

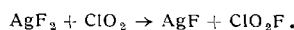
Über Reaktionen des Chlorylfluorids und seiner Derivate

Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (VII.)¹⁾

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

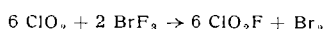
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Wir haben weitere Darstellungs- und Umsetzungsmöglichkeiten des Chlorylfluorids²⁾ studiert: Beim Überleiten eines mit N₂ verdünnten ClO₂-Stromes über AgF₃, das sich bei Zimmertemperatur in einem horizontalen – vorher mit N₂ durchspülten – Quarzrohr befand, konnten mehrere Gramm reines, farbloses ClO₂F in einer auf –78 °C gekühlten Falle gesammelt werden:

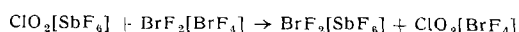


Der Verbrauch an AgF₃ war an der Farbänderung (braunschwarz/gelb) bequem zu verfolgen.

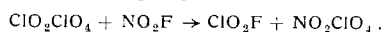
Nach



entstand ClO₂F, wenn gasförmiges ClO₂ bei +30 °C durch flüssiges BrF₃ perlte. Anzeichen für die Bildung eines ClO₂F·BrF₃ bzw. ClO₂[BrF₄] waren nicht festzustellen, zumal auch bei der zu diesem Zwecke angestellten Reaktion von ClO₂[SbF₆] mit BrF₃

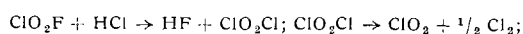


statt ClO₂[BrF₄] nur dessen Zerfallsprodukte ClO₂F und BrF₃ zu fassen waren (in Übereinstimmung mit Woolf³⁾). Beim Einleiten von NO₂F in eine Lösung von Cl₂O₆ in Frigen® entstand bei 0 °C glatt ClO₂F neben NO₂ClO₄:



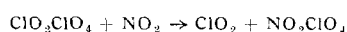
Die Reaktionsprodukte vermochten nicht rückläufig miteinander zu reagieren.

Umsetzungen des ClO₂F: Aus HSO₃F und ClO₂F entstand in einer Gleichgewichtsreaktion schon ab –78 °C neben HF das bereits von uns²⁾ aus ClO₂F und SO₃ erhaltene ClO₂SO₃F, HCl setzte sich bei –110 °C zu HF, ClO₂ und Cl₂ um.



„ClO₂Cl“ konnte trotz schonender Temperaturbedingungen nicht erhalten werden.

Mit wasserfreier Salpetersäure bildeten sich bei –30 °C – über die Intermediärprodukte Cl₂O₆ und NO₂ – NO₂ClO₄ und HF. Für die Intermediärprodukte konnte im Modellversuch gezeigt werden, daß sie primär gemäß



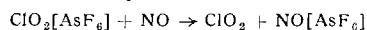
miteinander zu reagieren vermögen (bezgl. Sekundärreaktionen vgl. nachsteh. Mitteilg.).

Für diese „Verdrängungsreaktion“ an Chloryl-Verbindungen (Cl₂O₆) wurden weitere Beispiele gefunden:

ClO₂[AsF₆] reagierte mit NO₂ bei –5 °C gemäß:

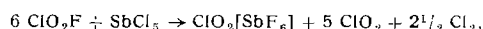


mit NO bei Zimmertemperatur nach:



und gab so Veranlassung zur Aufstellung einer „Spannungsreihe“ der Acyl-Kationen (NO⁺, NO₂⁺, ClO₂⁺).

Als Prototyp für die mit ClO₂F umzusetzenden Chloride wurde SbCl₅ gewählt: Es reagierte mit ClO₂F nach:



d. h. es entstand das bei +78 °C schmelzende ClO₂[SbF₆].

Von besonderem Interesse war, daß bei dieser Reaktion Zwischenprodukte entstanden, die als Addukte von ClO₂ an SbCl₅ bzw. SbF₅ identifiziert und als solche gesondert aus den Komponenten hergestellt werden konnten: SbF₅ und ClO₂ bilden bei –78 °C in C₅F₁₂ die weiße, nicht sublimierbare, bei +83 °C schmelzende Verbindung ClO₂·SbF₅. In gleicher Weise – jedoch bei –10 °C wurde aus ClO₂ und SbCl₅ in Frigen-Lösung das sich bei ca. 80 °C zersetzende ClO₂·SbCl₅ erhalten. Mit AsF₅ entstand (–78 °C, Frigen) das bei 80 °C schmelzende ClO₂·AsF₅. 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. Ebenhöck, 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. SCHMEISSER,

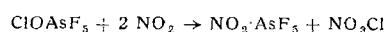
Dr. W. FINK und Dipl.-Chem. K. BRÄNDLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

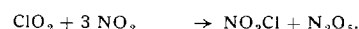
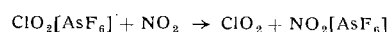
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Nach den vorstehenden Ergebnissen schien es sinnvoll, die Adduktbildungsmöglichkeit des Cl₂O zu untersuchen.

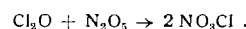
Bei –78 °C bildete sich aus Cl₂O und AsF₅ in Frigen-Lösung® ein weißer feinkörniger Niederschlag, der nach Abtrennung vom Lösungsmittel als Cl₂O·AsF₅ identifiziert werden konnte. Diese Verbindung gab bei –50 ° bis –45 °C genau die Hälfte des darin enthaltenen Chlors ab und hinterließ eine Substanz der Zusammensetzung ClOAsF₅. Dieses Produkt untersuchen wir z. Zt. und hoffen u. a. durch Umsetzen mit NO₂ Einblick in sein Verhalten zu erhalten. Es entstand das von Aynsley²⁾ beschriebene NO₂·AsF₅, nebenher aber unerwartet gemäß



eine Substanz, die völlig dem z. Zt. der Bearbeitung dieses Themas³⁾ von H. Martin⁴⁾ bei der Reaktion von ClO₂ mit Stickoxyden entdeckten NO₂Cl glich. Obendrein erwies sie sich als identisch mit einem der sekundär bei der Reaktion von ClO₂[AsF₆] mit NO₂⁵⁾ entstandenen Produkte:



Zur Gewinnung größerer Mengen NO₂Cl, das uns wegen unserer Arbeiten über Acylnitrate und NO₂Cl¹⁾ ganz besonders interessierte, setzten wir Cl₂O mit N₂O₅ um, indem wir beide Substanzen in flüssiger Luft aufeinander kondensierten und das Gemisch von –80 °C an im Laufe von einigen Stunden reagieren ließen, bis etwa Zimmertemperatur erreicht war.

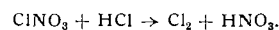


Hierbei bildete sich quantitativ NO₂Cl (Fp –107 °C). Auch aus NO₂ und Cl₂O konnte bei –30 °C NO₂Cl erhalten werden⁶⁾.

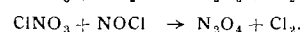
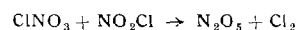
Unser Interesse galt den durch NO₂Cl gebotenen präparativen Möglichkeiten. Nach der bei –5 °C ablaufenden Reaktion



bei der das NO₂ das Cl „verdrängt“ hatte, glaubten wir dem ClNO₃ eine mögliche Reaktionsform als „Chlornitrat“ Cl⁺NO₃ (d. h. als Acylnitrat der unterchlorigen Säure) zuschreiben zu können. Als erste Stützen für die Richtigkeit der Hypothese zogen wir in Anlehnung an Carlsohn⁷⁾ sowie Uschakow⁸⁾, die Pyridin-Komplexe des Jodnitrats JNO₃, des Bromnitrats BrNO₃ und des Chlornitrats ClNO₃ dargestellt hatten, die Umsetzung des ClNO₃ mit Pyridin (und anderen Basen) heran: Dabei wurde – wenn bei 0 °C in eine CCl₄-Lösung von ClNO₃ im Unterschuß Pyridin-Lösung in CCl₄ eingetropft wurde – weißes, kristallines Cl[pyr]₂NO₃ (Fp 108 °C, Zers.) erhalten. Es gelang nicht, etwa durch HCl das gebundene Pyridin zu binden und ClNO₃ wieder freizusetzen, da das freigesetzte ClNO₃ sofort mit HCl weiterreagierte:



Ein Modellversuch bei –90 °C bestätigte dies. Schließlich reagierten NO₂Cl und NOCl bei –78 °C mit NO₂Cl:



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. Jacobsen, diese Ztschr. 67, 524 [1955]. – ⁵⁾ S. Vorsteh. Mitteilung. – ⁶⁾ Nach unseren Versuchen machte uns Herr Martin lebenswürdigerweise die zur gleichen Zeit in Kiel ausgeführte Diplomarbeit W. Meise (Kiel 1956) zugänglich, in der ebenfalls die Reaktion von Cl₂O mit NO₂ sowie auch mit N₂O₅ bearbeitet worden war. – ⁷⁾ H. Carlsohn, Dissert. Leipzig 1924, Habil.-Schrift, Verlag Hirzel, Leipzig 1932. – ⁸⁾ M. J. Uschakow, J. allg. Chem. (russ.) 1, 1258 [1931]; M. J. Uschakow u. W. O. Tschistow, Ber. dtsch. Chem. Ges. 68, 824 [1935]; J. allg. Chem. (russ.) 7, 253 [1937].