Über die Einwirkung von Kupfer auf Natriumnitrit.

VON WALTER PETERS.

Da das Reduktionspotential des Kupfers in wäßriger Lösung noch nicht genügend erforscht ist, war es von Interesse, die Einwirkung von metallischem Kupfer auf eine kohlensäurehaltige Lösung von Natriumnitrit beim Erwärmen zu studieren.

Es stellte sich heraus, daß keine katalytische, sondern eine chemische Zersetzung des Salzes stattfand. Das Nitrit bleibt teils unverändert, teils wird es zu Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul reduziert, teils durch den dabei freigewordenen Sauerstoff zu Nitrat oxydiert.

Es gelang mir jedoch nicht, die Reaktion in eine chemische Gleichung zu bringen. — Versuche, bei denen ich andere Metalle auf salpetrigsaures Natron einwirken ließ, führten zu keiner Gasentwicklung. Das Kupfer hat also bezüglich der Einwirkung auf Nitrite unter den Metallen nicht seinesgleichen.

Versuche.

Zündhütchen aus Kupfer wurden in einer Porzellanschale geglüht, um anhaftenden Staub zu verbrennen. Darauf wurden sie in einem Verbrennungsrohre im Wasserstoffströme reduziert. Für die Reaktion wurde immer auf 2 Atome Kupfer 1 Mol. Natriumnitrit genommen. Von letzterem wurde eine 5%ige wäßrige Lösung hergestellt.

Zuerst leitete ich durch diese Lösung Kohlendioxyd, um die vom Wasser absorbierte Luft auszutreiben. Danach schüttete ich das Kupfer hinein und verdrängte alle Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure. — Inzwischen schwärzte das Nitrit bereits das Kupfer; Gasblasen bildeten sich an ihm und stiegen von ihm auf.

Nunmehr setzte ich den Fraktionierkolben auf das Wasserbad, um die Lösung auf ca. 60° zu erwärmen, verband das Ansatzrohr mit einem Stickstoffsammler, der konzentrierte Kalilauge enthielt und fing das von der Zersetzung des Nitrits herrührende Gas auf.

Letzteres kam danach in eine Eisenvitriol- und in eine Alkoholpipette, um Stickoxyd bzw. Stickstoffoxydul zur Absorption zu bringen und auf diesem Wege zu messen.

Die salpetrige Säure wurde bestimmt:

a) Auf kolorimetrischem Wege, mittels Vergleichs der durch Sulfanilsäure und Naphthylamin rotgefärbten Zersetzungsflüssigkeit mit einer durch dieselben Reagenzien rotgefärbten Lösung von bekanntem Gehalte an Natriumnitrit;

b) auf maßanalytischem Wege, durch Titrieren der Zersetzungsflüssigkeit mit $\frac{1}{2}$ -n-Kaliumpermanganat.

Die Salpetersäure wurde in Versuchslösung, die im Fraktionierkolben zurückgeblieben war, nach der Methode von SCHULZE-TIEMANN bestimmt, jedoch die Luft aus dem die Ferrochloridlösung enthaltenden Kolben nicht durch Wasserdampf, sondern durch Kohlendioxyd verdrängt.

I. 59.5 g (2 Atome) Kupfer, 32.5 g (1 Mol.) Natriumnitrit:
62.4 ccm NO in 120.0 ccm Gesamtgas.

II. 57.2 g (2 Atome) Kupfer, 31.3 g (1 Mol.) Natriumnitrit:
56.5 ccm NO in 114,9 ccm Gesamtgas.

III. 43.8 g (10 Atome) Kupfer, 4.8 g (1 Mol.) Natriumnitrit:
95.9 ccm NO, 2.7 ccm N_2O in 120.2 ccm Gesamtgas.

HNO_2 -Bestimmung auf kolorimetrischem Wege:

0.0833 g $NaNO_2$ wurden in $\frac{1}{2}$ l H_2O gelöst. — 1 ccm dieser Lösung gab mit 1 ccm Sulfanilsäure (1 g in 100 ccm 10% iger Essigsäure) und 1 ccm α -Naphthylaminlösung dieselbe Rotfärbung wie 5 ccm von den 134 ccm Zersetzungsflüssigkeit in 20000facher Verdünnung. Letztere enthielt also 4.465 g $NaNO_2$.

HNO_3 -Bestimmung:

44.0 ccm der Lösung ergaben 77.5 ccm N bei 19° und 757.5 mm nach zweitägigem Stehen. Also enthielten die 134 ccm 0.835 $NaNO_3$.

IV. 49 g (10 Atome) Kupfer, 5.4 g (1 Mol.) Natriumnitrit:
131.2 ccm NO, 20.2 ccm N_2O in 169.0 ccm Gesamtgas.

HNO_2 -Bestimmung: a) Auf maßanalytischem Wege:

20 ccm von den erhaltenen 98 ccm Zersetzungsflüssigkeit wurden auf 100 ccm verdünnt, von denen 52.5 ccm 20.0 ccm $\frac{1}{2}$ -n- $KMnO_4$ entfärbten. — Demnach enthielten die erwähnten 98 ccm 3.38 g $NaNO_2$.

b) Auf kolorimetrischem Wege:

0.1014 g $NaNO_2$ wurden in 1 l H_2O gelöst und 7.0 ccm dieses Liters auf 100 ccm verdünnt. Diese Lösung wies, mit je 1 ccm meiner

Sulfanilsäurelösung (0.5 g in 150 ccm 10%iger Essigsäure) und 1 ccm α -Naphthylaminlösung versetzt, dieselbe rote Färbung wie die Zersetzungsflüssigkeit in 10000facher Verdünnung auf. — Danach enthielt die zersetzte Lösung 3.328 g NaNO_2 .

V. 49 g Kupfer (10 Atome) und 5.4 g (1 Mol.) Natriumnitrit:
38.0 ccm NO, 8.2 ccm N_2O in 101.4 ccm Gesamtgas.

Da das Kupfer viel länger als sonst reduziert worden war, behielt es trotz Wasserbadwärme der Lösung in ihr seine Farbe größtenteils bei, zersetzte freilich auch weniger Nitrit, so daß letzteres größtenteils unverändert blieb.

HNO_2 -Bestimmung: a) Auf kolorimetrischem Wege:

Eine Lösung von 0.1555 g NaNO_2 in 100 l ergab dieselbe Rotfärbung mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin, wie die Zersetzungsflüssigkeit in 20000facher Verdünnung.

Die 160 ccm Zersetzungsflüssigkeit enthielten also 4.960 g NaNO_2 .

b) Auf maßanalytischem Wege:

1. 10 ccm $\frac{1}{2}$ -n- KMnO_4 wurden von 5.73 ccm Zersetzungsflüssigkeit entfärbt, so daß also 4.816 g NaNO_2 noch in der Lösung waren.

2. 7.1 ccm $\frac{1}{2}$ -n- KMnO_4 wurden von 4.0 ccm der genannten Lösung entfärbt, woraus man auf 4,899 g NaNO_2 schließen kann.

HNO_3 -Bestimmung:

30 ccm der zersetzten Lösung lieferten 16.0 ccm N bei 12° und 762 mm nach Stehen über Nacht; also enthielten die 160 ccm N der mit Kupfer behandelten Lösung 0.3113 g NaNO_3 .

VI. Die beiden Kupferspiralen im Gewichte von 12 g wurden mit Silber überzogen, indem ich sie in 0.1%iger Silbernitritlösung in einem Reagenzglase 10 Minuten stehen ließ und danach mit Wasser abspülte. — Darauf warf ich sie in eine 5%ige Lösung von Natriumnitrit, nachdem ich durch dieselbe $\frac{1}{2}$ h lang Kohlendioxyd geleitet hatte.

Die Gasentwicklung war infolge der Versilberung geringer als sonst und hörte schon nach 2 h auf.

16.8 ccm NO und kein N_2O in 22.0 ccm Gesamtgas.

VII. Dieselben versilberten Spiralen, dieselbe Gewichtsmenge NaNO_2 ; 38.4 ccm NO und kein N_2O in 51.8 ccm Gesamtgas.

Einwirkung anderer Elemente auf Natriumnitrit.

Kohle: — — —

Zinn: — — —

Blei: — — — Das Metall wurde vor seiner Verwendung durch Abschaben von seiner Oxydationsschicht befreit und in kleine Stücke zerschnitten. Nach dem Versuche, der ohne Gasentwicklung verlief, konnte ich in der Lösung Bleinitrit nachweisen.

Eisen:

a) Elektrolyteisen: — — —

b) Eisenfeilspäne ergaben dieselben Zersetzungsgase wie Kupfer. Diese Erscheinung ist auf die hochmolekularen Karbide zurückzuführen, die das unreine Eisen enthält, und die auch durch Reduktion im Wasserstoffstrome in der Hitze nicht beseitigt werden konnten. — Danach war die Nitritlösung auch schwachgrün infolge Bildung von Ferronitrit.

Kobalt: Es setzte geringe Gasentwicklung ein. Die Nitritlösung war danach hellgelb, weil sich Natriumkobaltnitrit gebildet hatte:

denn die Lösung reagierte weder mit kaustischen noch mit kohlen-sauren Alkalien, wohl aber mit Schwefelwasserstoff und Cyankalium, ganz entsprechend dem Verhalten der Salze des dreiwertigen Kobalts.

Berlin, *Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1919.