Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München

Jahrgang 1947

München 1949
Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
In Kommission beim Biederstein Verlag München

Druck der C. H. Beck'schen Buchdruckerei in Nördlingen

Zur Struktur der Stickoxyde.

Von Walter Hieber in München.

Vorgelegt am 5. Dezember 1947.

Nach neueren von uns entwickelten Anschauungen [1] befindet sich das in Komplexen gebundene Stickoxyd im Bindungszustand eines dem Kohlenoxyd $|C\equiv O|$ isosteren Ions $|N\equiv O|^+$, das wie CO oder Cyanion $[-C\equiv N|]^-$ mit dem zentralen Metallatom Elektronenpaarbindung eingeht. Metall-Stickoxyd-Komplexe verdanken so ihre Existenz dem Übergang $NO \rightarrow NO^+ + e^-$, sie werden einheitlich als „Nitrosyle" bezeichnet; es handelt sich um Derivate der salpetrigen Säure entsprechend deren basenanaloge Dissoziation $NO_2H \rightarrow NO^+ + OH^-$. Das Ion NO^+ tritt frei in echten Salzen wie $NO^+ BF_4^-$, $NO^+ClO_4^-$, $NO^+ SO_4H^-$ u. a. auf, Stickoxyd wirkt, wie auch an anderen Verbindungsreihen gezeigt werden konnte, [2] als „Elektronendonator".

Unter der Annahme des Vorliegens von NO^+-Ion als Bauelement lassen sich weiter nach F. Seel auch bei einfach gebauten Stickoxydverbindungen sonst oft schwer verständliche Eigenschaften, besonders ihre Farbe, leicht erklären. Wie hauptsächlich Metallkationen der Übergangselemente – z. B. das Kupfer(II)-Ion – eine polarisierende Wirkung auf die ihnen koordinierten Anionen ausüben, so gilt dies auch vom Ion NO^+. Die in folgender Übersicht angegebenen Farben beziehen sich auf die wasserfreien Salze und die entsprechenden Nitrosylverbindungen.

Farbe wasserfreier Kupfer- und Nitrosylverbindungen

	F	Cl	Br	J	O	SO_4	ClO_4	NO_3
Cu^{+2}	farblos	gelbbraun	braunschwarz	—	schwarz	farblos	—	farblos
NO^+	farblos	rotgelb	schwarzbraun	—	tiefblau (N_2O_3)	farblos ($SO_4H \cdot NO$)	farblos	farblos (N_2O_4)

Die Farbe ist umso tiefer, je stärker die darin vorliegenden negativen Verbindungspartner polarisierbar sind, und es tritt

gar keine Farbe auf, wenn diese nicht in erheblichem Maße deformiert werden, wie in den Sulfaten, Perchloraten oder Nitraten. Diese Feststellung legt die Annahme nahe, daß die Farbigkeit der Verbindungen auf der Lichtabsorption seitens des Anions beruht. Der besonders starken Polarisierbarkeit des O^{-2}-Ions entspricht die starke Farbvertiefung der Oxyde; das tiefblaue Sesquioxyd N_2O_3 wird dementsprechend als „Dinitrosyloxyd" $(NO)_2O$ aufgefaßt. Stickstofftetroxyd erscheint demgegenüber als „Nitrosylnitrat" $NO \cdot NO_3$ farblos. Selbstverständlich kommt es hierbei nur darauf an, auf die grundsätzliche Ähnlichkeit zwischen den Verbindungsreihen hinzuweisen; im übrigen handelt es sich bei den tief schmelzenden Stickoxydverbindungen infolge erheblicher Deformation nicht mehr um ionenartig gebaute Stoffe, sondern um solche unpolarer Natur.

Die neue Auffassung von der Struktur des Stickstofftetroxyds wird durch Versuche gestützt, die auf Anregung von F. Seel gemeinsam mit H. Schneider durchgeführt wurden und bei denen dieses bei niedriger Temperatur als „Nitrosylnitrat" reagiert. So erhält man mit Tetramethylammoniumbromid und -nitrit Nitrosylbromid bzw. – als Nitrosylnitrit oder Dinitrosyloxyd – tiefblaues Stickstofftrioxyd im Sinne der Gleichungen:

$$[N(CH_3)_4]Br + NO \cdot NO_3 = NOBr + [N(CH_3)_4]NO_3;$$
$$[N(CH_3)_4]NO_2 + NO \cdot NO_3 = N_2O_3 + [N(CH_3)_4]NO_3.$$

Mit Natriumnitrit wurde infolge dessen völliger Unlöslichkeit in flüssigem N_2O_4 nur eine sehr langsame Reaktion festgestellt. Weitere Versuche dieser Art sollen aufgenommen werden.

Bekanntlich findet sich bei keinem anderen Element eine solche Mannigfaltigkeit definierter Sauerstoffverbindungen, die in einfachem genetischem Zusammenhang miteinander stehen, wie gerade beim Stickstoff. Dies ist unseres Erachtens auf die Existenz des NO^+ zurückzuführen, das den höheren Stickoxyden zugrunde liegt und dort eine ähnliche Rolle spielt wie in den bekannten Nitrosylkomplexen.

---

[1] Abhandlungen „über anorganische Verbindungen des Stickoxyds" von W. Hieber, besonders F. Seel, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. *249*, 308 (1942).

[2] W. Hieber und Mitarbeiter, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. *240*, 241–260 (1939); *244*, 23–47 (1940).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1949

Band/Volume: 1947

Autor(en)/Author(s): Hieber Walter

Artikel/Article: Zur Struktur der Stickoxyde 175-176