

Über Reaktionen des Chlorylfluorids und seiner Derivate

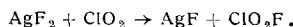
Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (VII.)¹⁾

Von Prof. Dr. M. SCHMEISER und Dr. W. FINK

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

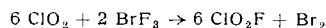
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Wir haben weitere Darstellungs- und Umsetzungsmöglichkeiten des Chlorylfluorids²⁾ studiert: Beim Überleiten eines mit N_2 verdünnten ClO_2 -Stromes über AgF_2 , das sich bei Zimmertemperatur in einem horizontalen – vorher mit N_2 durchspülten – Quarzrohr befand, konnten mehrere Gramm reines, farbloses ClO_2F in einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Falle gesammelt werden:

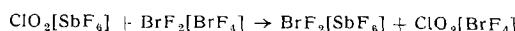


Der Verbrauch an AgF_2 war an der Farbänderung (braun-schwarz/gelb) bequem zu verfolgen.

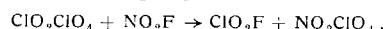
Nach



entstand ClO_2F , wenn gasförmiges ClO_2 bei $+30^\circ C$ durch flüssiges BrF_3 perlte. Anzeichen für die Bildung eines $ClO_2F \cdot BrF_3$ bzw. $ClO_2[BrF_4]$ waren nicht festzustellen, zumal auch bei der zu diesem Zwecke angestellten Reaktion von $ClO_2[BrF_6]$ mit BrF_3

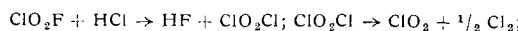


statt $ClO_2[BrF_4]$ nur dessen Zerfallsprodukte ClO_2F und BrF_3 zu fassen waren (in Übereinstimmung mit *Woolf*³⁾). Beim Einleiten von NO_2F in eine Lösung von Cl_2O_6 in Frigen® entstand bei $0^\circ C$ glatt ClO_2F neben NO_2ClO_4 :



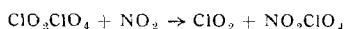
Die Reaktionsprodukte vermochten nicht rückläufig miteinander zu reagieren.

Umsetzungen des ClO_2F : Aus HSO_3F und ClO_2F entstand in einer Gleichgewichtsreaktion schon ab $-78^\circ C$ neben HF das bereits von uns²⁾ aus ClO_2F und SO_3 erhalten ClO_2SO_3F , HCl setzte sich bei $-110^\circ C$ zu HF , ClO_2 und Cl_2 um.



„ ClO_2Cl “ konnte trotz schonender Temperaturbedingungen nicht erhalten werden.

Mit wasserfreier Salpetersäure bildeten sich bei $-30^\circ C$ – über die Intermediärprodukte Cl_2O_6 und NO_2 – NO_2ClO_4 und HF . Für die Intermediärprodukte konnte im Modellversuch gezeigt werden, daß sie primär gemäß



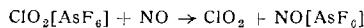
miteinander zu reagieren vermögen (bezgl. Sekundärreaktionen vgl. nachsteh. Mitteilg.).

Für diese „Verdrängungsreaktion“ an Chloryl-Verbindungen (Cl_2O_6) wurden weitere Beispiele gefunden:

$ClO_2[AsF_6]$ reagierte mit NO_2 bei $-5^\circ C$ gemäß:

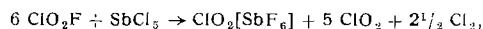


mit NO bei Zimmertemperatur nach:



und gab so Veranlassung zur Aufstellung einer „Spannungsreihe“ der Acyl-Kationen (NO^+ , NO_2^+ , ClO_2^+).

Als Prototyp für die mit ClO_2F umzusetzenden Chloride wurde $SbCl_5$ gewählt: Es reagierte mit ClO_2F nach:



d. h. es entstand das bei $+78^\circ C$ schmelzende $ClO_2[SBF_6]$.

Von besonderem Interesse war, daß bei dieser Reaktion Zwischenprodukte entstanden, die als Addukte von ClO_2 an $SbCl_5$ bzw. SBF_6 identifiziert und als solche gesondert aus den Komponenten hergestellt werden konnten: SBF_6 und ClO_2 bilden bei $-78^\circ C$ in C_5F_{12} die weiße, nicht sublimierbare, bei $+83^\circ C$ schmelzende Verbindung $ClO_2[SBF_6]$. In gleicher Weise – jedoch bei $-10^\circ C$ wurde aus ClO_2 und $SbCl_5$ in Frigen-Lösung das sich bei ca. $80^\circ C$ zersetzende $ClO_2[SbCl_5]$ erhalten. Mit AsF_5 entstand ($-78^\circ C$, Frigen) das bei $80^\circ C$ schmelzende $ClO_2[AsF_5]$. Dieses reagierte mit Wasser und organischen Substanzen explosionsartig.

Eingegangen am 6. November 1957 [Z 534]

¹⁾ VI. Mitteilung: M. Schmeisser u. K. Lang, diese Ztschr. 67, 156 [1955]. – ²⁾ M. Schmeisser u. F. L. Ebenhöch, diese Ztschr. 66, 230 [1954]. – ³⁾ A. A. Woolf, Chem. and Ind. 12, 346 [1954].

Darstellung und Reaktionen des „Chlornitrats“

Über Acylnitrate und Acylperchlorate (III.)¹⁾

Von Prof. Dr. M. SCHMEISER,
Dr. W. FINK und Dipl.-Chem. K. BRÄNDLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

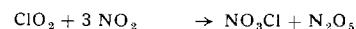
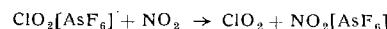
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Nach den vorstehenden Ergebnissen schien es sinnvoll, die Adduktbildungsmöglichkeit des Cl_2O zu untersuchen.

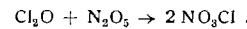
Bei $-78^\circ C$ bildete sich aus Cl_2O und AsF_5 in Frigen-Lösung® ein weißer feinkörniger Niederschlag, der nach Abtrennung vom Lösungsmittel als $Cl_2O \cdot AsF_5$ identifiziert werden konnte. Diese Verbindung gab bei -50° bis $-45^\circ C$ genau die Hälfte des darin enthaltenen Chlors ab und hinterließ eine Substanz der Zusammensetzung $ClOAsF_5$. Dieses Produkt untersuchen wir z. Zt. und hofften u. a. durch Umsetzen mit NO_2 Einblick in sein Verhalten zu erhalten. Es entstand das von *Aynsley*²⁾ beschriebene NO_2AsF_5 , nebenher aber unerwartet gemäß



eine Substanz, die völlig dem z. Zt. der Bearbeitung dieses Themas³⁾ von *H. Martin*⁴⁾ bei der Reaktion von ClO_2 mit Stickoxyden entdeckten NO_3Cl glich. Obendrein erwies sie sich als identisch mit einem der sekundär bei der Reaktion von $ClO_2[AsF_6]$ mit NO_2 ⁵⁾ entstandenen Produkten:

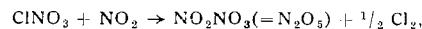


Zur Gewinnung größerer Mengen NO_3Cl , das uns wegen unserer Arbeiten über Acylnitrate und NO_3Cl ¹⁾ ganz besonders interessierte, setzten wir Cl_2O mit N_2O_5 um, indem wir beide Substanzen in flüssiger Luft aufeinander kondensierten und das Gemisch von $-80^\circ C$ an im Laufe von einigen Stunden reagieren ließen, bis etwa Zimmertemperatur erreicht war.

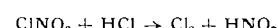


Hierbei bildete sich quantitativ NO_3Cl ($Fp = -107^\circ C$). Auch aus NO_2 und Cl_2O konnte bei $-30^\circ C$ NO_3Cl erhalten werden⁶⁾.

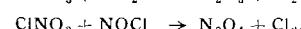
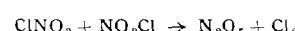
Unser Interesse galt den durch NO_3Cl gebotenen präparativen Möglichkeiten. Nach der bei $-5^\circ C$ ablaufenden Reaktion



bei der das NO_2 das Cl „verdrängt“ hatte, glaubten wir dem $ClNO_3$ eine mögliche Reaktionsform als „Chlornitrat“ Cl^+NO_3 (d. h. als Acylnitrat der unterchlorigen Säure) zuschreiben zu können. Als erste Stützen für die Richtigkeit der Hypothese zogen wir in Anlehnung an *Carlsohn*⁷⁾ sowie *Uschakov*⁸⁾, die Pyridin-Komplexe des Jodnitrats JNO_3 , des Bromnitrats $BrNO_3$ und des Chlornitrats $ClNO_3$ dargestellt hatten, die Umsetzung des $ClNO_3$ mit Pyridin (und anderen Basen) heran: Dabei wurde – wenn bei $0^\circ C$ in einer CCl_4 -Lösung von $ClNO_3$ im Unterschub Pyridin-Lösung in CCl_4 eingetropft wurde – weißes, kristallines $Cl[pyr]_2NO_3$ ($Fp = 108^\circ C$, Zers.) erhalten. Es gelang nicht, etwa durch HCl das gebundene Pyridin zu binden und $ClNO_3$ wieder freizusetzen, da das freigesetzte $ClNO_3$ sofort mit HCl weiterreagierte:



Ein Modellversuch bei $-90^\circ C$ bestätigte dies. Schließlich reagierten NO_2Cl und $NOCl$ bei $-78^\circ C$ mit NO_3Cl :



Eingegangen am 6. November 1957 [Z 535]

¹⁾ II. Mitteilung: M. Schmeisser, diese Ztschr. 67, 493 [1955]. – ²⁾ E. F. Aynsley, R. D. Peacock u. P. L. Robinson, Chem. and Ind. 1951, 1117. – ³⁾ W. Fink, Dissert. Univ. München 1956. – ⁴⁾ H. Martin u. Th. Jacobson, diese Ztschr. 67, 524 [1955]. – ⁵⁾ S. vorsteh. Mitteilung. – ⁶⁾ Nach unseren Versuchen machte uns Herr Martin liebenswürdigerweise die zur gleichen Zeit in Kiel ausgeführte Diplomarbeit W. Meise (Kiel 1956) zugänglich, in der ebenfalls die Reaktion von Cl_2O mit NO_2 sowie auch mit N_2O_5 bearbeitet worden war. – ⁷⁾ H. Carlsohn, Dissert. Leipzig 1924, Habil. Schrift, Verlag Hirzel, Leipzig 1932. – ⁸⁾ M. J. Uschakov, J. allg. Chem. (russ.) 1, 1258 [1931]; M. J. Uschakov u. W. O. Tschistow, Ber. dtsch. Chem. Ges. 68, 824 [1935]; J. allg. Chem. (russ.) 7, 253 [1937].