

## Schwefel-Bestimmung in Chromat-Lösungen

In Chrombädern ist es bisher ausgesprochen schwierig, die Menge des darin enthaltenen Sulfats festzustellen, da bei der gravimetrischen Bestimmung das Bariumsulfat

Gegeben S mg	Cr mg	S : Cr	m Amp	sec	sec minus Blindwert	Coulomb	Gef. S mg
—	1,5		10	47	Blindprobe		
0,0154	1,5	1:100	10	56,5	9,5	0,095	0,0158
0,463	1,5	1:3,3	10	325	278	2,78	0,461
—	4,5		10	56	Blindprobe		
0,0154	4,5	1:300	10	65	9	0,090	0,0150
0,463	4,5	1:10	10	329	273	2,73	0,453

Tabelle 6

Tabelle 6. Schwefel-Bestimmung in Chromat-Lösungen  
Berechnung: 1 Coulomb = 0,166 mg Schwefel

durch Chromat stark verunreinigt wird. Die Übertragung unserer Erfahrungen auf dieses Problem, d. h. Fällung und Verbrennung in der oben geschilderten Weise, wobei erhebliche Mengen Chromat mit ausfielen, ergab die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse. Die für die Analyse insgesamt benötigte Zeit liegt bei etwa einer Stunde.

## Ausblick

Die Beispiele sollten die Anwendungsbreite der Methode und ihre Anpassungsfähigkeit zeigen. Bewußt wurde mit Mikromengen gearbeitet, weil diese besonders klar den Einfluß von Blindwerten erkennen lassen. Die Anwendung für Makromengen ist kein Problem. Es ist nur eine Frage der technischen Entwicklung, die elektrolytisch-potentiometrische Titration des Schwefels zu automatisieren, d. h. die Messung der verbrauchten Coulombs mit einem schreibenden Gerät zu registrieren.

Eingeg. am 25. Februar 1954 [A 571]

## Zuschriften

### Über eine Bildungsweise des Chlorylfluorids, $\text{ClO}_2\text{F}$

Das Chlorylfluorid als Beiproduct der Umsetzung von Kaliumchlorat mit elementarem Fluor bei tiefer Temperatur

Von Dr. ALFRED ENGELBRECHT\*

Research Institute of Temple University, Philadelphia, Pa. USA

Zwei Publikationen über die Darstellung<sup>1)</sup> bzw. Bildung<sup>2)</sup> von Chlorylfluorid veranlassen mich, die Ergebnisse einer Versuchsreihe, während deren Verlauf das  $\text{ClO}_2\text{F}$  isoliert und identifiziert wurde, bekanntzugeben.

Ursprünglich sollte das von *Bode* und *Klesper*<sup>3)</sup> beschriebene Chloryl-oxyfluorid,  $\text{ClO}_2\text{OF}$ , durch Einwirkung von Fluor auf Kaliumchlorat bei tiefen Temperaturen dargestellt werden. Die angegebenen Reaktionsbedingungen wurden nach Möglichkeit genau eingehalten. Das Hauptprodukt wiederholter Umsetzungen von reinstem, getrocknetem  $\text{KClO}_3$  mit Fluor aus einem Stahlzylinder (Penna. Salt Manuf. Company) bei  $-40$  bis  $-70^\circ\text{C}$  war eindeutig Chlor. (*Bode* und *Klesper* erwähnen Chlor nicht als Reaktionsprodukt bei diesen Temperaturen, wohl aber bei Fluorierungen bei höherer Temperatur). Als leichtestflüchtige Substanz des Reaktionsgemisches konnte Chlormonofluorid,  $\text{ClF}$ , abgetrennt und durch Siedepunkt ( $-100.8^\circ\text{C}$ ) und Gasdichte (Molgewicht ber., 54,5; gef. 54) identifiziert werden. Das als nächstes absiedende Chloryl-oxyfluorid,  $\text{ClO}_2\text{OF}$ , konnte von den großen Mengen Chlor nicht ohne weiteres getrennt werden, wohl aber war es verhältnismäßig einfach, die wenigstflüchtige Substanz zu isolieren und anschließend als reines Chlorylfluorid,  $\text{ClO}_2\text{F}$ , zu identifizieren.

Gasdichtebestimmungen ergaben ein Molgewicht von 85,7 und 86,6 ( $\text{ClO}_2\text{F}$  ber. 86,45). Zur Analyse wurde eine gemessene Gasmenge in alkalischer Kaliumjodid-Lösung absorbiert, wobei sich unter vorübergehender Jod-Ausscheidung  $\text{KF}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KJ}$  bzw.  $\text{KClO}_3$  bildeten. Nach Ansäuerung der Lösung und Titration des ausgeschiedenen Joda ergab sich für 0,0583 g Substanz (entspr. 0,6745 Mol  $\text{ClO}_2\text{F}$ ) ein Verbrauch von durchschnittlich 40,2 cm<sup>3</sup> n/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (ber. für reines  $\text{ClO}_2\text{F}$ , 40,5 cm<sup>3</sup>), was die 5-Wertigkeit des Cl in dieser Verbindung beweist. Die Bestimmung des Chlorides nach *Volhard*, nach Oxydation des überschüssigen Jodids mit Chromsäure, ergab einen Verbrauch von 13,2 bzw. 13,3 cm<sup>3</sup> n/10  $\text{AgNO}_3$ -Lösung für 0,1166 g (1,349 mmol  $\text{ClO}_2\text{F}$ ) Substanz (ber. 13,49 cm<sup>3</sup>). Das Fluorid-Ion wurde qualitativ nachgewiesen. Die von *Schmitz* und *Schumacher*<sup>4)</sup> angeführten und von *Schmeisser*<sup>5)</sup> bestätigten Daten für den Siede- bzw. Schmelzpunkt wurden ebenfalls richtig gefunden.

Das  $\text{ClO}_2\text{F}$  ist ein farbloses Gas, welches bei Zimmertemperatur langsam, in Gegenwart von geringsten Spuren Feuchtigkeit Glas sofort angreift, wobei sich eine tief gelbrote, ölige Verbindung ab-

scheidet. Wahrscheinlich entsteht dabei  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ . Endgültige Zersetzungsprodukte sind Chlor, Sauerstoff und  $\text{SiF}_4$ .

*Bode* und *Klesper*<sup>3)</sup> berichten bei der  $\text{ClO}_2\text{OF}$ -Bildung auch über eine nicht identifizierte weitere Chlor-Fluor-Sauerstoff-Verbindung bei ihren Experimenten. Wahrscheinlich hatten sie  $\text{ClO}_2\text{F}$  erhalten. Die Verbindung  $\text{ClO}_2\text{F}$ , die von ihnen als möglich angenommen wurde, ist wohl in Hinblick auf ihre außerordentlich explosiven Eigenschaften<sup>6)</sup> und die Schwierigkeiten bei der Aufstellung einer Umsetzungsgleichung als nicht sehr wahrscheinlich anzusehen.

Da das Ziel dieser Untersuchung die Isolierung des von *Bode* und *Klesper*<sup>3)</sup> beschriebenen  $\text{ClO}_2\text{OF}$  war, um es mit dem bereits isolierten, isomeren Fluorid der Perchlorsäure<sup>6)</sup>,  $\text{ClO}_2\text{F}$ , zu vergleichen, wurde versucht, das Gemisch von Chlor und vermutlich  $\text{ClO}_2\text{OF}$  durch fraktionierte Destillation zu trennen. Nach der Fraktionierung von Ampulle zu Ampulle (15mal wiederholt), ergab sich ein Molekulargewicht der Gase von 70 für die schwerer flüchtige, gelbgrüne Fraktion und von 92 für den leichter flüchtigen, schwach gelblichen Anteil (berechnetes Molgewicht für  $\text{ClO}_2\text{OF}$  102,5).

Um die beiden Gase besser zu trennen, wurde versucht, sie über eine Tieftemperatur-Fractionierkolonne zu destillieren, wobei ausschließlich resistentes Hahnfett (perfluorierte Paraffine) und Kel-F-Teile (Poly-trifluorochloroäthylen) verwendet wurden. Trotz großer Vorsicht explodierte der leichterflüchtige Anteil im Kopf der Kolonne unter vollkommener Zertrümmerung der Apparatur. Kleinere Explosionen wurden bereits während der Fluorierung beobachtet. Diese Neigung zur explosiven Zersetzung war bei einer Substanz mit am Sauerstoff gebundenem Fluor zu erwarten, obwohl *Bode* und *Klesper*<sup>3)</sup> davon nichts erwähnen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß Fluor mit Kaliumchlorat bei Temperaturen unter  $-40^\circ\text{C}$  unter Bildung von viel Chlor, etwas  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClO}_2\text{F}$  und  $\text{ClO}_2\text{OF}$  (isoliert von *Bode* und *Klesper*<sup>3)</sup>) reagiert.  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  wurde bei den angegebenen Versuchsbedingungen immer nur als sekundäres Reaktionsprodukt des  $\text{ClO}_2\text{F}$  mit Glas gefunden.

Diese Bildung von  $\text{ClO}_2\text{F}$  ist analog der von *Woolf*<sup>8)</sup> beschriebenen Umsetzung von  $\text{KClO}_3$  mit  $\text{BrF}_3$  und wahrscheinlich als Vereinigung des Fluors mit dem als Zerfallsprodukt des  $\text{ClO}_2\text{Anions}$  gebildeten  $\text{ClO}_2$  zu betrachten, womit sich der Zusammenhang zu der direkten Fluorierung von  $\text{ClO}_2$  ergibt, wie sie *Schmitz* und *Schumacher*<sup>4)</sup>, *Schmeisser*<sup>5)</sup> sowie *Aymonino*, *Sicre* und *Schumacher*<sup>7)</sup> in einer soeben publizierten kinetischen Untersuchung beschreiben.

Die Reindarstellung des Chloryl-oxyfluorids,  $\text{ClO}_2\text{OF}$ , wurde damals aus Zeitmangel nicht weiter verfolgt.

Dr. Aristid V. Grosse, Präsident des Research Institutes der Temple University, Philadelphia, USA, gebührt mein aufrichtiger Dank für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Eingeg. am 29. Mai 1954 [Z 117]

\*<sup>1)</sup> M. Schmeisser u. F. L. Ebenhöch, diese Ztschr. 66, 230 [1954].

<sup>2)</sup> A. A. Woolf, Chem. and Ind. 72, 346 [1954].

<sup>3)</sup> H. Bode u. E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem. 266, 275 [1951].

<sup>4)</sup> H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 249, 238 [1942].

<sup>5)</sup> P. J. Aymonino, J. E. Sicre u. H. J. Schumacher, J. Chem. Physics 22, 756 [1954].