

analyse herrschenden Bedingungen auf die induzierte Chlorid-Oxydation (a) zurückzuführen ist. Der folgende Versuch ist gut zur Demonstration geeignet:

Man schaltet zwei einfache Gaswaschflaschen hintereinander und gibt in die erste

100 cm³ 0,1 n HCl und 1,5 cm³ 0,1 n KMnO₄ und in die zweite

50 cm³ H₂O + 1 g KJ + 10 cm³ 1proz. Stärkelösung.

Schickt man jetzt einen lebhaften Stickstoff-Strom (2 l/min) hindurch, so wird in der salzsauren Permanganat-Lösung keine erkennbare Chlor-Menge entwickelt. Die Jodid-Lösung bleibt wasserhell. Die Reaktion zwischen MnO₄⁻ und Cl⁻ ist gehemmt.

Fügt man aber einige Minuten später zum Inhalt der ersten Waschflasche 1,0 cm³ 0,1 n FeSO₄ (in 0,5 n H₂SO₄) hinzu und schickt weiter Stickstoff hindurch, so erhält man in der zweiten Waschflasche nach etwa 10 sec stoßartig eine tiefblaue Jod-Stärke-Farbe. Die Reaktion zwischen Mn(VII) und Fe(II) induziert die Cl⁻-Oxydation.

Beim Zusatz von Fe(II) läßt man den Stickstoff weiter strömen: man öffnet die erste Waschflasche so, daß das Einleitungsrohr nicht mehr in die Lösung taucht, bläst die FeSO₄-Lösung aus einer Pipette in die Waschflasche und verschließt sie wieder.

Bei der Reaktion werden die als Mn(VII) vorgegebenen Oxydationsäquivalente zur Oxydation von Fe(II) und Cl⁻

zum großen Teil verbraucht. Die Permanganat-Färbung verschwindet und die Lösung wird bräunlich.

Fe(II) kann auch im geringen Überschuß (z. B. 1,6 cm³ 0,1 n FeSO₄) angewendet werden, ohne daß dadurch die Cl₂-Entwicklung unterbunden wird. Dadurch läßt sich zeigen, daß die Umsetzung zwischen Fe(II) und Cl₂ nur langsam vor sich geht.

Fe(III)-Zugabe — an Stelle von Fe(II) — führt nicht zur Chlor-Entwicklung; es liegt keine Katalyse vor.

Gibt man 400 mg MnSO₄·1 H₂O zusätzlich in die erste Waschflasche, so unterbleibt die Chlor-Entwicklung auch bei Fe(II)-Zusatz völlig.

Nach den Literaturvorschriften zur Eisenbestimmung liegt die Salzsäure-Konzentration vor der Titration zwischen 0,05 und 0,2 normal. Bei diesen Konzentrationen ist die Chlor-Entwicklung aus Salzsäure und Permanganat (ohne weitere Zusätze), wie der Demonstrationsversuch zeigt, noch unmerklich. Geht man zu höheren Salzsäure-Konzentrationen über, so trägt die unmittelbare Reaktion von Cl⁻ mit MnO₄⁻ im steigenden Maße zur Chlor-Entwicklung bei.

Den Herren stud. chem. Werner Lidecke und Heribert Wiedemeier danke ich sehr für ihre Hilfe.

Eingeg. am 23. Februar 1954 [A 560]

Zuschriften

Über Acylnitrate und -perchlorate

I. Mitteilung. Chromylnitrat [CrO₃(NO₃)₂] und Vanadylnitrat [VO(NO₃)₃]

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dipl.-Chem. D. LÜTZOW
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der kritischen Nachprüfung aller in der Literatur niedergelegten Darstellungsvorschriften für Nitrylchlorid NO₂Cl beschäftigten wir und auch mit einer von Heinze¹⁾ angegebenen Reaktion, wonach sich Nitrylchlorid bei der Einwirkung von NO₂ auf Kaliumchlorochromat KClCrO₃ bilden sollte.

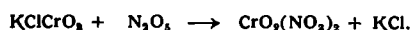
Wir erhielten auf diesem Wege nur Nitrosylchlorid, aber kein Nitrylchlorid und ließen daher statt NO₂ Distickstoffpentoxyd auf KClCrO₃ einwirken. Für die Bildung des Nitrylchlorids wurden zwar schwache Anzeichen erhalten; hauptsächlich entstand aber eine braunrote flüchtige Flüssigkeit, die Chrom- und Stickstoffhaltig, aber fast Chlor-frei war. Da sich eine Aufklärung des Reaktionsverlaufs wegen der Vielfalt der möglichen Reaktionsprodukte als schwierig erwies, nahmen wir das wegen seiner Flüchtigkeit leichter zu handhabende Chromylchlorid CrO₂Cl₂ als Ausgangsmaterial und setzten dieses mit Distickstoffpentoxyd um. In glatter Reaktion bildete sich nun das gasförmig entweichende Nitrylchlorid, wobei die oben geschilderte braunrote Flüssigkeit zurückblieb. Diese ließ sich nach Entweichen des Nitrylchlorids im Hochvakuum verflüchtigen, war Cr- und N-haltig sowie absolut Chlor-frei.

Gemäß der Reaktionsgleichung



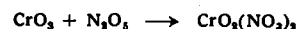
war somit ein flüchtiges Chromylnitrat entstanden, dessen Zusammensetzung durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung in Tetrachlorkohlenstoff bestätigt werden konnte. Der Schmelzpunkt dieses dem Chromylchlorid äußerlich gleichenden Chromylnitrats wurde zu -70 °C, die Siedepunkt bei ca. 10⁻³ mm zu 28–30 °C gefunden. Chemisch erwies sich Chromylnitrat als heftiges Oxydations- und Nitrierungsmittel; unverdünntes Benzol entzündete sich sofort.

Für die Umsetzung von KClCrO₃ mit N₂O₅ gelten folgende mögliche Reaktionsgleichungen:



¹⁾ I. Heinze, J. prakt. Chem. [2] 4, 59 [1871].

Eindeutiger noch als durch die vorgenannten Reaktionen entstand Chromylnitrat, wenn Chrom(VI)-oxyd CrO₃ mit N₂O₅ im verschlossenen Gefäß einige Stunden bei Zimmertemperatur gehalten wurde. Gemäß



entstand quantitativ Chromylnitrat, das im Falle der Anwendung genau stöchiometrischer Mengen an Ausgangsmaterialien keiner weiteren Reinigung bedurfte, andernfalls jedoch durch einfaches Abdestillieren rein erhalten werden konnte.

In analoger Weise, wie für CrO₂Cl₂ bzw. CrO₃ beschrieben, konnte N₂O₅ mit VOCl₃ bzw. V₂O₅ zu Vanadylnitrat umgesetzt werden. Dieses entstand als hellgelbe flüchtige Flüssigkeit, deren Siedepunkt im Hochvakuum bei 55–60 °C lag.

Die Bearbeitung der Reaktion weiterer Chloride bzw. Oxyde mit N₂O₅ zu entsprechenden Acylnitraten ist im Gange.

Eingegangen am 29. März 1954 [Z 102]

Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (IV)¹⁾

Über Darstellung und Umsetzungen des Chlorylfluorids ClO₂F

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dipl.-Chem.
F. L. EBENHÖCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Im Rahmen unserer Arbeiten über Säurefluoride sollten auch die Halogensäurefluoride eingehend untersucht werden. Zunächst beschäftigten wir uns mit dem Chlor-dioxy-fluorid ClO₂F, dem Chlorylfluorid. Diese Verbindung hatten Schmitz und Schumacher²⁾ bereits 1942 aus ClO₂ und Fluor dargestellt und die wichtigsten physikalischen Daten beschrieben; sie vermuteten, daß es sich um das Fluorid der Chlorsäure handle.

Die Reaktion lief nach den genannten Autoren nur bei genau einzuhaltenden Partialdrucken der reagierenden Gase unter Stickstoff-Verdünnung in einer umfangreichen Quarzapparatur bei 0 °C ab, wobei häufig Explosionen auftraten.

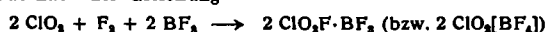
Nach unseren Erfahrungen beim Nitrylfluorid NO₂F³⁾ war es naheliegend, das Reaktionsprodukt bei der Entstehung durch Borfluorid zu stabilisieren, wodurch eine gefahrlosere Darstellungsmöglichkeit erwartet werden durfte.

¹⁾ III. Mitteilung: M. Schmeisser u. H. Jenkner, Z. Naturforsch. 7b, 582 [1952].

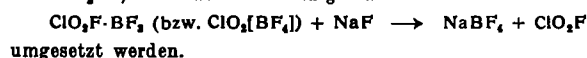
²⁾ H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 242, 238 [1942].

³⁾ M. Schmeisser u. St. Elischer, Z. Naturforsch. 7b, 583 [1942].

Das nach der Gleichung



zu erwartende Addukt sollte entspr. der Darstellung von $\text{NOF}^{(4)}$ und $\text{NO}_2\text{F}^{(5)}$ mit Natriumfluorid gemäß



Die Ausbeute an $\text{ClO}_2[\text{BF}_3]$ war, wenn in einer der von Schmitz und Schumacher³⁾ angegebenen Apparat ähnlichen Versuchsanordnung — unter Zugabe von gasförmigem Borfluorid — bei 0 °C gearbeitet wurde, äußerst gering. Sie konnte durch Einleiten von Fluor in eine Lösung von ClO_2 in flüssigem Borfluorid bei —130° bis —110 °C etwas verbessert werden. Die Darstellungsmethode blieb jedoch bei der Umsetzung mit NaF wegen der hohen Flüchtigkeit des $\text{ClO}_2[\text{BF}_3]$ unbefriedigend.

Schließlich führte folgender Weg zum Ziel: Fluor wurde in eine Lösung von ClO_2 in indifferenten Lösungsmitteln (z. B. in den — allerdings schwer zugänglichen — perfluorierten kurzkettigen Paraffinen, aber auch in Tetrachlorkohlenstoff und — vor allem — in Trichlorfluormethan CCl_3F [Frigen 11]) eingeleitet; während in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wegen der durch den verhältnismäßig hohen Erstarrungspunkt des Lösungsmittels bedingten Arbeitstemperatur von minimal —20 °C nur geringe Konzentrationen an ClO_2F (ca. 1 mMol $\text{ClO}_2\text{F}/\text{ml}$ Lösung) erreicht werden konnten, konnte in Frigen 11 bei —78 °C die dreifache Konzentration erreicht werden. Darüber hinaus war es bei Verzicht auf große Reinheit des Produkts möglich, mehr ClO_2 zuzufügen, als sich in der verwendeten Frigen-Menge löste, so daß der Überschuß an ClO_2 bei —78 °C fest vorlag und nach Maßgabe des Verbrauchs nachgelöst wurde. Das entstandene ClO_2F seinerseits schied sich nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze als schwerere flüssige Phase (mit wenig ClO_2 verunreinigt) aus. Nach Beendigung der Fluorierung wurde zur weiteren Herabsetzung der Löslichkeit auf —110 °C gekühlt, und die leichtere Schicht durch eine Kapillare schnell abgesaugt. Die Umsetzung ist in Gefäßen aus Jenaer Glas möglich.

Völlig farblos und in großer Reinheit konnte ClO_2F allerdings nur dann erhalten werden, wenn eine konz. Lösung von ClO_2 in Frigen 11, ohne daß noch ungelöstes ClO_2 vorhanden war, in einer Taschenfalle aus Quarz bis zur Entfärbung fluoriert und anschließend in einer Quarzapparatur mehrmals fraktioniert destilliert wurde. Bei dieser Methode war die Verwendung eines

⁴⁾ G. Balz u. E. Matlander, Z. anorg. allg. Chem. 217, 161 [1934].

resistenten Hahnfetts (auf der Basis fluorierter Paraffine) und eines Quarzspiralanometers notwendig. Auf die Abwesenheit auch der geringsten Wasserspuren mußte peinlichst geachtet werden.

Die Identität unseres ClO_2F mit dem von Schmitz und Schumacher wurde durch die Dampfdruckkurve und dem Schmelzpunkt sichergestellt. Die von Schmitz und Schumacher als „vorläufig“ angegebenen physikalischen Daten wurden gut bestätigt.

Mit verschiedenen komplexbildenden Substanzen konnten neue Chloryl-Verbindungen dargestellt werden: Mit BF_3 , PF_5 und AsF_5 bildete eine Lösung von ClO_2F in CCl_3F (Frigen 11) feste, weiße Verbindungen der Zusammensetzung $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{BF}_3$, $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{PF}_5$ und $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{AsF}_5$, bzw. $\text{ClO}_2[\text{BF}_3]$, (im Hochvakuum flüchtig ab —78 °C), $\text{ClO}_2[\text{PF}_5]$ (flüchtig ab —35 °C) und $\text{ClO}_2[\text{AsF}_5]$ (flüchtig ab + 50 °C).

Bei der Umsetzung mit SbF_5 mußte wegen störender Nebenreaktionen zwischen dem Lösungsmittel Frigen und dem zugesetzten SbF_5 ohne Lösungsmittel gearbeitet werden. Das erhaltene, ebenfalls weiße, feste $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{SbF}_5$, bzw. $\text{ClO}_2[\text{SbF}_5]$ schmilzt bei + 78 °C.

Die Bildung einer Additionsverbindung von ClO_2F mit SiF_4 (wohl 2 $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{SiF}_4$, bzw. $(\text{ClO}_2)_2[\text{SiF}_4]$) konnte an Hand des Verlaufs der Dampfdruckkurve unterhalb von —120 °C wahrscheinlich gemacht werden.

Aus ClO_2F und SO_3 konnte eine hellorange-farbene Verbindung der Zusammensetzung $\text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{SO}_3$, bzw. $\text{ClO}_2[\text{SO}_3\text{F}]$ dargestellt werden. Diese dürfte als Zwischenglied zwischen den farblosen Chlorylsalzen — dessen beständiges das $\text{ClO}_2[\text{SbF}_5]$ ist — und dem kürzlich von Lehmann⁵⁾ beschriebenen und von ihm als Dichloryl-trisulfat, $(\text{ClO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$, formuliertem, tiefroten $\text{Cl}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{SO}_3$ anzusehen sein.

Weitere Reaktionen des ClO_2F werden z. Zt. bearbeitet.

Eingegangen am 8. April 1954 [Z 103]

⁵⁾ H. A. Lehmann u. G. Krüger, Z. anorg. Chem. 274, 141 [1953].

Nachtrag

Die Zusehrift „Trennung von Monophosphat, Phosphit, Hypophosphit und Hypodiphosphat durch Papierelektrophorese“ von R. Klement und H. Frieser (66, 138 [1954]) stammt aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Phil.-theol. Hochschule Regensburg.

R. Klement

Versamlungsberichte

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

Freiburg, am 29. Januar 1954

WILHELM MAIER, Freiburg: *Flüssige Kristalle und kristalline Flüssigkeiten.*

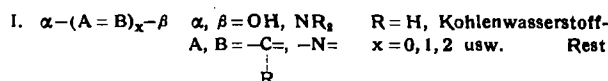
Von den insgesamt etwa 1100 genügend genau bekannten Substanzen mit kristallin-flüssigen Phasen gehören nahezu 1000 dem durch ausgeprägt linearen Bau der Molekel gekennzeichneten Typ an (D. Vorländer), welcher im allgemeinen folgende drei wesentlich verschiedenen flüssigen Phasen aufweist: Kristallin-flüssig-smektisch, kristallin-flüssig-nematisch und normal-flüssig. Von diesen hat die nematische Phase den einfachsten molekularen Bau, nämlich einfache Parallelagerung der Molekel-Längsachsen ohne ein weiteres zusätzliches Ordnungsprinzip und zeigt dementsprechend auch bei allen Substanzen ein in vielerlei Hinsicht nahezu uniformes Verhalten. Insbesondere kann der Umwandlungspunkt nematisch/normalflüssig, der sog. Klärpunkt, als ein einfaches Maß für die Neigung zur Bildung einer nematischen Phase genommen werden (C. Weygand). Durchmustert man von diesem Gesichtspunkt aus alle z. Zt. bekannten nematischen Phasen, so ergeben sich folgende Aussagen über den Zusammenhang zwischen Existenz und Klärpunkt einer nematischen Phase und Konstitution der betreffenden Substanz: 1) Alle Verbindungen mit nematischen Phasen enthalten mehrere konjugierte Systeme (Benzolringe und andere Ringsysteme ähnlichen Charakters, lineare konjugierte Systeme von zwei oder mehr Doppelbindungen), die durch mindestens eine Doppelbindung oder Einfachbindung mit merklichem Doppelbindungscharakter miteinander verknüpft sind, so daß ein ausgedehntes gestrecktes System mit einheitlicher π -Elektronenwolke sich ausbilden kann. An diesen Hauptteil der Molekel können beiderseits oder einseitig aliphatische $n\text{-CH}_2$ -Ketten angehängt werden. Letztere können auch als Zwischenabschnitt zwischen zwei konjugierten Systemen der oben genann-

ten Art eingebaut sein. 2) Die Neigung zur Bildung nematischer Phasen wird — gemessen an der Höhe der Klärtemperatur — wesentlich verstärkt, wenn einem konjugierten Gesamtsystem der obigen Art Atome oder Atomgruppen angehängt werden, welche Elektronen besitzen, deren *molecular orbitals* mit der Gesamt- π -Elektronenwolke des Systems verschmolzen werden können. Solche Gruppen sind — in der Reihenfolge wachsender Wirksamkeit hinsichtlich Klärpunkterhöhung geordnet — die folgenden: CH_3 , Cl , NO_2 , OCH_3 , CN , C_6H_5 . — Votr. maß ferner die dielektrische Anisotropie an magnetisch geordneten nematischen Phasen, die eine streng lineare Temperaturabhängigkeit der Anisotropie bis zum Klärpunkt und ein diskontinuierliches Verschwinden derselben beim Phasenübergang ergaben. Innerhalb einer homologen Reihe zeigt sich strenge Parallelität im Verlauf der Klärpunkte und der Anisotropie und ein überraschend starkes Anwachsen der letzteren mit steigender Kettenlänge, woraus geschlossen wird, daß die Güte der Ordnung dieser nematischen Phasen zumindest bis C, mit wachsender C-Zahl beständig zunimmt.

Freiburg, am 5. Februar 1954

W. PELZ, Leverkusen: *Zum Chemismus der chromogenen Entwicklung in der Farbenphotographie.*

Votr. schilderte den Aufbau der Mehrschichtenverfahren¹⁾. Entwickler entsprechen der allgemeinen Formel I. Diese Formel stellt eine nochmalige Erweiterung der von Andresen und



¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 259 [1952].