickstoff	2,1
17	NH ₄ Cl	0,10	75	Vakuum	1,8
14	NH ₄ Cl	0,10	75	Vakuum	1,4
15	NH ₄ Cl	0,10	75	Vakuum	1,3
13	NH ₄ Cl	0,10	120	Stickstoff	2,2
16	NH ₄ Cl	0,10	120	Vakuum	1,9
3	NH ₄ Br	0,08	–	Vakuum	1,3
8	NH ₄ Br	0,10	–	Vakuum	2,8
4	NH ₄ NO ₃	0,08	–	Vakuum	1,4
6	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,08	–	Vakuum	1,9
11	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,08	–	Vakuum	1,8
12	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	0,05	–	Vakuum	2,4

In einer zweiten Versuchsreihe (Tab. 2) wurde die Temperatur während der Zersetzung durch Eis oder Wasserbäder möglichst konstant gehalten und durch ein in die Reaktionsflüssigkeit tauchendes Thermometer kontrolliert. Nach beendeter Oxydation wurde auf 50° erwärmt und die Lösung wiederholt im Vakuum ausgekocht, um möglichst alles N₂O zu erfassen. Die Reaktionstemperatur scheint einen kleinen, aber deutlichen Einfluss auf die N₂O-Bildung zu haben.

¹⁾ E. Schumacher, H. Mollet & K. Clusius, *Helv.* **33**, 2117 (1950).

Tabelle 2.

Oxydation von 0,1 Mol NH_4Cl mit 600 cm^3 Natriumhypobromitlösung bei verschiedener Anfangstemperatur.

Versuchs-Nr.	20	21	22	23	24
Temperatur	0°	10°	20°	30°	46°
N_2O % des vorgelegten Stickstoffs . .	2,0	3,0	3,1	3,2	3,5

Die nächste Versuchsreihe (Tab. 3) prüfte verschiedene Zusätze, von denen man teils eine katalytische Wirkung, teils einen Einblick in die Natur des stickstoffhaltigen Zwischenkörpers erwarten durfte. Kupfer- und Kobaltionen erhöhen die N_2O -Ausbeute, müssen dazu aber in solchen Konzentrationen zugesetzt werden, wie sie im Blindversuch sicher nie vorliegen.

Tabelle 3.

Oxydation von NH_4Cl , vermengt mit Zusätzen, durch Hypobromitlösung.

Versuchs-Nr.	Mole NH_4Cl	Zusatz	Mole Zusatz	N_2O als % des vorgelegten Stickstoffs des NH_4Cl
27	0,10	NaNO_3	0,02	3,2
30	0,10	NaN_3	0,01	3,1
47	0,10	$\text{N}_2\text{H}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	0,10	2,9
27a	0,10	HgNO_3	0,01	2,4
33	0,10	$\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$	0,01	6,5
34	0,10	$\text{CoSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$	0,01	4,9
35	0,10	$\text{CoSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$	0,01	4,5
28	0,10	NaNO_2	0,02	8,7
28a	0,10	NaNO_2	0,04	12,5
32	0,02	NaNO_2	0,02	13,7
36	0,10	NaNO_2	0,10	13,5

Zusätze von Nitrat-, Azid- und Hydraziniumionen sind praktisch unwirksam. Freies Jod scheint die Ausbeute herabzusetzen; doch waren diese Versuche nicht gut reproduzierbar, so dass hier auf ihre Wiedergabe verzichtet wird. Dagegen steigert Nitrit die N_2O -Bildung ganz erheblich. Diese Beobachtung dürfte einen Hinweis auf die Natur des vermuteten Zwischenproduktes enthalten, zumal Ammoniak von Hypohalogenit nachweislich zu Nitrit oxydiert wird, so dass letzteres in der Lösung durchaus vorhanden sein kann¹). Zudem hat schon *K. A. Hofmann* berichtet, dass man aus einer wässrigen Lösung von 2 Molen NH_4Cl und 1 Mol NaNO_2 in guter Ausbeute N_2O erhält, wenn Kupfer auf sie einwirkt²).

Auf der anderen Seite haben wir uns überzeugt, dass der vom gleichen Autor empfohlene Ansatz zur Herstellung reinen Stickstoffs durch Erwärmen einer Lösung von 70 g NaNO_2 und 200 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in $600 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ unter Zusatz von 5 cm^3 Ammoniakwasser ein Gas liefert, das weniger als 0,01% N_2O enthält³). Überhaupt scheint die Anwesenheit von freiem Ammoniak die Bildung von Distickoxyd zu unterdrücken. So entstanden beim Umsatz von 100 cm^3 wässriger 25-proz. Ammoniaklösung mit 20 g zugeotropfem flüssigen Brom, der sehr energisch verlief, in 3 Versuchen nur recht geringfügige Distickoxydmengen (0,036%; 0,035% und 0,038% N_2O).

¹) *Fauconnier*, Bl. [2] **33**, 102 (1880); *A. Artmann & A. Skrabal*, Z. anal. Ch. **46**, 5 (1907); *J. M. Kolthoff & A. Lawr*, Z. anal. Ch. **73**, 178 (1928).

²) *K. A. Hofmann*, B. **53**, 2167 (1920).

³) *K. A. Hofmann & U. R. Hofman*, Anorganische Chemie, Vieweg, Braunschweig 1945, S. 84.

Schliesslich wurden noch einige stickstoffhaltige Verbindungen, die sich als Derivate des Ammoniaks auffassen lassen, untersucht (Tab. 4). Während Hydrazin und Harnstoff viel kleinere N_2O -Mengen als Ammoniak geben, liefert Hydroxylamin davon über 60%.

Tabelle 4.

Oxydation von Hydrazin, Hydroxylamin und Harnstoff mit Natriumhypobromitlauge.

Substanz	0,07 Mol N_2H_4, H_2SO_4	0,01 Mol NH_2OH, HCl	0,1 Mol $CO(NH_2)_2$
N_2O in % des vorgelegten Stickstoffs	0,12	62,5	0,53

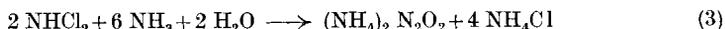
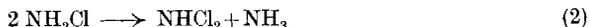
Die N_2O -Bildung aus Hydroxylamin durch die verschiedensten Oxydationsmittel sowie durch Selbsterfall ist lange bekannt. Indessen ist Hydroxylamin unter unseren Versuchsbedingungen ein äusserst unwahrscheinliches Zwischenprodukt. Diese Base entsteht fast ausschliesslich durch Reduktion höherer Oxydationsstufen des Stickstoffs und nicht durch Oxydation von Ammoniak. Sollte wirklich Hydroxylamin gebildet werden, so ist ein Einfluss durch die Reihenfolge bei der Vermischung der Reagentien zu erwarten. Wir untersuchten daher die N_2O -Ausbeute, wenn wir zu vorgelegter $NaOBr$ -Lösung die gelösten Ammoniumsalze zulaufen liessen (Tab. 5); die gebildete N_2O -Menge unterschied sich nicht wesentlich von der vorher bei umgekehrter Reihenfolge erhaltenen. Jedoch wurde in letzterem Falle eine längere Nachentwicklung von N_2O aus der Reaktionslösung beobachtet, die bei Zimmertemperatur im Vakuum bis zu 3 Tagen anhält.

Tabelle 5.

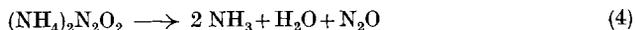
Oxydation von Ammoniumsalzen mit Natriumhypobromitlösung in verschiedener Reihenfolge (N_2O -Menge nach mehrtägigem Stehen ermittelt).

Versuchs-Nr.	Verbindung	Mole Verb.	Zusatz	N_2O als % vorgelegten Stickstoffs im NH_4	Bemerkung
39	NH_4NO_3	0,10	—	3,2	} NH_4 -Verbindung im Kolben } $NaOBr$ -Lauge im Kolben
38	NH_4NO_3	0,10	—	3,2	
79	NH_4Cl	0,05	—	1,7	
80	NH_4Cl	0,05	0,1 Mol $NaNO_2$	15,8	

Weiter haben wir uns noch mit der Oxydation von Ammoniumsalzen durch Hypochloritlösungen befasst. Dabei tritt intermediär stets Monochloramin auf, so dass man zwangsläufig auch zum Studium dieses Körpers geführt wird. Dies ergab sich um so eher, als *Bodenstein* eine Nebenreaktion bei der *Raschig*'schen Hydrazinsynthese vermutete, in der er die Ursache des stets zu kleinen Wertes seiner Analysen für den Gesamtstickstoff sah¹⁾.



Das Hyponitrit soll sofort weitgehend zerfallen:



¹⁾ *M. Bodenstein*, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 397 (1928).

Hier forderte also schon *Bodenstein* das Auftreten von Distickoxyd beim Umsatz von Ammoniak mit Hypohalogenit, konnte aber seine Erwartung durch Analyse der entwickelten Gase nicht zweifelsfrei bestätigen. Tatsächlich liefern Ammoniumsalze mit Hypochlorit erhebliche Mengen N_2O , wie sich mit unserer Versuchsanordnung leicht nachweisen lässt (Tab. 6). Leider konnte die Reaktion mit Monochloraminlösung¹⁾ nicht näher untersucht werden, weil beim Umsatz von 0,05 Molen NH_4Cl mit 0,05 Molen NH_2Cl der Inhalt der Trockeneisfalle explodierte — wohl wegen des Auftretens von Chlorstickstoff — und einen Teil der Apparatur zertrümmerte. Dagegen liess sich die reichliche Bildung von N_2O aus wässrigen Lösungen von NH_4Cl und $NaNO_2$ zeigen. Es sei erwähnt, dass sich Ag_2NO_2 mit NH_2Cl explosionsartig umsetzt, wie *Marlies & La Mer* erfuhren, die durch diese Reaktion eine elegante Synthese von Nitramid zu finden hofften²⁾.

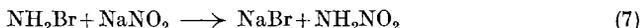
Tabelle 6.

Umsatz von NH_4Cl bzw. $NaNO_2$ durch Zugabe von $NaOCl$ - bzw. NH_2Cl -Lösungen.

Versuchs-Nr.	Substanz	Temp.	Oxydationsmittel	N_2O als % des vorgelegten Gesamtstickstoffs
25	0,1 Mol NH_4Cl	0°	1n- $NaOCl$ -Lösung	0,3
64	0,1 Mol NH_4Cl	20°	1n- $NaOCl$ -Lösung	1,0
64a	0,1 Mol NH_4Cl	20°	1n- $NaOCl$ -Lösung	1,2
26	0,1 Mol NH_4Cl	45°	1n- $NaOCl$ -Lösung	6,0
82	0,05 Mol NH_4Cl	20°	0,05 Mol NH_2Cl -Lösg.	explodiert
49	0,1 Mol $NaNO_2$	20°	0,01 Mol NH_2Cl -Lösg.	6,5
51	0,1 Mol $NaNO_2$	20°	0,04 Mol NH_2Cl -Lösg.	37,0
81*	0,05 Mol $NaNO_2$	20°	0,05 Mol NH_2Cl -Lösg.	27,2

*) Bei diesem Versuch wurde $NaNO_2$ -Lösung in die NH_2Cl -Lösung gegeben.

5. Die Beobachtungen eröffnen der Spekulation ein weites Feld, das wir jedoch nicht zu betreten wünschen. Formal kann die Distickoxydbildung auf die intermediäre Anwesenheit des höchst zersetzlichen Monobromamins, NH_2Br , bei gleichzeitig vorhandenem Nitrit zurückgeführt werden, wobei in alkalischer Lösung an Stelle des Nitramids Distickoxyd und Wasser auftreten:



Wir können nicht ausschliessen, dass unabhängig von dieser Reaktionsfolge noch das *Bodenstein*'sche Schema (2) bis (4) wirksam ist, wenn man als Zwischenkörper NH_2Br usw. an Stelle von NH_2Cl usw. annimmt. Doch ist uns der Nachweis von Hyponitrit in den wässrigen Reaktionslösungen nicht gelungen.

¹⁾ Bereitet nach *W. Marckwald & M. Wille*, B. 56, 1319 (1923).

²⁾ *Ch. A. Marlies & V. K. La Mer*, Am. Soc. 57, 1812 (1935).

Es sei abschliessend erwähnt, dass nach weiteren Versuchen das flüchtige Bromoxyd BrO_2 von *Zintl & Rienäcker*¹⁾, das in NaOBr -Lösungen vorkommen soll, mit der Bildung von N_2O aus Ammoniak nichts zu tun haben dürfte.

Bei keiner der voranstehend beschriebenen Oxydationen konnte die Bildung anderer Stickoxyde als N_2O mit Sicherheit beobachtet werden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass entgegen der in der Literatur vertretenen Ansicht Ammoniumsalze durch Hypobromitlösungen nicht zu reinem Stickstoff oxydiert werden. Das entwickelte Gas enthält vielmehr 1,5 bis 3% N_2O . Bei Zugabe von Nitriten steigt die N_2O -Menge auf ein Mehrfaches an, während Zusätze von Nitrat-, Azid- und Hydrazinium-Ionen unwirksam sind. Analoge Verhältnisse findet man bei der Oxydation von Ammoniumsalzen mit Hypochloritlösungen.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.

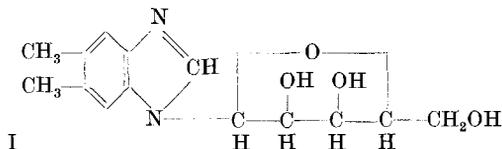
10. Beitrag zur Kenntnis des Vitamins B_{12} .

1. Mitteilung

von **H. Schmid, A. Ebnöther** und **P. Karrer**.

(22. XI. 52.)

Die bisher aus Vitamin B_{12} isolierten kleineren Spaltprodukte sind 1- α -D-Ribofuranosido-5,6-dimethylbenzimidazol (I)²⁾ und ein Phosphorsäureester dieser Substanz (II)³⁾, ferner β -Amino-propanol III⁴⁾ sowie Cyanwasserstoffsäure (IV)⁵⁾. Alle diese Substanzen wurden nach der Hydrolyse des Vitamins B_{12} mittels Säuren erhalten, IV auch nach Oxydation der Verbindung mit KMnO_4 in schwefelsaurer Lösung.



¹⁾ *E. Zintl & G. Rienäcker*, B. **63**, 1098 (1930).

²⁾ *Folkers* u. Mitarbeiter, Am. Soc. **72**, 1866, 3084, 4442 (1950); Am. Soc. **71**, 2951 (1949). *J. Pharm. Pharmacol.* **1**, 734 (1949), *ibid.* **1**, 957 (1949). — *Todd et al.*, Soc. **1950**, 2845.

³⁾ *Todd et al.*, Soc. **1950**, 2845.

⁴⁾ *Folkers et al.*, Am. Soc. **72**, 2820 (1950). — *E. Chargaff, C. Levine, Ch. Green & J. Kream*, Exper. **6**, 229 (1950).

⁵⁾ *Folkers et al.*, Science **112**, 354 (1950).