

Über Reaktionen kaltflüssiger Amalgame mit Gasen III*. Umsetzungen mit Stickstoffmonoxyd

Von

H. Hohn, V. Gutmann und O. Sova

Aus dem Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe und dem
Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 19. April 1957)

Natriumamalgam reagiert mit trockenem Stickoxyd in der Vibrationsmühle rasch und quantitativ zu Natriumnitrosid NaNO . Der Reaktionsverlauf wird untersucht und die Isolierung des Reaktionsproduktes beschrieben. Auch die kaltflüssigen Amalgame von Lithium, Kalium, Magnesium und Barium bilden die entsprechenden Nitroside. Bei Zink und Zinn wird daneben die Bildung der Metalloxyde beobachtet, die bei Eisen und Nickel ausschließlich erfolgt. Hingegen findet keinerlei Umsetzung mit Kadmiumamalgam oder reinem Quecksilber statt.

I. Einleitung

In den vorangegangenen Arbeiten^{1, 2} sind die Umsetzungen von kaltflüssigen Amalgamen mit Kohlendioxyd, Sauerstoff und Schwefeldioxyd untersucht worden. Als Endprodukte wurden Oxalate, Peroxyde und Hyposulfite nachgewiesen, ihre Isolierung aus den viel Quecksilber enthaltenden Reaktionsprodukten aber nicht versucht.

Das Verhalten trockenen Stickoxydes gegenüber kaltflüssigen Amalgamen ist noch nicht geklärt worden. Obwohl, wie schon *Hantzsch* und *Kaufmann*³ beobachtet haben, keine Reaktion zwischen ruhendem Amalgam und trockenem Stickoxyd erfolgt, haben orientierende Versuche

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ I.: *H. Hohn, E. Fitzer* und *H. Nedwed*, Z. anorg. Chem. **274**, 297 (1953).

² II.: *H. Hohn, E. Fitzer, H. Chizzola* und *H. Nedwed*, Z. anorg. Chem. **275**, 32 (1954).

³ *A. Hantzsch* und *L. Kaufmann*, Ann. Chem. **292**, 320 (1896).

gezeigt, daß bei entsprechender Bewegung der kaltflüssigen Legierungen Umsetzungen stattfinden.

Dabei zeigte sich, daß, wie im folgenden beschrieben wird, nicht Hyponitrite, sondern Nitroside der Alkali- und Erdalkalimetalle gebildet werden, deren Anion NO^- in der Verbindung NaNO vorliegen dürfte⁴. Diese ist schon von *Joannis*⁵ durch Umsetzung von Stickoxyd mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium erhalten worden. *Zintl* und *Harder*⁶ konnten zeigen, daß das Röntgendiagramm dieses Produktes von dem des wasserfreien Natriumhyponitrites verschieden ist und *Frazer* und *Long*⁷ vermuten auf Grund magnetischer Messungen monomere Struktur Na^+NO^- . Während sich wasserfreies Natriumhyponitrit ohne Zersetzung in Wasser löst, wird Natriumnitrosid von Wasser unter Stickoxydulentbindung zersetzt, wobei nur ein Teil des Nitrosidstickstoffes als Hyponitrit in Lösung geht.

2. Der Verlauf der Umsetzung von Stickoxyd mit Natriumamalgam

Im ruhenden Zustand wird die Amalgamoberfläche matt, aber auch nach mehreren Tagen erfolgt keine meßbare Gasaufnahme. In der Vibrationsmühle setzt die Reaktion unmittelbar nach Schüttelbeginn

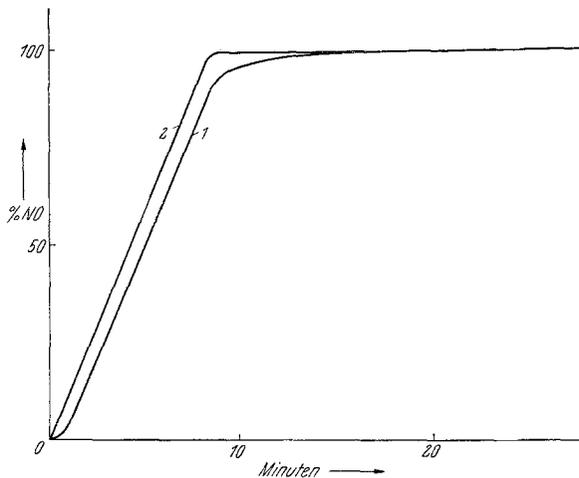


Abb. 1. NO -Verbrauch über 0,173 Gew.-% Na-Amalgam in der Vibrationsmühle. Kurve 1: ohne Berücksichtigung der Temperatureffekte; Kurve 2: bei Temperaturkonstanz

⁴ C. C. Addison und J. Lewis, Quart. Rev. Chem. Soc. London 9, 130 (1955).

⁵ A. Joannis, Ann. chim. phys. 7, 84 (1906).

⁶ E. Zintl und A. Harder, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 760 (1930).

⁷ J. H. Frazer und N. Long, J. Chem. Physics 6, 462 (1938).

ein. Die Umsetzung ist exotherm und verläuft relativ rasch. Bei konstanter Temperatur verläuft sie mit konstanter Geschwindigkeit, um nach völligem Verbrauch des Natriums praktisch abzubrechen (Abb. 1, Kurve 2). Führt man die Reaktion ohne Unterbrechung und ohne Thermostaten aus, so täuschen die dabei auftretenden Temperaturschwankungen zu Reaktionsbeginn eine Induktionsperiode und zu Reaktionsende ein allmähliches Abklingen der Gasaufnahme vor (Abb. 1, Kurve 1).

Während bei der Umsetzung von Natriumamalgam mit Sauerstoff beachtliche Mengen auch dann noch reagieren, nachdem die zur Um-

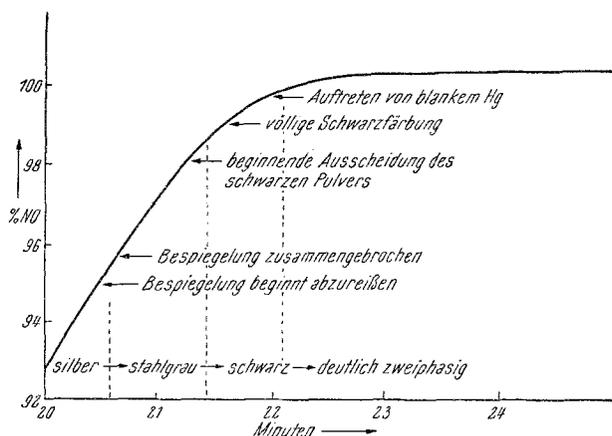


Abb. 2. Die letzten Reaktionsphasen bei der Umsetzung von Natriumamalgam mit trockenem Stickoxyd

setzung des Natriums zu Natriumperoxyd erforderliche Gasmenge schon aufgenommen wurde (Bildung von Quecksilberoxyd), wurden auch nach 72 Stdn. nur weitere 3% der Gesamtmenge Stickoxyd aufgenommen. Eine Nachreaktion findet also statt, allerdings nur in äußerst geringem Maße. Sie ist auf die Bildung von Quecksilbersalz zurückzuführen, das neben der Bildung des Natriumnitrosides in geringem Maße entsteht.

Kurz nach Reaktionsbeginn wird die Gefäßoberfläche vom Amalgam bespiegelt und es erfolgt eine allmähliche Verdickung des Reaktionsgutes. Erst knapp vor Reaktionsende (nach Aufnahme von mehr als 95% der berechneten Stickoxydmenge) beginnt die Bespiegelung zusammenzubrechen. Es bildet sich ein „Reaktionsteig“, der bei Fortsetzung des Vibrierens zu einer flüssigen Metallphase und einem auf dieser schwimmenden schwarzen Pulver bricht (Abb. 2).

Dieses Pulver, das im folgenden als „unmittelbares Reaktionsprodukt“ bezeichnet wird, läßt sich von der metallischen Phase abfiltrieren, ist äußerst hygroskopisch und zersetzt sich an der Luft zu

Quecksilbermetall, Quecksilberoxyd, Natriumhydroxyd und Natriumkarbonat. Es besteht zu etwa 95% aus metallischem Quecksilber sowie dem gesamten Natriumnitrosid und geringen Mengen Quecksilbersalzen. Sein homogener, pulveriger Charakter wird weder durch Windsichten oder Zentrifugieren noch durch Einwirkung von Wasser zerstört. Nur Quecksilberoxyd lösende Stoffe, wie z. B. Formamid, heißer Eisessig, Kaliumcyanidlösungen oder Mineralsäuren, brechen das Produkt, allerdings unter gleichzeitiger Gasentwicklung zu blankem Quecksilber und einer klaren Lösung. Es ist daher anzunehmen, daß die erstaunliche

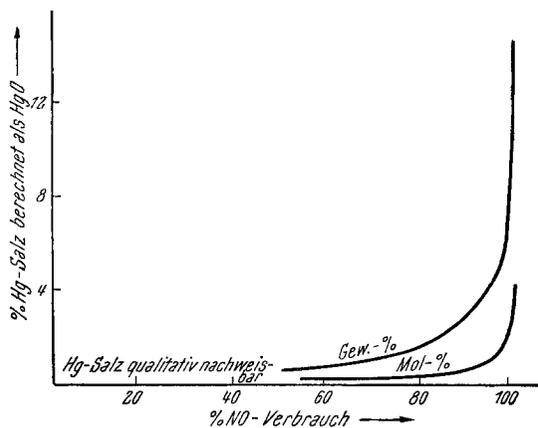


Abb. 3. Die Bildung von Quecksilbersalzen in Abhängigkeit vom NO-Umsatz, berechnet als HgO

Verfestigung, die bei einem Teil des Quecksilbers bei der Reaktion auftritt (Bildung des unmittelbaren Reaktionsproduktes) auf Umhüllungseffekte des gleichzeitig gebildeten Quecksilberoxyds zurückgeht. Obwohl Quecksilbersalze in der Reaktionsmasse schon bald nach Reaktionsbeginn qualitativ nachweisbar sind, so erfolgt ihre Bildung in erster Linie erst gegen Reaktionsende (Abb. 3), gleichzeitig mit dem Aufschwimmen des schwarzen Pulvers.

Ist die Anfangskonzentration des Amalgams größer als 0,3 Gew.-%, so wird das Reaktionsgut während der Umsetzung derart steif, daß auch in der Vibrationsmühle nur eine ungenügende Erneuerung der Oberfläche erfolgt und es bei abklingender Reaktionsgeschwindigkeit nur zu unvollkommener Umsetzung kommt (Abb. 4). Der Zusatz von Glas-⁸ kugeln im Reaktionsgefäß bewirkt eine zusätzliche Zerschlagung des Reaktionsgutes und somit eine stete Erneuerung der Oberfläche, so daß es unter diesen Bedingungen sogar zu vollständiger Umsetzung eines

⁸ K. Schwabe und G. Gebhardt, Z. anorg. Chem. **277**, 329 (1954).

0,66 Gew.-%igen, also bei Zimmertemperatur festen Natriumamalgams kommt (Abb. 4).

Die günstigste Wirkung der Kugeln von 5 mm Durchmesser im 50 ccm fassenden Reaktionsgefäß zeigte sich bei 40 Stück (das Reaktionsgefäß konnte insgesamt 60 Kugeln fassen, die eingesetzte Amalgammenge überschritt niemals 5 ccm). Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt über alle Konzentrationsbereiche des eingesetzten Natriumamalgams größenordnungsmäßig konstant (Abb. 4). Im Einklang mit den Ergeb-

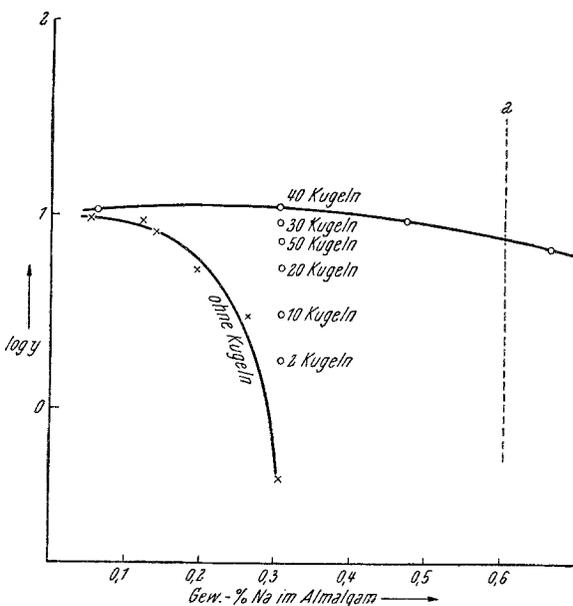


Abb. 4. Einfluß der Amalgamkonzentration und der Anzahl Kugeln im Reaktionsgefäß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. $y = \text{mg Na min}^{-1}$, $a = \text{Sättigungskonzentration bei Raumtemperatur}$

nissen von Schwabe und Gebhardt⁸ zeigten auch Kohlendioxyd und Sauerstoff unter den gegebenen Versuchsbedingungen analoges Verhalten.

3. Die Isolierung des Reaktionsproduktes

Das ungemein hygroskopische „unmittelbare Reaktionsprodukt“ besteht zu etwa 95% aus metallischem Quecksilber sowie Natriumnitrosid und kleineren Mengen Quecksilbersalzen. Letztere sind in heißer Essigsäure löslich und durch Salzsäure als Quecksilber(I)-chlorid fällbar. Demnach dürfte es sich um ein Gemenge von Quecksilber und Quecksilber(II)-oxyd handeln, das sich wie Quecksilber(I)-oxyd verhält, dessen Existenz bekanntlich nicht gesichert ist⁹. Da Sauerstoff bei unseren Versuchen

⁹ R. Fricke und P. Ackermann, Z. anorg. Chem. 211, 233 (1933).

ganz sicher ausgeschlossen ist, ist die Entstehung der Quecksilbersalze auf die Umsetzung mit Stickoxyd zurückzuführen:



Das unmittelbare Reaktionsprodukt wird durch Wasser oder Kochsalzlösung unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydul zersetzt, wobei in der Lösung Alkalihydroxyd und Natriumhyponitrit entstehen, letzteres zu etwa 19 bis 23% der als Stickoxyd eingesetzten Stickstoffmenge. Bei der Zersetzung mit Natriumchloridlösung werden 76% des Stickstoffs in Form von Stickoxydul entbunden.

Wasserfreie Lösungsmittel, wie Alkohole, Äther, Aceton oder Formamid, zersetzen das Reaktionsprodukt, wobei letzteres ein vollständiges Brechen zu Quecksilbermetall und klarer Lösung bewirkt. Hingegen ist es praktisch unlöslich in Äthylacetat, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Die Entfernung des metallischen Quecksilbers ohne Zersetzung des Natriumnitrosids gelingt durch Vakuumdestillation, die wegen der thermischen Beständigkeit des Nitrosids bei 200° ausgeführt werden kann. Aus 17,5 g des unmittelbaren Reaktionsproduktes wurden innerhalb einer Stunde 0,85 g einer schwach gelb gefärbten und quecksilberfreien Substanz erhalten, die etwa 10 Gew.-% Quecksilber(II)-oxyd, entsprechend etwa 2,5 Mol.-%, enthält.

Während im unmittelbaren Reaktionsprodukt sich das Quecksilbersalz als analytisch einwertig erweist, liegt im abgeschwulenen Produkt ausschließlich Quecksilber(II)-oxyd vor, das röntgenographisch identifiziert wurde.

Da die Bildung der Quecksilbersalze vor allem gegen Reaktionsende erfolgt (Abb. 3), kann durch Abschwelen des Reaktionsteiges vor dem Aufschwimmen des unmittelbaren Reaktionsproduktes ein an Quecksilberoxyd ärmeres Reaktionsprodukt gewonnen werden. Durch Abschwelen des Reaktionsteiges nach 98% Umsatz wurden aus 300 g innerhalb von 5 Stdn. bei 200° 1,05 g eines fast weißen Produktes erhalten, das nur 4 Gew.-% entsprechend 1 Mol.-% Quecksilber(II)-oxyd enthält.

Während das unmittelbare Reaktionsprodukt von wasserfreiem Aceton zersetzt wird, ist das vom metallischen Quecksilber befreite Natriumnitrosid in diesem praktisch unlöslich. Da andererseits Quecksilberoxyd und Natriumoxyd von Aceton schon in der Kälte gelöst werden, war dadurch ein Weg gefunden, um das vom metallischen Quecksilber befreite aber oxydhaltige Reaktionsprodukt in reinem Zustand zu isolieren.

Orientierende Versuche zeigten, daß beim mahlenden Vibrieren des unmittelbaren Reaktionsproduktes mit Glaskugeln ein Großteil des Quecksilbers frei wird. An Stelle der Glaskugeln kann mit Vorteil Zink

oder Kadmium verwendet werden. Dabei entstehen ihre Amalgame, die bei entsprechender Dosierung des Metalles flüssig anfallen, so, daß das Reaktionsprodukt durch Filtrieren abgetrennt werden kann.

4. Die Identifizierung des Reaktionsproduktes als Natriumnitrosid

Auf Grund der in Reaktion getretenen Mengen an Natrium und Stickoxyd hatte sich ein Produkt der Zusammensetzung NaNO gebildet. Demnach könnte es sich um folgende Stoffe handeln:

- a) wasserfreies Natriumhyponitrit,
- b) das durch Umsetzung von Natrium mit Stickoxyd in flüssigem Ammoniak entstehende Produkt,
- c) das aus geschmolzenem Natrium und Stickoxyd entstehende¹⁰,
- d) ein bisher unbekanntes Reaktionsprodukt.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Verhalten des gewonnenen Reaktionsproduktes mit dem der unter a bis c genannten Stoffe verglichen.

Schon das Verhalten gegen Luft und Wasser zeigt große Ähnlichkeiten zwischen dem aus Natriumamalgam und dem aus in flüssigem Ammoniak gelösten Natrium mit Stickoxyd erhaltenen Produkten. Beide zersetzen sich an der Luft zu Natriumoxyd, Natriumhydroxyd und Natriumkarbonat und bilden mit Wasser Natriumhydroxyd, Stickoxydul und Natriumhyponitrit, letzteres in etwa demselben Verhältnis. Das nicht ganz übereinstimmende Verhalten der Zersetzungsprodukte kann darauf zurückzuführen sein, daß ersteres außerdem Quecksilbersalz enthält. Das aus geschmolzenem Natrium und Stickoxyd erhaltene gelbe NaNO zersetzt sich ebenfalls in Wasser, bildet aber an der Luft nur Natriumnitrit. Wasserfreies Natriumhyponitrit wird hingegen weder an der Luft, noch von Wasser zersetzt.

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen. Abb. 5a gibt das Diagramm eines bei 200° im Vakuum von Quecksilber befreiten Produktes, das noch 4% Quecksilber(II)-oxyd sowie geringe Mengen Natrium enthielt. Abb. 5b zeigt die Interferenzen des durch Behandlung mit Aceton von Quecksilberoxyd befreiten Stoffes, während Abb. 5c die des durch Umsetzung in flüssigem Ammoniak erhaltenen Produktes bringt. Die Bilder beweisen, daß das durch Umsetzung des Natriumamalgams entstehende Reaktionsprodukt strukturell mit dem durch Umsetzung in flüssigem Ammoniak erhaltenen Produkt identisch ist. Allerdings ist eine geringfügige Verschiebung der Gitterkonstanten festzustellen.

¹⁰ H. Gehlen, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 159 (1939).

Abb. 5d zeigt das bisher noch nicht beschriebene Röntgenspektrum des aus geschmolzenem Natrium und Stickoxyd hergestellten gelben NaNO. Dieses ist von den eben beschriebenen völlig verschieden und ebenfalls nicht kubisch indizierbar. Sein Verwitterungsprodukt gibt ein Diagramm, das mit dem des Natriumnitrites identisch ist. Das Röntgendiagramm des wasserfreien Natriumhyponitrites (Abb. 5e) ist von allen vorherigen völlig verschieden.

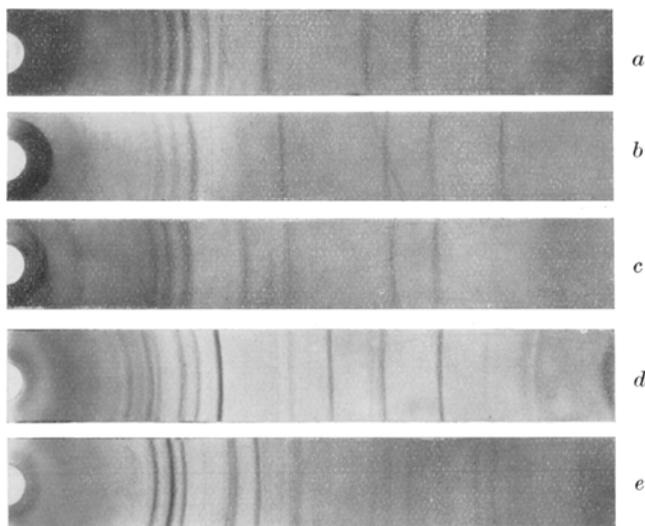


Abb. 5. Debye-Scherrer-Diagramme. a: HgO enthaltendes Reaktionsprodukt; b: HgO freies Reaktionsprodukt; c: Natriumnitrosid (in fl. NH₃ hergestellt); d: gelbes NaNO (aus geschmolzenem Na hergestellt); e: wasserfreies Natriumhyponitrit

Tabelle 1. Analytische Befunde

Produkt	% Na	% Stickstoff bestimmt als		Gesamtstickstoff
		N ₂ O ₂	N ₂ O	
Berechnet für NaNO	43,4	—	—	26,4
Unmittelbares Reaktionsprodukt . . .	43,7	6,1	20,2	26,3
Quecksilberarmes Reaktionsprodukt ..	45,9	5,2	17,3	22,5
NaNO in flüssigem NH ₃ hergestellt .	43,7	7,4	18,2	25,6
Gelbes NaNO ¹⁰	42,5	—	—	—
Wasserfreies Na ₂ N ₂ O ₂	43,4	26,3	0	26,3

Nitrosidhaltige Stoffe geben mit Kaliumcyanonickelat(II) einen tief violett gefärbten Komplex¹¹. Diese Reaktion geben Stickoxydul oder

¹¹ R. Nast und G. Gehring, Z. anorg. Chem. 256, 169 (1948).

Hyponitrit hingegen nicht. Da das Reaktionsprodukt in Wasser zu diesen Stoffen zersetzt wird, mußten Umsetzungen in nichtwäßrigen Medien herangezogen werden. Tatsächlich gelang die Farbreaktion mit dem aus Natriumamalgam und dem in flüssigem Ammoniak erhaltenen Produkt in wasserfreiem Äthylendiamin, nicht aber mit Natriumhyponitrit.

Damit dürfte, wie schon *Frazer* und *Long*⁷ auf Grund magnetischer Messungen vermutet haben, die monomere Struktur feststehen, die Verbindung ist daher als *Natriumnitrosid* zu bezeichnen.

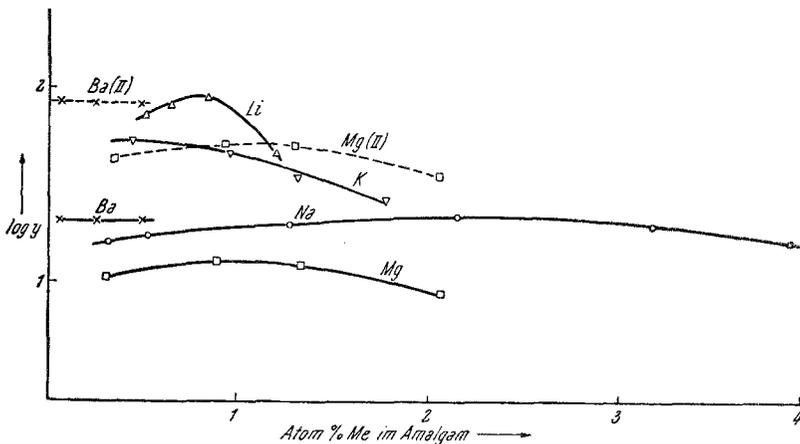


Abb. 6. Reaktionsgeschwindigkeit von Alkali- und Erdalkali amalgamen mit trockenem Stickoxyd. Die ausgezogenen Kurven drücken mg-Atome pro Min., die unterbrochenen mg-Äquivalente pro Min. aus

Auch das polarographische Verhalten in wasserfreiem Äthylendiamin steht damit im Einklang. Während bei anodischer Polarisierung durch Zugabe von Hyponitrit die Kennlinie des als Leitsalz dienenden Natriumnitrats nicht verändert wird, gibt Natriumnitrosid ohne Rücksicht auf seine Herstellungsweise identische Stufen.

Im Gegensatz zur bei der Reduktion von Kohlendioxyd oder Schwefeldioxyd durch kaltflüssiges Natriumamalgam erfolgenden Dimerisierung zu Oxalat- bzw. Hyposulfition entsteht also bei der Umsetzung mit Stickstoffmonoxyd nicht Hyponitrit, sondern das monomere Nitrosidion.

5. Umsetzungen des Stickoxyds mit verschiedenen Amalgamen

Ebenso wie Natriumamalgam reagieren Lithium- und Kaliumamalgam erst bei entsprechender Bewegung mit Stickoxyd, dann aber

bei sonst gleichartigem Reaktionsverlauf etwas rascher (Abb. 6). Beim Zersetzen der Reaktionsprodukte mit Eiswasser bleiben 26% des eingesetzten Stickoxyds als Hyponitrit in der Lösung zurück, während der Rest als Stickoxydul entbunden wird. Offenbar haben sich Lithium- bzw. Kaliumnitroside gebildet.

Ähnlich verhalten sich die kaltflüssigen Amalgame der Erdalkalimetalle. Bariumamalgam nimmt genau die für $\text{Ba}(\text{NO})_2$ berechnete

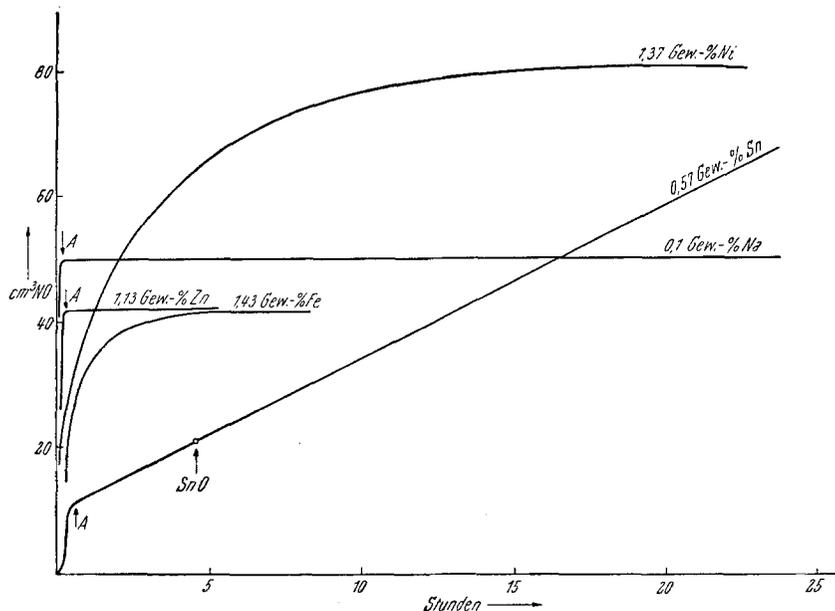


Abb. 7. NO -Aufnahme von Zn, Fe, Sn und Ni-Amalgam im Vergleich zu Na-Amalgam. Bei A erfolgte Abscheidung des schwarzen unmittelbaren Reaktionsproduktes

Stickoxydmenge auf, der Reaktionsverlauf ist der gleiche wie bei den Alkali-amalgamen. Das zu Reaktionsende aufschwimmende schwarze Pulver enthält ein Bariumsalz, das durch Wasser zu Stickoxydul und einer unlöslichen Verbindung, vermutlich Bariumhyponitrit, zersetzt wird. Fügt man nämlich Säuren hinzu, so wird entsprechend dem Verhalten des Bariumhyponitrits¹² abermals Stickoxydul in Freiheit gesetzt. Ebenso verhält sich das durch Umsetzung von in flüssigem Ammoniak gelöstem Barium entstehende Salz der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{NO})_2$ ^{13, 14}. Demnach ist anzunehmen, daß bei der Umsetzung von Bariumamalgam mit Stickoxydul Bariumnitrosid entsteht. Ähnliche Verhältnisse liegen

¹² W. Zorn, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 1003 (1882).

¹³ R. C. Mentrel, C. r. acad. sci., Paris **135**, 741 (1902).

¹⁴ A. Guntz und R. C. Mentrel, Bull. soc. chim. France **29**, 857 (1903).

beim Magnesiumamalgam vor; auch dabei dürfte Magnesiumnitrosid entstehen.

Zum Unterschied von den Erdalkaliamalgamen nimmt Zinkamalgalam nur 45% der für $\text{Zn}(\text{NO})_2$ berechneten Stickoxydmenge auf (Abb. 7). Die Reaktion setzt beim Vibrieren unter Bespiegelung der Gefäßwände ein. Nach Aufnahme von 45% der für $\text{Zn}(\text{NO})_2$ berechneten Stickoxydmenge schwimmt das schwarze Pulver auf und die Reaktion kommt zum Stillstand. Dieses enthält gebundenen Stickstoff und wird durch Wasser unter Stickoxydulentwicklung zersetzt. Neben der Bildung eines Zinknitrosids dürfte auch Zinkoxyd entstanden sein:



Eine derartige Oxydbildung erfolgt mit kompakten Metallen nur an der Oberfläche¹⁵, quantitativ aber mit solchen, die sich in einem aktiven Zustand befinden, wie sie etwa durch Reduktion der Oxyde im Wasserstoffstrom erhalten werden. Derartig hergestelltes Kobalt reagiert bei 150°, Nickel oder Eisen bei 200° mit Stickoxyd zu den entsprechenden Oxyden¹⁶. In den kaltflüssigen Amalgamen liegen bekanntlich die Amalgame in einem reaktionsfreudigen Zustand vor, da die Bildung von Deckschichten wegfällt. Nimmt man daher an, daß neben der Bildung von Zinknitrosid auch Zinkoxyd entsteht, so würden entsprechend dem gemessenen Gasverbrauch ein Viertel des Zinks zu Nitrosid und drei Viertel zu Zinkoxyd umgesetzt werden.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten kaltflüssigen Amalgamen zeigt sich das Kadmiumamalgam innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches von 0,5 bis 4 Gew.-% gegenüber Stickoxyd ebenso indifferent wie reines Quecksilber.

Beim Zinnamalgalam erfolgt das bei den bisher beschriebenen Umsetzungen das Reaktionsende ankündigende Brechen des Reaktionssteiges zu zwei mechanisch trennbaren Phasen jeweils zwischen 49 und 54% des für $\text{Sn}(\text{NO})_2$ berechneten Stickoxydverbrauches. Die entstehende Metallphase ist frei von Zinn. Die Reaktion läuft nun aber weiter, wenn auch nur mit etwa einem Fünftel der bisherigen Reaktionsgeschwindigkeit. Nach 22 Stdn. waren schon 5,8 Mole Stickoxyd pro Grammatom eingesetztes Zinn verbraucht worden, ohne daß die Gasaufnahme verlangsamt oder gar beendet gewesen wäre. Beim Zersetzen des Reaktionsproduktes erfolgt keine Gasentwicklung, hingegen sind Zinnoxid und beträchtliche Mengen Quecksilbersalz im Reaktionsprodukt enthalten. Zinn scheint demnach im Reaktionsgemisch in einer Form vorzuliegen, die die Oxydation des Quecksilbers durch Stickoxyd außerordentlich begünstigt.

¹⁵ M. A. und M. L. Lemarchands, C. r. acad. sci., Paris 193, 49 (1931).

¹⁶ P. Sabatier und J. B. Senderens, C. r. acad. sci., Paris 114, 1429 (1892).

Im Gegensatz zu allen bisher reagierenden Amalgamen bleibt das „Nickelamalgam“, das eine Suspension von NiHg_4 in Quecksilber darstellt¹⁷, beim Kontakt mit Stickoxyd blank. Beim Schütteln erfolgt Gasaufnahme, aber ohne Bespiegelung der Gefäßwände, unter laufender Bildung eines dunkelgrauen Pulvers. Die Gasaufnahme ist nach 6 Molen Stickoxyd pro Grammatom Nickel praktisch beendet. Das Reaktionsprodukt ist frei von Stickstoff und enthält Nickeloxyd und ein Quecksilber(I)-salz. Die Bildung eines Nickelnitrosyls¹⁸ erfolgte also nicht.

Ähnlich verhält sich das „Eisenamalgam“, eine Suspension von Eisenteilchen in Quecksilber¹⁹. Die Umsetzung kommt nach Verbrauch von 92% der für die Reaktion $\text{Fe} + \text{NO} = \text{FeO} + \frac{1}{2}\text{N}_2$ berechneten Gasmenge zum Stillstand. Im Reaktionsprodukt ist Eisen(II), nicht aber gebundener Stickstoff oder gebundenes Quecksilber nachzuweisen. Offenbar entstand Eisen(II)-oxyd, nicht aber Eisennitrosyl²⁰.

Experimenteller Teil

Herstellung der Amalgame: Zur Gewinnung von Natriumamalgam wurden Natrium und Quecksilber in einer mit trockenem N_2 gespülten Trockenkammer vereinigt. Zur Entfernung der dabei unvermeidlichen Haut wurde das flüssige Amalgam über eine Glassinterplatte im Vak. der Ölpumpe in eine Meßbürette eingesaugt, aus der es, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in gewünschter Menge direkt in das Reaktionsgefäß eingebracht werden konnte (Abb. 8). Die Konzentrationsbestimmung erfolgte azidimetrisch.

Kaliumamalgam wurde auf analogem Wege hergestellt.

Lithiumamalgam wurde durch Elektrolyse einer ges. LiCl -Lösung an einer Hg -Kathode bei einer Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ hergestellt. Die Trocknung erfolgte durch Erhitzen im Hochvak. Anschließend gelangte es in die Meßbürette (Abb. 8).

Magnesiumamalgam wurde durch Auflösen von Mg -Spänen in Hg bei 150° gewonnen, wobei zur Vermeidung der sonst auftretenden Verschlackung Argon als Schutzgas verwendet wurde.

Bariumamalgam wurde elektrolytisch aus einer ges. BaCl_2 -Lösung bei einer Stromdichte von $0,25 \text{ A/cm}^2$ dargestellt und, wie beim Li -Amalgam beschrieben, weiter verfahren.

Zinkamalgam wurde durch Lösen von entfetteten Zinkgranalien in Hg unter Argon bei 120° gewonnen und im Vak. filtriert. Zur azidimetrischen Bestimmung wurde nach Zusatz von Graphit mit $0,1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ zersetzt. Kadmiumamalgam wurde durch Auflösen des Metalles in Hg bei Zimmer-temp. hergestellt.

Zinn wurde unter Argon bei 100° in Hg gelöst. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte durch Erhitzen des Amalgams im Wasserstoffstrom und Rückwaage des Zinns.

„Eisenamalgam“ (eine Suspension von α -Eisen in der Größe einiger μ in Hg ¹⁹) wurde durch Elektrolyse einer schwefelsauren FeSO_4 -Lösung an

¹⁷ F. Lühl, Z. Metallkunde 44, 160 (1953).

¹⁸ L. Mond und C. Wallis, J. Chem. Soc. London 121, 32 (1922).

¹⁹ H. Rabinovich und P. B. Zywotinsky, Kolloid-Z. 52, 31 (1930).

²⁰ W. Manchot und B. Enk, Ann. Chem. 470, 275 (1929).

einer Hg-Elektrode gewonnen. Zur Konzentrationsbestimmung wurde das Hg bei 470° im H₂-Strom abgeschwelt, der Rückstand nach dem Erkalten mit trockenem Benzol versetzt und nach dem Abdampfen desselben ausgewogen.

„Nickelamalgam“ (eine Suspension von NiHg₄ in Hg¹⁷) wurde durch Elektrolyse einer ges. schwefelsauren NiSO₄-Lösung bei kathodischer Stromdichte von 0,08 A/cm² erhalten. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte wie beim Eisen.

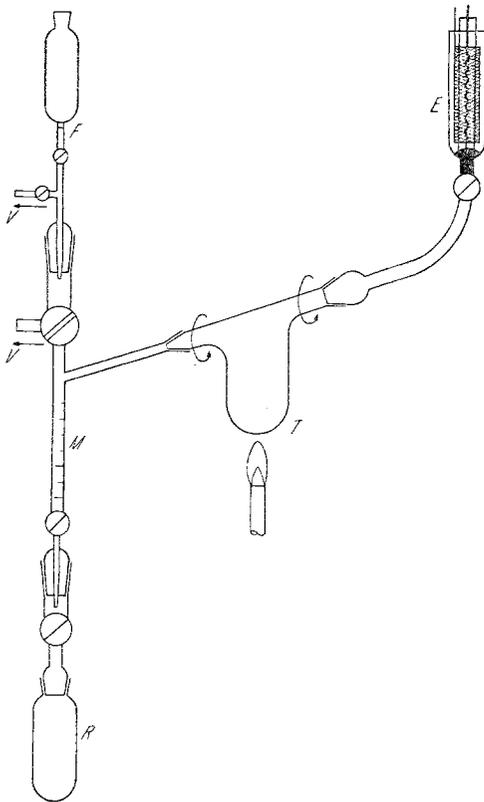


Abb. 8. Vorrichtung zur Herstellung der Amalgame entweder durch direkte Vereinigung der Elemente oder durch Elektrolyse wäsr. Lösungen an Hg-Kathoden und zum Einbringen bekannter Mengen in das Reaktionsgefäß unter Luftausschluß. *F* Fritte, *V* Vakuum, *E* Elektrolyseur, *T* Trocknung, *M* Meßbürette, 3 ccm Inhalt, *R* Reaktionsgefäß

Das Reaktionsgefäß wurde mit einer bestimmten Anzahl von Glaskugeln gefüllt, die abgemessene Amalgammenge aus der in Abb. 8 gezeigten Bürette im Vak. hinzugefügt, verschlossen und bei *SF* 1 an die Spirale (Abb. 9) angesetzt. Alternierend wurde über *H* 6 bei geschlossenem *H* 7, *H* 3 und *H* 2 evakuiert und über *H* 2 mit Reinststickstoff gefüllt. Dieser wurde einer

Herstellung und Aufbewahrung des Stickoxyds: Stickoxyd wurde durch Umsetzung von Eisessig mit einer Lösung von NaNO₂ und K₄[Fe(CN)₆] erhalten²¹. Durch Verwendung heiß gesättigter Lösungen konnten in 1 Std. etwa 15 l reines NO erhalten werden. Hierzu wurden die entstehenden Gase mit H₂SO₄ gewaschen, durch Kühlung auf -78° getrocknet und gleichzeitig vom Großteil NO₂ befreit. Sodann wurde in einer mit fl. Luft gekühlten Ausfrierflasche kondensiert, in eine zweite Kühlfalle fraktioniert und die Mittelfraktion aus dieser in einem 10 l fassenden Kolben unter Überdruck aufbewahrt.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 9 wiedergegeben. Sie bestand aus einer 100 ccm fassenden Bürette, in der Hg als Sperrflüssigkeit diente, und einem damit über Glasspiralen vakuumdicht und spannungsfrei verbundenen Reaktionsgefäß, das etwa 50 ccm faßte und sich in der Vibrationsmühle befand. Für präparative Versuche wurden Gefäße bis zu 500 ccm Inhalt verwendet.

²¹ *Ch. M. v. Deventer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 589 (1893).

Stahlflasche entnommen und zunächst nach *Fieser*²² durch NaOH, Na₂S₂O₄ und Antrachinon-2-sulfonat, sodann nach *Meyer* und *Ronge*²³ über aktivem Cu gereinigt und schließlich durch Kühlung mit fl. Luft getrocknet. Die Reaktion wurde durch Messung des Gasverbrauches gegen die Zeit verfolgt.

Isolierung des Reaktionsproduktes: Der kurz vor Reaktionsende anfallende Reaktionsteig (Abb. 2) wurde in einer Trockenkammer in einem Porzellanschiffchen eingefüllt und mit Petroläther überschichtet. Dieses wurde in eine mit einem Paraffinölmantel umgebene einseitig verschlossene Röhre eingebracht. Nachdem durch Evakuieren die Petrolätherschicht verdampft

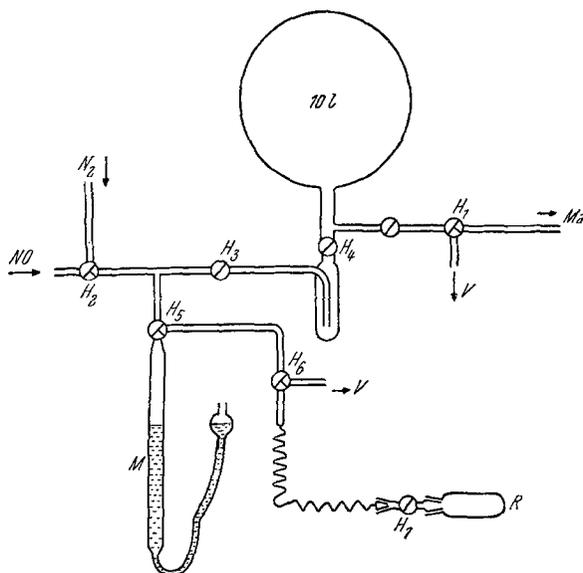


Abb. 9. Versuchsanordnung. R Reaktionsgefäß, M Meßbürette, 100 ccm Inhalt, V Vakuum, Ma Manometer, H 1 bis H 7 Hähne

worden war, wurde bei 200° im Vak. das metallische Hg abdestilliert. Nach dem Erkalten im Vak. wurde mit H₂ gefüllt, die schwach gelbliche Substanz zur Befreiung der Oxyde mit über Na₂SO₄ entwässertem Aceton gewaschen und im Vak. von dessen Resten befreit.

Die Umsetzung von NO mit Na in flüssigem Ammoniak: Durch eine filtrierte Lösung von 1/2 g Na in etwa 50 ml flüssigem NH₃, der über NaNH₂ getrocknet worden war, wurde bei Temperaturen zwischen - 50 und - 60° solange trockenes NO geleitet, bis sich die Lösung entfärbt hatte. Nun wurde NH₃ abdestilliert und der weiße Rückstand in vorher im Vak. getrocknete und mit Argon gefüllte Röhren abgeschmolzen.

Die Umsetzung von NO mit geschmolzenem Na: Ein mit N₂ gefülltes Supremax-Rohr, das durch einen Paraffinölmantel auf 200° erhitzt werden konnte, enthielt ein Schiffchen mit 1 g frisch geschnittenem Na. NO, das

²² L. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 46, 2639 (1924).

²³ F. Meyer und G. Ronge, Angew. Chem. 52, 637 (1939).

mit trockenem reinem N_2 im Verhältnis 1 : 1 gemischt war, wurde im mäßigen Strom (etwa 3 Blasen pro Sek.) bei langsam steigender Temperatur über das Natrium geleitet. Unter den von *Gehlen*¹⁰ angegebenen Bedingungen (Mischungsverhältnis der Gase 1 : 4, Temp. 150°) konnte nur unvollständige Reaktion festgestellt werden. Hingegen erfolgte die Bildung quantitativ unter den genannten Bedingungen. Nach dem Erkalten im Gasstrom wurde in trockene Röhren abgefüllt und diese abgeschmolzen.

Darstellung von Natriumhyponitrit: Nach den Angaben von *Addison, Gamlen* und *Thompson*²⁴ wurde eine wäfr. $NaNO_2$ -Lösung mit Na-Amalgam reduziert. Das Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert und zur Entwässerung 20 Stdn. über P_2O_5 dem Ölpumpenvak. ausgesetzt.

Analysen: Natrium wurde einerseits acidimetrisch und andererseits als Na_2SO_4 bestimmt. Quecksilbersalz enthaltende Stoffe wurden vorher mit Wasser ausgezogen und die Filtrate verwendet. Hyponitrit wurde aus neutraler Lösung als Silberhyponitrit gefällt und als solches bestimmt. Die Bestimmung des Stickoxyduls erfolgte volumetrisch nach Zersetzung mit 5 m NaCl-Lösung und Korrektur für die Löslichkeit des Gases. Der in der Lösung verbleibende Stickstoff wurde nach *Parnas*²⁵ bestimmt. Die Summe aus den beiden Bestimmungen ergab den Gesamtstickstoffgehalt (Tabelle 1).

Zur Feststellung der Oxydationsstufe des Quecksilbers wurde die Probe mit kaltem Eisessig gelaugt und filtriert. Hierbei ging Hg(I)-Salz in Lösung. Der Rückstand wurde mit kalter HCl behandelt, wobei HgO in Lösung geht, während Hg-Metall zurückbleibt.

Für die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen wurden vorher im Vak. ausgeheizte Röhren aus *Lindemann*-Glas in der Trockenkammer gefüllt und mit einer elektrisch geheizten Drahtschlinge abgeschmolzen.

Untersuchungen in wasserfreiem Äthylendiamin: Die polarographischen Untersuchungen in wasserfreiem Äthylendiamin erfolgten in der von *Gutmann* und *Schöber*²⁶ beschriebenen Anordnung, wobei als Leitsalz $NaNO_3$ verwendet wurde. Da die polarographische Untersuchung von Anionen in Äthylendiamin bisher noch nicht erfolgte, wurde von der Angabe charakteristischer polarographischer Größen abgesehen. Beim Lösen von wasserfreiem Nickelchlorid in Äthylendiamin entstand eine hellgelbe Lösung, die beim Zusatz eines Überschusses von KCN schwach rosa wurde. Beim Hinzufügen von Natriumnitrosid wurde die Lösung tiefviolett, während sie beim Zusatz von wasserfreiem Natriumhyponitrit unverändert blieb.

Den österreichischen Stickstoffwerken AG sei für die Unterstützung der Untersuchungen aufrichtig gedankt.

²⁴ C. C. Addison, G. A. Gamlen und R. Thompson, J. Chem. Soc. London 1952, 338, 346.

²⁵ J. K. Parnas, Z. analyt. Chem. 114, 261 (1938).

²⁶ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. 88, 206 (1957).