

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 cm<sup>3</sup> 0,1 n HCl und 1,5 cm<sup>3</sup> 0,1 n KMnO<sub>4</sub> und in die zweite

50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O + 1 g KJ + 10 cm<sup>3</sup> 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 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> ist gehemmt.

Fügt man aber einige Minuten später zum Inhalt der ersten Waschflasche 1,0 cm<sup>3</sup> 0,1 n FeSO<sub>4</sub> (in 0,5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 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<sup>-</sup>-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 FeSO<sub>4</sub>-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<sup>-</sup>

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

Fe(II) kann auch im geringen Überschuß (z. B. 1,6 cm<sup>3</sup> 0,1 n FeSO<sub>4</sub>) angewendet werden, ohne daß dadurch die Cl<sub>2</sub>-Entwicklung unterbunden wird. Dadurch läßt sich zeigen, daß die Umsetzung zwischen Fe(II) und Cl<sub>2</sub> 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 MnSO<sub>4</sub>·1 H<sub>2</sub>O 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<sup>-</sup> mit MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 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 [CrO<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und Vanadylnitrat [VO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

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 NO<sub>2</sub>Cl beschäftigten wir uns auch mit einer von Heinze<sup>1)</sup> angegebenen Reaktion, wonach sich Nitrylchlorid bei der Einwirkung von NO<sub>2</sub> auf Kaliumchlorochromat KClCrO<sub>3</sub> bilden sollte.

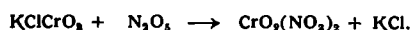
Wir erhielten auf diesem Wege nur Nitrosylchlorid, aber kein Nitrylchlorid und ließen daher statt NO<sub>2</sub> Distickstoffpentoxyd auf KClCrO<sub>3</sub> einwirken. Für die Bildung des Nitrylchlorids wurden zwar schwache Anzeichen erhalten; hauptsächlich entstand aber eine braunrote flüchtige Flüssigkeit, 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 CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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



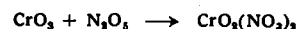
war somit ein flüchtiges Chromylnitrat entstanden, dessen Zusammensetzung durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung in Tetrachlorkohlenstoff bestätigt werden konnte. Der Schmelzpunkt dieses dem Chromylchlorid äußerlich gleichenden Chromylnitrats wurde zu -70 °C, die Siedepunkt bei ca. 10<sup>-3</sup>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

Für die Umsetzung von KClCrO<sub>3</sub> mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gelten folgende mögliche Reaktionsgleichungen:



<sup>1)</sup> I. Heinze, J. prakt. Chem. [2] 4, 59 [1871].

Eindeutiger noch als durch die vorgenannten Reaktionen entstand Chromylnitrat, wenn Chrom(VI)-oxyd CrO<sub>3</sub> mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. CrO<sub>3</sub> beschrieben, konnte N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit VOCl<sub>3</sub> bzw. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu entsprechenden Acylnitraten ist im Gange.

Eingegangen am 29. März 1954 [Z 102]

### Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (IV)<sup>1)</sup>

#### Über Darstellung und Umsetzungen des Chlorylfluorids ClO<sub>2</sub>F

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 ClO<sub>2</sub>F, dem Chlorylfluorid. Diese Verbindung hatten Schmitz und Schumacher<sup>2)</sup> bereits 1942 aus ClO<sub>2</sub> 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 einzuhaltenen Partialdrucken der reagierenden Gase unter Stickstoff-Verdünnung in einer umfangreichen Quarzapparatur bei 0 °C ab, wobei häufig Explosionen auftraten.

Nach unseren Erfahrungen beim Nitrylfluorid NO<sub>2</sub>F<sup>3)</sup> war es naheliegend, das Reaktionsprodukt bei der Entstehung durch Borfluorid zu stabilisieren, wodurch eine gefahrlosere Darstellungsmöglichkeit erwartet werden durfte.

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

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

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