

# Zur Reaktion von metallischem Natrium mit Stickoxid-Gas

Von

**E. Nachbaur**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Innsbruck \*

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1961)

Es konnte festgestellt werden, daß bei Reaktionstemperaturen zwischen 190° und 230° C keine direkte Addition von Stickoxid-Gas an metallisches Na unter Bildung von Nitrosylnatrium, NaNO, stattfindet. Vielmehr konnte gezeigt werden, daß die Reaktion analog der von Natriumoxid mit Stickoxid-Gas unter Bildung von Natriumnitrit, Natriumhyponitrit, Natriumoxid und geringer Mengen Natriumdioxonitrat(II) (Natriumhydronitrit) abläuft.

Die in den vergangenen fünfzig Jahren von verschiedener Seite mehrfach erfolgten Untersuchungen der Reaktion von metallischem Natrium mit NO-Gas führten trotz der unterschiedlichen Versuchsbedingungen zu keiner einheitlichen Deutung des Reaktionsgeschehens.

So entsteht nach *W. Holt* und *W. E. Sims*<sup>1</sup> bei der Reaktion von Natrium mit NO-Gas bei 200° C ein Gemisch von Natriumnitrit und -nitrat, dagegen konnten *A. Hantzsch* und *L. Kaufmann*<sup>2</sup> keine Reaktion zwischen flüssigem Natriumamalgam und NO-Gas feststellen. *A. Joannis*<sup>3</sup>, *E. Weitz* und *W. Vollmer*<sup>4</sup> wiederum erhielten bei der Reaktion einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak oder Pyridin mit NO-Gas

---

\* Von diesem Institut Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *W. Holt* und *W. E. Sims*, *J. chem. Soc. [London]* **65**, 441 (1894).

<sup>2</sup> *A. Hantzsch* und *L. Kaufmann*, *Ann. Chem.* **292**, 320 (1896).

<sup>3</sup> *A. Joannis*, *C. r. Acad. Sciences* **118**, 713 (1894); *Ann. Chim. [8]* **7**, 100 (1906).

<sup>4</sup> *E. Weitz* und *W. Vollmer*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **57**, 1015 (1924).

ein Produkt, aus dem sie beträchtliche Mengen von  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  isolieren konnten, allerdings erfolgte beim Auflösen des Reaktionsproduktes in Wasser eine Gasentwicklung. Es wurde die Vermutung geäußert, daß es sich hierbei um  $\text{N}_2\text{O}$  handeln könnte, jedoch unterließen die genannten Autoren eine genauere Untersuchung der erhaltenen Substanz. *E. Zintl* und *A. Harder*<sup>5</sup> unternahmen daher eine nochmalige Untersuchung dieses aus ammoniakalischer Na-Lösung durch Reaktion mit NO-Gas erhaltenen Produktes. Dabei ermittelten sie eine Zusammensetzung der Formel  $(\text{NaNO})_x$  entsprechend und beobachteten ebenfalls eine  $\text{N}_2\text{O}$ -Entwicklung beim Lösen der Substanz in Wasser. Weiters stellten sie fest, daß die *Debye-Scherrer*-Diagramme der Substanz mit denen von  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  nicht übereinstimmten und nahmen daher an, daß sie eine Verbindung der Formel  $\text{NaNO}$ , Nitrosynatrium, vorliegen hatten.

Der bis heute letzte Beitrag zu diesem Thema stammt von *H. Gehlen*<sup>6</sup>, der nochmals die Reaktion von metallischem Na mit NO-Gas bei Temperaturen zwischen  $150^\circ$  und  $170^\circ$  C untersuchte und zu der Ansicht kam, daß auch hierbei  $\text{NaNO}$  gebildet wird. Sein Reaktionsprodukt löst sich unter  $\text{N}_2\text{O}$ -Entwicklung in Wasser auf und in der wäßrigen Lösung konnte *Gehlen* beträchtliche Mengen von  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  nachweisen, allerdings sehr zum Unterschied von *Zintl*, der in seinem Produkt nur Spuren von Nitrit finden konnte. Außerdem stellte *Gehlen* noch fest, daß die aus den gefundenen Mengen Hyponitrit und Nitrit berechnete Na-Menge nur etwa 62—78% der gesamten Na-Menge darstellt.

Wie man aus diesen rückblickenden Ausführungen entnehmen kann, ist es weder gelungen, das Reaktionsgeschehen vollkommen aufzuklären noch einen eindeutigen Beweis für die Existenz der Verbindung  $\text{NaNO}$  zu führen. Die Ursache hierfür lag wohl vor allem im Fehlen der heute zur Verfügung stehenden Analysenmethoden, wie IR-Spektroskopie und Gaschromatographie.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun die von *Gehlen* angegebene Methode zur Darstellung von  $\text{NaNO}$  aus metallischem Na und NO-Gas bei Temperaturen über  $150^\circ$  C einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Trotz strengster Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen konnte aber eine Reaktion des Na erst bei Temperaturen über  $190^\circ$  C erzielt werden, dabei wurde durch Verdünnen des NO-Gases mit  $\text{N}_2$  im Verhältnis 1:5 streng darauf geachtet, daß es bei der stark exotherm verlaufenden Reaktion zu keiner Entzündung des Reaktionsgutes kam. Das erhaltene kristalline, äußerst hygroskopische Reaktionsprodukt besitzt zum Großteil eine weiße Färbung, jedoch enthält es je nach Versuchsdauer eine wechselnde Menge von gelb gefärbten Anteilen.

<sup>5</sup> *E. Zintl* und *A. Harder*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 760 (1933).

<sup>6</sup> *H. Gehlen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 159 (1939).

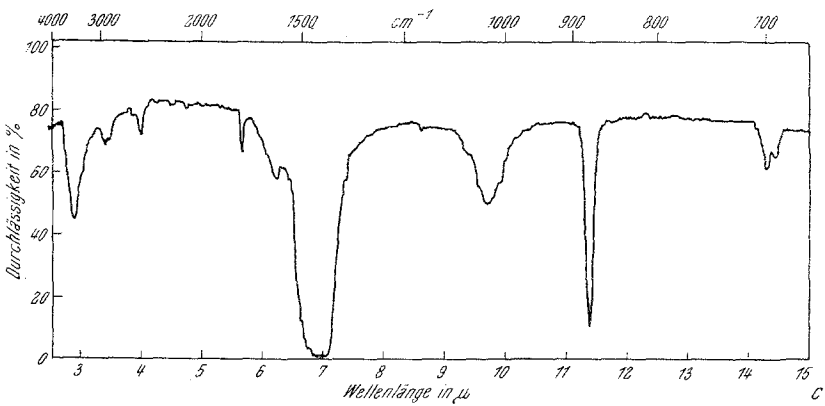
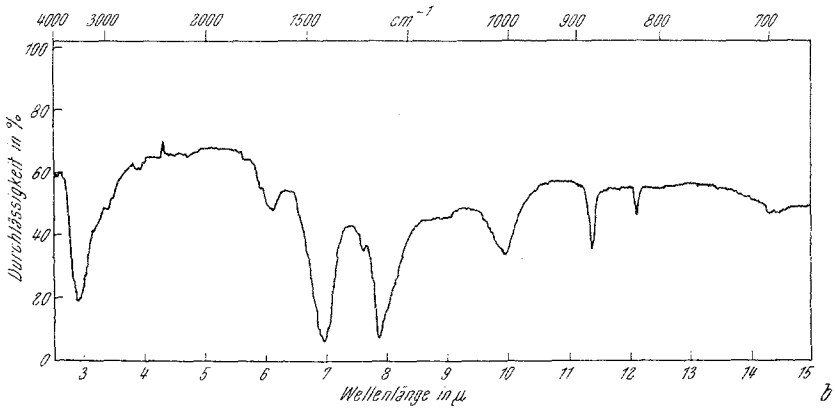
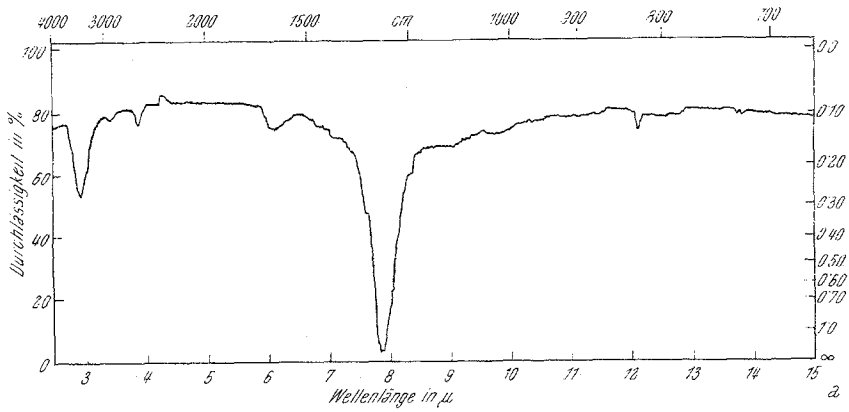
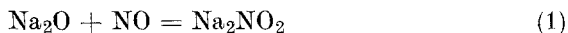


Abb. 1

1a ...  $\text{NaNO}_2$  (KX-Preßling)      1b ... Reaktionsprodukt (KX-Preßling)  
 1c ...  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (KX-Preßling)

Das IR-Spektrogramm dieser Substanz läßt eindeutig ein Gemisch von  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  etwa im Verhältnis 3:1 bis 4:1 erkennen. Das *Debye-Scherrer*-Diagramm hingegen zeigt nur die Linien von  $\text{NaNO}_2$ . Beim Auflösen des Produktes in Wasser findet eine Gasentwicklung statt, wie schon *Gehlen* beobachten konnte, jedoch ist die Menge des entwickelten Gases abhängig von der Versuchsdauer. So zeigen Produkte, die sehr lange unter der Einwirkung von NO-Gas standen, beim Lösen in Wasser nur mehr eine sehr geringe Gasentwicklung. Die gaschromatographische Analyse dieses Gases ergab ein Gemisch von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$ , wobei ersteres den Hauptbestandteil darstellt.

Die Summe dieser Analysenergebnisse weist bereits mit aller Deutlichkeit darauf hin, daß das Reaktionsgeschehen der untersuchten Reaktion dasselbe ist, wie bei der von *Zintl* und *Baumbach*<sup>7</sup> untersuchten Reaktion von  $\text{Na}_2\text{O}$  mit NO-Gas. Bei dieser letztgenannten Reaktion kommt es primär zur Bildung von Na-Dioxonitrat(II) der Formel  $\text{Na}_2\text{NO}_2$  (von *Zintl* Natriumhydronitrit genannt) nach der Gleichung:



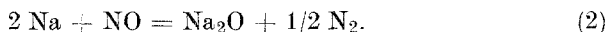
Das gebildete Dioxonitrat(II) zerfällt aber bereits oberhalb  $130^\circ\text{C}$  unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , s. Gl. (4), so daß als Reaktionsprodukte nur diese drei Verbindungen gefunden wurden. Weiters stellte *Zintl* fest, daß die leicht gelb gefärbten Massen beim Lösen in Wasser geringe Mengen  $\text{N}_2\text{O}$  entwickeln und ihre Lösung in Eiswasser Permanganat entfärbt. Dieses Verhalten, sowie die gelbe Färbung der *Zintlschen* Produkte, kann in einfacher Weise durch das Vorliegen von noch etwas unzersetztem Dioxonitrat(II) erklärt werden.

Auch in unseren Produkten weist die gelbe Färbung sowie die Entwicklung kleiner Mengen  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  beim Lösen in Wasser auf das Vorliegen von Dioxonitrat(II). Den Beweis für das tatsächliche Vorhandensein dieser Substanz erbrachte die von *Zintl* angegebene Reaktion mit  $\text{J}_2$  in absolut ätherischer Suspension (dabei reagierte 1 Mol  $\text{Na}_2\text{NO}_2$  mit  $1/2$  Mol  $\text{J}_2$  unter Bildung von  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{NaJ}$ , was sehr deutlich am Aufhellen der ätherischen  $\text{J}_2$ -Lösung und am Verschwinden der gelb gefärbten Anteile der Substanz zu erkennen ist), welche mit positivem Ergebnis durchgeführt werden konnte.

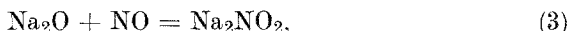
Der Nachweis für das Vorliegen von  $\text{Na}_2\text{O}$  im Reaktionsprodukt, welcher auf IR-spektroskopischem Wege nicht möglich ist, konnte durch die pH-Wert-Bestimmung in einer wäßrigen Lösung desselben bewiesen werden. So zeigt eine 1,4proz. Lösung der Substanz einen pH-Wert von 12,1, der nur durch das Vorliegen von freier NaOH und nicht auf Grund von Hydrolysereaktionen der vorliegenden Salze  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (eine  $m/10$ - $\text{NaNO}_2$ -Lösung zeigt einen pH-Wert von 6,8) erklärt werden kann.

<sup>7</sup> *E. Zintl* und *H. H. Baumbach*, Z. Anorg. Chem. **198**, 88 (1931).

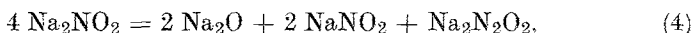
Abschließend betrachtet, ergibt sich nun folgendes Bild für das Reaktionsschema der von uns untersuchten Reaktion von NO-Gas mit metallischem Natrium. Danach gliedert sich die Reaktion in drei Abschnitte, deren erster in einer Oxydation des Natriums zu  $\text{Na}_2\text{O}$  bestehen muß, um ein zwangloses Verstehen der Folgereaktionen zu ermöglichen.



Als zweiter Schritt folgt die Bildung von Na-Dioxonitrat(II) nach:



an welchen sich als Folgereaktion die nicht vollständig verlaufende thermische Zersetzung desselben infolge der herrschenden Reaktionstemperatur von über  $190^\circ \text{C}$  anschließt:



so daß als Reaktions-Hauptprodukte  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  und als Nebenprodukte  $\text{Na}_2\text{O}$  und geringe Mengen von  $\text{Na}_2\text{NO}_2$  erhalten werden. Es muß betont werden, daß diese Zusammensetzung nur bei sehr vorsichtiger Reaktionsführung erhältlich ist, wobei es zu keinem Aufglühen des Reaktionsgutes kommen darf.

Versuche, bei denen ein Gasgemisch von NO und  $\text{N}_2$  im Verhältnis 1:1 angewendet wurde, führten immer zu einer spontanen Reaktion unter gleichzeitigem Aufglühen, wobei orangerote bis rotbraune Massen erhalten wurden. Diese reagieren unter lebhafter Gasentwicklung mit Wasser, und in der wäßrigen Lösung lassen sich beträchtliche Mengen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Titanylsulfat nachweisen. Ob die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Reaktion von entstandenem  $\text{Na}_2\text{O}_2$  mit Wasser, oder aber durch Hydrolyse einer anderen Per-Verbindung, möglicherweise des  $\text{O}_2$ -Additionsproduktes von Na-Dioxonitrat(II) erklärt werden muß, konnten wir nicht entscheiden.

Die vorliegende Untersuchung hat somit gezeigt, daß auch bei vorsichtig geführter Reaktion keine direkte Addition von Stickoxid unter Bildung von Nitrosylnatrium stattfindet.

### Experimentelles

Die Untersuchung der Umsetzung von metallischem Na mit NO-Gas wurde in einem durch einen Röhrenofen beheizten Glasrohr durchgeführt, in welches die durch 4n-KOH und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gereinigten und mittels einer mit  $\text{CO}_2$ -Aceton gekühlten Gastalle getrockneten Gase (NO und  $\text{N}_2$  im Verhältnis 1:5) eingeleitet werden konnten.

Die Analyse des Reaktionsproduktes erfolgte nach *Zintl* und *Baumbach*<sup>7</sup>. Dabei bestimmten wir den Gehalt an  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  durch potentiometrische Titration mit  $\text{AgNO}_3$  und den an  $\text{NaNO}_2$  anschließend durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in saurer Lösung. Produkte, die nach 3stdg. Reaktionsdauer erhalten

wurden, zeigen eine mittlere Zusammensetzung von 20%  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$  und 64%  $\text{NaNO}_2$  analog den Produkten, die *Zintl* und *Baumbach* beim Umsatz von  $\text{Na}_2\text{O}$  mit NO-Gas erhielten.

Die IR-Spektren wurden an einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer Mod. 137 aufgenommen. Wir verwendeten in allen Fällen die Kaliumhalogenidpreßtechnik (KCl und KBr), da es sich zeigte, daß die Substanz unter Nujol nur sehr schlecht pulverisierbar war und daher mit dieser Methode nur sehr schlechte Spektren erhältlich waren<sup>8</sup>. Alle vorbereitenden Arbeiten im Zuge der Preßtechnik, mit Ausnahme des Pressens selbst, wurden in einer Dry-Box durchgeführt.

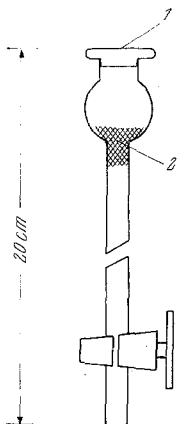


Abb. 2.  
1 Serumkappe  
2 Glaswolle

Als Gasentwicklungsapparatur für die gaschromatographische Analyse verwendeten wir nebenstehende Vorrichtung (Abb. 2). Etwa 100 mg Substanz werden in die kolbenartige Erweiterung eingefüllt, hernach wird evakuiert und anschließend durch Eintauchen des Rohres in Wasser und Öffnen des Hahnes dieses mit Wasser gefüllt, wobei die Substanz sich unter Gasentwicklung auflöst und die entsprechende Wassermenge nach unten verdrängt. Die Gasprobenentnahme kann dann in einfacher Weise mit einer Rekordspritze durch die Serumkappe erfolgen. Zur Bestimmung von  $\text{N}_2\text{O}$  verwendeten wir eine Silikagel-Säule, während zur  $\text{N}_2$ -Bestimmung ein Linde-Molekularsieb, Typ 13 X, als Säulenfüllung eingesetzt wurde.

Für wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. *E. Hayek*; Herrn *E. Bechtold* für die exakte Durchführung der gaschromatographischen Analysen.

<sup>8</sup> Näheres siehe *E. Nachbaur*, Mh. Chem. **93**, 135 (1962).