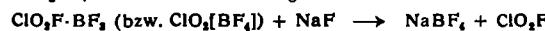


Das nach der Gleichung



zu erwartende Addukt sollte entspr. der Darstellung von NOF^+ und NO_2F^+ mit Natriumfluorid gemäß



umgesetzt werden.

Die Ausbeute an $\text{ClO}_2[\text{BF}_3]$ war, wenn in einer der von Schmitz und Schumacher²⁾ angegebenen Apparatur 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_2F 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. Maitänder, Z. anorg. allg. Chem. 217, 161 [1934].

resistenten Hahnfetts (auf der Basis fluorierter Paraffine) und eines Quarzspiralmanometers 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. $\text{ClO}_2\text{F}[\text{BF}_3]$, (im Hochvakuum flüchtig ab -78°C), $\text{ClO}_2\text{F}[\text{PF}_5]$ (flüchtig ab -35°C) und $\text{ClO}_2\text{F}[\text{AsF}_5]$ (flüchtig ab $+50^\circ\text{C}$).

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. $\text{ClO}_2\text{F}[\text{SbF}_5]$ schmilzt bei $+78^\circ\text{C}$.

Die Bildung einer Additionsverbindung von ClO_2F mit SiF_4 (wohl $2 \text{ClO}_2\text{F} \cdot \text{SiF}_4$, bzw. $(\text{ClO}_2\text{F})_2[\text{SiF}_4]$) 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. $\text{ClO}_2\text{F}[\text{SO}_3]$ dargestellt werden. Diese dürfte als Zwischenglied zwischen den farblosen Chlorylsalzen — dessen beständigstes das $\text{ClO}_2[\text{SbF}_5]$ ist — und dem kürzlich von Lehmann⁵⁾ beschriebenen und von ihm als Dichloryl-trisulfat, $(\text{ClO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_{10}$, formuliertem, tiefroten $\text{Cl}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ anzusehen sein.

Weitere Reaktionen des ClO_2F werden z. Zt. bearbeitet.

Eingegangen am 8. April 1954 [Z 103]

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

Nachtrag

Die Zeitschrift „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

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

Freiburg, am 29. Januar 1954

WILHELM MAIER, Freiburg: Flüssige Kristalle und kristalline Flüssigkeiten.

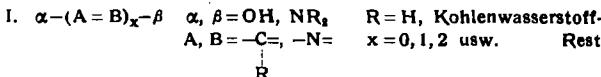
Von den insgesamt etwa 1100 genügend genau bekannten Substanzen mit kristallin-flüssigen Phasen gehören nahezu 1000 dem durch ausgeprägt linearen Bau der Moleküle gekennzeichneten Typ an (D. Vorländer), welcher im allgemeinen folgende drei wesentlich verschiedenen flüssigen Phasen aufweist: Kristallin-flüssig-smekatisch, kristallin-flüssig-nematisch und normal-flüssig. Von diesen hat die nematische Phase den einfachsten molekularen Bau, nämlich einfache Parallelage der Moleköl-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 Moleköl 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 Klärpunktserhöhung geordnet — die folgenden: CH_3 , Cl , NO_2 , OCH_3 , CN , C_6H_5 . — Vortr. 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_6 mit wachsender C-Zahl beständig zunimmt.

Freiburg, am 5. Februar 1954

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

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



¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 259 [1952].