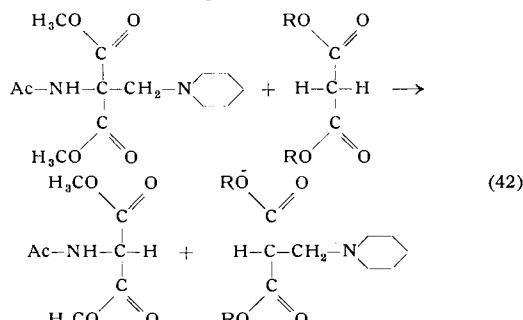


Trans-Aminomethylierung

Mannich-Basen, welche am β -ständigen Atom keinen labilen Wasserstoff besitzen und die außerdem kein Resonanz-stabilisiertes Kation nach Abspaltung der Amin-Komponente (nach Quaternierung der Mannich-Base) bilden, können ihre Dialkyl-aminomethyl-Gruppe gegen ein H-Atom des Kondensationspartners austauschen:



Mit dieser Trans-Aminomethylierung kann man formal auch die Mannich-Reaktion selbst beschreiben. Eine instabile Aminomethyl-Verbindung wird in eine stabilere, die Mannich-Base, umgewandelt. Diese Umwandlung kann sich u. U. mehrmals vollziehen. Hierbei hat die Aminomethyl-Verbindung des Wassers eine Sonderstellung insofern, als sie durch Addition des Formaldehyds an das Amin gebildet wird. Sie wird bei der Mannich-Reaktion in die stabilere Aminomethyl-Verbindung $\text{Y}-\text{CH}_2-\text{N}^{\text{+}}\text{R}^-$ übergeführt. Dabei tritt als Zwischenstufe die noch labilere Aminomethyl-Verbindung einer Halogenwasserstoff-Säure auf (Säurekatalyse).

Ohne Säure gelingt die Umwandlung mit Stoffen, welche schon als H-Verbindungen ($\text{Y}-\text{H}$) nucleophil sind, weil sie freie Elektronenpaare enthalten, z. B. mit Alkoholen, Mercaptanen, Aminen. Im selben Sinne reagieren Cyanid-, Sulfit- und Hydrogensulfit-Anionen sowie die stark polaren Grignard-Verbindungen. Stets wird dabei durch Trans-Aminomethylierung eine labile Aminomethyl-Verbindung in eine stabilere verwandelt, wie Tabelle 2 zeigt.

Ist der zu aminomethylierende Stoff $\text{H}-\text{Y}$ überhaupt nicht nucleophil, so kann ein Aminomethyl-Derivat von

$\text{H}-\text{Y}$ nicht entstehen: molekularer Wasserstoff kann ebensowenig wie Methan aminomethyliert werden. Erst wenn durch geeignete Substituenten die Möglichkeit zur Prototropie oder Dissoziation des aciden H-Atoms als Proton geschaffen wird, liegen nucleophile Substanzen vor, die aminomethyliert werden können.

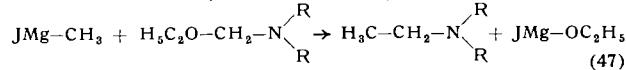
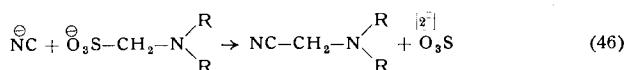
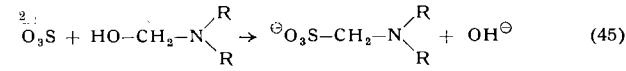
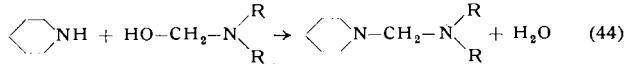
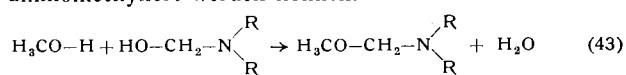


Tabelle 2

Ein Teil dieser Stoffe ist der Mannich-Reaktion zugänglich. Das N-Oxymethyl-amin wird durch Säure in das Carbenium-Ion (V) übergeführt, welches als substituierendes Agens aufzufassen ist ($\text{S}_{\text{E}^{\text{2}}}$).

Bei den Reaktionen von Anionen wie $\text{CN}^{\text{-}}$, SO_3^{2-} und von metallorganischen Verbindungen mit relativ labilen Aminomethyl-Derivaten, z. B. (45), (46) und (47) ist dagegen die instabile Aminomethyl-Verbindung als Partner aufzufassen, an dessen Methylen-Gruppe substituiert wird durch die Anionen bzw. die anionisch polarisierten organischen Reste in den Grignard-Verbindungen. Dies entspricht einem $\text{S}_{\text{N}^{\text{2}}}$ -Mechanismus. Diese Trans-Aminomethylierung gelingt besonders leicht, wenn ein wenig nucleophiler Rest Y in der labilen Aminomethyl-Verbindung gebunden ist, z. B. der Rest OH in dem Aminomethyl-Derivat des Wassers, und ein starker nucleophiler Partner, z. B. Piperidin oder Cyanid-Anion, angeboten wird.

Im Übergangszustand der Reaktionen dürfte die Resonanz-Stabilisierung des Carbenium-Ion (V) eine wichtige Rolle spielen.

Eingegangen am 12. Oktober 1955 [A 711]

Die Chemie des Stickoxyd-Ions NO^+

Von Prof. Dr. F. SEEL *)

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Auf Grund des sehr niedrigen Ionisierungspotentials der Stickoxyd-Molekel und des geringen Raumbedarfs des Stickoxyd-Kations ist NO^+ in salzartigen Verbindungen, wie $\text{NO}^+\text{SO}_4^{\text{-}}$ oder $\text{NO}^+\text{AlCl}_4^-$, und in Elektrolyt-Lösungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Nitrosylchlorid und Schwefeldioxyd als Lösungsmittel beständig. In diesen Lösungsmitteln sind die Reaktionen des NO^+ -Ions denen des Wasserstoff-Ions oder eines Metall-Ions in Wasser vergleichbar. Durch Heterolyse von Salpetrigsäure-Molekülen können auch in wässrigen Lösungen Stickoxyd-Kationen rasch genug und in so ausreichender Konzentration gebildet werden, daß sie zum Träger der Mehrzahl der Umsetzungen der salpetrigen Säure werden. Historisch bedeutungsvolle und technisch interessante Reaktionen, wie die Bleikammer-Synthese, die Oxydationen mit Salpetersäure, die Raschigsche Hydroxylamin-Synthese und die Diazotierung verlaufen unmittelbar oder mittelbar über das Stickoxyd-Kation.

1. Salze des Stickstoff-Kations

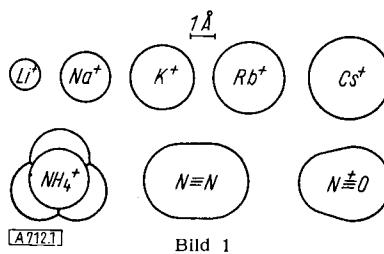
Im Vergleich zu anderen Verbindungen mit zweiatomigen Molekülen wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxyd, ist die Ionisierungsgenergie von Stickstoffmonoxyd außergewöhnlich niedrig (vgl. Tab. 1). Sicher hängt dies damit zusammen, daß die Stickoxyd-Molekel eine unge-

*) Erweiterte Fassung eines Vortrages, der am 20. Dezember 1955 vor der Münchener Chemischen Gesellschaft anlässlich des 60. Geburtstages von Prof. Dr. W. Hieber gehalten wurde.

rade Anzahl von Elektronen besitzt, während das Ion NO^+ , das Stickoxyd-Kation („Nitrosyl-Ion“, „Nitrosonium-Ion“), ebensoviel Elektronen hat, wie die sehr stabilen Moleküle N_2 , CO und das Molekel-Ion CN^- . Die niedrige Ionisierungsgenergie und der geringe Raumbedarf des Stickoxyd-Kations (vgl. Bild 1) ermöglichen es, daß NO^+ im Gegensatz zu den Ionen O_2^+ , N_2^+ , CO^+ nicht nur in Entladungsrohren, sondern auch in (salzartigen) che-

Ionisierungs-vorgang	Potential in V
$\text{NO} \rightarrow \text{NO}^+$	9,35
$\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+$	12,2
$\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+$	15,65
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+$	14,1
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$	5,12
$\text{K} \rightarrow \text{K}^+$	4,32
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$	7,54
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+$	9,20

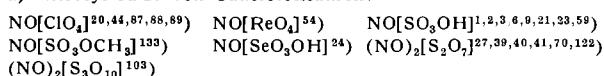
Tabelle 1
Ionisierungspotentiale



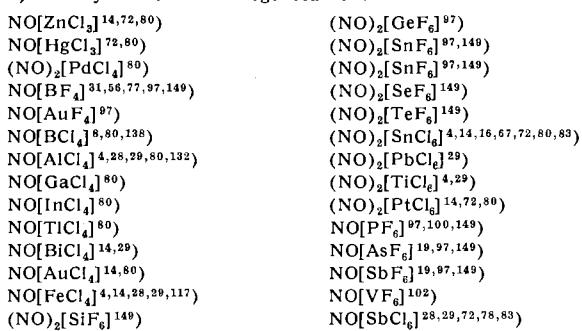
Größenverhältnisse der Alkalimetall-Ionen, des Ammonium-Ions und des Stickoxyd-Kations

mischen Verbindungen und in Lösungen solcher existenzfähig ist. In Tabelle 2 sind die bisher in der Literatur verzeichneten „Nitrosyl“-Verbindungen aufgeführt, welche als „Nitrosyl“- oder „Nitrosonium“-Salze zu betrachten sind.

a) Nitrosyl-Salze von Sauerstoffsäuren:



b) Nitrosyl-Salze von Halogenosäuren:



c) Nitrosyl-Salze von Halogen-Sauerstoff-Säuren:



d) Nitrato-Komplex:
 $(\text{NO})_2[\text{Zn}(\text{NO}_3)_4]^{\text{110}}$

Tabelle 2. Salzartige Nitrosyl-Verbindungen

Das am längsten bekannte Salz, welches die NO-Gruppe als Kation enthält, ist die „Nitrosylschwefelsäure“, das Nitrosylhydrogensulfat, $\text{NO}^+\text{SO}_4\text{H}^-$, welche 1800 erstmalig von Davy¹⁾ dargestellt, 1806 von Clément und Desormes²⁾ in den Bleikammern beobachtet und 1862 von Weber³⁾ analysiert worden ist. Man war sich lange nicht darüber klar, ob das Stickstoff-Atom über eine Sauerstoff-Brücke^{9, 11, 12)} oder unmittelbar an das Schwefel-Atom gebunden^{6, 7, 10, 18)} ist:



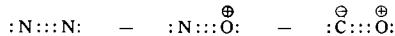
Auch an ein Gleichgewicht zwischen beiden Molekelformen wurde gedacht²³⁾. 1930 deuteten Hantzsch und Berger⁴⁴⁾ die bereits 1909²¹⁾ festgestellte „anomale“ Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in absoluter Schwefelsäure durch die Ionenformel $\text{NO}^+\text{SO}_4\text{H}^-$. Gleichzeitig fanden sie, daß eine Lösung des von K. A. Hofmann dargestellten Nitrosylperchlorates²⁰⁾ in Nitromethan den elektrischen Strom erheblich leitet. Dies wird verständlich, wenn man die Verbindung als Nitrosyl-Salz der Überchlorsäure, $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$, betrachtet. Einen weiteren — besonders überzeugenden — Konstitutionsbeweis ergeben die Raman-Spektren der Nitrosylschwefelsäure⁵⁹⁾, ihres Methylesters¹³³⁾ und des Nitrosylperchlorates⁵⁹⁾, welche eine Frequenz im Gebiet der dreifach

fachen Atombindungen zeigen (vgl. Tab. 3), die bei salpetriger Säure, Salpeter-, Schwefel- und Überchlorsäure fehlt. Dies erklärt sich daraus, daß das NO^+ -Ion die gleiche

Verbindung	Raman-Frequenz cm ⁻¹	Bindungslänge Å
$\text{NO}[\text{SO}_4\text{H}]$	2340	1,11
$\text{NO}[\text{ClO}_4]$	2313	1,11
$\text{NO}[\text{SO}_4\text{CH}_3]$	2356	
$\text{NO}[\text{AlCl}_4]$	2236	1,12
NOCl	1800	1,14
NO	1877	1,15
N_2	2330	1,10
CO	2140	1,13
Dreifachbindung	1800–2400	1,1–1,2

Tabelle 3. Raman-Frequenzen und Bindungslängen der NO-Bindung im Vergleich zur CO- und N₂-Bindung

Elektronenzahl und damit die gleichen Bindungsverhältnisse aufweist wie die Stickstoff- und die Kohlenoxyd-Molekel:



Nicht alle Sauerstoffsäuren bilden Nitrosyl-Salze — offensichtlich tun es nur die sehr starken Säuren. So versteht man, daß es kein Dinitrosylsulfat $(\text{NO})_2[\text{SO}_4]$, keine Salze der Nitrosylschwefelsäure, $\text{Me}[\text{SO}_3\text{NO}]$, und kein Nitrosylphosphat, $(\text{NO})_3[\text{PO}_4]$, gibt. Beim Versuch $(\text{NO})_2[\text{SO}_4]$ herzustellen erhält man das Disulfat und Distickstofftrioxyd: $2 (\text{NO})_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{N}_2\text{O}_3$.

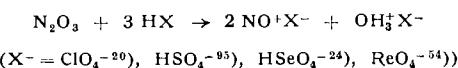
Besonders viele Nitrosyl-Salze leiten sich von den komplexen Fluoro- und Chloro-Säuren ab.

Vertreter dieser Verbindungsklasse sind zunächst als Molekельverbindungen angesehen worden. Weber⁴⁾ fand 1863, daß Zinn(IV)-chlorid und Titan(IV)-chlorid „den sehr sorgfältig getrockneten Dampf, welcher beim Erwärmen von Königswasser in Freiheit gesetzt wird,“ absorbieren und daß Eisen- und Aluminiumchlorid schmelzen, wenn sie in einem Strom dieses Dampfes erwärmt werden. Er erkannte die Produkte als Verbindungen der Metallchloride mit Nitrosylchlorid. Geuther⁸⁾ stellte 1874 durch Einwirkung von Distickstofftetroxyd auf Borchlorid und Sublimation $\text{BCl}_3\cdot\text{NOCl}$ dar. 1891 erhielt Sudborough¹⁴⁾ die Verbindungen von Zink-, Thallium-, Eisen-, Zinn-, Antimon-, Wismuth-, Gold- und Platinchlorid mit Nitrosylchlorid. In neuerer Zeit wurden solche Additionsprodukte von Nitrosylchlorid von Gall und Mengdehl²⁸⁾, Rheinboldt und Wasserfuhr²⁹⁾, Asmussen⁷²⁾ und zuletzt von Partington und Whynes⁸⁰⁾ dargestellt und untersucht. Nitrosyl-Derivate der Fluorosäuren wurden von Ruff¹⁹⁾, Wilke-Dörflert und Balz³¹⁾, Wolfe⁹⁷⁾, sowie Seel und Massat¹⁴⁹⁾ gewonnen.

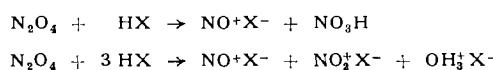
Auch bei diesen Verbindungen wurde vielfach physikalisch-chemisch nachgewiesen, daß es sich tatsächlich um Salze des Stickoxyd-Kations handelt. Klinkenberg^{67, 68)} fand, daß die „Molekельverbindungen“ $\text{BF}_3\cdot\text{NOF}$, $\text{SnCl}_4\cdot2\text{NOCl}$ und $\text{PtCl}_4\cdot2\text{NOCl}$ mit den Ammonium-Salzen $\text{NH}_4[\text{BF}_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ isomorph sind. Gerding und Houtgraaf¹³²⁾ stellten im Raman-Spektrum von $\text{AlCl}_3\cdot\text{NOCl}$ charakteristische Linien des NO^+ -Ions und des AlCl_4^- -Ions fest. Daß hierbei die Frequenz des NO^+ -Ions gegenüber seiner Frequenz in $\text{NO}[\text{ClO}_4]$ und $\text{NO}[\text{SO}_4\text{H}]$ deutlich erniedrigt war, wurde dadurch erklärt, daß die Verbindung einen Übergangs-Typ zwischen Salz und Molekель-Verbindung darstellt: $\text{ON}^+[\text{ClAlCl}_3]^- \leftrightarrow \text{ONCl}\cdot\text{AlCl}_3$. Ebenso läßt es sich verstehen, daß viele Nitrosyl-Derivate der Chlorosäuren gelb sind. ($\text{NO}[\text{AlCl}_4]$ selbst ist farblos, $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ und $(\text{NO})_2[\text{SnCl}_6]$ sind bei Normaltemperatur gelb, bei tiefen Temperaturen farblos. Nitrosyl-Salze der Fluoro- und Sauerstoffsäuren sind stets farblos). Auf Grund magnetochemischer Untersuchungen konnte Asmussen⁷²⁾ die Nitrosylchlorid-Addukte in zwei Klassen einteilen, bei welchen einerseits der Typ der Molekельverbindung vorherrscht ($\text{NOCl}\cdot\text{ZnCl}_2$, $\text{NOCl}\cdot\text{HgCl}_2$, gelbe, instabile Form von $\text{NOCl}\cdot\text{AlCl}_3$) und andererseits der

thermisch beständiger Typ des Nitrosonium-Salzes ($\text{NO}[\text{SbCl}_6]$, (NO)₂[SnCl_6], (NO)₂[PtCl_6]). Die beiden Verbindungen $\text{NOCl}\cdot\text{CuCl}$ (schwarz) und $\text{NOCl}\cdot\text{MnCl}_2$ werden von Asmussen als Metall-Stickoxyd-Komplexe betrachtet: $\text{ON}\cdot\text{CuCl}_2$, $\text{ON}\cdot\text{MnCl}_3$. Auf den stark ausgeprägten Elektrolytcharakter der Verbindungen von Nitrosylchlorid mit Aluminium-, Eisen- und Antimon(V)-chlorid weisen besonders überzeugend die elektrischen Eigenschaften ihrer Lösungen hin (vgl. Abschn. 2).

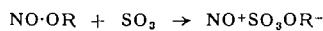
Die meisten Nitrosyl-Salze der Sauerstoffsäuren wurden durch Einleiten von „nitrosen Gasen“ in die hochkonzentrierten Säuren dargestellt, wobei die Säuren durch Hydrat- bzw. Hydroniumsalz-Bildung⁹⁵⁾ wasserentziehend wirken:



Distickstofftetroxyd ergibt mit starken Sauerstoffsäuren neben Nitrosyl-Salz Salpetersäure⁷³⁾ bzw. Nitryl-Salz⁹⁵⁾:



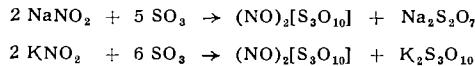
Aus Schwefeltrioxyd und Alkylnitriten in flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel konnten Nitrosylalkylsulfate¹³³⁾ erhalten werden:



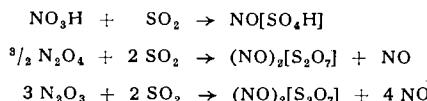
Nitrosylschwefelsäure bildet sich im Gemisch mit Alkalisalz, wenn man Alkalinitrite mit konzentrierter Schwefelsäure umsetzt:



Schwefeltrioxyd ergibt mit Natrium- bzw. Kaliumnitrit Nitrosyltrisulfat und Natriumdisulfat bzw. Kaliumtrisulfat¹⁰³⁾:

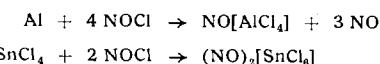


Bei der präparativen Darstellung der Nitrosylschwefelsäure und ihres Anhydrids (Nitrosyldisulfat) aus Schwefeldioxyd und Salpetersäure bzw. Distickstofftrioxyd oder -tetroxyd spielen sich Redox-Vorgänge ab:



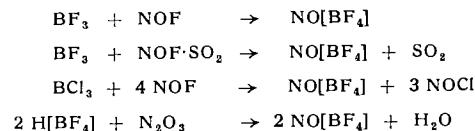
Interessant ist, daß das wirksame Oxydans bei der Schwefeldioxyd-Oxydation salpetrige Säure bzw. Distickstofftrioxyd und nicht etwa Salpetersäure oder Stickstoffdioxyd ist. Die Oxydation von SO_2 mit N_2O_4 wird nach einer längeren Induktionsperiode deutlich autokatalytisch beschleunigt⁹⁹⁾. Das sehr stabile, bei 217 °C schmelzende und bei 360 °C unzersetzt destillierende Nitrosyldisulfat entsteht auch aus einem Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft durch elektrische Entladung¹²²⁾ sowie bei der Oxydation von Schwefelstickstoff mit Stickstoffdioxyd⁷⁰⁾.

Die Nitrosyl-Salze der Chlorosäuren wurden zumeist aus Metall oder Metallchlorid und Nitrosylchlorid erhalten,

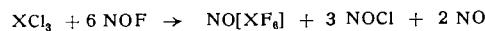


die Salze der Fluorosäuren aus Metall- und Nichtmetallfluoriden oder -chloriden und Nitrosylfluorid oder dessen

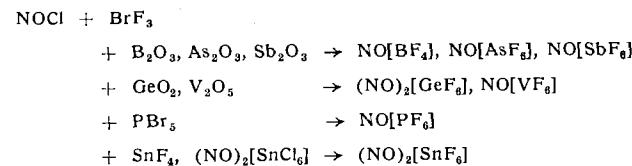
Schwefeldioxyd-Additionsprodukt¹⁴⁹⁾, sowie aus Fluorosäuren selbst³¹⁾:



Hervorzuheben ist die große Bildungstendenz der Verbindungen des Typs $\text{NO}[\text{XF}_6]$, welche leicht aus den Trichloriden des Phosphors, Arsens und Antimons mit NOF oder NOF-SO₂ erhalten werden können¹⁴⁹⁾:

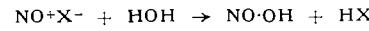


Präparativ interessant sind Methoden mit Bromtrifluorid^{97, 102)}:

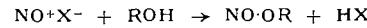


Nitrosyl-Salze von Halogensulfonsäuren wurden aus Fluorsulfonsäure³⁰⁾ und N_2O_3 , Schwefeltrioxyd und NOF¹⁴⁹⁾ bzw. NOCl¹⁵⁰⁾ sowie aus $(\text{NO})_2[\text{S}_2\text{O}_7]$ und BrF_3 ⁹⁷⁾ gewonnen. (Nach neueren Versuchen von R. Appel¹⁵⁰⁾ erscheint es zweifelhaft, ob Weber⁵⁾ aus Nitrosylchlorid und Schwefeltrioxyd die Verbindung NOOSO_3Cl erhalten hat).

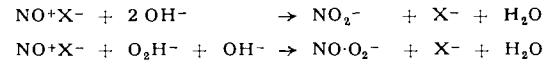
Durch Wasser werden Nitrosyl-Salze sofort zu salpetrige Säure (und deren Umwandlungsprodukten NO, NO_2 und HNO_3) und der anionbildenden Säure hydrolysiert:



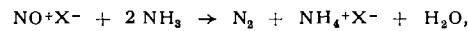
Alkohole werden zu Alkylnitriten verestert:



Die alkalische Hydrolyse ergibt Nitrit, in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd gelbes Peroxynitrit:

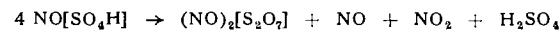


Mit Ammoniak und primären aliphatischen Aminen reagieren Nitrosyl-Salze zu Stickstoff und Ammonium-Salzen¹⁵²⁾

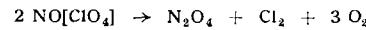


aromatische Amine werden in flüssigem Schwefeldioxyd diazotiert¹⁵²⁾.

Nitrosylschwefelsäure zersetzt sich oberhalb ihres Schmelzpunktes (73,5 °C) entsprechend



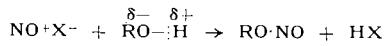
Eingehend untersucht ist auch der thermische Zerfall des Nitrosylperchlorates⁸⁸⁾:



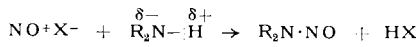
Die Sublimierbarkeit der Nitrosyl-Salze der Halogensäuren beruht sicher auf der Dissoziation in ihre Komponenten (→ Nitrosylhalogenid + binäres Halogenid). Aus der Sublimationstemperatur lassen sich Rückschlüsse auf die Bildungsaaffinität der Verbindungen ziehen; so nimmt z. B. die Affinität des Nitrosylfluorids zu Pentafluoriden in der Reihe $\text{PF}_5 < \text{AsF}_5 < \text{SbF}_5$ stark zu. $\text{NO}[\text{SbF}_6]$ ist neben $(\text{NO})_2[\text{S}_2\text{O}_7]$ das thermisch stabilste aller Salze des Stickoxyd-Kations: ohne sich zu zer setzen, schmilzt und sublimiert $\text{NO}[\text{SbF}_6]$ erst bei Rotglut¹⁹⁾.

2. Chemie des Stickoxyd-Kations in nichtwässrigen Lösungsmitteln

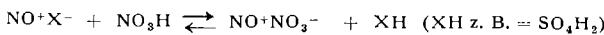
Analog der Hydrolyse durch Wasser vollziehen sich in wasserähnlichen Lösungsmitteln „Solvolyse“-Reaktionen, welche auf eine „Protolyse“ des Lösungsmittels und Reaktion der protolytischen Spaltprodukte mit den Ionen des Nitrosyl-Salzes zurückzuführen sind. Die Primär-Reaktionen mit Hydroxyl-Verbindungen (s. 1. Abschnitt) lassen sich zusammenfassend durch das Schema



wiedergeben, die Primärreaktionen mit Aminen (Nitrosierungen) durch die Gleichung



Lösungen von Nitrosyl-Salzen in absoluter Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich wie Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure und von Distickstofftetroxyd in Salpetersäure, da sich Gleichgewichte der Art



einstellen. (Distickstofftetroxyd ist in absoluter Salpetersäure so weitgehend in NO^+ und NO_3^- dissoziert, daß sich die Molekelform $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$ ramanspektroskopisch nicht mehr feststellen läßt⁹⁶.)

Lösungsmittel, in welchen Nitrosyl-Salze keine Solvolyse erleiden, sind flüssiges Schwefeldioxyd^{78, 80} und flüssiges Nitrosylchlorid^{83, 117}. (Die Umsetzung $\text{NO}^+\text{X}^- + \text{NOCl} \rightleftharpoons \text{NOCl} + \text{NO}^+\text{X}^-$ führt zu keiner stofflichen Veränderung!) In diesen Lösungsmitteln sind die Nitrosyl-Salze der einwertigen Chlorosäuren z. B. ($\text{NO}[\text{AlCl}_4]$, $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$) gut löslich, während die Nitrosyl-Salze der zweiwertigen Chlorosäuren (z. B. ($\text{NO}_2\text{[SnCl}_6]$), der Fluorosäuren ($\text{NO}[\text{BF}_4]$, $\text{NO}[\text{SbF}_6]$) und der Sauerstoffsäuren ($\text{NO}[\text{SO}_4\text{H}]$, $\text{NO}[\text{ClO}_4]$, ($\text{NO}_2\text{[S}_2\text{O}_7]$)) darin unlöslich bzw. sehr schwer löslich sind. Unzersetzt löslich in flüssigem Schwefeldioxyd sind auch Nitrosylchlorid und Distickstofftetroxyd; Nitrosylfluorid setzt sich mit SO_2 reversibel zu Nitrososulfurylfluorid, ONSO_2F , um¹⁴⁸); Distickstofftrioxyd ergibt mit SO_2 irreversibel ($\text{NO}_2\text{[S}_2\text{O}_7]$ und Stickoxyd.

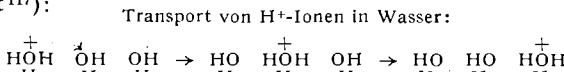
Die Lösungen von $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ und $\text{NO}[\text{AlCl}_4]$ in flüssigem Schwefeldioxyd und Nitrosylchlorid leiten den elektrischen Strom ebenso gut wie Lösungen von starken Elektrolyten, wodurch die salzartige Konstitution der Additionsprodukte von Nitrosylchlorid an Metallchloride wiederum bestätigt wird (vgl. Tab. 4). Die Bildungsreaktion des

Verbindung	Lösungsmittel	mol. Konz.	molares Leitvermögen
$\text{NO}[\text{SbCl}_6]$	NOCl	0,14	168 ⁸³)
$\text{NO}[\text{SbCl}_6]$	SO_2	0,02	72,2 ^{78, 90})
$\text{K}[\text{SbCl}_6]$	SO_2	0,02	85,6 ⁷⁴)

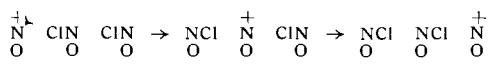
Tabelle 4. Molares Leitvermögen von $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ in flüssigem Nitrosylchlorid und flüssigem Schwefeldioxyd bei -20°C

Elektrolyten $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ ließ sich in flüssigem Schwefeldioxyd konduktometrisch verfolgen. Auch durch Überführungsversuche konnte die elektrolytische Dissoziation von Nitrosyl-Salzen ($\text{NO}[\text{FeCl}_4]$ und $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$) in flüssigem Nitrosylchlorid¹¹⁷ und Schwefeldioxyd⁹) nachgewiesen werden. Die Überführungszahlen der Ionen NO^+ und FeCl_4^- der Verbindung $\text{NO}[\text{FeCl}_4]$ sind in flüssigem Nitrosylchlorid 0,88 und 0,12¹¹⁷). Der sehr hohe Wert für das NO^+ -Ion läßt sich mit der Annahme erklären, daß der

Transportmechanismus des Stickoxyd-Kations in Nitrosylchlorid ähnlich dem des Wasserstoff-Ions in Wasser ist¹¹⁷):



Transport von NO^+ -Ionen in Nitrosylchlorid:



In flüssigem Nitrosylchlorid bilden sich Solvate wie $[\text{AlCl}_4]\text{NO}\cdot\text{CINO}$ und $[\text{FeCl}_4]\text{NO}\cdot\text{CINO}$, deren komplexes Kation $[\text{ONCINO}]^+$ auch bei dem postulierten Leitfähigkeitsmechanismus eine Rolle spielt. Die große Affinität des NO^+ -Ions zur NOCl -Molekel ergibt sich auch daraus, daß festes $\text{NO}[\text{AlCl}_4]$ mit gasförmigem Nitrosylchlorid eine flüssige Lösung bildet, ähnlich wie Ammoniumnitrat mit Ammoniak.

Die elektrolytische Dissoziation der löslichen Nitrosyl-Salze ermöglicht in den genannten Lösungsmitteln Ionenreaktionen (insbes. „doppelte Umsetzungen“), aus denen sich interessante präparative Möglichkeiten ergeben. Die Reaktionen des NO^+ -Ions in flüssigem Nitrosylchlorid oder Schwefeldioxyd (dieses ist „präparativ“ bequemer) lassen sich mit denen des Wasserstoff-Ions oder eines Metall-Ions in wäßriger Lösung vergleichen. Z. B. verdrängt Natrium das NO^+ -Ion aus einer Lösung von $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ in flüssigem Schwefeldioxyd, wobei Stickoxyd frei wird⁹³), wie aus Wasser das H^+ -Ion unter Wasserstoff-Entwicklung:

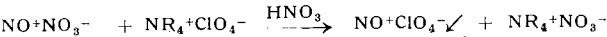
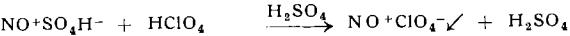
Reaktion in flüssigem Schwefeldioxyd: $\text{Na} + \text{NO}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}$
vergleichbare Reaktion in Wasser: $\text{Na} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2$

Tetramethyl-ammonium-perchlorat fällt aus einer $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ -Lösung in Schwefeldioxyd oder Nitrosylchlorid Nitrosylperchlorat⁹⁰) ähnlich wie im wäßrigen System z. B. NaClO_4 aus einer KCl -Lösung KClO_4 ausfällt:

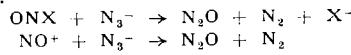
Reaktion in flüssigem Schwefeldioxyd: $\text{NO}^+ + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{NO}[\text{ClO}_4]$
vergleichbare Reaktion in Wasser: $\text{K}^+ + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{K}[\text{ClO}_4]$

Entsprechend wurde $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ mit Tetramethylammonium-Salzen zu den Verbindungen $\text{NO}[\text{SO}_3\text{F}]$, $\text{NO}[\text{SO}_4\text{H}]$, $\text{NO}[\text{SO}_4\text{CH}_3]$, $\text{NO}[\text{SO}_3\text{CH}_3]$, $\text{NO}[\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_5]$, $\text{NO}[\text{BF}_4]^*$, $\text{NO}[\text{PF}_6]^{100})$ umgesetzt. Als Kuriuum sei das Tetramethylammonium-nitrosyl-nitroprussiat, $(\text{NO})(\text{N}(\text{CH}_3)_4)[\text{Fe}(\text{NO})\text{(CN)}_5]$ erwähnt, welches so aus $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$ und Tetramethylammonium-nitroprussiat dargestellt werden könnte⁹⁴).

Auch in absoluter Schwefelsäure und Salpetersäure können ähnliche Fällungsreaktionen ausgeführt werden. So fällt Überchlorsäure aus einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure $\text{NO}[\text{ClO}_4]$, Tetramethylammonium-perchlorat und -fluoroborat fällen aus einer Lösung von Distickstofftetroxyd in Salpetersäure $\text{NO}[\text{ClO}_4]$ und $\text{NO}[\text{BF}_4]^*$



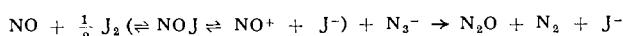
Ebenso wie für andere Ionen gibt es auch für das Stickoxyd-Kation spezifische Nachweisreaktionen. Bereits auf die sehr geringen Konzentrationen von NO^+ -Ionen, welche man in Lösungen der flüchtigen Nitrosylverbindungen, wie NOCl , NOBr , NOCl (vgl. 3. Abschnitt), anzunehmen hat, spricht die „Azid-Reaktion“ an, welche zur Entwicklung von Stickstoff und Distickstoffmonoxyd führt^{93, 105}):



($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}, \text{NO}_3^-$; $\text{N}_3^- = \text{OR}, \text{SR}, \text{OH}^-$)

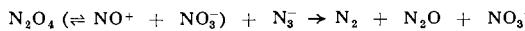
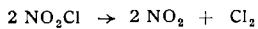
*) F. Seel, H. Meier u. E. Völtkl, unveröffentl.

(Vgl. die analoge Umsetzung von Diazonium-Salzen mit Aziden, welche Arylazide und Stickstoff ergibt: $N_2R^+ + N_3^- \rightarrow N_3R + N_2$ ^{105, 144}). Mit Azid kann man zeigen, daß beim Einleiten von Stickoxyd in Jod-Lösungen in nachweisbarer Menge Nitrosyljodid entsteht*):



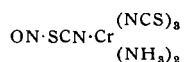
Lediglich bei den Estern der salpetrigen und thiosalpetrigen Säure spricht der „Azid-Test“ nicht an. (Wahrscheinlich reagieren auch die Moleküle der salpetrigen Säure nicht mit dem Azid-Ion).

Mit Hilfe des Azid-Testes konnte ein chemischer Konstitutionsbeweis für das Nitrylchlorid erbracht werden. NO_2Cl ergibt bei der alkalischen Hydrolyse überraschenderweise Nitrit und Hypochlorit⁷⁹), d. h. es reagiert in diesem Fall nicht wie ein Säurechlorid, sondern wie ein gemischtes Anhydrid von salpetriger und unterchloriger Säure. Die im Vergleich zur Azid-Reaktion des Nitrosylchlorids sehr langsame Umsetzung des Nitrylchlorids mit Tetramethylammonium-azid zeigt jedoch eindeutig, daß sich das Chlorid der Salpetersäure weder zum Nitrosylhypochlorit isomerisiert, noch mit $ONCl$ ein Gleichgewicht bildet. Die Azid-Reaktion des Nitrylchlorids beruht auf dessen Dissoziation in Stickstoffdioxyd und Chlor und der Umsetzung des N_2O_4 -Isomeren Nitrosyl-nitrats (vgl. Abschnitt 3)¹²¹):



(Offensichtlich wird NO_2Cl bei der Hydrolyse heterolytisch in NO_2^- und Cl^+ gespalten.)

Zum Nachweis hoher NO^+ -Konzentrationen eignet sich die Perchlorat-Fällung. Hierauf gründet sich z. B. ein einfacher Konstitutionsbeweis für das von Werner und Richter¹⁵) dargestellte Nitrosyl-diammin-tetrarhodano-chromat(III) („Nitrosyl-Reineckeat“⁹³). Desse[n] tiefrote Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd ergibt — im Gegensatz zu $NO[SbCl_6]$ — keine Fällung von $NO[ClO_4]$. Es kann deshalb kein Nitrosyl-Salz $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-NO^+$ vorliegen, sondern es muß sich um einen Nichtelektrolyten handeln, in welchem das undissozierte Nitrosylrhodanid eine Koordinationsstelle besetzt:

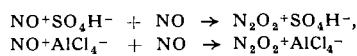


Schließlich kann das NO^+ -Ion selbst als Nachweisreagens verwendet werden. So ergibt das Stickoxyd-Kation mit allen Anionen, welche ein frei liegendes Schwefel-Atom enthalten, wie CH_3S^- , NCS^- , O_3SS^- intensiv rote Derivate der thiosalpetrigen Säure, $HSNO$ ⁹³). (Die thiosalpetrige Säure selbst kann so nicht erhalten werden). Alle diese Verbindungen zerfallen leicht in Stickoxyd und Disulfide ($2 ON\cdot SR \rightarrow 2 NO + RSSR$). Da das Nitrosyl-Reineckeat ebenso reagiert, muß man annehmen, daß in diesem die NO-Gruppe an Schwefel gebunden ist, d. h. daß es sich bei den Reineckeaten um Iso-rhodano-Komplexe handelt^{93, 154, 155}). (Aus den UV-Spektren der Chrom-Rhodan-Komplexe läßt sich ersehen, daß in allen diesen Verbindungen die Rhodan-Gruppe gleichartig gebunden ist¹⁵⁴). Man hat hieraus den Schluß zu ziehen, daß — entgegen einer vielfach vertretenen Ansicht — die Chrom-Rhodan- ebenso wie die Kobalt-Rhodan-Komplexe Iso-rhodan-Verbindungen sind).

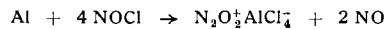
Eine interessante Farbreaktion geben die Nitrosylsalz-Lösungen, z. B. die Lösung von $NO[SO_4H]$ in konzentrierter Schwefelsäure bzw. sirupöser Phosphorsäure oder die

*) F. Seel u. I. Hruszowska, unveröffentl.

Lösung von $NO[AlCl_4]$ in flüssigem Schwefeldioxyd, mit Stickoxyd bei wenig erhöhtem Gasdruck. Hierbei entstehen die bei Normaltemperatur tief violettstichig-blauen, bei tiefen Temperaturen noch intensiver karminroten Lösungen von Salzen des komplexen Kations $N_2O_2^+$ ¹³⁷):

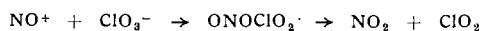


Bei Stickoxyd-Drucken von 5 bis 10 Atm. werden einige Prozent umgewandelt. Die Formel des $N_2O_2^+$ -Ions ergab sich aus der Druck- und Konzentrationsabhängigkeit des Bildungsgleichgewichtes $NO^+ + NO \rightleftharpoons N_2O_2^+$. (Feste „Stickoxyd-nitrosyl-Salze“ ließen sich bisher nicht isolieren). Durch die Aufklärung der Konstitution der Stickoxyd-nitrosyl-Salze wurde gleichzeitig das alte Rätsel der „blauen Schwefelsäure“ gelöst, welche beim Bleikammerverfahren bei Mangel an Wasser und Sauerstoff entsteht. Der Farbgebende Stoff der blauen Schwefelsäure ist das Stickoxyd-nitrosyl-hydrogensulfat, $N_2O_2^+SO_4H^-$, dessen Komponenten $NO^+SO_4H^-$ und NO ja nur bei Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff beständig sind. Eine Lösung von $N_2O_2^+AlCl_4^-$ in flüssigem Nitrosylchlorid erhält man, wenn man Aluminium-Späne mit $NOCl$ im Einschlußrohr umsetzt:

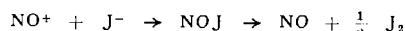


Dank einer Übersättigungserscheinung, die darauf beruht, daß die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit den Druck in kleinen Gasblasen beträchtlich erhöht, kann man bereits unter Normaldruck Lösungen von Stickoxyd-nitrosyl-Salzen erhalten, wenn man das Stickoxyd in der Nitrosylsalz-Lösung durch Reduktion mit SO_2 , CH_3OH , $HCOOH$, oder Metallen, wie Al, Fe, Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, Sb erzeugt und ein Lösungsmittel mit hoher Oberflächenspannung wählt (H_2SO_4 , H_3PO_4). Der „innere“ Stickoxyd-Druck kann hierbei auf etwa 6–10 Atm. ansteigen. Die bei Normaldruck hergestellten Lösungen von Stickoxyd-nitrosyl-Salzen werden beim Einleiten beliebiger Gase — auch von Stickoxyd — durch Aufhebung der Übersättigung rasch entfärbt.

Da das Stickoxyd-Kation das Stickstoff-Atom in der mittleren Oxydationsstufe +3 enthält, vermag es sowohl reduzierend als auch oxydierend zu wirken. Gegenüber Oxydationsmitteln ist es bemerkenswert stabil. Im Gegensatz zu salpetriger Säure sind Nitrosylsalz-Lösungen durch molekularen Sauerstoff nicht oxydierbar und es fehlt auch die bei der salpetrigen Säure so charakteristische Neigung zur Redox-Disproportionierung. Das NO^+ -Ion konnte bisher nur elektrolytisch unmittelbar zum NO_2^+ -Ion oxydiert werden⁶⁰). Durch das Chlorat-Ion wird das Stickoxyd-Kation zu Stickstoffdioxyd oxydiert*):



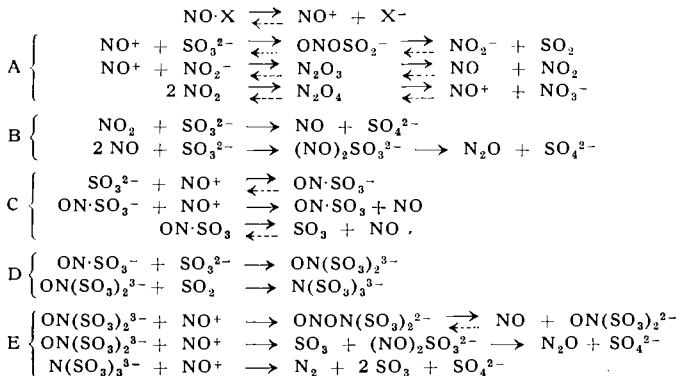
Vorherrschend sind die Oxydationsleistungen des Stickoxyd-Kations ganz offensichtlich deshalb, weil es sich leicht zu Stickoxyd entladen läßt: $NO^+ + e \rightarrow NO$. Als einfache Elektronenübertragung ist die Reaktion von $NO[SbCl_6]$ mit Natrium in flüssigem Schwefeldioxyd zu verstehen. Das Gleiche gilt für die Oxydation des Jod-Ions, welche über das unbeständige Nitrosyljodid verläuft¹⁰⁴):



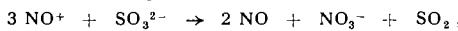
Durch eine Vielzahl von Reaktionsprodukten überraschen Umsetzungen, bei welchen das Stickoxyd-Kation mit dem Sulfit-Ion zusammentrifft¹³⁴). Setzt man mit einer Lösung von Tetramethylammonium-sulfit in flüssigem Schwefeldioxyd Nitrosyl-Salze (z. B. $NO[ClO_4]$, $NO[SO_4H]$, $(NO)_2[S_2O_3]$, $NO[BF_4]$) oder potentielle Elektrolyte um, welche das NO^+ -Ion liefern ($NOCl$, N_2O_4), so entstehen als gasförmige Endprodukte: Stickstoff, Distickstoffoxyd und Stickoxyd. Als Zwischenprodukt kann das blaue Distickstofftrioxyd beobachtet werden. Nach dem Eindampfen der entstandenen Lösungen besitzt man einen Salzrückstand, der eine Vielzahl von Tetramethylammo-

*) F. Seel u. E. Völkl, unveröffentl.

nium-Salzen enthält. Man findet darin das Anion der verwendeten Nitrosyl-Verbindung, außerdem Sulfat und nicht umgesetztes Sulfit oder Disulfat, (bei Umsetzung von N_2O_4 besonders reichlich) Nitrat, ferner Nitridotrisulfonat, als auffälliges Reaktionsprodukt das violette Nitrosodisulfonat und ein instabiles Stieoxyd-Additionsprodukt des letzteren. (Sehr gut ist zu erkennen, daß sich das Nitrosodisulfonat als Sekundärprodukt erst beim Einengen der Reaktionslösung bildet, wobei gleichzeitig nochmals Stieoxyd abgegeben wird.) Aus dem bemerkenswert einheitlichen Bild, das alle Umsetzungen zeigen, darf man wohl auf einen übereinstimmenden Reaktionsmechanismus schließen. Er wurde mit Hilfe der Erfahrungen bei der Umsetzung von salpetriger Säure mit schwefliger Säure in wäßriger Lösung interpretiert¹³⁴⁾: die Vielzahl der Reaktionsprodukte ist dadurch bedingt, daß sich die primär vorhandenen und im Verlaufe der Reaktion entstehenden Teilchen mannigfach aneinanderlagern und auf trennen können, wobei sich insbes. die Bausteine NO^+ , SO_3^{2-} und SO_2 immer wieder in das Reaktionsgeschehen einschalten:



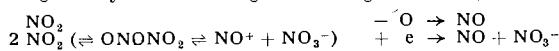
Die drei Reaktionen der Gruppe A ergeben zusammengefaßt eine Disproportionierungsreaktion,



welche der Disproportionierung der salpetrigen Säure in Wasser entspricht ($3 \text{NO}_2\text{H} \rightarrow 2 \text{NO} + \text{NO}_3\text{H} + \text{OH}_2$). Die beiden Reaktionen B stellen Oxydationsleistungen der Stickstoffoxyde NO_2 und NO dar, wobei Sauerstoff übertragen wird, und die auch in wäßriger Lösung möglich sind. Die beiden Reaktionen C ergeben eine Elektronenübertragung, bei welcher sich NO^+ und SO_3^{2-} gegenseitig entladen:



Den Reaktionen D entsprechen in wäßriger Lösung Umsetzungen von Nitrit mit Hydrogensulfit, welche zu Hydroxylamidinsulfonat und Nitridotrisulfonat führen. Die Reaktionsgruppe E umfaßt Umsetzungen von NO^+ mit den Stickstoffsulfonsäure-Anionen, die auch in Wasser bei Einwirkungen von salpetriger Säure auf N-Sulfosäuren verlaufen. Hypothetische Zwischenprodukte in dem Reaktionschema A bis E sind lediglich das Nitrososulfonat-Ion, $\text{ON}\cdot\text{SO}_3^-$, und sein Isomeres ONOSO_2^- . Abgesehen von deren Umsetzungen sind alle formulierten Vorgänge im Einzelexperiment reproduzierbar. Aus der Stöchiometrie der Umsetzung $\text{SO}_3^{2-} + \text{NO}_2$ bzw. N_2O_4 ergab sich, daß NO_2 sowohl als Sauerstoffüberträger als auch vermittels des NO^+ -Donators Nitrosylnitrat (vgl. folgenden Abschnitt) als Elektronenempfänger Oxydationsleistungen vollbringen kann¹³⁴⁾:

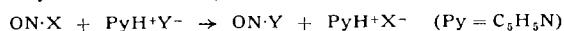


3. „Potentielle“ Elektrolyte

Viele Reaktionen der Nitrosylhalogenide lassen sich sehr gut verstehen, wenn man annimmt, daß sie in graduell verschiedenem Ausmaße in Stickoxyd-Kationen und Halogen-Ionen dissoziieren. Man kann die Nitrosylhalogenide einschließlich des Rhodanids in eine Reihe einordnen, in der jedes Nitrosylhalogenid das nachfolgende aus einem Tetramethylammonium-halogenid in Freiheit setzt*):

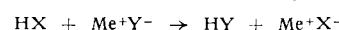


Die gleiche Reihe erhält man für Umsetzungen von Nitrosylhalogeniden mit Halogenwasserstoffen in Pyridin (d. h. mit Pyridinium-Salzen):

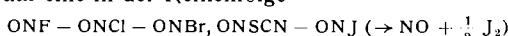


*) Unveröffentlichte Versuche.

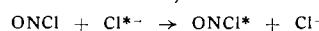
Man kann diese Reaktionen mit der Entbindung einer schwächeren Säure durch eine stärkere Säure vergleichen:



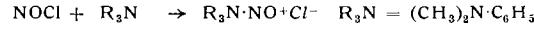
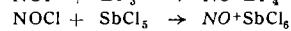
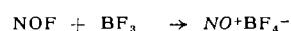
und auf eine in der Reihenfolge



abnehmende elektrolytische Eigendissoziation der Nitrosylhalogenide, $\text{ONX} \rightarrow \text{ON}^+ + \text{X}^-$, zurückführen. Es wird damit auch erklärlich, daß der Isotopenaustausch



sehr rasch verläuft¹⁴⁷⁾. Mit der Vorstellung, daß es sich bei den Nitrosylhalogeniden um „potentielle“ Elektrolyte handelt, welche sich in Stickoxyd- und Halogen-Ionen spalten können, sofern sich ein geeigneter Akzeptor für das eine oder das andere Bruchstück darbietet, steht auf das beste in Einklang, daß Nitrosylhalogenide mit komplexbildenden Halogeniden Salze des NO^+ -Ions und mit tertiären Aminen Nitroso-ammonium-Salze¹⁴⁰⁾ bilden:

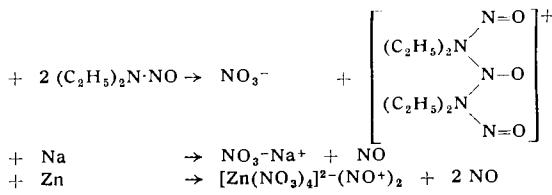
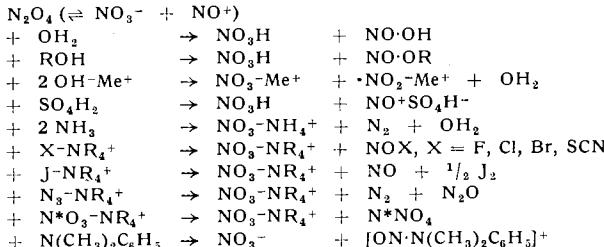


Schließlich läßt sich hier die umkehrbare Reaktion

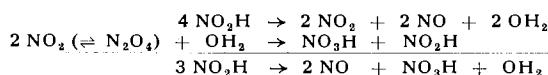


anführen.

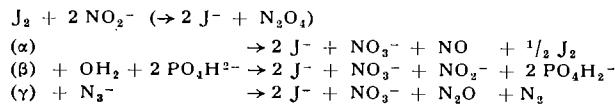
Besonders interessant ist, daß sich Distickstofftetroxyd — als „Nitrosylnitrat“ — an die Spitze der oben aufgestellten Reihe stellt, welche sich damit zu $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{ONF} - \text{ONCl} - \text{ONBr}, \text{ONSCN} - \text{ONJ}$ erweitert. (In Bezug auf NO^+ -Aktivität wird N_2O_4 nur von den salzartigen Nitrosylverbindungen übertroffen, die das NO^+ -Ion in „freier“ Form enthalten). Tatsächlich versteht man viele Reaktionen des Distickstofftetroxydes mit der Hypothese, daß es nicht nur „radikalisch“ in Stickstoffdioxyd, sondern auch „ionisch“ in das Stickoxyd-Kation und das Nitrat-Ion dissoziieren kann. So lassen sich die Solvolyse-Reaktionen mit Wasser, Alkoholen, Schwefelsäure und Ammoniak (zu salpetriger Säure und Salpetersäure, Alkylnitrit und Salpetersäure¹⁰⁸⁾, Nitrosyl-Salz und Salpetersäure, Nitrit und Nitrat, Stickstoff und Ammoniumnitrat¹⁴²⁾) die Umsetzungen mit Tetramethylammonium-halogeniden und -rhodanid¹²⁰⁾, die Umsetzung mit Azid¹²⁰⁾, welche zu Stickstoff, Distickstoffoxyd und Nitrat führt, der Austausch der NO_3^- -Gruppe mit dem isotop indizierten Nitrat-Ion von Tetramethylammoniumnitrat¹³⁶⁾, die Umsetzungen mit tertiären Aminen¹³⁵⁾ sowie Dialkylnitrosaminen¹⁰⁹⁾ und schließlich die Nitrat- und Nitrato-Komplex-Bildung bei der Einwirkung von N_2O_4 auf Metalle^{13, 85, 92, 110)} als Reaktionen des Stickoxyd-Kations deuten, wobei das Nitrat-Ion, sofern es nicht als Protonen-Acceptor wirkt, die Rolle des unbeteiligten „Gegen-Ions“ spielt:



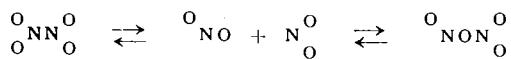
Auch Reaktionen, bei welchen Distickstofftetroxyd als Zwischenprodukt gebildet wird, sind hier anzuführen, wie z. B. die Disproportionierung der salpetrigen Säure zu Stickoxyd und Salpetersäure^{32, 33, 36, 45)}.



die Jod-Nitrit-(α)¹²⁰), Jod-Nitrit-Phosphat-(β)⁶³) und Jod-Nitrit-Azid-Reaktion (γ)¹²⁰):



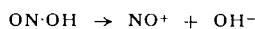
Es liegt nahe, das Distickstofftetroxyd als Nitrosyl-nitrat, $\text{ON}(\text{ONO}_2)$ aufzufassen, da sich so die Bildung der Spaltstücke NO^+ und NO_3^- besonders gut erklären lässt. Daher überrascht es zunächst, daß nach physikalisch-chemischen Untersuchungen N_2O_4 aus symmetrisch aufgebauten Molekülen mit der Konstitutionsformel $\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ | & | \\ \text{N} \cdot \text{N} & \\ | & | \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$ bestehen muß. (So geht z. B. aus dem IR- und dem Raman-Spektrum von N_2O_4 hervor, daß symmetrische Moleküle mit einer schwachen zentralen Bindung vorliegen^{51, 55}). Damit stimmen auch die Ergebnisse der Röntgeninterferometrie^{49, 81}), die sehr kleine Dielektrizitätskonstante¹⁷) und der Entropiewert⁶⁹) von N_2O_4 überein.) Sehr befriedigend lassen sich die rein chemischen und die physikalisch-chemischen Versuchsergebnisse deuten, wenn man annimmt, daß das „eigentliche“ Distickstofftetroxyd $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$ mit Nitrosylnitrat $\text{ON}(\text{ONO}_2)$ ein chemisches Gleichgewicht bildet, wobei das zweite Isomere rasch reagieren und rasch nachgebildet werden kann¹²⁰); offensichtlich ist jedoch die Konzentration des Gleichgewichtspartners $\text{ON}(\text{ONO}_2)$ so gering, daß er mit physikalischen Methoden nicht (bzw. nur sehr schwer) entdeckt werden kann. Diese Hypothese scheint sehr wahrscheinlich, wenn man NO_2 als Zwischenprodukt der Umlagerung betrachtet; denn es lassen sich ja zwei Stickstoffdioxyd-Moleküle ebenso einfach zu Distickstofftetroxyd wie zu Nitrosylnitrat vereinigen:



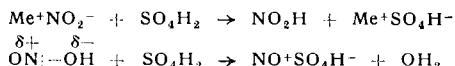
Diese Vorstellung wird noch dadurch gestützt, daß die Molarpolarisation ($P_{20^\circ} = 26,5 \text{ cm}^3$) und die Molarrefraktion ($R_{20^\circ} = 15,2 \text{ cm}^3$) des flüssigen N_2O_4 verschieden sind¹⁰¹). Das deutet auf eine elektrisch unsymmetrische Molekelart bzw. auf das Vorhandensein von Ionenpaaren NO^+NO_3^- hin. (Die elektrisch unsymmetrischen Teilchen können nicht mit NO_2 identisch sein, da der NO_2 -Gehalt von N_2O_4 bei 20°C (im Gaszustand 0,7%) zur Differenz zwischen P und R kaum beiträgt).

4. Die Chemie des Stickoxyd-Kations in wäßrigen Lösungen

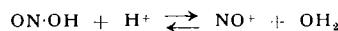
Vieles deutet darauf hin, daß auch die salpetrige Säure ein potentieller Elektrolyt ist, der Stickoxyd-Kationen liefern kann^{61, 68, 76, 153}):



Mit der Überführung des „Nitrosyl-hydroxyds“ in Nitronium-hydrogensulfat läßt sich erklären, daß Alkalimetallnitrite mit konzentrierter Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure ergeben:

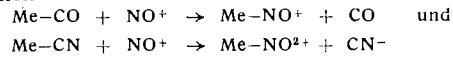


Man erkennt leicht, daß es sich hierbei um die „Gegenreaktion“ der — offensichtlich umkehrbaren — Hydrolyse von $\text{NO}[\text{SO}_4\text{H}]$ handelt. Da die Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure-Lösungen in Schwefelsäure bereits durch geringe Zusätze von Wasser eingeleitet wird⁴⁴), dürfte die Gleichgewichtsreaktion

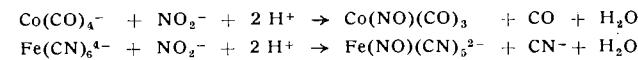


in verdünnten, wäßrigen Lösungen Stickoxyd-Kationen nur in außerordentlich geringer Konzentration liefern. Ramanspektroskopisch können Stickoxyd-Kationen noch in etwa 80 proz. Schwefelsäure nachgewiesen werden^{125, 151}), und durch die Stickoxyd-Reaktion (Bildung von blauer Schwefelsäure) werden die NO^+ -Ionen sogar sichtbar. In verdünnten wäßrigen Lösungen von salpetriger Säure versagen diese physikalisch-chemischen Nachweismethoden. Jedoch kann nicht daran gezweifelt werden, daß Stickoxyd-Kationen nicht nur im „übersauren“ Aciditätsgebiet existenzfähig sind. Allerdings wird ihre Konzentration bei niedriger Acidität so gering, daß sie nicht mehr „gesehen“, d. h. nicht mehr physikalisch nachgewiesen werden können. In diesem Falle ist die chemische Reaktion die weit feinere Sonde!

Mit der Hypothese, daß salpetrige Säure in Stickoxyd-Kationen und Hydroxyl-Ionen zerfallen kann, lassen sich zahlreiche ihrer Reaktionen verstehen. So wird bei der „Nitrosylierung“ von Carbonyl- und Cyano-Komplexen durch salpetrige Säure die Kohlenoxyd-Molekel bzw. das Cyan-Ion durch das isoelektronische Stickoxyd-Kation ersetzt⁷⁶) und es ist deshalb anzunehmen, daß den Substitutionen

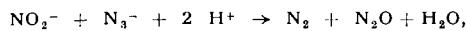


die Dissoziation $\text{ON}\cdot\text{OH} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{OH}^-$ vorangeht. Als Beispiele seien die präparativ interessanten Darstellungsmethoden für Nitroprussiat aus Cyanoferrat(II) und Nitrit²²) sowie für Kobaltnitrosylcarbonyl aus Carbohydronat und Nitrit¹¹⁹) angeführt:



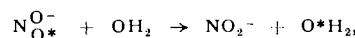
Durch sorgfältige und genaue kinetische Untersuchungen kann man die Existenz und Wirkung eines Teilchens beweisen, das in wäßriger Lösung zwar nur in sehr geringer Konzentration vorkommen kann, jedoch infolge seiner hohen Bildungs- und Reaktionsgeschwindigkeit zum Träger des Reaktionsgeschehens wird.

Bei p_H 4,5 bis 7 gehorcht die Geschwindigkeit der Umsetzung von Nitrit mit Azid (welche zu Stickstoff und Distickstoffmonoxyd führt),

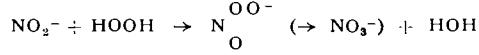


dem Gesetz: $v = k \cdot c_{\text{NO}_2\text{H}} \cdot c_{\text{H}^+}$ (I, a)¹²⁶)

(v steht für die Abnahme der Konzentration eines Ausgangsproduktes in der Zeiteinheit). Dasselbe Gesetz wurde später auch für die Geschwindigkeit des Sauerstoff-Austausches in wäßrigen Nitrit-Lösungen im p_H -Intervall 4 bis 6 gefunden¹⁴³),

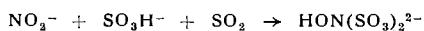


und zu der gleichen Beziehung entartet auch das Geschwindigkeitsgesetz der Nitrit-Wasserstoffperoxyd-Reaktion,



bei hohen Peroxyd-Konzentrationen¹⁴³). Nach orientierenden Untersuchungen¹¹⁴) entspricht auch die Umsetzung

von Nitrit mit Thiosulfat dem Gesetz, welches bei der Wasserstoffperoxyd-Reaktion gefunden worden ist. Außerdem gilt die Beziehung $v = k \cdot c_{NO_2H} \cdot c_{H^+}$ für eine Reaktions „linie“ der Hydroxylaminidisulfonat-Synthese aus Nitrit, Hydrogensulfit und Schwefelkohlenstoff¹⁵⁵;



(vgl. Tab. 5). Offensichtlich ist bei allen diesen Reaktionen ein Schritt geschwindigkeitsbestimmend, durch welchen

des Ammoniaks (RH) — welche zu Nitrosierungen, Diazotierungen und der Abspaltung von Stickstoff führen — wurden folgende Gesetzmäßigkeiten gefunden:

$$v = k \cdot c_{NO_2H} \cdot c_{H^+} \cdot c_{RH} \quad (I, b)^*)$$

$$RH = o-C_6H_4NH_2^{124}, NH_2SO_3H^{127}, NH(OH)SO_3H^{**})$$

$$v = k \cdot c_{NO_2H}^2 \quad (II, a)$$

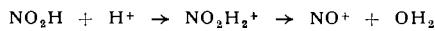
$$RH = C_6H_5NH_2^{99, 118, 124}, o-, m-, p-C_6H_4NH_2^{99, 124}$$

$$v = k \cdot c_{NO_2H}^2 \cdot c_{RH} \quad (II, b)$$

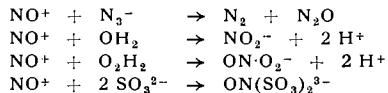
Reaktionsgleichung	Geschwindigkeitsgesetz	$10^{-8} k_1$ $l^2 \text{Mol}^{-2} \text{min}^{-1}$ (25 °, $\mu = 1$, $p_H = 5$)
$\delta+ \delta- \delta+ \delta-$ $ON(OH) + H N_3 \rightarrow ON_2 + N_2 + OH_2$	$v = k_1 \cdot c_{NO_2} \cdot c_{H^+}^2$	$3,7^{126})$
$ON(OH) + H OH \rightarrow ON \cdot OH + OH_2$	$v = k_1 \cdot c_{NO_2} \cdot c_{H^+}^2$	$2,6^{143})$
$ON(OH) + H OOH \rightarrow ON \cdot OH \rightarrow NO_2H \rightarrow NO_3H$	$v = \frac{k_1 \cdot c_{NO_2} \cdot c_{H^+}^2 \cdot c_{H_2O_2}}{A + c_{H_2O_2}}$	$3,5^{143})$
$ON(OH) + H SO_3H + SO_2 \rightarrow HON(SO_3)_2$	$v = k_1 \cdot c_{NO_2} \cdot c_{H^+}^2$ + $k_2 \cdot c_{NO_2} \cdot c_{SO_3}^2 \cdot c_{H^+}^2$	$3,3^{155})$

Tabelle 5. Kinetik von Reaktionen der salpetrigen Säure, bei welchen die Bildung des Stickoxyd-Kations geschwindigkeitsbestimmend ist

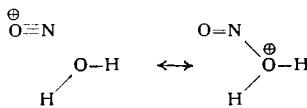
aus einer Molekel salpetriger Säure und einem Wasserstoff-Ion ein Zwischenprodukt gebildet wird. Es kann sich hierbei nur um das Stickoxyd-Kation oder eine seiner Hydrat-Formen handeln:



Hierauf können die betrachteten Umsetzungen durch Reaktionen zu Ende geführt werden, welche die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr beeinflussen:



Ob das NO⁺-Ion bei seiner Hydratisierung die erste Wasser-Molekel zum Nitrosohydronium-Ion, [ON-OH]⁺, oder zum „Nitrosacidum-Ion“, [NOH]⁺, „chemisch“ bindet, läßt sich bis jetzt nicht mit Sicherheit entscheiden. Fest steht, daß es keine Salze mit dem Kation [NO₂H₂]⁺ gibt⁴⁴). Ingold¹²⁴) schließt aus dem Zeitbedarf der Reaktion NO₂H + H⁺ + Br⁻ → ONBr + H₂O, daß das NO⁺-Ion in wäßrigen Lösungen die erste Molekel Wasser zum Nitrosohydronium-Ion gebunden hat. Jedoch läßt sich dieser Befund auch durch eine starke Ion-Dipol-Solvatisierung des NO⁺-Ions in Wasser erklären, wobei es vollkommen offen bleiben muß, wie die erste Wasser-Molekel gebunden ist. Vielleicht ist deren Bindung durch die beiden Grenzformeln



zu beschreiben. (Bereits in der salpetrigen Säure ist die zentrale Stickstoff-Sauerstoff-Bindung ON-OH ungewöhnlich schwach¹¹⁵). Bemerkenswert ist, daß die anderen zweiatomigen Molekel und Molekel-Ionen mit Dreifachbindung, wie N₂, CO, CN⁻ und das Diazonium-Ion, R-N⁺=N⁺, nicht eine Wasser-Molekel „chemisch“ zu binden vermögen bzw. thermodynamisch instabile Hydrate bilden. (HCOOH ist instabil in Bezug auf CO und H₂O).

Aus der spezifischen Geschwindigkeit der Nitrit-Azid-Reaktion läßt sich errechnen, daß in stärker sauren Lösungen ($p_H < 3$) die Stickoxyd-Kationen so rasch gebildet werden, daß man die Umsetzung NO₂H + H⁺ → NO⁺ + OH₂ im Existenzgebiet der salpetrigen Säure als vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion ansehen kann.

In anderen Fällen ist die Kinetik von Reaktionen der salpetrigen Säure damit in Einklang zu bringen, daß freie Stickoxyd-Kationen an den Umsetzungen teilnehmen, ja sogar Reaktionsträger sind. Für die Geschwindigkeit der Umsetzungen von salpetriger Säure mit Derivaten

RH = NH₃⁴⁷, CH₃NH₂³⁷, CH₃CH₂CH₂NH₂⁴², (CH₃)₂NH⁴², NH₂CH₂COOH³⁸, NH₂CH₂CO-OC₆H₅⁴², α - und β -CH₃CH(NH₂)COOH³⁹, C₆H₅NH₂^{62, 64})

$$v = k \cdot c_{NO_2H} \cdot c_{H^+} \cdot c_X^- \quad (III, a)$$

$$RH = o-C_6H_4NH_2^{124}, X^- = Br^- \quad (III, b)$$

$$v = k \cdot c_{NO_2H} \cdot c_{H^+} \cdot c_X^- \cdot c_{RH} \quad (III, b)$$

$$RH = NH_3^{71, 128}, NH_2CH_2COOH^{129}, C_6H_5NH_2^{64, 66}, NH(OH)SO_3H^{**} X^- = Cl^-, Br^-$$

Das scheinbar so widersprüchsvolle Ergebnis, daß bei ein und demselben Amin verschiedene Gesetzmäßigkeiten gefunden werden konnten, wird dadurch erklärt, daß je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Reaktionswege bevorzugt eingeschlagen werden können. (D. h. die angegebenen Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit stellen Grenzgesetze dar!).

Aus den Gleichungen I bis III ergeben sich (durch Addition der Formelindizes an den Konzentrationssymbolen unter Berücksichtigung der Ordnung des Reaktanten) die Formeln der Zwischenmolekülen, deren Bildung bei den einzelnen Reaktionswegen geschwindigkeitsbestimmend ist:

$$NO_2H + H^+ = [O_N, aq]^+ \quad (I, a)$$

$$NO_2H + H^+ + RH = [O_{RH}, aq]^+ \quad (I, b)$$

$$2 NO_2H = [O_{2N}, aq] \quad (II, a)$$

$$2 NO_2H + RH = [O_{2N}RH, aq] \quad (II, b)$$

$$NO_2H + H^+ + X^- = [XN, aq] \quad (III, a)$$

$$NO_2H + H^+ + X^- + RH = [XN_{RH}, aq] \quad (III, b)$$

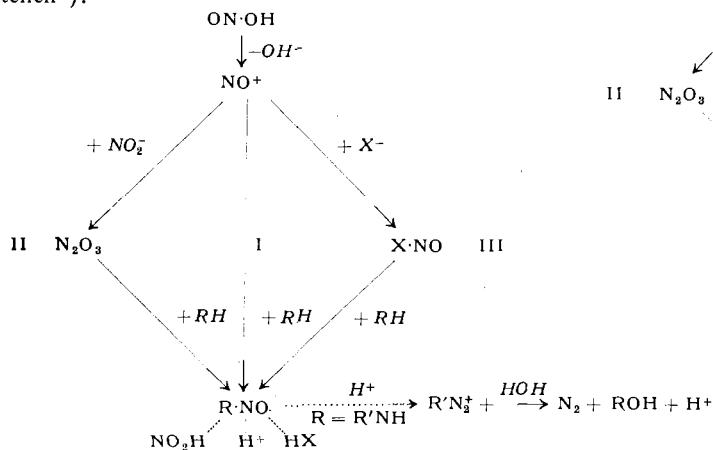
Bei diesen Formeln wurde bereits berücksichtigt, daß es in der Kinetik verdünnter wäßriger Lösungen nicht möglich ist, zwischen „Anhydriden“ und „Hydraten“ zu unterscheiden. Im betrachteten Fall kann man mit der einfachsten Möglichkeit den Chemismus der Reaktionen vernünftig annehmen.

* Das Geschwindigkeitsgesetz I, b wurde von Dusenbury und Powell^{106, 107} auch für die Umsetzungen von salpetriger Säure mit dem Ammonium- und Methylammonium-Ion in Phosphat-Puffern gefunden. Da diese Verfasser aber den Einfluß der Phosphat-Ionen und zugesetzter Salze (NaCl, NaClO₄) nicht näher untersuchten, sind ihre Ergebnisse als noch nicht sichergestellt anzusehen¹¹⁶.

**) F. Seel, E. Degener u. J. Dressler, unveröffentl.

tig erklären: Auch das Gesetz (I, b) wurde so gedeutet, daß freie Stickoxyd-Kationen als nitrosierende Teilchen in Aktion treten^{106, 107, 124}, die Gesetze (II) und (III) führten zu der Hypothese, daß Distickstofftrioxyd⁸⁴, ^{99, 118, 139} bzw. Nitrosylhalogenide^{75, 118} die NO-Gruppe übertragen, wobei in den Fällen (a) die Bildung von Distickstofftrioxyd^{99, 124, 139, 145} und Nitrosylhalogenid^{118, 124, 139} und in den Fällen (b) die Umsetzung des Nitrosierungsmittels die Geschwindigkeit bestimmt. Die Gesetze (II, a) und (III, a) lassen ferner die Hypothese zu, daß Distickstofftrioxyd und Nitrosylhalogenide in wäßriger Lösung ebenfalls über das Stickoxyd-Kation gebildet werden.

Die Reaktionswege der Nitrosierung von Aminen lassen sich somit durch das folgende Schema übersichtlich darstellen*):



An Hand dieses Schemas läßt sich verstehen, daß der Weg I vorwiegend bei niedriger Salpetrigsäure-Konzentration, in Abwesenheit von Halogenid und bei hoher Acidität beschritten wird, der Weg II bei hoher Konzentration der salpetrigen Säure und der Weg III bei hoher Halogenid-Konzentration.

Aus der Kinetik der Zersetzung von Ammoniumsulfat durch salpetrige Säure in konzentrierteren Schwefelsäure-Wasser-Lösungen¹³¹) läßt sich schließen, daß auch das Sulfat-Ion die Nitrosierung katalysieren kann ($X^- = SO_4^{2-}$). Dabei wirkt als Nitrosierungsmittel das Anion $ONOSO_3^-$.

Da präparativ – aus naheliegenden Gründen – mit relativ hohen Konzentrationen und „stöchiometrisch“, d. h. ohne Mineralsäure-Überschuß gearbeitet wird, verläuft die Nitrosierung von Aminen unter diesen Bedingungen vorwiegend über N_2O_3 . Deshalb wurde auch das Geschwindigkeitsgesetz (II, b) zuerst gefunden.

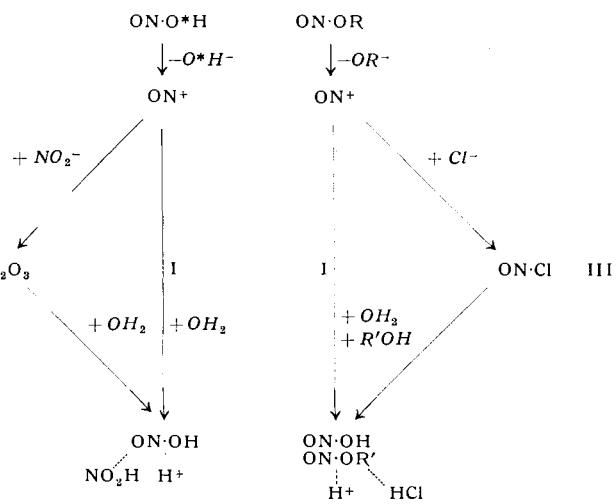
Interessant ist, daß NO^+ mit NO_2^- siebenmal und mit Br^- achtmal rascher reagiert als mit o-Chloranilin¹²⁴). Dies überrascht, da in wäßrigen Lösungen das Brom-Ion im allgemeinen keine und das Nitrit-Ion nur schwach basische Eigenschaften entwickelt! Vielleicht mag es auch überraschen, daß NO^+ und N_2O_3 bzw. Nitrosylhalogenide mit vergleichbarer Geschwindigkeit nitrosieren. Die Erklärung hierfür ist, daß NO^+ in wäßrigen Lösungen von salpetriger Säure in viel geringerer Konzentration und stärker solvatisiert vorliegt als N_2O_3 und $NOCl$ bzw. $NOBr$. Endlich ist sehr bemerkenswert, daß die Salpetrigsäure-Moleköl selbst offensichtlich keine nitrosierende Wirkung zu entfalten vermag – sie ist lediglich der Lieferant für die nitrosierenden Teilchen NO^+ , N_2O_3 , $NOCl$, $NOBr$, usw. Ihre Reaktivität erschöpft sich mit der Umsetzung zum Stickoxyd-Kation!

Ein Hinweis auf eine Reaktionslinie, bei welcher Salpetrigsäure-Moleküle unmittelbar umgesetzt werden, ergab sich bisher nur

*) Das aufgezeichnete Schema wurde erstmals von Ingold¹²⁴) angegeben. Allerdings wurde hierbei an der Stelle des Stickoxyd-Kations dessen Hydrat $ON-OH_2^+$ gesetzt.

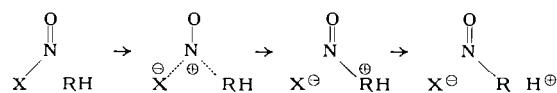
bei der Nitrit-Sulfit-Reaktion¹⁰⁶). Die Hydroxylamindisulfonatsynthese ist die einzige, bisher aufgefundene Reaktion, welche rascher verläuft als die „Nitrid-Azid-Reaktion“! Hier ist die Umsetzung von HNO_2 -Molekülen durchaus verständlich, da auch Nitroso-Verbindungen (wie z. B. Nitrosobenzol) mit Sulfiten reagieren.

Das Reaktionsschema der salpetrigen Säure gilt nicht nur für Umsetzungen mit Aminen. Auch im Falle des Sauerstofftauschs der salpetrigen Säure mit Wasser wurde ein Reaktionsweg aufgefunden, der über Distickstofftrioxyd führt¹⁴⁸), so daß das vollständige Reaktionsschema folgendermaßen aussieht:



Die Kinetik der Hydrolyse und „Umesterung“ von Estern der salpetrigen Säure in Gegenwart von Chlorwasserstoff entspricht dem rechts stehenden Schema¹⁴⁹).

Sinnvoll ist sicher die Annahme, daß Distickstofftrioxyd („Nitrosynitrit“) und die Nitrosylhalogenide als potentielle Elektrolyte in der Übergangsmoleköl NO^+ -Ionen abspalten, wobei H^+ durch NO^+ substituiert wird („Kryptionen-Reaktionen“):



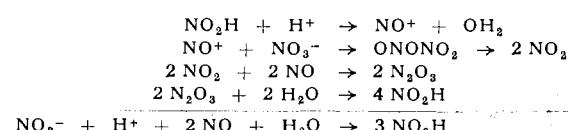
Von Seiten der organischen Chemie wird diese Vorstellung besonders durch die Erfahrungstatsache gestützt, daß die Nitrosierung am „aromatischen“ Kohlenstoff stets den Gesetzen einer kationoiden Substitution folgt⁸¹).

Besonders überzeugend wirkt die Hypothese, daß die Oxydations-Leistungen der salpetrigen Säure – soweit sie auf Elektronenübertragungen beruhen – durch die Entladung des Stickoxyd-Kations zustandekommen^{61, 86, 98, 126, 141, 146}):



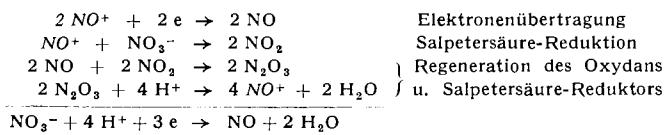
Damit stimmt z. B. das Geschwindigkeitsgesetz der Oxydation von Eisen(II)-Salzen durch salpetrige Säure überein⁶¹), aus dem sich ergibt, daß eine Reaktionslinie ($v = k \cdot c_{NO_2H} \cdot c_{H^+} \cdot c_{Fe^{+2}}$) sehr wahrscheinlich über freie NO^+ -Ionen verläuft.

Im Einklang mit der Hypothese, daß NO^+ -Ionen Träger der Reaktion sind, steht auch die Kinetik der Rückreaktion der Salpetrigsäure-Disproportionierung^{34, 35, 36}) d. h. der Reduktion von Salpetersäure durch Stickoxyd ($v = k_{NO_2H} \cdot c_{H^+} \cdot c_{NO_3^-}$). Offensichtlich spielt im Chemismus dieser Reaktion auch das Nitrosynitrat als Zwischenmoleköl eine Rolle, dessen Bildung (oder Zerfall in Stickstoffdioxyd) geschwindigkeitsbestimmend ist:

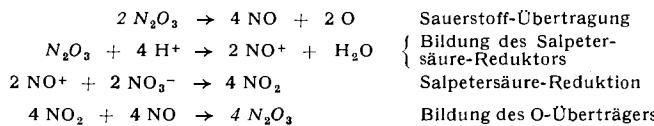


Aus der spezifischen Geschwindigkeit dieser Reaktion und der Anhydrisierung von salpetriger Säure läßt sich ersehen, daß das NO^+ -Ion mit dem Nitrat-Ion 3-10⁶ mal langsamer reagiert als mit dem Nitrit-Ion¹³⁹.

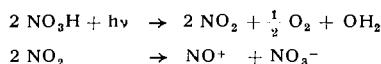
Von hier aus ergibt sich nun der interessante Übergang zu den so außerordentlich wichtigen und jedem Chemiker bekannten Oxydationsprozessen mit Salpetersäure! Es läßt sich zeigen, daß die Oxydationsleistungen der Salpetersäure bei Raumtemperatur durch Azid vollständig gehemmt werden. (So besitzt reinste Salpetersäure weder die Fähigkeit, edle Metalle wie Kupfer oder Silber zu lösen, noch die Fähigkeit, schweflige Säure zu Schwefelsäure oder arsenige Säure zu Arsensäure⁴⁸) zu oxydieren!). Das eigentliche Oxydationsmittel muß demnach ein Teilchen sein, welches einen positiven „Azid-Test“ gibt: somit kommen NO_2 bzw. N_2O_4 ($\rightleftharpoons \text{ONONO}_2$), N_2O_3 , HNO_2 und NO^+ als Reaktionsträger in Frage. Bereits Abel¹²³ wies darauf hin, daß man die Salpetersäure-Reaktion mit Metallen sinnvoll beschreiben kann, wenn man annimmt, daß die Salpetersäure-Reduktion durch die Rückreaktion der Salpetrigsäure-Disproportionierung⁴⁶) eingeleitet wird. Fügt man hierzu noch den Reduktionsvorgang $\text{NO}_2\text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, so erhält man nach Abel ein Gleichungssystem, welches den Mechanismus der Salpetersäure-Oxydation von Metallen mit salpetriger Säure als Elektronenempfänger wiedergibt¹²³). Mit NO^+ als Reaktionsträger verwandelt sich dieses Gleichungssystem in:



Ähnlich läßt sich auch eine Sauerstoff-Übertragung durch Distickstofftrioxyd interpretieren, wie sie bei der Oxydation von arseniger Säure vorliegt:



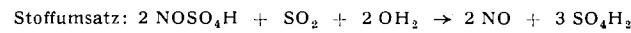
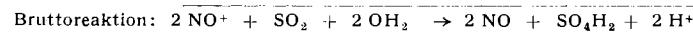
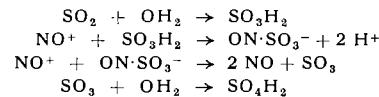
Beide Reaktionskombinationen deuten überzeugend die katalytische Wirkung der „redox-amphoteren“ salpetrigen Säure bzw. ihres Bruchstückes NO^+ . Salpetersäure ist normalerweise nur deshalb ein rasch wirkendes starkes Oxydationsmittel, weil ihre Oxydationsreaktionen durch das stets vorhandene, durch photochemische Reduktion gebildete Stickstoffdioxyd „gezündet“ werden können:



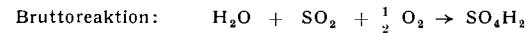
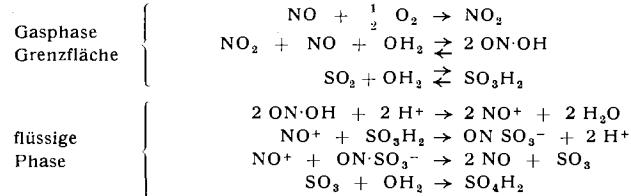
Auch der Bleikammerprozeß wird durch Azid – bzw. Stickstoffwasserstoffsäure – vollständig inhibiert. Also sind auch hier als Oxydationsmittel nur NO_2 bzw. N_2O_4 , N_2O_3 , NO_2H und NO^+ in Betracht zu ziehen. Dagegen, daß die angeführten neutralen Moleküle als Oxydationsmittel wirken, spricht, daß die Oxydationsreaktion nur zum geringsten Teil in der Gasphase verläuft⁴⁸), in der Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure und deren Anhydrid reichlich vorhanden sind (bzw. rasch gebildet werden können). Sie findet vielmehr in der flüssigen Phase, einem stark sauren Medium mit hoher Dielektrizitätskonstante statt, welches die Bildung von Stickoxyd-Kationen und den Ablauf von Ionenreaktionen begünstigt. Wenn man die Regenerierung von salpetriger Säure in der Gasphase¹¹³) oder an der Phasengrenzfläche berücksichtigt und ionische Vorgänge wesentlich miteinbezieht, läßt sich der Bleikammerprozeß – einschließlich der Schwefelsäure-Bildung

im Gloverturm und der Stickoxydabsorption im Gay-Lussac-Turm – folgendermaßen darstellen¹³⁴):

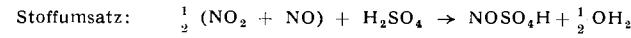
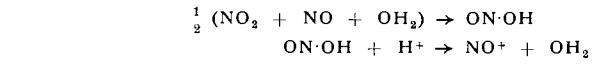
I. „Glover-Prozeß“:



II. Bleikammer, Reaktionstürme:



III. Stickoxyd-Absorption:



Man sieht, daß sich im Gloverturm und in den Bleikammern im wesentlichen derselbe Oxydationsvorgang abspielt – lediglich der Schwefelsäure-Gehalt des Mediums ist verschieden. („Gloversäure“ ist 80 proz., „Kammer säure“ 60 proz.).

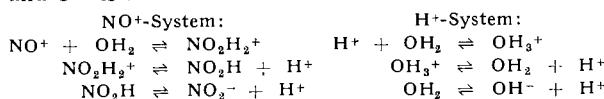
Dieses Schema enthält wesentliche Teile früherer Theorien des Bleikammerprozesses. Ebenso wie in dem von Raschig²⁵) angegebenen Schema spielen Stickstoffsulfonsäuren eine wesentliche Rolle als Zwischenprodukte, und ebenso wie in den von Müller^{48, 50, 57}) angegebenen Gleichungen ist als Oxydationsmittel Stickstoff in der Oxydationsstufe + 3 wirksam. Entsprechend der Hypothese von Abel^{86, 88}) wirkt das Stickoxyd-Kation als Elektronenüberträger. Keine Übereinstimmung zeigt dieses Schema jedoch mit der Hypothese von Berl⁵³), nach welcher Stickstoffdioxyd als Sauerstoffüberträger wirken soll und der „blauen Säure“ eine wesentliche Rolle zugeschrieben wird.

Besonders reizvoll ist es, die Gesamtheit der vielfältigen Reaktionen zu betrachten, welche sich bei der Umsetzung von Nitrosyl-Salz, salpetriger Säure oder Nitrit mit schwefriger Säure in wäßrigen Lösungen abspielen. Man findet in wäßrigen Systemen durchaus die gleichen Einzelreaktionen und Reaktionsprodukte, wie sie bei der Umsetzung von NO^+ (NO^+X^- , NOCl , N_2O_3 ; N_2O_4) mit SO_3^{2-} in flüssigem Schwefeldioxyd erhalten werden. (Eine Vermehrung der Reaktionsprodukte tritt nur dadurch ein, daß in Wasser zusätzlich Solvolyse-Reaktionen möglich sind). Die Umsetzung von Nitrosylschwefelsäure oder salpetriger Säure mit Schwefeldioxyd in wasserarmen Schwefelsäure-Wasser-Mischungen ergibt vorwiegend Stickoxyd und Schwefelsäure (Glover- und Bleikammerprozeß). Bei zunehmender Verdünnung mit Wasser liefert die Einwirkung von salpetriger Säure auf schweflige Säure je nach dem Konzentrationsverhältnissen mehr oder weniger Distickstoffoxyd neben Stickoxyd^{58, 65}); bei großem Überschuß des Reduktors entsteht sogar Amidosulfosäure. Nitrit und Hydrogensulfit lassen sich zu Hydroxylaminsulfonat (Raschigsche Hydroxylamin-Synthese!), Nitritotrisulfonat und dessen Hydrolyseprodukt Imidodisulfonat umsetzen, welche durch salpetrige Säure zu Distickstoffoxyd bzw. Stickstoff und Sulfat abgebaut werden können. Ebenso läßt sich zeigen, daß Sultat Stickoxyd zu Distickstoffoxyd reduziert, wobei in alkalischen Lösungen auch das Zwischenprodukt $(\text{NO})_2\text{SO}_3^{2-}$ (Nitrosohydroxylaminsulfonat⁶²) isoliert werden kann. Ja es ist sogar bekannt, daß salpetrige Säure Hydroxylaminsulfonate zu Nitrosodisulfonaten oxydiert. (Lediglich Stickstoff entsteht bei der Umsetzung von salpetriger mit schwefriger Säure nicht in dem Ausmaße wie in flüssigem Schwefeldioxyd. Die hohe Stickstoffausbeute in flüssigem Schwefeldioxyd erklärt sich zwangsläufig durch die Begünstigung der Bildung des Nitritotrisulfonat-Ions). Sicher kann man alle diese Reaktionen als „Krypto“-Ionenreaktionen oder sogar echte Ionenreaktionen (vgl. die Kinetik der Hydroxylaminsulfonat-

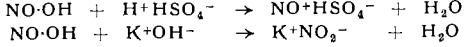
Bildung!) des Stickoxyd-Kations betrachten und somit zu ihrer formelmäßigen Darstellung die bereits im vorangegangenen 2. Abschnitt für die Umsetzung von NO^+ mit SO_3^{2-} angegebenen Gleichungen verwenden.

5. Die Chemie des Stickoxyd-Kations im Lichte theoretischer Begriffe

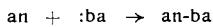
Wenn man die Begriffe „Säure“ und „Base“ in der von Brönsted formulierten Weise auch auf Ionen ausdehnt, kann man das NO^+ -Ion als ein „Kation-säureanhydrid“ oder als eine Kation-„Ansolvosäure“ bezeichnen. Die zugehörige (hypothetische) Kationsäure ist das Ion NO_2H_2^+ , dessen Protolyse die salpetrige Säure und das Nitrit-Ion ergibt. NO^+ ist also auch in dieser Beziehung dem Wasserstoff-Ion H^+ vergleichbar, welches das Anhydrid der Kationsäure OH_3^+ mit den Protolysestadien H_2O , OH^- und O^{2-} ist.



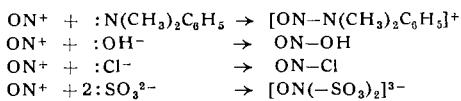
Die salpetrige Säure wird damit zum amphoteren Stoff: tatsächlich vermag sie ja auch in „klassischen“ Säure-Base-Reaktionen mit Basen die Nitrite und mit Säuren die salzartigen Nitrosyl-Verbindungen zu liefern:



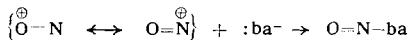
Als Reaktionen einer „Lewis-Säure“ oder „Antibase“ (an*) mit einer Base (ba),



sind sehr viele Reaktionen des NO^+ -Ions zu verstehen. Einige Gleichungen mögen dies erläutern:



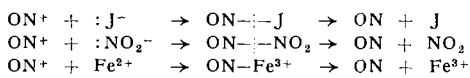
Die NO-Dreifachbindung „richtet sich“ hierbei zur Doppelbindung (oder sogar zur Einfachbindung) „auf“ und das „elektrophil“ gewordene Stickstoff-Atom („Acceptor“) erlangt mit Hilfe des „einsamen“ Elektronenpaares der „nucleophilen“ Base („Donor“) wieder seine Dreibindigkeit („Donor-Acceptor-Bindung“):



Auch die Oxydationsleistungen des NO^+ -Ions werden sicher durch eine Base-Antibase-Reaktion eingeleitet, auf welche eine „homolytische“ Spaltung der entstandenen Bindung folgt:



Bispiele für derartige Reaktionen sind:

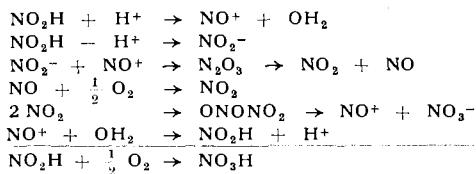


Da die Sauerstoff-Moleköl weder basische noch „antibasische“ Eigenschaften besitzt, ist eine Autoxydation der Nitrosyl-Verbindungen nach



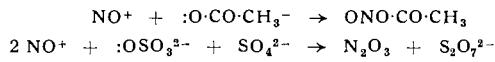
* Der Verfasser ist der Ansicht, daß man den Säurebegriff nicht stärker erweitern sollte, als dies Brönsted getan hat, d. h. daß man diesen Begriff unbedingt auf Wasserstoff-Verbindungen beschränken sollte. Damit wird es aber notwendig, für diejenige Gruppe Wasserstoff-freier Verbindungen, welche Lewis ebenfalls zu den Säuren zählt, eine besondere Bezeichnung zu erfinden. Bekanntlich sind dies Stoffe, welche in der Chemie des Wassers als „Säureanhydride“ und bei der Betrachtung von Vorgängen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln als „Ansolvosäuren“ bezeichnet werden. Die von J. Bjerrum^{111, 112)} vorgeschlagene Bezeichnung „Antibase“ – bis jetzt gibt es keine bessere – ist vorzuziehen, weil sie nicht auf ein Lösungsmittel oder einen Vorgang in einem solchen Bezug nimmt.

nicht möglich. Daß die Autoxydation der Verbindungen mit „dreiwertigem“ Stickstoff nur nach vorheriger Reduktion des NO^+ -Ions zum Radikal NO erfolgen kann, erklärt sich aus dem biradikalischen Verhalten der Sauerstoff-Moleköl. Im Falle der salpetrigen Säure besorgt die Reduktion des NO^+ -Ions das Nitrit-Ion:



Im Einklang mit dieser Deutung der Autoxydation der salpetrigen Säure steht die Kinetik des Vorganges²⁶⁾ ($v = k \cdot \text{NO}_2\text{H}^2$). Man versteht hiermit, warum „positiv drei-wertiger“ Stickstoff in Form der Nitrosyl-Salze und – dies ist für die chemische Technik besonders wichtig! – in Form der Nitrite „konserviert“ werden kann; denn die Reduktion zu Stickoxyd erfordert ja, daß NO^+ und NO_2^- gleichzeitig vorhanden sind.

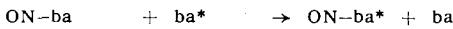
Es läßt sich nun auch verstehen, warum nur die stärkeren („Moleköl“-)Säuren Nitrosyl-Salze bilden. Die Anionen schwächerer Säuren sind – als „korrespondierende Basen“ – nicht nur Protonenacceptoren, sondern auch Aczeptoren für die Antibase NO^+ , mit der sie nicht dissozierte Nitrosyl-Verbindungen bilden oder Verdrängungsreaktionen eingehen können. Deshalb ist z. B. das Nitrosylacetat (= Acetyl nitrit) ein Nichtelektrolyt, und das Di-nitrosylmonosulfat nicht darstellbar:



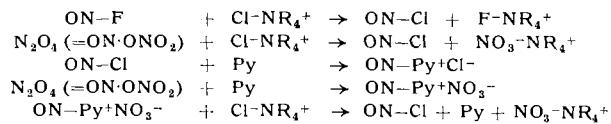
(Ähnlich sind viele Ammonium-Salze unbeständig, weil die Kationsäure NH_4^+ mit dem „basischen“ Anion eine Säure-Base-Reaktion eingeht. Es gibt noch weniger Nitrosonium- als Ammonium-Salze, weil NH_4^+ eine schwache Kationsäure, NO^+ dagegen eine „starke“ Antibase ist).

Schließlich wird verständlich, warum sich gerade das verflüssigte Schwefeldioxyd als Lösungsmittel für die „Chemie des Stickoxyd-Kations“ so gut bewährt hat: SO_2 ist ja selbst ein Säureanhydrid oder eine Antibase. Allerdings ergibt sich hiermit auch wieder eine Begrenzung der präparativen Möglichkeiten. In flüssigem Schwefeldioxyd können Nitrosyl-Verbindungen nicht mit „basischen“ Stoffen umgesetzt werden, da mit solchen bereits das Lösungsmittel reagiert. Für derartige Reaktionen eignet sich Pyridin als Solvens (vgl. Abschnitt 3).

Aus Nitrosyl-Verbindungen des Typs ON-ba kann die Base ba durch stärkere Basen (ba*) verdrängt werden:



Reaktionen, welche durch dieses Schema zusammenfassend beschrieben werden, sind



Ordnet man Basen so an, daß jede folgende die vorangehende aus ihrer Nitrosyl- (oder Nitroso-)Verbindung verdrängt, so erhält man nicht die gleiche Reihe, wie wenn man dieselben Basen entsprechend auf das Proton „standardisiert“ (vgl. Tab. 6).

Der Vorteil einer derartigen Betrachtungsweise besteht darin, daß sie erlaubt, eine große Anzahl von Reaktionen vorauszusagen. So lassen sich mit Hilfe der Angaben der linken Spalte 33 Reaktionen der Art $\text{ON}^+ + \text{ba} \rightarrow \text{ON}-\text{ba}^+$ und 45 Reaktionen des Typs $\text{ON}-\text{ba} + \text{ba}^* \rightarrow \text{ON}-\text{ba}^* + \text{ba}$ beurteilen.

Darunter sind bisher ungenannte, präparativ interessante Reaktionen wie z. B. die Umsetzung von Mercaptanen mit Pyridin-Distickstofftetroxyd: $\text{ONPy}^+\text{NO}_3^- + \text{RSH} \rightarrow \text{ONS}^-\text{R} + \text{PyH} + \text{NO}_3^-$ *).

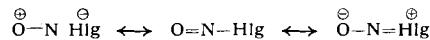
* F. Seel u. H. Sauer, unveröffentl.

NO ⁺ -System		H ⁺ -System	
keine Basen	BF ₄ ⁻ AlCl ₄ ⁻ S ₂ O ₇ ²⁻	keine Basen	BF ₄ ⁻ AlCl ₄ ⁻ S ₂ O ₇ ⁻
		äußerst schwache Basen	ClO ₄ ⁻ J ⁻ Br ⁻ Cl ⁻
Basen	NO ₃ ⁻ F ⁻ Cl ⁻ Py Br ⁻ , SCN ⁻ J ⁻ N ₃ ⁻ OR ⁻ SR ⁻ NR ₂ ⁻	sehr schwache Basen	SCN ⁻ NO ₃ ⁻ F ⁻ Py
		schwache Basen	N ₃ ⁻ SR ⁻ OR ⁻ NR ₂

Tabelle 6. Ordnung der Basen im NO⁺- und H⁺-System

In der Reihe der Basen im NO⁺-System scheinen die Halogen-Ionen an der „verkehrten Stelle“ zu stehen — die Basizität der Halogen-Ionen ist im NO⁺-System mit der Basizität der Stickstoff-Basen vergleichbar! Außerdem ist die Reihenfolge der Halogen-Ionen im NO⁺-System gerade umgekehrt wie im H⁺-System.

Dies ist nur damit zu erklären, daß die Halogene an die NO-Gruppe in anderer Weise gebunden sind als an Wasserstoff. Man könnte sich vorstellen, daß zur vollständigen valenztheoretischen Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Nitrosylhalogeniden auch „Grenzformeln“ mit Stickstoff-Halogen-Doppelbindungen herangezogen werden müssen⁷²), wobei das „Gewicht“ der entsprechenden Valenzzustände im mesomeren Überlagerungszustand infolge der zunehmenden Positivierbarkeit des Halogens in der Reihe NOF—NOCl—NOBr—NOSCN zunimmt:



Interessant ist, daß man im NO⁺-System die gleiche Reihe von Basen erhält (und überdies noch Lücken ausfüllen kann), wenn man die Basen nach der Geschwindigkeit ordnet, mit welcher sie mit dem NO⁺-Ion reagieren:

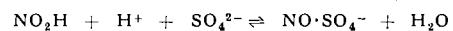
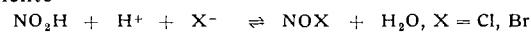


Die zunächst so überraschende Tatsache, daß das Stickoxyd-Kation mit Halogen-Ionen einerseits und Aminen andererseits mit vergleichbarer Geschwindigkeit reagiert, wird hierdurch befriedigend erklärt!

Es fällt auf, daß schwächere Stickstoff-Basen, wie z. B. Anilin, mit NO⁺-Überträgern (N₂O₃, NOCl)¹³⁹) rascher reagieren als stärkere Stickstoff-Basen, wie z. B. Ammoniak. H. Schmid¹⁵⁴) deutet dies damit, daß die Geschwindigkeit der Nitrosierung durch die Polarisierbarkeit der Amin-Moleköl bestimmt wird. In entsprechender Weise läßt sich ebenfalls erklären, daß das NO⁺-Ion mit dem Br⁻-Ion rascher reagiert als mit dem Cl⁻-Ion.

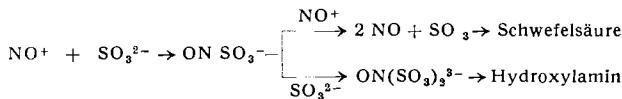
Da Stickoxyd-Kationen aus salpetriger Säure nur in sauren Lösungen gebildet werden können, liegt im Protolyt-System die als NO⁺-Acceptor wirkende Base ba, zu meist in Form ihrer korrespondierenden Säure baH⁺ vor. (Z. B. liegen Amine als Ammonium-Salze vor). Unter diesen Umständen ist die Konzentration der freien Base umgekehrt proportional der Wasserstoffionen-Aktivität der Lösung. Da nun andererseits die Aktivität der nitrosierenden Teilchen NOCl, NOBr, NO·SO₄⁻ im Existenzgebiet der salpetrigen Säure proportional der Wasserstoffionen-Aktivität und der Aktivität des NO⁺-Überträgers, Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻ ist, kommt es bei Nitrosierungen in Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Schwefelsäure-Lösungen zur Ausbildung von Geschwindigkeitsmaxima in dem

Säurekonzentrationsgebiet, in welchem sich die Gleichgewichte



nach rechts verschieben^{130, 131, **}). Es ist bemerkenswert, daß ein derartiges Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit beim Bleikammerprozeß schon sehr lange bekannt ist⁵²) und daß es sich bei der gleichen Schwefelsäure-Konzentration (57,5 Gew.-% H₂SO₄)⁵²) findet wie das Geschwindigkeits-Maximum der Ammoniumnitrit-Zersetzung in Schwefelsäure. Dies deutet darauf hin, daß beim Bleikammerprozeß Sulfat-Ionen als NO⁺-Überträger wirken können.

Daß die Aktivität der Reaktionsteilnehmer durch die Protonenaktivität des Mediums beeinflußt wird, erklärt auch die einzigartige Lenkung des vielverzweigten Reaktionsgeschehens der Umsetzung von „salpetriger Säure“ mit „schwefliger Säure“ im Protolyt-System. Im Gebiet hoher Acidität und damit hoher Aktivität der NO⁺-Überträger verläuft die Schwefelsäure-Synthese, weil das Primärprodukt der Umsetzung von NO⁺ mit SO₃²⁻ durch Stickoxyd-Kationen zu Schwefeltrioxid umgesetzt wird; im Gebiet niedriger Acidität läuft die Hydroxylamin-Synthese ab, weil die Umsetzung von ON⁻SO₃⁻ zu Hydroxylamindisulfonat Sulfit-Ionen benötigt:



6. Ausblick

Die präparative Chemie des Stickoxyd-Kations stellt für jeden Reaktionspartner angepaßte Methoden zur Nitrosierung bzw. Nitrosierung „protonenaktivierter“ Wasserstoff-Verbindungen zur Verfügung. (So ist z. B. für die Herstellung salzartiger Nitrosyl-Verbindungen starker Säuren die Umsetzung von NO⁺SbCl₆⁻ mit entsprechenden Tetramethylammonium-Salzen in flüssigem Schwefeltrioxid geeignet, für die Nitrosierung schwacher Säuren die Umsetzung mit N₂O₄ in Pyridin). Der Phantasie des Chemikers bieten sich damit die Wege zur Synthese vieler neuer Stickstoff-Verbindungen.

Insbesondere harren aber der messenden anorganischen Chemie noch viele interessante Probleme. So steht heute wohl fest, daß die ungewöhnliche Reaktivität der salpetrigen Säure auf die Möglichkeit ihrer „basenanalogen“ Dissoziation zurückzuführen ist und die gebildeten Stickoxyd-Kationen durch „Zwischenwirte“ auf den endgültigen Acceptor übertragen werden („Basenkatalyse“). In fast allen Fällen ist jedoch der Chemismus der Reaktionen mit salpetriger Säure — wenn überhaupt — so nur „orientierend“ untersucht worden. Vor allem fehlen quantitative Untersuchungen über die katalytische und bei gegabelten Reaktionen sicher auch dirigierende Wirkung der NO⁺-Überträger. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß dadurch auch technisch bedeutsame Reaktionen der salpetrigen Säure rationeller gestaltet werden können. (Die neuere Patentliteratur gibt hierfür bereits Anhaltspunkte).

Die Untersuchungen meines Arbeitskreises wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Verband der Chemischen Industrie und die Farbenfabriken Bayer maßgeblich gefördert, wofür ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank sage. Für die sorgfältige Ausführung oftmals schwieriger Experimentaluntersuchungen gilt mein besonderer Dank meinen Mitarbeitern, welche im Literaturverzeichnis genannt sind.

Eingegangen am 17. Januar 1956 [A 712]

**) A. Maschka¹³¹) deutete das Geschwindigkeitsmaximum der Ammoniumnitrit-Zersetzung in Schwefelsäure durch die Umwandlung NO·OH + H₂SO₄ → NO₂·H, d. h. NO·OH + H⁺ → NO⁺, ohne in Betracht zu ziehen, daß Nitrosylschwefelsäure in 55 proz. Schwefelsäure bereits völlig zersetzt ist.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ H. Davy, Elemente 1, 249 [1800].
²⁾ J. M. Clément u. Ch. B. Desormes, Ann. Chim. (1) 59, 329 [1806].
³⁾ R. Weber, J. prakt. Chem. 85, 423 [1862].
⁴⁾ R. Weber, Ann. phys. chim. 118, 471 [1863].
⁵⁾ R. Weber, Jahresber. 1864, 157.
⁶⁾ Streiff, Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 285 [1872].
⁷⁾ C. Schorlemer, ebenda 5, 379 [1872].
⁸⁾ A. Geuther, J. prakt. Chem. [2] 8, 357 [1873].
⁹⁾ W. A. Tilden, J. chem. Soc. [London] 27, 630 [1874].
¹⁰⁾ A. Michaelis u. O. Schumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1075 [1874].
¹¹⁾ Girard u. Pabst, Bull. Soc. chim. France (2) 30, 531 [1878].
¹²⁾ A. Lunge, Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 1058 [1879].
¹³⁾ E. Divers u. T. Shimidzu, J. chem. Soc. [London] 47, 630 [1885].
¹⁴⁾ J. J. Sudborough, ebenda 59, 655 [1891].
¹⁵⁾ A. Werner u. G. Richter, Z. anorg. allg. Chem. 15, 253, 266 [1897].
¹⁶⁾ W. J. van Heteren, ebenda 22, 277 [1899].
¹⁷⁾ H. Schlundt, J. physik. Chem. 8, 122 [1904].
¹⁸⁾ F. Raschig, diese Ztschr. 18, 1302 [1905].
¹⁹⁾ O. Ruff, Z. anorg. allg. Chem. 58, 325 [1909].
²⁰⁾ K. A. Hofmann u. A. Zedtwitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2031 [1909].
²¹⁾ A. Hantzsch, Z. Physik. Chem. 65, 57 [1909].
²²⁾ P. Schwartzkopf, Abh. dtsch. naturwiss.-med. Verein 3, 38 [1911].
²³⁾ J. Biehringer u. W. Borsum, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1402 [1916].
²⁴⁾ J. Meyer u. W. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 44, 1032 [1922].
²⁵⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin, 1924, S. 1–19.
²⁶⁾ W. Reitniers u. S. I. Vles, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 1 [1925].
²⁷⁾ G. A. Elliot, L. L. Kleist, F. J. Wilkins u. H. W. Webb, J. chem. Soc. [London] 1926, 1219.
²⁸⁾ H. Gall u. H. Mengdehl, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 86 [1927].
²⁹⁾ H. Rheinboldt u. R. Wasserfuhr, ebenda 60, 732 [1927].
³⁰⁾ W. Lange, ebenda 60, 967 [1927].
³¹⁾ E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Z. anorg. allg. Chem. 159, 219 [1927].
³²⁾ E. Abel u. H. Schmid, Z. physik. Chem. 132, 55 [1928].
³³⁾ E. Abel u. H. Schmid, ebenda 134, 279 [1928].
³⁴⁾ E. Abel, H. Schmid u. S. Babad, ebenda 136, 135 [1928].
³⁵⁾ E. Abel, H. Schmid u. S. Babad, ebenda 136, 419 [1928].
³⁶⁾ E. Abel u. H. Schmid, ebenda 136, 430 [1928].
³⁷⁾ T. W. J. Taylor, J. chem. Soc. [London] 1928, 1099.
³⁸⁾ T. W. J. Taylor, ebenda 1928, 1897.
³⁹⁾ E. Briner, G. H. Lunge u. A. van der Wijk, Helv. chim. Acta 11, 1125 [1928].
⁴⁰⁾ C. W. Hart-Jones, W. J. Price u. H. W. Webb, J. chem. Soc. [London] 1929, 312.
⁴¹⁾ W. Manchot u. H. Schmid, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1261 [1929].
⁴²⁾ T. W. J. Taylor u. L. S. Price, J. chem. Soc. [London] 1929, 2052.
⁴³⁾ E. Abel, H. Schmid u. J. Weiß, Z. physik. Chem. A 147, 69 [1930].
⁴⁴⁾ A. Hantzsch u. K. Berger, Z. anorg. allg. Chem. 190, 321 [1930].
⁴⁵⁾ E. Abel u. H. Schmid, Z. physik. Chem. A 148, 337 [1930].
⁴⁶⁾ H. Bode, Z. anorg. allg. Chem. 195, 195 [1931].
⁴⁷⁾ E. Abel, H. Schmid u. J. Schafranik, Z. Physik. Chem., Bodenstein-Festband 510 [1931].
⁴⁸⁾ W. J. Müller, diese Ztschr. 44, 822 [1931].
⁴⁹⁾ S. B. Hendricks, Z. Physik 70, 699 [1931].
⁵⁰⁾ W. J. Müller, D. M. Forbes u. R. Fort, diese Ztschr. 45, 782 [1932].
⁵¹⁾ R. Schaffert, J. chem. Physics 1, 507 [1933].
⁵²⁾ E. Berl, H. Hillebrand u. K. Winnacker, Z. anorg. allg. Chem. 214, 369 [1933].
⁵³⁾ E. Berl u. F. W. Althoff, ebenda 215, 225 [1933].
⁵⁴⁾ E. Wilke-Dörfurt u. Th. Gunzert, ebenda 215, 382 [1933].
⁵⁵⁾ G. B. B. M. Sutherland, Proc. Roy. Soc. [London] A, 141, 342 [1933].
⁵⁶⁾ G. Balz u. E. Mailänder, Z. anorg. allg. Chem. 217, 161 [1934].
⁵⁷⁾ W. J. Müller, ebenda 218, 307 [1934].
⁵⁸⁾ E. Abel u. J. Proisl, Mh. Chem. 66, 6 [1935].
⁵⁹⁾ W. R. Angus u. A. H. Leckie, Proc. Roy. Soc. [London] A 149, 327 [1935].
⁶⁰⁾ E. Weitz, diese Ztschr. 49, 328 [1936].
⁶¹⁾ E. Abel, H. Schmid u. F. Pollack, Mh. Chem. 69, 140 [1936].
⁶²⁾ H. Schmid, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 579 [1936].
⁶³⁾ G. Durrant, R. O. Griffith u. A. McKeown, Trans. Faraday Soc. 32, 999 [1936].
⁶⁴⁾ H. Schmid u. G. Muhr, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 421 [1937].
⁶⁵⁾ E. Abel u. J. Proisl, Mh. Chem. 70, 201 [1937].
⁶⁶⁾ H. Schmid, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 626 [1937].
⁶⁷⁾ L. J. Klinkenberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56, 749 [1937].
⁶⁸⁾ L. J. Klinkenberg, Chem. Weekblad 35, 197 [1938].
⁶⁹⁾ W. F. Giauque u. J. D. Kemp, J. chem. Physics 6, 40 [1938].
⁷⁰⁾ A. Meussen u. S. Krüger, Z. anorg. allg. Chem. 236, 221 [1938].
⁷¹⁾ H. Schmid, Atti Congr. int. Chim., X Congr., Roma, II, 484 [1938].
⁷²⁾ R. W. Aasmussen, Z. anorg. allg. Chem. 243, 127 [1939].
⁷³⁾ S. A. Wosnessenski u. P. P. Kurski, J. Chim. gen. USSR 8, 524 [1938].
⁷⁴⁾ G. Jander u. H. Mesech, Z. physik. Chem. A 183, 255 [1939].
⁷⁵⁾ L. P. Hammet, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., Inc. New York, N. Y., 1940, S. 294.
⁷⁶⁾ F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 249, 308 [1942].
⁷⁷⁾ F. Seel, ebenda 250, 331 [1943].
⁷⁸⁾ F. Seel, ebenda 252, 24 [1943].
⁷⁹⁾ M. Schmeisser, ebenda 253, 33 [1947].
⁸⁰⁾ J. R. Partington u. A. L. Whynes, J. chem. Soc. [London] 1948, 1952.
⁸¹⁾ F. Seel, diese Ztschr. 60, A, 300 [1948].
⁸²⁾ E. G. Cox, G. A. Jeffrey u. H. P. Stadler, Nature [London] 162, 770 [1948].
⁸³⁾ A. B. Burg u. G. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 70, 1964 [1948].
⁸⁴⁾ M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1949, S. 181.
⁸⁵⁾ C. C. Addison u. R. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1949, 215.
⁸⁶⁾ E. Abel, Mh. Chem. 80, 379 [1949].
⁸⁷⁾ K. Cruse, B. Dröbny, G. Huck u. H. Möller, Z. anorg. allg. Chem. 259, 154 [1949].
⁸⁸⁾ K. Cruse, G. Huck u. H. Möller, ebenda 259, 159 [1949].
⁸⁹⁾ K. Cruse, G. Huck u. H. Möller, ebenda 259, 173 [1949].
⁹⁰⁾ F. Seel u. H. Bauer, Z. Naturforsch. 2b, 397 [1949].
⁹¹⁾ R. Broadley u. A. Robertson, Nature [London] 164, 915 [1949].
⁹²⁾ W. R. Angus, R. W. Jones u. G. O. Phillips, ebenda 164, 433 [1949].
⁹³⁾ F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 261, 75 [1950].
⁹⁴⁾ F. Seel u. N. Hadji-Walassis, ebenda 261, 85 [1950].
⁹⁵⁾ D. J. Millen, J. chem. Soc. [London] 1950, 2600.
⁹⁶⁾ J. D. S. Goulden u. D. J. Millen, ebenda 1950, 2619.
⁹⁷⁾ A. A. Woolf, ebenda 1950, 1053.
⁹⁸⁾ E. Abel, Helv. chim. Acta 33, 785 [1950].
⁹⁹⁾ E. D. Hughes, C. K. Ingold u. J. H. Ridd, Nature [London] 166, 642 [1950].
¹⁰⁰⁾ F. Seel u. Th. Göbel, Z. anorg. allg. Chem. 263, 253 [1950].
¹⁰¹⁾ C. C. Addison, H. C. Bolton u. J. Lewis, J. chem. Soc. [London] 1951, 1294.
¹⁰²⁾ A. G. Sharpe u. A. A. Woolf, ebenda 1951, 798.
¹⁰³⁾ H. A. Lehmann u. A. Kluge, Z. anorg. allg. Chem. 264, 120 [1951].
¹⁰⁴⁾ F. Seel, A. Kiskeri Bocz u. J. Nográdi, ebenda 264, 298 [1951].
¹⁰⁵⁾ F. Seel u. J. Nográdi, ebenda 264, 311 [1951].
¹⁰⁶⁾ J. H. Dusenbury u. R. E. Powell, J. Amer. chem. Soc. 73, 3266 [1951].
¹⁰⁷⁾ J. H. Dusenbury u. R. E. Powell, ebenda 73, 3269 [1951].
¹⁰⁸⁾ A. D. Yoffe u. P. Gray, J. chem. Soc. [London] 1951, 1412.
¹⁰⁹⁾ C. C. Addison, C. P. Conduit u. R. Thompson, ebenda 1951, 1303.
¹¹⁰⁾ C. C. Addison, J. Lewis u. R. Thompson, ebenda 1951, 2829.
¹¹¹⁾ J. Bjerrum, Naturwissenschaften 38, 461 [1951].
¹¹²⁾ J. Bjerrum, diese Ztschr. 63, 527 [1951].
¹¹³⁾ L. G. Wayne u. D. M. Yost, J. chem. Physics 19, 41 [1951].
¹¹⁴⁾ J. O. Edwards, Science [Washington] 113, 392 [1951].
¹¹⁵⁾ L. d'Or u. P. Tarte, Bull. Soc. roy. Sci. Liège 20, 478 [1951].
¹¹⁶⁾ A. T. Austin, E. D. Hughes, C. K. Ingold u. J. H. Ridd, J. Amer. chem. Soc. 74, 555 [1952].
¹¹⁷⁾ A. B. Burg u. D. E. McKenzie, ebenda 74, 3143 [1952].
¹¹⁸⁾ H. Schmid u. A. Woppmann, Mh. Chem. 83, 346 [1952].
¹¹⁹⁾ F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 269, 40 [1952].
¹²⁰⁾ F. Seel, J. Nográdi u. H. Breit, ebenda 269, 188 [1952].
¹²¹⁾ F. Seel u. J. Nográdi, ebenda 269, 188 [1952].
¹²²⁾ U. Wannagat, ebenda 269, 232 [1952].
¹²³⁾ E. Abel, ebenda 271, 76 [1952].
¹²⁴⁾ K. K. Ingold, Bull. Soc. Chim. Belgique, [5] 19, 667 [1952].
¹²⁵⁾ A. Simon, 1953, Privatmitteilung. Vgl. auch R. Griessbach u. P.-D. Reinhardt, Z. anorg. allg. Chem. 272, 19 [1953].
¹²⁶⁾ F. Seel u. R. Schwaebel, Z. anorg. allg. Chem. 274, 169 [1953].
¹²⁷⁾ J. C. M. Li u. D. M. Ritter, J. Amer. chem. Soc. 75, 5828 [1953].
¹²⁸⁾ H. Schmid u. R. Pfeiffer, Mh. Chem. 84, 829 [1953].
¹²⁹⁾ H. Schmid u. R. Pfeiffer, ebenda 84, 842 [1953].
¹³⁰⁾ A. Maschka, ebenda 84, 853 [1953].
¹³¹⁾ A. Maschka, ebenda 84, 872 [1953].
¹³²⁾ H. Gerding u. H. Houtgraaf, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 21 [1953].
¹³³⁾ F. Seel u. H. Meier, Z. anorg. allg. Chem. 274, 190 [1953].
¹³⁴⁾ F. Seel u. H. Meier, ebenda 274, 197 [1953].
¹³⁵⁾ A. E. Comyns, Nature [London] 172, 491 [1953].
¹³⁶⁾ K. Clusius u. M. Vecchi, Helv. chim. Acta 36, 930 [1953].
¹³⁷⁾ F. Seel, B. Ficke, L. Riehl u. E. Völkli, Z. Naturforsch. 8b, 607 [1953].
¹³⁸⁾ F. Hewitt u. A. K. Holliday, J. chem. Soc. [London] 1953, 532.
¹³⁹⁾ H. Schmid, Mh. Chem. 85, 424 [1954].
¹⁴⁰⁾ A. D. Allen, J. chem. Soc. [London] 1954, 1968.
¹⁴¹⁾ J. V. L. Longstaff u. K. Singer, ebenda 1954, 2604, 2610.
¹⁴²⁾ F. Falk u. R. N. Pease, J. Amer. chem. Soc. 76, 4746 [1954].
¹⁴³⁾ M. Anbar u. H. Taube, ebenda 76, 6243 [1954].
¹⁴⁴⁾ K. Clusius u. H. Hürzeler, Helv. chim. Acta 37, 798 [1954].
¹⁴⁵⁾ E. Abel, Mh. Chem. 85, 1312 [1954].
¹⁴⁶⁾ Y. Komuro u. K. Kata, Bull. Archi Gakuga Univ. 2, 43 [1953]; Abstr. 48, 1122 [1954].
¹⁴⁷⁾ J. Lewis u. R. G. Wilkins, J. chem. Soc. [London] 1955, 56.
¹⁴⁸⁾ C. A. Bunton, D. R. Llewellyn u. G. Stedman, Nature [London] 175, 83 [1955].
¹⁴⁹⁾ F. Seel u. H. Massat, Z. anorg. allg. Chem. 280, 186 [1955].
¹⁵⁰⁾ R. Appel, 1955, Privatmitteilung; vgl. auch diese Ztschr. 67, 530 [1955].
¹⁵¹⁾ C. C. Addison u. J. Lewis, Quart. Rev. (chem. Soc. [London]) 9, 117 [1955].
¹⁵²⁾ U. Wannagat u. G. Hohlstein, Chem. Ber. 88, 1839 [1955].
¹⁵³⁾ K. Clusius u. E. Effenberger, Helv. chim. Acta 38, 1843 [1955].
¹⁵⁴⁾ H. Schmid, Mh. Chem. 86, 668 [1955].
¹⁵⁵⁾ F. Seel, A. Hauser u. D. Wesemann, Z. anorg. allg. Chem. 283, 351 [1956].
¹⁵⁶⁾ F. Seel u. E. Degener, ebenda, im Druck.