

Unter Bezugnahme auf dieses Strukturbild kann man sich überlegen, auf welchen Wegen die Synthese dieses B_6H_{10} aus B_5H_{11} möglich ist. Eine einleuchtende Möglichkeit besteht darin, eine Borin-Gruppe in das B_5H_{11} einzufügen und mit Hilfe eines B_4H_8 -Restes vier H-Atome zu entfernen. Wir erkennen aber auch, daß die oberen vier Bor-Atome unseres Strukturbildes in der Anordnung des B_4H_8 -Restes vorliegen, an den eine H-B-B-H-Einheit durch zwei B-H-B-Brücken und zwei B-B-Bindungen (von einer Bindungsordnung ≈ 1) angegliedert ist. Der beste Mechanismus, um eine solche Gruppe einzufügen, läßt sich nicht ohne weiteres erkennen, doch können wir soviel sagen, daß eine gleichzeitige Angliederung von zwei BH_3 -Gruppen kein günstiger Weg sein würde, da die erste BH_3 -Gruppe ja nur das B_5H_{11} -Molekül wiederherstellen würde. Eine direkte Angliederung eines B_3H_6 -Moleküls (bei anschließender Wasserstoff-Abspaltung) erscheint ebenfalls schwierig.

Tatsächlich gibt es so viele einleuchtende Wege, ein Hexaboran-Molekül aus den verfügbaren Bruchstücken zusammenzubauen, daß es im gegenwärtigen Zeitpunkt das beste sein dürfte, die weniger wahrscheinlichen Wege auszuschließen. Beispielsweise ließe sich die Entfernung zweier BH_3 -Gruppen aus B_5H_{11} und der Zusammenbau von zwei der hinterbleibenden B_3H_5 -Gruppen im Hinblick auf die

endgültige Struktur des B_6H_{10} und die anderweitigen Reaktionsmöglichkeiten der B_3H_5 -Reste nur schwer verstehen. Tatsächlich fanden wir, daß bei Anwendung von 2 Molen $(CH_3)_3N$ pro Mol B_5H_{11} die Ausbeute an Hexaboran nur 2% beträgt. Verwendeten wir dagegen nur 1 Mol $(CH_3)_3N$ pro Mol B_5H_{11} , so betragen die Ausbeuten bis zu 17%, bezogen auf verbrauchtes B_5H_{11} . Demnach scheint es, als ob die Bildung des B_6H_{10} dadurch begünstigt wird, daß man nur ein BH_3 aus dem B_5H_{11} herauslässt, und zwar besonders dann, wenn man eine schwache Base wie z. B. einen Polyäther verwendet.

Einstweilen sind die neuen Verfahren jedenfalls gut genug, um Hexaboran für ein intensives Studium seiner Chemie in genügender Menge herzustellen — was bisher, seit Stock und Kuss ihre Formel vor über dreißig Jahren aufstellten⁵⁸⁾, nicht der Fall gewesen ist.

Übersetzt von Dr. Günter Koch, Heidelberg

Eingegangen am 2. November 1959 [A 7]

⁵⁸⁾ A. Stock u. E. Kuss, Ber. dtsch. chem. Ges. 56 B, 802 [1923].

Flüssiges Distickstoff-tetroxyd als Lösungsmittel

Von Prof. Dr. C. C. ADDISON*)

Department of Chemistry, The University, Nottingham (Großbritannien)

Die Anwendbarkeit der reinen Verbindung als Reaktionsmedium ist begrenzt, doch werden durch Verdünnen mit geeigneten Solventien Reaktivität, Ionisation und Lösungseigenschaften erhöht. Derartige Solventien lassen sich in inerte, π -Donator- und Onium-Donator-Verbindungen einteilen. Das Studium wasserfreier Metallnitrate, Nitro-Komplexe und Metallnitrat- N_2O_4 -Solvate, die in diesem Lösungsmittel dargestellt werden können, ergaben wichtige Aufschlüsse über die Chemie der Nitrat-Gruppe.

Flüssiges Distickstoff-tetroxyd wurde erstmals 1901 von Frankland und Farmer¹⁾ auf seine Eigenschaften als Reaktionsmedium für Ionen-Reaktionen untersucht. Sie fanden, daß verschiedene Nichtmetalle und viele organische Verbindungen in der reinen Flüssigkeit gut löslich sind, daß sich jedoch einfache Metall-Salze nicht in ihr lösen. In neuerer Zeit wurde festgestellt, daß die Lösungseigenschaften und die Reaktivität des Distickstoff-tetroxyds durch Verdünnung mit anderen Solventien wesentlich erhöht werden können, ohne daß die typischen Züge der N_2O_4 -Chemie verloren gehen. Heute ist die Chemie des Distickstoff-tetroxyds auf breiter Grundlage erforscht²⁾; im flüssigen Zustand kann die Verbindung als ein Lösungsmittel-System mit ungewöhnlichen Eigenschaften dienen.

Darstellung und physikalische Eigenschaften

Zur Darstellung von N_2O_4 eignet sich am besten die thermische Zersetzung von Bleinitrat^{3,4)}. Hierbei entsteht das Tetroxyd in Gegenwart von Sauerstoff, wodurch Verunreinigung mit N_2O_3 vermieden wird. So dargestelltes N_2O_4 ist ferner frei von sonstigen, nichtmetallischen Begleitsubstanzen. Die Flüssigkeit gefriert bei $-11,2^{\circ}C$ und siedet unter Atmosphärendruck bei $21,15^{\circ}C$. In reinem Zustand gefriert sie zu einem farblosen Festkörper, der in Gegenwart von Feuchtigkeit grün gefärbt ist. Diese Tatsache kann als ein empfindlicher Reinheits-Test dienen. In der

Flüssigkeit besteht das Gleichgewicht $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$; die NO_2 -Moleküle sind für die braune Farbe verantwortlich. Am Siedepunkt ist der Dampf zu 15,9%, die Flüssigkeit dagegen nur zu 0,1% dissoziert. Am Gefrierpunkt enthält die Flüssigkeit 0,01% Stickstoff-dioxyd⁵⁻⁷⁾, so daß bei chemischen Reaktionen in der Flüssigkeit die Gegenwart von NO_2 bedeutungslos ist. Bei $20^{\circ}C$ beträgt die Dichte der Flüssigkeit 1,4469 g/cm³⁸⁾, die Viscosität 0,420 Centipoise^{8,9)} und die Oberflächenspannung 26,5 dyn/cm¹⁰⁾.

Einige thermische Eigenschaften von Distickstoff-tetroxyd, die für seine Verwendung als Lösungsmittel von Bedeutung sind, gibt Tabelle 1 wieder.

Die elektrische Leitfähigkeit ist von besonderem Interesse, da flüssiges Distickstoff-tetroxyd eine niedrigere

Eigenschaft	Zahlenwert
Schmelzwärme ¹¹⁾	3,502 kcal/Mol
Kryoskopische Konstante K_f	3,64°
(molare Gefrierpunkt-Erniedrigung pro 1000 g N_2O_4) ¹²⁾	
Spezifische Wärme ¹¹⁾	33,9 cal/Grad·Mol (21,15°C)
Verdampfungswärme	9,110 kcal/Mol
Ebullioskop. Konstante K_s	1,37°
(molare Siedepunkts-Erhöhung pro 1000 g N_2O_4) ¹¹⁾	

Tabelle 1. Thermische Eigenschaften von flüssigem N_2O_4

⁵⁾ P. Gray u. P. Rathbone, ebenda 1958, 3550.

⁶⁾ C. M. Steese u. A. G. Whittaker, J. chem. Physics 24, 776 [1956].

⁷⁾ A. G. Whittaker, ebenda 24, 780 [1956].

⁸⁾ C. C. Addison u. B. C. Smith, J. chem. Soc. [London] 1958, 3664.
⁹⁾ G. N. Richter, H. H. Reamer u. B. H. Sage, Ind. Engng. Chem. 45, 2117 [1953].

¹⁰⁾ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Berlin 1936, 8. Aufl., Bd. 4, S. 782.

¹¹⁾ W. F. Giaquque u. J. D. Kemp, J. chem. Physics 6, 40 [1938].

¹²⁾ C. C. Addison, C. P. Conduit u. R. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1951, 1303.

*) Prof. Dr. Hans von Wartenberg zum 80. Geburtstag gewidmet.
1) P. F. Frankland u. R. C. Farmer, J. chem. Soc. [London] 79, 1356, 1370 [1901].
2) P. Gray u. A. D. Yoffe, Chem. Reviews 55, 1069 [1955].
3) C. C. Addison, J. Allen, H. C. Bolton u. J. Lewis, J. chem. Soc. [London] 1951, 1289.
4) C. C. Addison u. R. Thompson, ebenda 1949, 218.

Leitfähigkeit besitzt als jede andere als Lösungsmittel-System verwendete Verbindung. Die neuesten Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt^{13).}

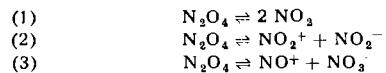
T (°C)	Spez. Leitfähigkeit ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
-25	$4,3 \cdot 10^{-14}$
+17	$2,36 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeit von flüssigem N_2O_4

Das Ionenprodukt $[\text{NO}^+] [\text{NO}_3^-]$ wurde zu $3,5 \cdot 10^{-25}$ berechnet^{13).}

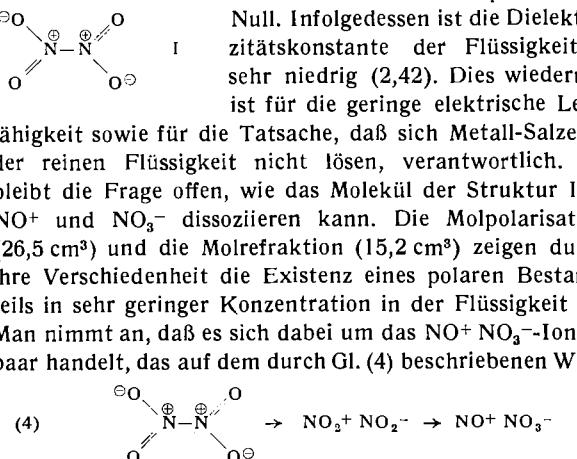
Dissoziation im flüssigen Zustand

Für flüssiges Distickstoff-tetroxyd sind drei Dissoziationsmöglichkeiten denkbar:



Die homolytische Dissoziation (Gl. (1)) wurde bereits erwähnt. NO_2^+ und NO_2^- (Gl. (2)) wurden in flüssigem Distickstoff-tetroxyd niemals als freie Ionen gefunden, obwohl sie bei der Bildung von Additionsverbindungen des N_2O_4 mit Elektronen-Acceptoren (s. u.) entstehen. Die chemischen Tatsachen stehen mit der Bildung von NO^+ - und NO_3^- -Ionen in völligem Einklang, so daß Gl. (3) die typische Eigenionisation der Flüssigkeit wiedergibt. Dies ließ sich durch den raschen Isotopen-Austausch zwischen ¹⁵N-markiertem Tetramethylammonium-nitrat und flüssigem N_2O_4 beweisen^{14).} Ebenso zeigen die Raman-¹⁵⁾ und IR-Spektren¹⁶⁾ von Lösungen des Tetroxyds in wasserfreier Salpetersäure völlige Dissoziation in NO^+ und NO_3^- an.

Zum besseren Verständnis muß man diese Dissoziation im Zusammenhang mit der Struktur des N_2O_4 -Moleküls betrachten. Das Molekül besitzt im gasförmigen¹⁷⁾ und festen¹⁸⁾ Zustand die Struktur I; auch im flüssigen Zustand ist I die vorherrschende Struktur. Das Molekül ist symmetrisch und besitzt das Dipolmoment Null. Infolgedessen ist die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit¹⁹⁾ sehr niedrig (2,42). Dies wiederum ist für die geringe elektrische Leitfähigkeit sowie für die Tatsache, daß sich Metall-Salze in der reinen Flüssigkeit nicht lösen, verantwortlich. Es bleibt die Frage offen, wie das Molekül der Struktur I in NO^+ und NO_3^- dissoziieren kann. Die Molpolarisation (26,5 cm^3) und die Molrefraktion (15,2 cm^3) zeigen durch ihre Verschiedenheit die Existenz eines polaren Bestandteils in sehr geringer Konzentration in der Flüssigkeit an. Man nimmt an, daß es sich dabei um das $\text{NO}^+ \text{NO}_3^-$ -Ionena paar handelt, das auf dem durch Gl. (4) beschriebenen Wege



entsteht. Beim ersten Schritt der heterolytischen Dissoziation wird das bindende Elektronenpaar unsymmetrisch unter Bildung der Ionen NO_2^+ und NO_2^- verteilt. Das stark oxydierende Nitryl-Kation überträgt anschließend ein Sauerstoff-Atom auf das in nächster Nachbarschaft sich befindende Nitrit-Ion.

In reinem Distickstoff-tetroxyd entzieht sich der Zwischenzustand $\text{NO}_2^+ \text{NO}_2^-$ der Beobachtung. Man kann aber

¹³⁾ R. S. Bradley, Trans. Faraday Soc. 52, 1255 [1956].

¹⁴⁾ K. Clusius u. M. Vecchi, Helv. chim. Acta 36, 930 [1953].

¹⁵⁾ J. D. S. Goulder u. D. J. Millen, J. chem. Soc. [London] 1950, 2620.

¹⁶⁾ D. J. Millen u. D. Watson, ebenda 1957, 1369.

¹⁷⁾ D. W. Smith u. K. Hedberg, J. chem. Physics 25, 1282 [1956].

¹⁸⁾ J. S. Broadley u. J. M. Robertson, Nature [London] 164, 915 [1949].

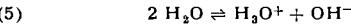
¹⁹⁾ C. C. Addison, H. C. Bolton u. J. Lewis, J. chem. Soc. [London] 1957, 1294.

die Dissoziation in Gegenwart von Acceptor-Molekülen (z. B. BF_3) auf dieser Stufe festhalten. NO_2^- ist ein stärkerer Elektronen-Donator als NO_3^- ; in Anwesenheit eines starken Elektronen-Acceptors ist daher die Bildung eines (NO_2^- -Acceptor)-Komplexes gegenüber der Sauerstoff-Übertragung bevorzugt. So reagiert Bortrifluorid mit Di-stickstoff-tetroxyd^{20, 21)} zu einer 1:1-Verbindung $\text{BF}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ der Struktur II.



II

Andererseits sind die meisten Solventien, mit denen man Distickstoff-tetroxyd gewöhnlich mischt, Elektronen-Donatoren. In Gegenwart derartiger Lösungsmittel oder in reinem N_2O_4 lassen sich chemische Reaktionen in vollauf zufriedenstellender Weise durch die Eigenionisation gemäß Gl. (3) verstehen, die sich mit der Dissoziation des Wassers (Gl. (5)) oder des flüssigen Ammoniaks (Gl. (6)) vergleichen läßt.



Verbindungen, die das Nitrosyl-Ion NO^+ enthalten, reagieren demnach als Solvo-Säuren, Nitrate als Solvo-Basen.

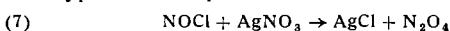
Löslichkeit in flüssigem Distickstoff-tetroxyd

Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf die reine Flüssigkeit; in der Praxis verdünnt man das Tetroxyd beliebig mit organischen Lösungsmitteln.

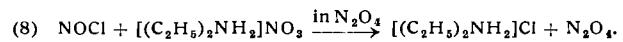
Flüssiges N_2O_4 löst sehr viele organische Verbindungen, u. a. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogen- und Nitro-Verbindungen, Nitrophenole, Chinone, Ketone, Carbonsäuren, -ester, -anhydride und -nitrile. Carbonsäuren sind in N_2O_4 -Lösung dimer²²⁻²⁵⁾. Brom ist in allen Verhältnissen mischbar, Chlor und in geringerem Maße auch Jod und Schwefel lösen sich ebenfalls. Phasendiagramme sind für Mischungen mit Nitrosylchlorid⁴⁾, Distickstoff-trioxyd²⁶⁾, Distickstoff-pentoxyd²⁷⁾ und Schwefeldioxyd²⁸⁾ bekannt. Wasserfreie Salpetersäure und Distickstoff-tetroxyd zeigen partielle Mischbarkeit²⁹⁾. Ammoniumnitrat wird von flüssigem N_2O_4 weder gelöst noch angegriffen, wogegen alkyl-substituierte Ammoniumnitrate leicht löslich sind. Sie fungieren in diesem Lösungsmittel formal als Basen, und die Lösungen sind Analoga zu Tetraalkyl-ammoniumhydroxyd-Lösungen in Wasser. Sie sind insofern von Bedeutung, als sich viele Metall-nitrate in alkyl-ammoniumnitrat-haltigem Distickstoff-tetroxyd unter Bildung löslicher Nitrat-Komplexe lösen; wir finden somit auch Amphotericität im N_2O_4 -System.

Säure-Base-Reaktionen

Ein typisches Beispiel für die Neutralisation ist Gl. (7).



Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur rasch und vollständig. Sie ist jedoch insofern kein ideales Beispiel, als sie auch in Abwesenheit von Distickstoff-tetroxyd verläuft. In dieser Hinsicht bieten die Alkylammonium-nitrate bessere Beispiele, z. B.:



²⁰⁾ G. B. Bachmann u. C. M. Vogt, J. Amer. chem. Soc. 80, 2987 [1958].
²¹⁾ G. B. Bachmann, H. Feuer, B. R. Bluestein u. C. M. Vogt, ebenda 77, 6188 [1955].

²²⁾ C. C. Addison u. J. C. Sheldon, J. chem. Soc. [London] 1956, 1941.
²³⁾ C. C. Addison u. J. C. Sheldon, ebenda 1956, 2705.

²⁴⁾ C. C. Addison u. J. C. Sheldon, ebenda 1956, 2709.

²⁵⁾ C. C. Addison u. J. C. Sheldon, ebenda 1957, 1937.

²⁶⁾ G. Baume u. M. Robert, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 169, 968 [1919].

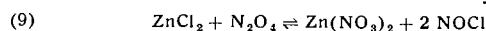
²⁷⁾ T. M. Lowry u. J. T. Lemon, J. chem. Soc. [London] 1936, 6.

²⁸⁾ F. Seel u. M. Meier, Z. anorg. allg. Chem. 274, 197 [1953].

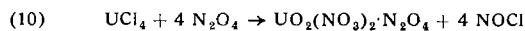
²⁹⁾ W. H. Corcoran, H. H. Reamer u. B. H. Sage, Ind. Engng. Chem. 46, 2541 [1954].

Solvolyse

Im N_2O_4 -System besteht die Solvolyse im Ersatz des Anions X eines Salzes MeX durch das NO_3^- -Ion. Beispiele für diese Reaktion sind in großer Menge bekannt. So kann man die Reaktion Gl. (8) dadurch völlig auf die linke Seite verschieben, daß man das flüchtige Nitrosylchlorid im trockenen Stickstoff-Strom entfernt. Die Solvolyse der Chloride ist somit eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung der Alkylammonium-niträte, die wegen ihrer hygrokopischen Natur nach anderen Verfahren nur schwer in wasserfreier Form erhältlich sind³⁰⁾. Behandelt man reines Zinkchlorid mit Distickstoff-tetroxyd, so färbt



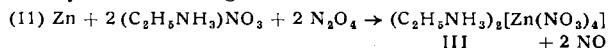
sich die Lösung rasch rot; zur vollständigen Entfernung des Chlorids mußte das feste Produkt sechsmal mit N_2O_4 behandelt werden. Im Gegensatz dazu ist die umgekehrte (Säure-Base-) Reaktion bereits nach einmaliger Behandlung vollständig³¹⁾. Der Einfluß des einzelnen Metalls, seiner Wertigkeit sowie des ionischen oder kovalenten Charakters des Chlorids auf den Solvolysegrad läßt sich bisher noch nicht exakt verstehen. Die wasserfreien Chloride $AgCl$, $NaCl$, KCl , $FeCl_3$ und $CrCl_3$ reagieren nicht mit Distickstoff-tetroxyd; verdünnt man jedoch das Tetroxyd mit Äthylacetat, so solvolyseren das Eisen- und das Chromchlorid rasch. Urantetrachlorid erleidet nach



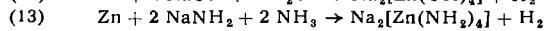
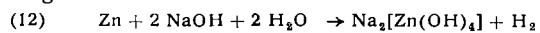
Gl. (10) rasche Solvolyse; andere Uran-halogenide verhalten sich ähnlich³²⁾.

Reaktionen von Solvo-Basen; amphoteres Verhalten

Alkylammonium-niträte geben in Distickstoff-tetroxyd typisch „basische“ Lösungen, da sie überschüssige Nitrat-Ionen direkt in das System bringen. Derartige Lösungen reagieren mit vielen Metallen, z. B. mit Zink, heftig unter Stickoxyd-Entwicklung.



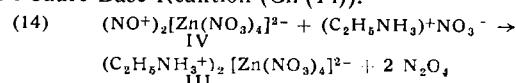
Die durch Gl. (11) ausgedrückte Reaktion ist völlig analog den Reaktionen Gl. (12) bzw. (13) in Wasser oder flüssigem Ammoniak.



Die Darstellung von Nitrato-Komplexen nach dieser Methode ist von besonderem Interesse, da das Nitrat-Ion normalerweise als schwacher Ligand in der Komplexchemie gilt. Die kristallisierte Verbindung $(C_2H_5NH_3)_2[Zn(NO_3)_4]$ löst sich in Nitromethan; die Elektrolyse derartiger Lösungen beweist die Existenz des $[Zn(NO_3)_4]^{2-}$ -Ions³³⁾. Obwohl man bereits einige Beispiele für Komplexe, die ausschließlich Nitrat-Gruppen als Liganden enthalten, kennt (z. B. $[Th(NO_3)_6]^{2-}$), sind derartige Verbindungen selten. Der Grund dafür ist wahrscheinlich der, daß bei vielen präparativen Verfahren hydroxyl-haltige Lösungsmittel verwendet werden, und das H_2O -Molekül kann das NO_3^- -Ion im Komplex ersetzen. Flüssiges Distickstoff-tetroxyd enthält keine störenden Liganden, so daß die Darstellung von Nitrato-Komplexen in diesem Medium eine vielversprechende Methode für weitere Forschungen auf diesem Gebiet bedeutet.

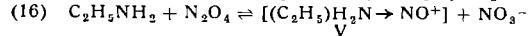
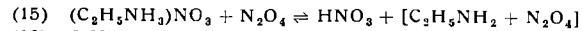
Bei der oben erwähnten Reaktion des Zinks (Gl. (11)) ist Zinknitrat das erste Reaktionsprodukt. Dieses entsteht in Form der Additionsverbindung $Zn(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$, die sich als ein Nitrosyl-tetranitratozinkat (IV) auffassen läßt; das

Äthylammonium-Salz (III) entsteht anschließend durch die Säure-Base-Reaktion (Gl. (14)).



Übereinstimmend mit dieser Vorstellung ist wasserfreies Zinknitrat in reinem Distickstoff-tetroxyd unlöslich, während es sich in äthylammoniumnitrat-haltigen Lösungen gut löst.

Der Mechanismus der Reaktion ist wesentlich komplizierter, als es die summarische Gleichung (11) wiedergibt. Man nimmt an³⁴⁾, daß das Alkylammonium-nitrat in N_2O_4 -Lösung zunächst gemäß Gl. (15) dissoziert; das Amin



verstärkt die Dissoziation des Tetroxyds (Gl. (16)). Zwar reagieren Amine mit flüssigem N_2O_4 explosionsartig, doch ist das Komplex-Kation V in Gegenwart von Salpetersäure stabilisiert; dieses Komplex-Kation ist für den Angriff des Metalls verantwortlich.

Doppelsalze von Alkylammonium-nitraten mit Kupfernitrat lassen sich ebenfalls aus flüssigem N_2O_4 kristallisiert gewinnen; sie sind gleichfalls Nitrato-Komplexe³⁵⁾. Metallisches Uran reagiert ähnlich wie Zink, und sowohl Tri- als auch Tetranitrat-uranyl-Komplexe können leicht dargestellt werden (Tabelle 3)³²⁾.

Alkylammonium-nitrat	Reaktionsprodukt
$[C_2H_5NH_3]NO_3$ (verd. Lösg.) . . .	$[C_2H_5NH_3] [UO_2(NO_3)_3]$
(konz. Lösg.) . . .	$[C_2H_5NH_3]_2 [UO_2(NO_3)_4]$
$[(C_2H_5)_2NH_2]NO_3$	$[(C_2H_5)_2NH_2] [UO_2(NO_3)_3]$
$[(C_2H_5)_3NH]NO_3$	$[(C_2H_5)_3NH] [UO_2(NO_3)_3]$
$[(C_2H_5)_4N]NO_3$	$[(C_2H_5)_4N] [UO_2(NO_3)_3]$ und $[(C_2H_5)_4N]_2 [UO_2(NO_3)_4]$

Tabelle 3. Reaktion von Uran mit Lösungen von Alkylammonium-nitraten in flüss. N_2O_4

Mischungen von Distickstoff-tetroxyd mit organischen Lösungsmitteln

Da viele organische Solventien sowohl die Lösungseigenschaften als auch die Reaktionsfähigkeit des Distickstoff-tetroxyds erhöhen, besitzen derartige Lösungen in mehrfacher Hinsicht größere Bedeutung als das reine N_2O_4 . Die organischen Lösungsmittel lassen sich dabei in drei Gruppen einteilen, nämlich (a) inerte, (b) π -Donator- und (c) Onium-Donator-Solventien.

Zu den inerten Solventien zählen aliphatische Kohlenwasserstoffe, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Nitromethan. Sie zeigen keine Assoziation mit N_2O_4 , dienen aber gelegentlich (speziell Nitromethan) zur Modifizierung der Reaktionsgeschwindigkeit oder zur Erhöhung der Lösungseigenschaften des N_2O_4 .

Distickstoff-tetroxyd bildet mit vielen aromatischen Verbindungen Molekül-Komplexe, die man als π -Komplexe bezeichnet, da sie durch Überlappung der π -Orbitals des aromatischen Rings mit den π -Orbitals des N_2O_4 -Moleküls zustandekommen. Tabelle 4 gibt einige Beispiele.

π -Donator-Solvans	Molverhältnis Solvens: N_2O_4	Fp °C
Benzol	1 : 1	- 7
Mesitylen	1 : 1	- 18
Tetrahydronaphthalin	1 : 1	- 37
Nitrobenzol	1 : 1	- 32
Benzaldehyd	1 : 1	- 43
Benzonitril	1 : 1	- 26
p-Methyl-benzonitril	1 : 1	- 1 und - 8

Tabelle 4. π -Komplexe des Distickstoff-tetroxyds mit aromatischen Verbindungen

³⁰⁾ C. C. Addison, C. P. Conduit u. R. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1951, 1298.

³¹⁾ C. C. Addison u. J. Lewis, ebenda 1951, 2843.

³²⁾ C. C. Addison u. N. Hodge, unveröffentl.

³³⁾ C. C. Addison u. N. Hodge, J. chem. Soc. [London] 1954, 1138.

³⁴⁾ C. C. Addison, J. C. Sheldon u. N. Hodge, ebenda 1956, 3900.

³⁵⁾ C. C. Addison u. B. J. Hathaway, unveröffentl.

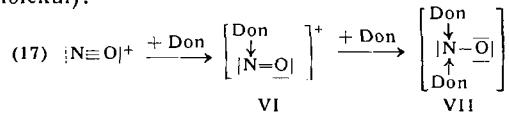
Die Existenz dieser Verbindungen im festen Zustand läßt sich aus dem Phasen-Diagramm ableiten²²⁾. Cis-trans-Anordnung des organischen Moleküls in der kristallisierten Verbindung (z. B. bei p-Methyl-benzonitril) ist die Ursache für das Auftreten zweier Schmelzpunkte²⁴⁾. In der flüssigen Mischung existieren keine definierten Additions-Komplexe, obwohl die Farbe einiger derartiger Lösungen wie auch ihr UV-Spektrum³⁶⁾ einen gewissen Grad von Elektronen-Überlappung im flüssigen Zustand anzeigen. An dieser Art der Wechselwirkung ist jedoch nur das N₂O₄-Molekül und nicht das NO⁺-Ion beteiligt, so daß die Verdünnung mit π -Donator-Solvantien die Reaktivität des N₂O₄ (z. B. gegen Metalle) wie auch die Solvolyse von Salzen nicht erhöht.

Onium-Donator-Solvantien bilden Additionsverbindungen durch Abgabe von Elektronen an das Distickstoff-tetroxyd. Sie stellen die wichtigste Lösungsmittel-Gruppe dar; ihre Anwendung gestattet die Variation der Reaktionsfähigkeit des N₂O₄ über einen weiten Bereich. Einige typische Lösungsmittel, die in dieser Hinsicht^{22, 37)} untersucht wurden, sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Solvans	Molverhältnis Solvans:N ₂ O ₄	Fp °C	Donator- Atom
Essigsäure	2:1	+ 2	Sauerstoff
Aceton	2:1	-39	Sauerstoff
Äthylacetat	2:1	-65	Sauerstoff
Essigsäure-anhydrid ..	1:1	-44	Sauerstoff
Diäthyläther	2:1	-75	Sauerstoff
Tetrahydrofuran	1:1 und 2:1	-20 u. -43	Sauerstoff
1,4-Dioxan	1:1	+45	Sauerstoff
Äthylenglykol- diäthyläther	1:1 und 2:1	-60 u. -59	Sauerstoff
Dimethylsulfoxid	1:1	+39	Schwefel
Diäthylsulfoxid	1:1	+13	Schwefel
Dimethyl-nitrosamin ..	2:1	+ 3	Stickstoff
Diäthyl-nitrosamin ..	2:1	-37	Stickstoff
Acetonitril	1:1 und 2:1	-39 u. -42	Stickstoff
Phenyl-acetonitril	2:1	-43	Stickstoff

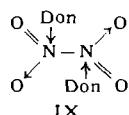
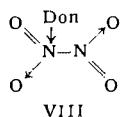
Tabelle 5. Additionsverbindungen des Distickstoff-tetroxyds mit Onium-Donator-Solvantien

Das durch Eigenionisation des Distickstoff-tetroxyds gebildete NO⁺-Ion ist mit seinen 10 Valenzelektronen eine Gruppe mit Elektronen-Mangel. Die Elektronen-Abgabe an das NO⁺-Ion kann in zwei Stufen verlaufen (Don = Donator-Molekül):

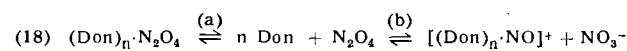


Im Endzustand (VII) ist das Elektronenoktett sowohl im Stickstoff- als auch im Sauerstoff-Atom vollständig aufgefüllt.

Das N₂O₄-Molekül ist ebenfalls eine Gruppe mit Elektronen-Defizit; infolgedessen reagiert es gleichfalls als Elektronen-Acceptor. Das Molekül-Orbital-System umfaßt 8 Elektronen und kann bis zu zwei Elektronenpaare in Additionsverbindungen mit Onium-Donator-Molekülen aufnehmen:

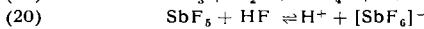
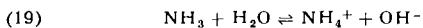


Die Gleichgewichte im flüssigen Zustand können daher durch Gl. (18) beschrieben werden.



²²⁾ C. C. Addison u. J. C. Sheldon, J. chem. Soc. [London] 1958, 3142.
²³⁾ B. Rubin, H. H. Sisler u. H. Schechter, J. Amer. chem. Soc. 74, 877 [1952].

Gleichgewicht (a) läßt sich mit Reaktionen in anderen Lösungsmittel-Systemen vergleichen, in denen die Eigenionisation des Mediums durch die Addition eines Neutral-Moleküls, das mit einem der Lösungsmittel-Ionen einen Komplex bilden kann, erhöht wird. Beispiele sind die Reaktionen Gl. (19) in Wasser und Gl. (20) in flüssigem Fluorwasserstoff.



Im flüssigen Zustand existieren die beiden Elektronen-Acceptoren N₂O₄ und NO⁺ nebeneinander; das Lösungsmittel kann mit einem oder auch mit beiden reagieren. Die relative Lage der Gleichgewichte (a) und (b) in Gl. (18) hängt von der Donator-Stärke des Lösungsmittels ab. Starke Elektronen-Donatoren begünstigen die Bildung der Ionen-Komplexe; Untersuchungen an einer Reihe von Systemen haben gezeigt, daß in diesem Falle das Verhältnis Donator : N₂O₄ gleich 1 : 1 ist, d. h. daß die Verbindung [(Don)NO]⁺NO₃⁻ gebildet wird. Tertiäre Amine, die zu den stärksten bekannten Donatoren gehören, sind möglicherweise die einzigen Verbindungen von genügender Donator-Stärke, um vollständig ionische Additions-Verbindungen zu erzeugen. Diese sind nur bei tiefen Temperaturen stabil^{38, 39)}; bei Erwärmung auf Zimmertemperatur wird das Amin durch das N₂O₄ heftig oxydiert. Schwache Onium-Donator-Solvantien (vgl. Tabelle 5) eignen sich dagegen für das Arbeiten bei Zimmertemperatur. Sie bilden die ionische Form der Additionsverbindung nur in geringem Maße aus, während zur Hauptsache die molekulare Additionsverbindung mit einem Donator : N₂O₄-Verhältnis von 2 : 1 entsteht. In den Fällen, in denen 1 : 1-Molekülverbindungen auftreten, findet man häufig, daß das Solvens zwei Donator-Atome (wie z. B. in 1,4-Dioxan) enthält, von denen jedes ein Elektronenpaar mit dem N₂O₄-Molekül teilen kann.

Reaktionen mit Metallen

Distickstoff-tetroxyd greift bei Zimmertemperatur nur eine begrenzte Zahl von Metallen an (Tabelle 6). In allen Fällen besteht der erste Schritt in der Bildung der Nitrate, wobei Stickstoff-monoxyd frei wird:



A	B	C
Reaktion mit N ₂ O ₄ allein	Reaktion mit N ₂ O ₄ -Onium- Donator-Solvans- Mischungen	Keine Reaktion in N ₂ O ₄ -Solvans-Mischungen
Alkalimetalle	Metalle unter A	Chrom
Calcium	Uran	Eisen
Silber	Mangan	Nickel
Zink	Kobalt	Platin
Quecksilber	Kupfer	Gold
	Cadmium	(sowie wahrscheinlich viele weitere Metalle)
	Indium	

Tabelle 6. Reaktion zwischen N₂O₄ und Metallen

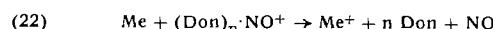
Die gebildeten Nitrate sind in der flüssigen Verbindung unlöslich. Verdünnung mit dem inerten Lösungsmittel Nitromethan (Dielektrizitätskonstante 37) ist vorteilhaft. Einige Metalle, z. B. Kupfer (Tabelle 7), werden von einer derartigen Mischung angegriffen, nicht dagegen von N₂O₄ allein. Die erhaltenen Nitrate sind in der Mischung löslich und können aus der Lösung durch Zugabe überschüssigen Distickstoff-tetroxyds auskristallisiert werden.

Durch Zugabe eines schwachen Onium-Donator-Solvans wird die NO⁺-Ionen-Konzentration erhöht, so daß nun-

³⁸⁾ A. E. Comyns, Nature [London] 172, 491 [1953]; J. chem. Soc. [London] 1955, 1557.

³⁹⁾ D. Davenport, H. Burkhardt u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 75, 4175 [1953].

mehr viele Metalle reagieren, die von N_2O_4 allein nicht angegriffen werden (Tabelle 6). Diese Reaktionen eignen sich ausgezeichnet zur präparativen Gewinnung vieler wasserfreier Metallnitrate (Gl. (22)).



Das komplexe Kation $(\text{Don})_n \cdot \text{NO}^+$ ist nicht groß genug, um gegen die Übertragung eines Elektrons (durch das Metall) stabil zu sein. Für verdünnte Lösungen des Solvens in N_2O_4 findet man eine umso größere Reaktionsgeschwindigkeit, je größer die Donator-Stärke des Solvens (gemessen durch die Dampfdruck-Erniedrigung²⁵) und die Volumenkontraktion der Mischung²⁴) ist. Durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel lässt sich eine Vielzahl von Produkten erhalten; einige Beispiele aus der Kupfer-Chemie gibt Tabelle 7.

Reaktionsgemisch N_2O_4 und	Reaktionsgeschw.	Reaktionsprodukt
N_2O_4 allein	keine Reaktion	—
Nitromethan	langsame Reaktion	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$
Äthylacetat	schnelle Reaktion	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_4$
sehr verd. Essigsäure	schnelle Reaktion	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$
> 30 % Essigsäure ..	schnelle Reaktion	$\text{Cu}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HOOC}-\text{CH}_3$
> 20 % Acetonitril ..	schnelle Reaktion	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{NC}-\text{CH}_3$
5 bis 30 % Benzonitril	schnelle Reaktion	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{NC}-\text{C}_6\text{H}_5 \cdot 4 \text{N}_2\text{O}_4$

Tabelle 7. Reaktion zwischen Kupfer und N_2O_4 -Solvans-Mischungen

N_2O_4 -Solvate

Bei der Darstellung von Metallnitraten in flüssigem Distickstoff-tetroxyd enthalten die isolierten Reaktionsprodukte häufig N_2O_4 in stöchiometrischem Verhältnis. In verschiedenen anderen Lösungsmitteln, z. B. flüssigem Ammoniak und flüssigem Schwefeldioxyd, sind derartige Solvate im allgemeinen nur wenig stabil. Dies ist häufig auch bei Distickstoff-tetroxyd der Fall, doch sind die Solvate insofern von Interesse, als in einigen die Bindung stark ist. Die Solvate lassen sich nach folgenden Verfahren darstellen:

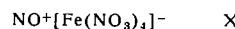
1. Reaktion des Metalls mit N_2O_4 (z. B. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_4$).
2. Reaktion des Metalls mit N_2O_4 -Solvans-Mischungen (z. B. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$); als Solvens ist insbesondere Äthylacetat gut geeignet.
3. Solvolyse eines Metall-Salzes mit N_2O_4 oder N_2O_4 -Solvans-Mischungen (beispielsweise entsteht $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ durch Solvolyse von FeCl_3 in N_2O_4 -Äthylacetat-Mischungen). Einige der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

N_2O_4 schwach gebunden	N_2O_4 stark gebunden
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_4$ (purpur)	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ (gelb)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_4$ (farblos)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ (fahlgelb)
$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_4$ (farblos)	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ (blau)	

Tabelle 8. Metallnitrat- N_2O_4 -Solvate

Allgemein sind Disolvate instabil, Monosolvate stabil. Die Kupfer-Verbindung ist von mittlerer Stabilität; der Dampfdruck beträgt 1 atm bei 83 °C. Die Kobalt-, Zink- und Indium-Verbindungen sind weniger stabil. Im Gegensatz dazu verliert die Uran-Verbindung beim Erhitzen nur

etwa 16 % des Distickstoff-tetroxyds; kräftige Zersetzung des Rückstandes führt zur Zersetzung auch des Uranyl-nitrats⁴⁰). Die Eisen-Verbindung ist ein Extremfall von Solvat-Stabilität⁴¹). IR-Spektrum und magnetische Suszeptibilität beweisen für die Verbindung die Struktur X.



Demnach ist das N_2O_4 bei der Solvat-Bildung völlig dissoziiert. Die Verbindung sublimiert bei 120 °C; sie verdampft wahrscheinlich in Form des Moleküls $\text{Fe}(\text{NO})(\text{NO}_3)_4$ und dürfte somit im Gaszustand als fünfwertiger Komplex mit gewissen Analogien zum Eisen-pentacarbonyl vorliegen. Das gleiche Produkt erhält man bei der Reaktion zwischen Eisen-pentacarbonyl und Distickstoff-tetroxyd.

Wasserfreie Metallnitrate

Die Darstellung reiner, wasserfreier Metallnitrate ist möglicherweise die wichtigste Reaktion in flüssigem Distickstoff-tetroxyd. Man sieht in der anorganischen Chemie das Nitrat-Ion gewöhnlich als eine individuelle Einheit an und beschreibt infolgedessen Metallnitrate als ionische Verbindungen. Verschiedene in reinem Zustand aus flüssigem Distickstoff-tetroxyd gewonnene Metallnitrate zeigen jedoch einen hohen Grad von Kovalenz. Diese Tatsache lässt sich leicht am Beispiel des wasserfreien Kupfernitrats⁴²) demonstrieren, das beim Erhitzen im Vakuum in nahezu 100-proz. Ausbeute sublimiert. Der Dampfdruck beträgt bei 215 °C 3 mm Hg, die Sublimationswärme 15 kcal/Mol. Unterhalb 225 °C zersetzt sich der Dampf nicht; demnach ist das Kupfernitrat-Molekül im Gaszustand stabiler als im festen Zustand. Die Kristallstruktur wurde kürzlich bestimmt⁴³); im Gaszustand ist die Verbindung monomer⁴⁴).

Weitere Übergangsmetall-nitrate werden gegenwärtig untersucht. IR-Spektren lassen eindeutige Aussagen über ihren ionischen oder kovalenten Charakter zu; einige neuere Beobachtungen enthält Tabelle 9. Als „flüchtig“

Verbindung	Bindungscharakter	Flüchtigkeit
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$..	kovalent	nicht flüchtig
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$..	stark kovalent	flüchtig
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$..	ionisch	nicht flüchtig
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$..	stark kovalent	flüchtig
AgNO_3 ..	ionisch	nicht flüchtig
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$..	kovalent	nicht flüchtig
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$..	ionisch	nicht flüchtig
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$..	kovalent	flüchtig

Tabelle 9. Bindungsverhältnisse in wasserfreien Übergangsmetallnitraten

sind hierin solche Metallnitrate bezeichnet, bei denen sich bei einem Druck von 10^{-2} mm Hg unterhalb 200 °C Sublimation feststellen lässt.

Übersetzt von Dr. Günter Koch, Heidelberg

Eingegangen am 22. Oktober 1959 [A 4]

⁴⁰) G. Gibson u. J. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 73, 5436 [1951].

⁴¹) C. C. Addison, B. J. Hathaway u. N. Logan, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 51.

⁴²) C. C. Addison u. B. J. Hathaway, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 19; J. chem. Soc. [London] 1958, 3099.

⁴³) S. C. Wallwork, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 311.

⁴⁴) R. F. Porter, R. C. Schoonmaker u. C. C. Addison, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 11.