

**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



## 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

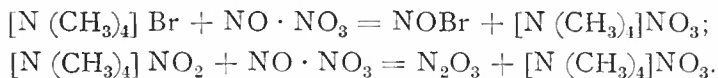
|                  | F       | Cl        | Br           | J | O                                            | SO <sub>4</sub>                     | ClO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub>                             |
|------------------|---------|-----------|--------------|---|----------------------------------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------------------------------|
| Cu <sup>+2</sup> | farblos | gelbbraun | braunschwarz | — | schwarz                                      | farblos                             | —                | farblos                                     |
| NO <sup>+</sup>  | farblos | rotgelb   | schwarzbraun | — | tiefblau<br>(N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | farblos<br>(SO <sub>4</sub> H · NO) | farblos          | farblos<br>(N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) |

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

München Ak. Sb. 1947

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:



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).