

Zum Infrarot-Spektrum des Hyponitrit-Ions

Von

E. Nachbaur

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1961)

Es wird das IR-Spektrum des N_2O_2^- -Ions im Bereich von 2,5 bis 15 μ mitgeteilt und Ursachen für auftretende Unterschiede im Spektrum auf Grund verschiedener Präparationstechniken diskutiert.

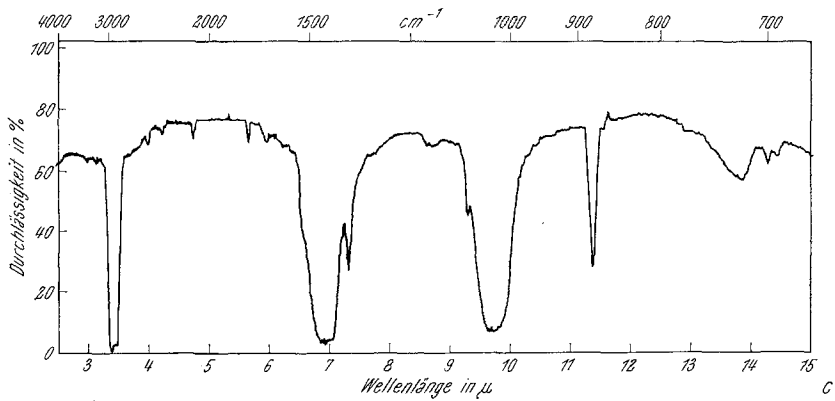
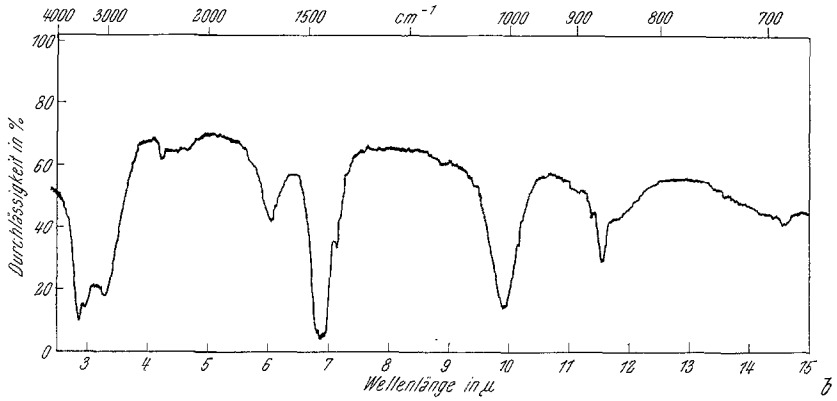
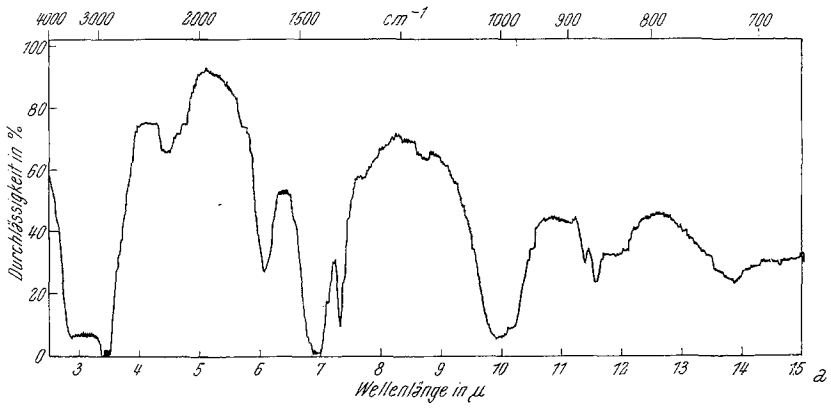
Im Zuge unserer IR-spektographischen Untersuchung von Umsetzungsprodukten der Reaktion von NO-Gas mit metallischem Natrium war die Aufgabe gestellt, eventuell gebildetes Nitrosylnatrium neben Natriumnitrit und Natriumhyponitrit nachzuweisen.

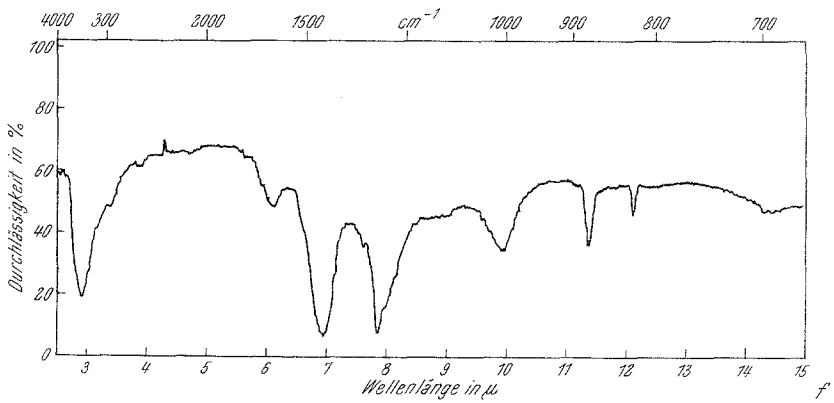
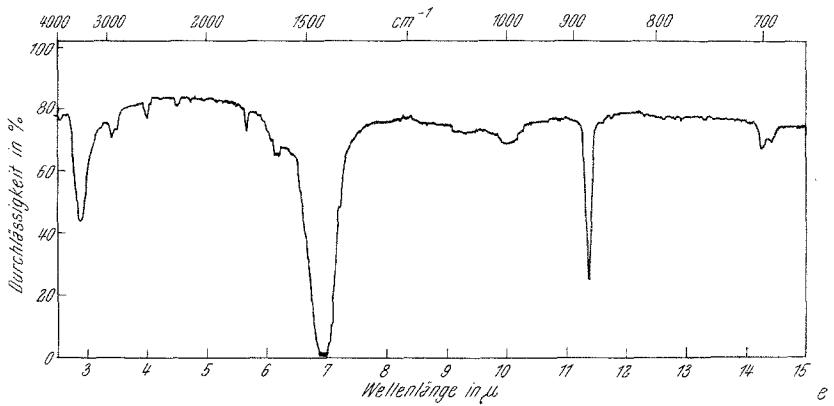
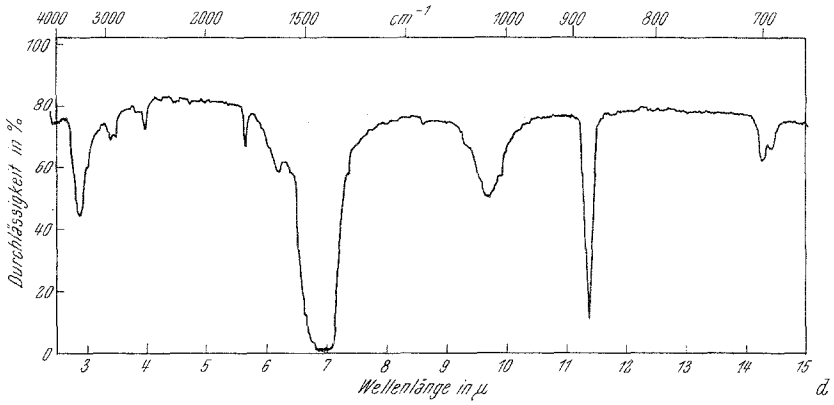
Aus der Literatur waren sowohl das Spektrum von NaNO_2^1 und $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2^2$ als auch dasjenige des NO^- -Ions³ zu entnehmen. Allerdings wurde das Spektrum des letzteren nicht von einer Reinsubstanz, z. B. NaNO , erhalten, sondern *Millen* und Mitarb.³ fanden bei der Aufnahme des IR-Spektrums des N_2O_2^- -Ions mit Hilfe von KBr-Preßlingen an Stelle der bereits von *Kuhn* und *Lippincott*² angegebenen fünf Banden (erhalten mit einer Nujol-Suspension von $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$) nur mehr eine einzige bei 1445 cm^{-1} und schlossen daraus, daß dies das Spektrum des NO^- -Ions sei. Als Ursache für das Auftreten dieses Ions nahmen die genannten Autoren eine Dissoziation des N_2O_2^- -Ions in der festen Phase KBr an, und zwar unter Bildung zweier NO^- -Ionen, welche unter Mischkristallbildung Gitterplätze von Br^- -Ionen im KBr-Gitter besetzen.

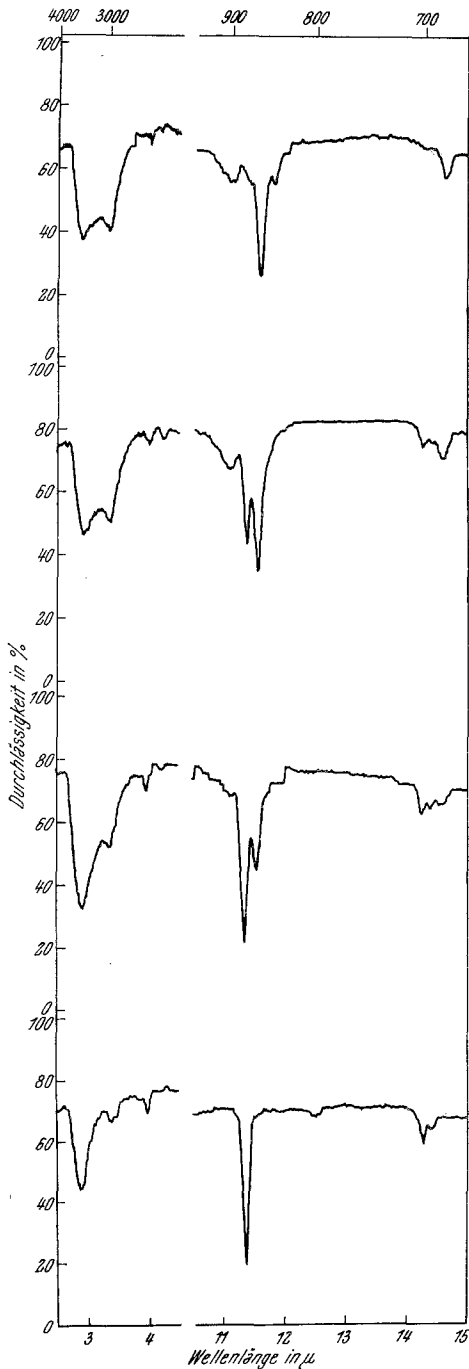
¹ F. A. Miller und C. H. Wilkins, Anal. Chem. **24**, 1253 (1952).

² L. Kuhn und E. R. Lippincott, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1820 (1956).

³ D. J. Millen, C. Polydoropoulos und D. Watson, Proc. Chem. Soc. **1957**, 18.

Abb. 1a: $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) in NujolAbb. 1b: $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) in KBrAbb. 1c: $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (I) in Nujol

Abb. 1d: Na₂N₂O₂ (I) in KBr (Konz. 0,5%)Abb. 1e: Na₂N₂O₂ (I) in KBr (Konz. 0,2%)Abb. 1f: Na₂N₂O₂ (II) in KBr



Dies würde bedeuten, daß ein IR-spektroskopischer Nachweis des $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Ions neben NO^- -Ionen mit Hilfe der KX-Preßtechnik unmöglich wäre. Da aber gerade in unserem speziellen Falle die Möglichkeit eines Simultan-nachweises dieser beiden Ionenarten unter Anwendung der KX-Preßtechnik als sehr wünschenswert erschien, unternahmen wir nochmals eine vergleichende Untersuchung über die Auswirkungen der zwei Präparationstechniken (Nujol-Suspension bzw. KX-Preßling) auf das IR-Spektrum des $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Ions in Hinsicht auf Bandenlage und -anzahl. Dabei konnten wir weder die von *Kuhn* angegebene Bandenverteilung noch den von *Millen* beobachteten Effekt der Dissoziation des $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Ions in KBr-Preßlingen bestätigen. Zur Untersuchung verwendeten wir $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$, das auf zwei verschiedene Arten hergestellt wurde. Erstens ein durch Reduktion von NaNO_2 mit Na-Amalgam in alkalischer Lösung $[\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{I})]$ und zweitens ein auf vollkommen trockenem Wege aus der Umsetzung von NO -Gas mit metallischem Na⁴ erhaltenes

⁴ E. Nachbaur, Mh. Chem. 93, 129 (1962).

Abb. 2. Abhängigkeit der Bandenverschiebungen bei 880 und 700 cm^{-1} von der Intensität der OH^- -O-Bande bei 2900 cm^{-1} .

Produkt $[\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{II})]$, das allerdings keine Reinsubstanz darstellt, da es außerdem noch größere Mengen NaNO_2 enthält.

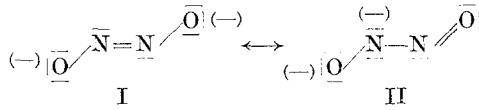
Wie nun aus Abb. 1 zu entnehmen ist, liefern beide Präparations-techniken bei wasserfreiem $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (I), wie auch bei der hydratwasser-hältigen Substanz völlig übereinstimmende Ergebnisse. Als einzige Besonderheit zeigt sich im Preßlingsspektrum der wasserfreien Substanz eine abnormale Konzentrationsabhängigkeit der Bande bei 1030 cm^{-1} der-gestalt, daß diese Bande bei einer Konzentration von 0,5% Substanz in KBr wohl auftritt, wenn auch mit deutlich geschwächter Intensität, bei Preßlingen mit Substanzkonzentrationen $\leq 0,2\%$ aber nur mehr andeu-tungsweise oder überhaupt nicht mehr erscheint (s. Abb. 1d und 1e). Weiters ist zu bemerken, daß das Preßlingsspektrum besonders stark durch den Hydratwassergehalt der Substanz beeinflusst wird, wobei sich die größten Veränderungen beim Übergang von der wasserfreien Substanz zu einer solchen mit sehr kleinem Wassergehalt, $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x \ll 1$ ergeben, was sehr gut an der Abhängigkeit der Bandenverschiebung von der Intensität der OH . . . O-Bande in der 2900 cm^{-1} -Region zu erkennen ist (s. Abb. 2).

Die Deutung für das abnormale Verhalten der Bande bei 1030 cm^{-1} in den obgenannten Preßlingen wird durch das Fehlen einer gesicherten Bandenzuordnung sehr erschwert. Nachstehende Tabelle zeigt die von uns getroffene Zuordnung, in der eine Verschiebung der N—O-Bande gegen kürzere Wellenlängen (im Vergleich mit Verbindungen vom Typ R—O—N=O, in welchen die N—O-Bande in der 800 cm^{-1} -Region liegt), sowie eine Verschiebung der N=N-Bande gegen längere Wellen hin (im Vergleich mit Azo-Verbindungen, bei denen die N=N-Schwingung zwi-schen 1630 und 1575 cm^{-1} auftritt) zum Ausdruck kommt.

IR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ im Bereich von 4000 bis 670 cm^{-1}

Wellenzahl in $\text{cm}^{-1} \pm 1\%$		Bandenzuordnung
$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
2500 sch.	2300 (Mulde)	
1770 sch.		
1445 s. st.	1445 s. st.	N=N str.
1030 st. bis sch.	1010 s. st.	O—N=N—O?
880 m.	880	N—O str.
700	865 m.	
692 sch.	685 sch.	N=N—O def.

Als Ursache dieser Verschiebungen könnte eine Teilnahme der Grenz-struktur II an der Elektronenkonfiguration des $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Ions in Betracht gezogen werden.



Weiters weist die starke Beeinflussung der Lage der N—O- und N=N—O-Bande durch den Hydratwassergehalt der Substanz auf eine Anlagerung der Wassermolekeln an die Sauerstoffatome im $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Ion.

Die Zuordnung der Bande bei 1010 bzw. 1030 cm^{-1} zum Molekülgerüst O—N=N—O erfolgte in Analogie zu einer von *Tetlow*⁵ durchgeführten Zuordnung im Spektrum von Azobenzol, in welchem er die bei 927 cm^{-1} auftretende Bande der Atomgruppe C—N=N—C zuschreibt. Als Ursache für das abnormale Verhalten dieser Bande im Preßlingspektrum der wasserfreien Substanz (bei den Hydraten konnte keine Anomalie beobachtet werden) nehmen wir einen Einbau des $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ in das KBr-Gitter an, wobei es zu einer Blockierung der genannten Schwingung kommt.

Experimentelles

Die Darstellung von $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (I) erfolgte durch Reduktion einer alkalischen Lösung von NaNO_2 mit Na-Amalgam im Überschuß (s. *Brauer*, Handbuch der Präparativen Anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 443). Die Isolierung des Produktes erfolgte durch Versetzen der Reaktionslösung mit der 5- bis 8fachen Menge Äthanol, wobei sich $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in kristalliner Form abscheidet, allerdings nicht in Übereinstimmung mit *Weitz* und *Vollmer*⁶, nach deren Angaben man auf diese Weise das Nona-Hydrat $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ erhalten sollte. Durch Umfällen mit Äthanol erhält man ein vollkommen reines Produkt, das zur Entwässerung 24 Stdn. im Vakuumexsikkator stehen gelassen wird.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät Mod. 137 mit NaCl-Optik durchgeführt. Die Präparationen der wasserfreien Substanzen erfolgten in einer Dry-Box.

⁵ K. S. Tetlow, Research **3**, 187 (1950).

⁶ E. Weitz und W. Vollmer, B. **57**, 1015 (1924).